

殷陶刚, 窦向丽, 张旺强, 等. 应用高频红外碳硫仪测定农用地土壤样品中有机质含量[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 631 - 638.

YIN Tao - gang, DOU Xiang - li, ZHANG Wang - qiang, et al. Determination of Organic Matter Content in Farm Land Soil by High Frequency Infrared Carbon - Sulfur Analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 631 - 638.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201905110061】

应用高频红外碳硫仪测定农用地土壤样品中有机质含量

殷陶刚, 窦向丽, 张旺强, 和振云
(国土资源部兰州矿产资源监督检测中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 应用高频红外碳硫仪测定农用地土壤样品中的有机质, 避免了传统方法中的试样液体转化环节, 测定效率高, 但存在土壤样品电磁感应低和基体影响较大等问题。本文通过实验优化了样品称样量、助熔剂铁和钨的添加量等测定条件, 结果表明: 当样品称样量为 0.05g、助熔剂铁添加量为 0.40g、钨添加量为 1.50g 时, 有机质测定效果最佳。通过土壤标准物质进行验证, 方法检出限为 0.003%, 相对标准偏差 (RSD, $n = 7$) 小于 4%, 测定值与认定值的相对误差小于 5%, 且不同分析人员的测定结果间没有显著差异。采用本法与重铬酸钾容量法对甘肃省农用地土壤样品进行测定, 两种方法测定值的绝对误差为 -0.25% ~ 0.28%, 测定结果之间呈极显著线性正相关 ($R^2 = 0.9736$), 表明两种方法的一致性很好。本方法的检出限、精密度、准确度均满足农用地土壤样品有机质测定要求。

关键词: 高频红外碳硫仪; 农用地土壤; 有机质; 助熔剂; 铁; 钨
要点:

- (1) 解决了应用高频红外碳硫仪测定土壤样品有机质存在的电磁感应低和基体影响较大等问题。
- (2) 验证了高频红外碳硫仪测定方法的检出限、精密度、准确度及重现性。
- (3) 建立了应用高频红外碳硫仪准确、高效测定农用地土壤样品有机质的方法。

中图分类号: S151.93; O657.33 **文献标识码:** B

土壤中的有机质含量不仅代表土壤碳储量, 也是土壤养分供应能力和肥力的重要指标之一, 在全球碳循环过程中发挥着重要作用^[1-3]。有机质是农用地土壤肥力的主要来源, 了解农用地土壤有机质含量, 是进行农业生产管理、实现精准农业、保证农业可持续发展的基本条件^[4-5]。近年来随着我国农业农村发展环境的变化, 农用地土壤环境污染问题越来越受到关注^[6-7], 在环境监测分析中, 农用地土壤有机质成为关注的焦点^[8]。因此, 准确、高效地测定土壤中的有机质, 对农业生产和土壤环境监测具有现实意义。

根据测定原理的不同, 实验室测定土壤有机质的方法主要分为两类: 一类为燃烧法, 包括干烧法及

灼烧法; 第二类为化学氧化法, 包括湿烧法、重铬酸钾容量法及比色法^[9-10]。目前, 常用测定方法有重铬酸钾容量法、烧失量法及仪器法^[10]。重铬酸钾容量法是国家标准方法, 适用于测定有机质含量在 15% 以下的土壤, 测定结果较为准确, 但操作过程繁琐, 测试效率低^[11]。对于灼烧法, 国内外的报道不多, 这是由于土壤样品经灼烧后所失去的质量不仅包括有机质的含量, 还包括黏土矿物结构水、碳酸盐、硫化物等的失重, 使得灼烧法测定的有机质含量往往偏高^[12-13], 导致其应用受到限制。

随着分析测试技术的进步, 高频红外碳硫仪已应用于土壤有机质含量的测定, 该法避免了传统方法中的试样液体转化环节, 有效提高了检测效率并

降低了测定成本,为实验室快速测定大批量土壤样品有机质含量提供了可能^[14-17]。但由于农用地土壤样品都是低电磁性物质,在燃烧过程中产生的电磁感应涡流不足以满足样品中碳的释放需求;同时,农用地土壤样品中大量存在的还原性物质也不利于碳的充分氧化,导致精密度较差,准确度难以保证,使得该法未能成为实验室测定农用地土壤样品有机质含量的主要方法^[15]。本文针对高频红外碳硫仪分析方法中存在的问题,通过实验优化了样品称样量、助溶剂铁和钨的添加次序和添加量等测定条件,用国家一级土壤标准物质来验证该方法的检出限、精密度及重现性,并将该方法应用于测定甘肃省农用地土壤样品,测定结果与重铬酸钾容量法进行比较,验证了该方法的准确性。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

