

Thinking on the application of soil organic matter and total nitrogen detection methods

Xiaodan Tang

Guojian Testing Holdings Group Xinjiang Co., Ltd., Urumqi, Xinjiang, 830000, China

Abstract

Soil organic matter is one of the main sources of plant nutrition, and the accurate detection of its content is of great significance for the assessment of soil fertility and agricultural production. The determination of total nitrogen content also has key effects on soil quality and plant growth. Therefore, it is important to study the detection methods of soil organic matter and total nitrogen. This paper uses the literature research method to systematically comb the common methods of soil organic matter and total nitrogen detection, and combines the actual detection process to analyze the two detection methods in detail. For the detection of soil organic matter, the potassium dichromate oxidation-capacity method is adopted, and the content of organic matter is calculated by using excessive potassium dichromate-sulfuric acid solution under heating conditions, and then titration of excess potassium dichromate with ferrous sulfate standard solution. For the detection of soil total nitrogen, automatic nitrogen tester was adopted to convert the nitrogen compounds into ammonium nitrogen through a series of reactions such as potassium permanganate oxidation, reduced iron powder reduction, and concentrated sulfuric acid digestion, and finally the total nitrogen content was obtained by distillation and titration.

Keywords

soil organic matter; total nitrogen detection; potassium dichromate oxidation-volumetric method; automatic nitrogen determination method

土壤有机质和全氮检测方法的应用思考

唐晓丹

国检测试控股集团新疆有限公司, 中国·新疆 乌鲁木齐 830000

摘 要

土壤有机质是植物营养的主要来源之一, 其含量的准确检测对于土壤肥力评估和农业生产具有重要意义。全氮含量的测定同样对土壤质量和植物生长有着关键影响。因此, 研究土壤有机质和全氮的检测方法具有重要的现实意义。本文采用文献研究法, 系统梳理了土壤有机质和全氮检测的常用方法, 并结合实际检测流程, 对两种检测方法进行了详细分析。对于土壤有机质检测, 采用重铬酸钾氧化—容量法, 通过加热条件下用过量的重铬酸钾—硫酸溶液氧化土壤有机碳, 再用硫酸亚铁标准溶液滴定多余重铬酸钾, 计算出有机质含量。对于土壤全氮检测, 采用自动定氮仪测定法, 通过高锰酸钾氧化、还原铁粉还原、浓硫酸消煮等一系列反应, 将土壤中的含氮化合物转化为铵态氮, 最后通过蒸馏和滴定得到全氮含量。

关键词

土壤有机质; 全氮检测; 重铬酸钾氧化—容量法; 自动定氮仪测定法

1 引言

土壤是植物生长的基础, 还承载着养分循环、水分调节和生物多样性维持等多种生态功能。土壤有机质和全氮含量是衡量土壤肥力的关键指标。土壤有机质作为土壤中的重要有机成分, 是植物营养的主要来源之一, 能够改善土壤结构, 增强土壤的保水性和透气性。全氮含量则反映了土壤中可供植物吸收利用的氮素总量, 对植物生长和发育具有至关重要的影响。因此, 准确检测土壤有机质和全氮含量对于土壤肥力评估、农业生产管理和生态环境保护具有极其重要的

意义。下面结合实际, 对土壤有机质和全氮检测方法的应用展开探究。

2 土壤有机质检测方法: 重铬酸钾氧化—容量法

2.1 方法原理

对于有机质含量小于 15% 的土壤, 重铬酸钾氧化—容量法是一种有效的检测方法。该方法的原理是: 加热条件下用过量的重铬酸钾—硫酸溶液氧化土壤有机碳, 用硫酸亚铁标准溶液滴定多余的重铬酸钾, 用消耗的重铬酸钾按氧化校正系数计算出有机碳量, 所得数值乘以 1.724 (常数), 即得到土壤中的有机质含量。此外, 还要根据样品滴定硫酸亚铁铵的滴定体积, 当其小于空白滴定体积的三分之一时, 需