HCS-KR220 型高频红外碳硫仪(德阳市科瑞仪器设备厂),仪器主要工作参数:供电电压 $220\text{V} \pm 5\%$, $50\text{Hz} \pm 5\%$;输出功率 $>5\text{kW}$;输入电流 20A ;高频振荡频率 18MHz 。

AL104 型电子天平(美国梅特勒-托利多仪器有限公司),BPG-9140A 型精密鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司),KSW 型马弗炉(沪南电炉烘箱厂),W201 型恒温油浴锅(常州市凯航仪器有限公司),25mL 滴定管、移液管等。

纯钨助溶剂(德阳市科瑞仪器设备厂):碳含量小于 0.001% ;纯铁助溶剂(德阳市科瑞仪器设备厂):碳含量小于 0.0005% 。

0.40mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液:此溶液很稳定,可长期保存; 0.20mol/L 硫酸亚铁标准溶液:此溶液每次使用前需进行标定;邻菲罗啉指示剂:此试剂易变质,于棕色瓶中密闭保存;浓盐酸;粉末状硫酸银、粉末状二氧化硅等。以上试剂均为分析纯。

1.2 实验样品

土壤标准物质:GBW07401(有机质认定值 $3.10\% \pm 0.28\%$)、GBW07404(有机质认定值 $1.07\% \pm 0.14\%$)、GBW07425(有机质认定值 $1.84\% \pm 0.10\%$)。这些标准物质均由中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所研制。

农用地土壤样品:均来自本课题组承担的甘肃省农用地土壤污染状况详查项目,样品采自甘肃省内不同地区的农用地。采集的土壤样品经风干、磨细,过 0.25mm 筛后储存,备用^[18]。

1.3 测定方法

1.3.1 高频红外碳硫仪

该方法主要原理:将土壤样品置于高频感应电炉中,在无 CO_2 的氧气流中燃烧,土壤中有有机碳高温氧化成 CO_2 ,利用 CO_2 在 $4.26\mu\text{m}$ 处具有很强的特征吸收这一特性^[10,19],通过测量气体吸收光强分析 CO_2 含量,间接测定土壤中的有机碳含量,并换算成土壤有机质含量。

操作步骤:准确称取 0.05g 样品(精确到 0.0001g)于准备好的陶瓷坩埚中,滴加 50% 的盐酸使样品充分反应至无气泡冒出(除去碳酸盐的干扰),再将充分反应后的样品放入 105°C 干燥箱内干燥 2h 以上(除去多余的盐酸)^[16,19],冷却后移入干燥器中待测。启动高频红外碳硫仪,开机后预热 30min ,完成仪器检漏,设定仪器参数。待仪器稳定后,在已经过前处理的样品中加入 0.40g 纯铁屑、 1.50g 纯钨粒作为助熔剂,摇晃混合均匀后置于燃烧室进行测定。

有机质含量计算:按公式“有机质含量 = 有机碳含量 $\times 1.724$ ”计算有机质含量,式中:1.724 为由有机碳换算为有机质的系数。

1.3.2 重铬酸钾容量法

此为方法对比实验。重铬酸钾容量法参照土壤农化常规方法^[20]、国家标准《土壤有机质测定法》(GB 9834—1988)和农业行业标准《土壤检测 第6部分:土壤有机质的测定》(NY/T 1121.6—2006)。

2 结果与讨论

2.1 称样量的选择

由于土壤样品的电磁感应低,称样量对样品能否充分燃烧、降低基体干扰等产生影响。所以称样量会影响测定结果的准确度与精密度^[21-23]。采用土壤标准物质 GBW07425 进行试验。分别称取 0.01 、 0.03 、 0.05 、 0.07 、 0.09g 土壤标准物质于瓷坩埚中,每个称样量称取 11 份,按照 1.3.1 节方法进行测定与计算。制作不同称样量下,有机质含量与测定次数关系图,分析称样量对测定结果准确度与精密度的影响。

从图 1 可以看出,当称样量较小($0.01 \sim 0.03\text{g}$)时,有机质测定均值偏高,且各次测定值之间波动较大,准确度和精密度都较差;当称样量为 0.50g 时,有机质测定均值与认定值最接近,且各次测定值之间波动小,精密度最高;称样量继续增加至 $0.07 \sim 0.09\text{g}$ 时,有机质测定均值和精密度的变化

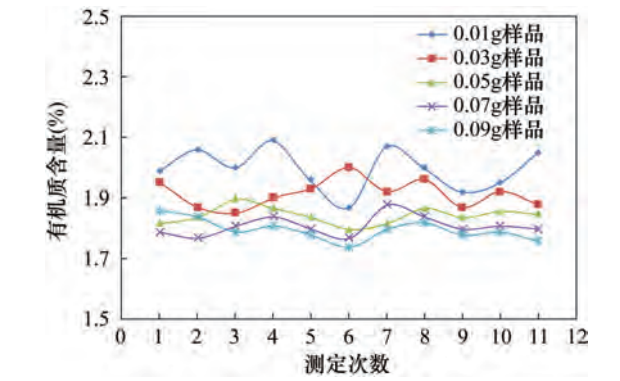


图 1 样品称样量对有机质含量测定的影响

Fig. 1 Effect of the sample amount on the determination of organic matter content

不明显,与 0.05g 的结果接近。这可能是因为称样量过少会增大称量误差,使结果偏高;且称样量较小时,样品释放的 CO₂ 量本身就很少,加之测定过程中产生的粉尘对 CO₂ 的吸附差异,造成各次测定结果的波动较大,精密度较差。随着称样量的继续增加,称样误差和粉尘对 CO₂ 的吸附等因素的影响越来越小,有机质测定结果的准确度和精密度越来越高。但称样量过大可能会导致样品喷溅或燃烧不充分,使有机质测定值略有降低^[21]。

根据上述分析,当称样量为 0.05g 时,称样误差、测定过程中产生的粉尘、喷溅或燃烧不充分等因素对测定结果的影响最小,精密度、准确度高,所以选择称样量为 0.05g。

2.2 助熔剂的选择

2.2.1 助熔剂种类与添加次序

助熔剂的选择直接影响土壤样品的燃烧过程,关系到样品中的碳能否完全释放出来^[23-25]。本实验从助熔剂的种类、添加次序、添加量等方面进行试验。采用红外碳硫仪测定土壤、矿石、水系沉积物等

样品中的碳含量时,助熔剂通常为纯铁屑、钨粒、锡粒^[24-25]。纯铁具有高电磁感应能力,能产生较大的涡电流,释放较多的热量,从而提高炉温,使样品燃烧完全;钨的熔点高,可提高样品的热容量,使纯铁平稳地氧化燃烧,不产生飞溅,三氧化钨的生成有利于二氧化碳的释放;锡的熔点较低,能降低熔渣的凝固点,提高熔渣流动性,有利于二氧化碳的释放,缺点是易产生的粉尘影响碳的测定。一般在测定土壤样品中的碳时,使用纯铁屑和钨粒作为助熔剂,不建议使用锡粒^[15-16]。

为了减小测定结果的波动性,提高精密度,减少试剂空白,经试验表明,依次加入标准物质、纯铁屑、钨粒,再将三者摇晃混合均匀的添加次序效果较好。

2.2.2 助熔剂铁和钨的添加量

采用土壤标准物质 GBW07425 进行试验来确定助熔剂铁和钨的添加量。当称样量为 0.05g、固定钨添加量为 1.5g 的条件下,进行铁添加量试验;固定铁添加量为 0.4g 的条件下,进行钨添加量试验。由测定结果(表 1)可知,当铁添加量较少时,有机质测定平均值较小,RSD 较大,结果不稳定;随着铁添加量的增大,有机质测定的平均值逐渐增大,RSD 减小,精密度较高;当铁添加量大于 0.40g 时,有机质测定的平均值在 1.88% 左右波动,数据稳定。这说明当铁添加量为 0.40g 时,助熔剂铁的量足够使样品充分燃烧,样品中的有机碳已完全释放^[24-25]。

由表 1 可知,当钨添加量为 0.50g 时,有机质测定的平均值略低于其他添加量的平均值,这说明样品中的碳还未完全释放;当钨添加量大于 1.50g 时,有机质测定的平均值在 1.89% 左右波动,RSD 较小,数据稳定。这说明当钨添加量为 1.50g 时,助熔剂钨的量足够使样品充分燃烧,样品中的有机碳已完全释放^[24-25]。