【作者简介】唐晓丹 (1983—), 女, 中国陕西宝鸡人, 工程师, 从事生态环境工程研究。

减少称样量重新测定。

运用该方法检测土壤有机质时,按照 GB/T8862 规定准备三级水与分析纯试剂。溶液如无特殊要求,则采用水溶液。另外还需用到浓硫酸(1.84g/mL)、重铬酸钾—硫酸溶液(0.04mol/L)、重铬酸钾标准溶液(0.1000mol/L)、邻菲罗啉指示剂(需密闭保存)、硫酸亚铁标准溶液(0.1mol/L)。

土壤有机质检测需要用到的仪器设备有:硬质试管、调温电炉、铁丝笼、油浴锅、温度计(300℃)、滴定管以及分析天平。

2.2 检测过程

按照标准称取 0.05~0.5g 风干试样,试样要能通过 0.25mm 孔径筛。于准备好的硬质试管中规范放入试样,并于试管中加入 10.00mL 0.4 mol/L 重铬酸钾—硫酸溶液。摇晃试管物质混合均匀,于铁丝笼中逐个插入试管,并将铁丝笼沉入油浴锅(油浴锅已提前加热,温度在 185℃~190℃)。向下按压铁丝笼,使油面高于试管中的液面。放入铁丝笼后,逐步降低油浴锅温度(控制在 170℃~180℃)。加热试管至试管中溶液沸腾,此时开始计时并控制好电炉温度,防止出现溶液剧烈沸腾现象。为使试管内溶液均匀加热,可在此期间将铁丝笼于油浴锅中轻轻提起并晃动,根据实际情况确定晃动次数。试管内溶液在油浴锅中加热(5±0.5)min 轻轻提出铁丝笼,待铁丝笼冷却至一定温度后,将试管外遍布的油液擦除。采用无损转移法,将试管内土壤残渣与消除液转入三角瓶(250mL),将试管用水冲洗,并将洗液也收集进三角瓶(注意不要有其他污染)。土壤残渣+消除液+洗液的总体积不超过 50~60mL。于三角瓶中加入 3 滴邻菲罗啉指示剂,剩余的 $K_2Cr_2O_7$ 用硫酸亚铁标准溶液滴定。溶液发生反应并逐渐变色,变色过程为:橙黄→蓝绿→棕红。为确保土壤有机质检测结果的精确度,在每批分析时要做 2 个空白试验。试验土样用石英砂、浮石粉(经过灼烧处理,重量 0.2g)代替,其余试验步骤同上。质量控制见表 1。

表 1 两次平行测定结果允许差

试样中有机质含量 (g/kg)	允许绝对相差 (g/k)
< 10	≤ 0.5
10~40	≤ 1.0
40~70	≤ 3.0
> 70	≤ 5.0

2.3 检测注意事项

2.3.1 检测准备

为保证测试结果的真实准确,测试样品要采用风干样品。这是因为经过研究发现,一些长期渍水的土壤以及水稻土, Fe^{2+} 含量较高,且富含一些其他的还原性物质,会造成重铬酸钾的过度消耗,从而导致检测结果不够准确。

在检测过程中 Fe^{2+} 可能会对检测结果产生干扰,针对

此,可通过对土样的预先处理来尽可能降低或消除干扰。预先处理措施包括晾干、研磨、平铺干燥等(针对新鲜土样,在空气中暴露 10 天)。检测过程中需要注意,在油浴加热期间,要保证操作过程的规范与样品的清洁,样品不能遭受油污污染。所用的器皿,在使用结束后立即清理干净,加热过程中注意及时添加石蜡或甘油,要保证试管内液面低于油液面。

2.3.2 消煮温度

消煮温度是影响检测结果的一个重要因素。经研究发现,消煮温度达不到 175℃,土样有机质就无法完全氧化;而消煮温度过高,超过 180℃,试剂重铬酸钾就会因高温分解。因此必须按照规定将温度控制在 170℃~180℃范围内,温度偏差不能超过 5℃。