表 1 铁和钨添加量对有机质含量测定的影响

Table 1 Effect of iron and tungsten addition on determination of organic matter content

项目	铁添加量(g)							钨添加量(g)				
	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
有机质含量 5 次测定值 (%)	1.86	1.92	1.75	1.88	1.92	1.84	1.93	1.88	1.90	1.84	1.80	1.82
	1.72	1.79	1.84	1.81	1.93	1.81	1.91	1.77	1.77	1.92	1.88	1.94
	1.82	1.70	1.94	1.90	1.83	1.88	1.82	1.90	1.83	1.86	1.89	1.92
	1.88	1.85	1.88	1.94	1.86	1.92	1.87	1.77	1.88	1.95	1.86	1.86
	1.67	1.86	1.85	1.86	1.94	1.92	1.87	1.70	1.95	1.87	1.94	1.92
平均值(%)	1.79	1.82	1.85	1.88	1.89	1.87	1.88	1.80	1.86	1.89	1.88	1.89
认定值(%)	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84
RSD(%)	5.00	4.48	3.78	2.62	2.52	2.64	2.25	4.54	3.53	2.40	2.67	2.65

根据上述分析,当铁、钨的添加量分别为 0.40g 和 1.50g 时,样品能充分燃烧,有机碳完全释放,测定结果的准确度、精密度最高,所以本实验选择助熔剂铁添加量为 0.40g,钨添加量为 1.50g。

2.3 分析方法评价

2.3.1 方法检出限

取准备好的陶瓷坩埚,加入已于 550℃ 马弗炉中灼烧 5h 去除有机质的土壤样品^[19],按照 1.3.1 节的分析方法连续测定平行样品 11 次,按照 3 倍标准偏差计算方法检出限。由表 2 分析结果可知,高频红外碳硫仪分析方法的检出限为 0.003%,低于农业行业标准 NY/T 1121.6—2006 方法的检出限,表明该方法检出限满足农用地土壤样品的分析质量要求。

表 2 高频红外碳硫仪分析方法的检出限

Table 2 Detection limit of the method with high frequency infrared carbon – sulfur analyzer method

测定次数	有机质含量 (%)	测定次数	有机质含量 (%)
1	0.006	8	0.007
2	0.008	9	0.005
3	0.007	10	0.006
4	0.006	11	0.007
5	0.005	平均值	0.0065
6	0.008	标准偏差(s)	0.0010
7	0.007	检出限(3s)	0.003

2.3.2 方法准确度和精密度

采用土壤标准物质 GBW07401、GBW07404、GBW07425 进行试验,由 2 名分析人员在不同时间采用高频红外碳硫仪进行测定,每件样品每次测定平行 7 份,并将该方法测定结果与重铬酸钾法进行对比。

由表 3 测定结果可知,传统重铬酸钾容量法的相对标准偏差(RSD)小于 4%,有机质测定均值与认定值的相对误差小于 5%;本方法高频红外碳硫仪的 RSD 小于 4%,有机质测定均值与认定值的相对误差小于 3%;不同分析人员测定结果间没有显著差异,说明本方法的重现性良好。而传统方法存在以下不足^[26-27]:测定过程易引起环境污染,会对人体产生危害;土壤中存在的氯离子、亚铁等还原性无机物会消耗重铬酸钾,导致测定值偏高;另外此法操作繁琐,实验细节掌握不好会产生误差,对分析人员的技术要求很高,测定效率低,不利于大批量样品的分析测定。通过比对分析可知,高频红外碳硫仪的精密度、准确度及重现性能满足土壤样品的分析质量要求,而且操作简单快捷、测试效率高,适合于大批量样品的分析^[15-17]。对于样品前处理过程中残留的酸,长期腐蚀会影响仪器使用寿命的问题,则有必要在日常做好仪器维护保养工作。

2.3.3 本方法和重铬酸钾容量法测定农用地土壤样品的对比

由于实际样品的真值是未知的,也就无法直接

表 3 两种方法测定有机质含量的准确度和精密度对比

Table 3 Comparison of accuracy and precision of organic matter content determined with the two methods