2.3.3 消煮时间

消煮时长也会对检测结果产生影响,因此需按照标准严格控制消煮时间。经研究得出,有效的计时点是在试管内溶液表面沸腾,且有大气泡连续产生,此时计时最为准确。在消煮时间的确定与把握方面,需注意以下问题:石灰性土壤在与酸性融合混合后,就会产生二氧化碳,试管内因此会出现冒泡现象,但这并非内容液的沸腾,所以不能将该时间点作为计时点。为避免这一现象引起计时误差,可在向试管内滴入浓硫酸溶液时降低速度,通过缓慢加入来延缓碳酸钙的分解速度,以此防止出现激烈发泡现象。

2.3.4 试管中消煮液颜色变化

在将试管内溶液煮沸后,需观察试样颜色变化。正常情况下应呈现出橙色,如果出现绿色,则意味着溶液有机质含量过高,需重新检验。

2.3.5 称样量

测试过程中,称样量根据土壤中有机质含量确定。有机质含量 > 5.0g/kg,土样重量为 0.1g;有机质含量 ≥ 20 ≤ 40g/kg,土样重量可取大于等于 0.5g。若经测定有机质含量 ≥ 150g/kg,则可采用固体稀释法来进行测定。具体的方法是:称取 1 份样品(经过磨细处理,精确到 1mg),称取 9 份矿质土壤(经磨细及高温灼烧处理,准确度精确至 1mg),将其混合均匀后进行称样分析,按照称重的 1/10 来计算分析结果^[1]。

3 土壤全氮检测方法应用:自动定氮仪测定法

土壤有机质和全氮检测是农业生产和生态环境保护中至关重要的内容,能够详细分析土壤营养状况以及质地,促使农业生产及管理拥有可靠的参考依据。选择自动定氮仪测定法,能够保证结果准确度,让工作进展更加顺利^[2]。

3.1 方法原理

测定原理为:于样品中滴入高锰酸钾溶液,高锰酸钾与样品中亚硝态氮氧发生反应,转化为硝态氮。然后用还原铁粉还原硝态氮,于样品中使用加速剂,在加速剂的作用下将样品用浓硫酸消煮,进行高温分解反应。通过反应,土样

中的各类含氮化合物被转化为铵态氮，碱化后蒸馏出来的氨用硼酸溶液吸收，用盐酸或硫酸标准溶液滴定，最后得到土壤全氮含量。

3.2 测定步骤

按照 NY/T1121.1、NY/T52 的规定分别完成实验室样品制备及试样水分含量测定工作。之后进行消煮。消煮分两种情况：一种是不含亚硝态氮与硝态氮的消煮；一种是包含亚硝态氮与硝态氮的消煮。

对于第一种情况的消煮操作，按照以下方法进行：称取 1g 风干土壤样品（样品能通过 0.25mm 筛孔，含氮约 1mg，克重精确到 0.0001 克）。称取好的样品送入消煮管底部（消煮管需保持干燥，送入过程中防止出现样品粘附瓶壁的情况）。送到指定位置后，滴入 0.5~1mL 左右的离子水将试样湿润，然后精确加入加速剂（2g）、浓硫酸（5mL）。轻轻摇晃试管，使其充分混合。取一弯颈玻璃小漏斗或回流装置安装在管口部位，并将消煮管轻放到消煮炉上。用中低温加热，加热约 10~15min，管内反应缓和后，升高炉温（360℃~380℃）进行消煮。观察土粒与消煮液呈现出灰白稍带绿色后，继续消煮 1 小时，然后关闭消煮炉，降温冷却后再实施蒸馏操作。