标准物质 编号	有机质含量 认定值(%)	测定方法	分析 人员	有机质含量测定值 (%)				平均值 (%)	RSD (%)	相对误差 (%)
GBW07401	3.10 ± 0.28	高频红外 碳硫仪	甲	3.06 3.05	3.05 3.17	3.10 3.22	3.23	3.13	2.55	0.97
			乙	3.17 3.20	3.19 3.15	3.23 3.07	3.04	3.15	2.22	1.61
		重铬酸钾 容量法	甲	3.07 3.06	3.16 3.04	3.20 3.19	3.17	3.13	2.17	0.97
			乙	1.13 1.04	1.10 1.14	1.16 1.06	1.11	1.11	3.90	3.74
GBW07404	1.07 ± 0.14	高频红外 碳硫仪	甲	1.13 1.04	1.10 1.14	1.16 1.06	1.11	1.11	3.90	3.74
			乙	1.07 1.17	1.08 1.15	1.15 1.09	1.14	1.12	3.58	4.67
		重铬酸钾 容量法	甲	1.16 1.15	1.08 1.11	1.09 1.05	1.06	1.10	3.86	2.80
			乙	1.79 1.91	1.80 1.82	1.82 1.84	1.77	1.82	2.48	-1.09
GBW07425	1.84 ± 0.10	高频红外 碳硫仪	甲	1.79 1.91	1.80 1.82	1.82 1.84	1.77	1.82	2.48	-1.09
			乙	1.94 1.89	1.85 1.82	1.92 1.90	1.80	1.87	2.79	1.63
		重铬酸钾 容量法	甲	1.80 1.83	1.78 1.77	1.78 1.90	1.89	1.82	2.96	-1.09
			乙	1.80 1.83	1.78 1.77	1.78 1.90	1.89	1.82	2.96	-1.09

判断高频红外碳硫仪分析方法的准确度,因此,通过比较高频红外碳硫仪和重铬酸钾容量法的一致性和相关性来间接考察方法的准确度。在实验室随机选取甘肃省农用地土壤污染详查项目中的 15 件农用地土壤样品,采用上述两种方法测定其中有机质含量,每件样品测定平行双份,对比分析两种方法测定结果的一致性。

由表 4 测定结果可知,高频红外碳硫仪与重铬酸钾容量法的测定值接近,绝对误差范围为 $-0.25\% \sim 0.28\%$ 。通过对表 4 数据进行线性拟合可知,两种方法测定结果之间呈极显著线性正相关,线性方程为 $y = 0.9732x + 0.0194$ ($R^2 = 0.9736$),说明两种方法的一致性和相关性很好,间接表明高频红外碳硫仪用于测定农用地土壤样品的可靠性。当样品中含有石墨碳时,采用高频红外碳硫仪测试会导致有机质测定值偏高,但农用地土壤样品中通常不含石墨碳或含量很低^[28-29],可忽略其对有机质测定的影响。

3 结论

本研究结合我国农业生产和土壤环境监测的需要,建立了应用高频红外碳硫仪高效测定农用地土壤有机质含量的方法。依据样品称样量,通过优化助熔剂铁、钨的添加量,实验表明依次加入样品、纯铁屑、钨粒,再将三者摇晃混合均匀,这种实验操作顺序的效果较好;通过国家一级标准物质验证,本方法满足土壤样品分析质量要求,且不同人员测定结果无显著差异,重现性好;本方法测定结果与重铬酸钾容量法一致,可靠性高。

建立的方法解决了农用地土壤样品电池感应低和基体影响较大等问题,适合于大批量土壤样品的分析测定,对农业生产和土壤环境监测具有一定的意义。

表 4 两种方法测定农用地土壤样品有机质含量结果对比

Table 4 Comparison of the analytical results of organic matter content in farm land soil samples measured with the two methods

实际样品 编号	有机质含量测定平均值(%)		绝对误差 (%)	实际样品 编号	有机质含量测定平均值(%)		绝对误差 (%)
	高频红外碳硫仪	重铬酸钾容量法			高频红外碳硫仪	重铬酸钾容量法	
1	1.62	1.54	0.08	9	1.13	1.07	0.06
2	1.75	1.85	-0.10	10	2.31	2.44	-0.13
3	0.90	0.85	0.05	11	1.97	1.80	0.17
4	3.10	3.35	-0.25	12	2.60	2.69	-0.09
5	3.51	3.23	0.28	13	1.61	1.46	0.15
6	3.68	3.46	0.22	14	1.40	1.51	-0.11
7	0.60	0.64	-0.04	15	1.69	1.59	0.10
8	1.61	1.50	0.11				

4 参考文献

[1] 窦森. 土壤有机质[M]. 北京: 科学出版社,2010.
Dou S. Soil organic matter[M]. Beijing: Science Press, 2010.