对于第二种情况的消煮操作，按照以下方法进行：称取 1g 风干土壤样品（样品能通过 0.25mm 筛孔，含氮约 1mg，克重精确到 0.0001 克）。称取好的样品送入消煮管底部，滴入高锰酸钾溶液（1mL）。轻轻摇晃试管，使之充分混合，再加入硫酸溶液（2mL），将消煮管转动一小段时间后静置 5 分钟，再于消煮管内滴入 1 滴辛醇与 0.5g 还原铁粉。取一弯颈玻璃小漏斗或回流装置安装在管口部位，并将消煮管轻放到消煮炉上。用中低温加热，加热约 5min，管内反应缓和后，再持续加热 45min。观察瓶内土液为微沸状态且无大量水分丢失情况，然后关闭消煮炉，降温冷却后，将 2g 加速剂、5mL 浓硫酸沿长颈漏斗加入，轻摇使其混合均匀。然后用中低温加热，加热约 10~15min，管内反应缓和后，升高炉温（360℃~380℃）进行消煮。观察土粒与消煮液呈现黄绿色后，继续消煮 1 小时，然后关闭消煮炉，降温冷却后再实施蒸馏操作。

氨的蒸馏和滴定：依据设备操作手册，采用硫酸或盐酸的标定滴定液，调整水量在 10~30mL 之间、氢氧化钠的溶液量至 25mL，以及硼酸吸收液量在 20~30mL，随后将消煮容器放入自动氮测定器中执行蒸馏和滴定操作。质量控制见表 2。

表 2 两次平行测定结果允许差

项目（g/kg）	允许绝对相差（g/k）
平行测定结果	≤ 0.04
不同实验室测定结果	≤ 0.08

3.3 注意事项

3.3.1 消煮温度

确保消煮时的温度维持于 360℃至 410℃的范围内。若温度降至 360℃以下，消煮将难以彻底进行，尤其是杂环氮化合物分解困难；而若温度超过 410℃，则可能引发氮素流失。在消煮过程中，可观察到硫酸在消解瓶或消解管的上部三分之一位置产生白烟并冷凝回流。

3.3.2 试样细度

在运用凯氏法检测土壤中的总氮含量时，样品需经过细致研磨，确保有机物能够完全氧化并分解^[3]。在消解过程开始前，向样品中轻轻加入少许去离子水（大约 0.5 至 1 毫升），这有助于湿润粘性土壤，使土壤颗粒和有机物质更容易分散，从而提升分解效率。在消解即将完成时，要仔细检查消煮液和容器壁上是否有未溶解的黑色碳粒，若发现，应适当增加消煮时长，直到碳粒完全溶解。

3.3.3 消煮时间

土壤中的有机物质一旦完全分解，碳元素氧化之后，消煮液就会呈现出一种清澈的蓝绿色，我们称之为“清亮”。在这种加速剂中，硫酸铜不仅扮演着催化剂的角色，还发挥着指示剂的功能。当消煮液刚刚变得清澈时，并不代表所有的氮素都已经被转换成了铵。那些有机杂环态的氮素尚未完全变成铵态氮。所以，即便消煮液已经变得清亮，仍需继续消煮一段时间，然后再额外消煮一个小时。

3.3.4 蒸馏过程

确保设备密封性优良，防止管路系统出现泄漏，可以通过加入标准物质或铵标准溶液进行检测。在每次蒸馏过程中，必须保持馏出液管路清洁，避免不同管路之间的交叉污染。

4 结语

综上所述，重铬酸钾氧化—容量法适用于有机质含量小于 15% 的土壤，操作过程中需严格控制消煮温度、时间和试样量等关键因素，以确保检测结果的准确性。自动定氮仪测定法能够有效测定土壤全氮含量，但在消煮过程中需注意温度控制、试样细度和消煮时间等因素，同时要保证蒸馏过程的密封性和清洁性。通过优化检测方法和严格控制操作流程，可以提高土壤有机质和全氮检测的精度和可靠性，为土壤肥力评估和农业可持续发展提供科学依据。

参考文献

[1] 李澜. 土壤有机质测定的全自动智能分析试验[J]. 南方农业, 2023, 17(22): 34-36.

[2] 杨曦. 土壤有机质检测方法的改进及过程优化[J]. 农家科技 (下旬刊), 2023(1): 187-189.

[3] 薛原, 吴爱. 基于高光谱图像技术的土壤全氮检测方法研究[J]. 皮革制作与环保科技, 2022, 3(5): 61-62, 65.