[2] 杨帆,徐洋,崔勇,等. 近 30 年中国农田耕层土壤有机质含量变化[J]. 土壤学报,2017,54(5):1047-1056.
Yang F, Xu Y, Cui Y, et al. Variation of soil organic matter content in croplands of China over the last three decades[J]. Acta Pedologica Sinica, 2017, 54(5): 1047-1056.

[3] 汪景宽,徐英德,丁凡,等. 植物残体向土壤有机质转化过程及其稳定机制的研究进展[J]. 土壤学报, 2019,56(3):528-540.
Wang J K, Xu Y D, Ding F, et al. Process of plant residue transforming into soil organic matter and mechanism of its stabilization: A review[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56(3): 528-540.

[4] 徐明岗,卢昌艾,张文菊,等. 我国耕地质量状况与提升对策[J]. 中国农业资源与区划,2016,37(7):8-14.
Xu M G, Lu C A, Zhang W J, et al. Situation of the quality of arable land in China and improvement strategy[J]. Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning, 2016, 37(7): 8-14.

[5] 郑昊楠,王秀君,万忠梅,等. 华北地区典型农田土壤有机质和养分的空间异质性[J]. 中国土壤与肥料, 2019(1):55-61.
Zheng H N, Wang X J, Wan Z M, et al. Spatial heterogeneity of soil organic matter and nutrients in typical farmland in the North China Plain[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2019(1): 55-61.

[6] 夏家淇. 农用地块土壤污染分类标准制订方法探讨[J]. 生态与农村环境学报,2019,35(3):405-408.
Xia J Q. Methods for derivation of site specific standard for management of contaminated agricultural soil[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019, 35(3):

- 405-408.
- [7] 于洋,刘文清,许人骥,等.典型地区农用地污染调查及风险管控标准探讨[J].中国环境监测,2019,35(3):1-7.
- Yu Y, Liu W Q, Xu R J, et al. Investigation of agricultural land pollution in typical areas and discussion on risk control standards[J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(3):1-7.
- [8] 陈卫平,谢天,李笑诺,等.中国土壤污染防治技术体系建设思考[J].土壤学报,2018,55(3):557-568.
- Chen W P, Xie T, Li X N, et al. Thinking of construction of soil pollution prevention and control technology system in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55(3):557-568.
- [9] Salehi M H, Beni O H, Harchegani H B, et al. Refining soil organic matter determination by loss-on-ignition[J]. Pedosphere, 2011, 21(4):473-482.
- [10] 吴才武,夏建新,段峥嵘.土壤有机质测定方法述评与展望[J].土壤,2015,47(3):453-460.
- Wu C W, Xia J X, Duan Z R. Review on detection methods of soil organic matter[J]. Soils, 2015, 47(3):453-460.
- [11] 徐虎,申华平,周世伟,等.铝模块消解仪加热法测定土壤有机质含量[J].中国土壤与肥料,2016(3):140-144.
- Xu H, Shen H P, Zhou S W, et al. Determination of soil organic matter content by heating method with an aluminum module digesting device[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2016(3):140-144.
- [12] 邱灵佳,黄国林,帅琴,等.灼烧法中有机质与总有机碳换算关系的重建及其在页岩分析中的应用[J].岩矿测试,2015,34(2):218-223.
- Qiu L J, Huang G L, Shuai Q, et al. Reconstruction of the conversion relationship between organic matter and total organic carbon in calcination method and its application in shale analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(2):218-223.
- [13] 胡彩莉,马玉贞,郭超,等.烧失量法测定土壤有机质含量的实验条件探究[J].地球与环境,2016,44(1):110-118.
- Hu C L, Ma Y Z, Guo C, et al. Optimization of the experiment conditions for estimating organic matter content with loss-on-ignition method[J]. Earth and Environment, 2016, 44(1):110-118.
- [14] Schumacher B A. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments[R]. US Environmental Protection Agency, 2002.
- [15] 张明杰,戴雪峰,陆荣,等.高频燃烧-红外碳硫仪用于农用地土壤质量调查样品中碳硫的快速测定[J].岩矿测试,2010,29(2):139-142.
- Zhang M J, Dai X F, Lu R, et al. Rapid determination of carbon and sulfur in farm land soil samples by high frequency infrared carbon sulfur analyzer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(2):139-142.
- [16] 顾涛,王迪民,杨梅,等.高频红外碳硫仪测定土壤/沉积物中总有机碳研究[J].华南地质与矿产,2015,31(3):306-310.
- Gu T, Wang D M, Yang M, et al. Determination of total organic carbon in soil and sediment by high frequency infrared carbon sulfur analyzer[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2015, 31(3):306-310.
- [17] 廖漓文,董震堃.红外碳硫仪测定土壤中碳含量的探讨[J].价值工程,2015(11):181-182.
- Liao L W, Dong Z K. New application of high frequency infrared ray carbon sulphur analyser[J]. Value Engineering, 2015(11):181-182.
- [18] 李国栋,解成岩,赵永哲.土样制备对土壤有机质测定的影响[J].黑龙江环境通报,2018,42(3):16-18.
- Li G D, Xie C Y, Zhao Y Z. Influence of soil sample preparation on soil organic matter determination[J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2018, 42(3):16-18.
- [19] 钱宝,刘凌,肖潇.土壤有机质测定方法对比分析[J].河海大学学报(自然科学版),2011,39(1):34-38.
- Qian B, Liu L, Xiao X. Comparative tests on different methods for content of soil organic matter[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2011, 39(1):34-38.
- [20] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
- Lu R K. Analytical method of soil agricultural chemistry[M]. Beijing:China Agriculture Science and Technique Press, 2000.
- [21] 张长均,王蓬,张之果.影响高频红外碳硫仪分析结果稳定性因素的探讨[J].冶金分析,2006,26(6):90-91.
- Zhang C J, Wang P, Zhang Z G. Discussion on the factors affecting the stability of high frequency infrared carbon and sulfur analyzer[J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(6):90-91.
- [22] 于汀汀,王玮,许俊玉,等.红外碳硫仪测定矿石中高含量硫[J].分析试验室,2016,35(6):695-699.
- Yu T T, Wang W, Xu J Y, et al. Determination of high-content sulfur in ore by IR-absorption spectrometer[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35

(6):695 – 699.

[23] 龚仓,付桂花,黄艳波. 高频燃烧 – 红外碳硫仪测定岩心钻探样品中碳硫 [J]. 黄金, 2016, 37 (12): 77 – 80.

Gong C, Fu G H, Huang Y B. Determination of carbon and sulfur in drilling core samples by high frequency combustion – infrared carbon and sulfur analyzer [J]. Gold, 2016, 37 (12): 77 – 80.

[24] 黄启华,徐志强,杨玮玮. 高频红外碳硫仪测定重晶石和黄铁矿中的硫 [J]. 岩矿测试, 2017, 36 (2): 130 – 135.

Huang Q H, Xu Z Q, Yang W W. Determination of sulfur in barite and pyrite by high infrared carbon – sulfur spectrometer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36 (2): 130 – 135.

[25] 陈伟锐. 高频红外碳硫仪测定土壤和水系沉积物中的硫实验条件改进 [J]. 岩矿测试, 2019, 38 (1): 123 – 128.

Chen W R. Improvement of experimental conditions for the determination of sulfur in soil and stream sediments by high frequency infrared carbon and sulfur analyzer [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (1): 123 – 128.

[26] 和振云,段九存,张旺强,等. 干燥箱烘焙加热法测定土壤有机质的方法改进 [J]. 甘肃地质, 2013, 22 (3): 77 – 81.

He Z Y, Duan J C, Zhang W Q, et al. Improved process on drying oven torrefaction heating method to determine soil organic matter [J]. Gansu Geology, 2013, 22 (3): 77 – 81.

[27] Li G A, Yan L, Chen Z H, et al. Determination of organic carbon in soils and sediments in an automatic method [J]. Journal of Groundwater Science and Engineering, 2017, 5 (2): 124 – 129.

[28] 杨艳明,李美玉,赵毅华. 高频燃烧 – 红外吸收法测定石墨中的固定碳含量 [J]. 分析测试技术与仪器, 2018, 24 (1): 52 – 56.

Yang Y M, Li M Y, Zhao Y H. Determination of fixed carbon content in graphite by high frequency combustion – infrared absorption method [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2018, 24 (1): 52 – 56.

[29] 陈宗定,许春雪,安子怡,等. 土壤碳赋存形态及分析方法研究进展 [J]. 岩矿测试, 2019, 38 (2): 233 – 244.

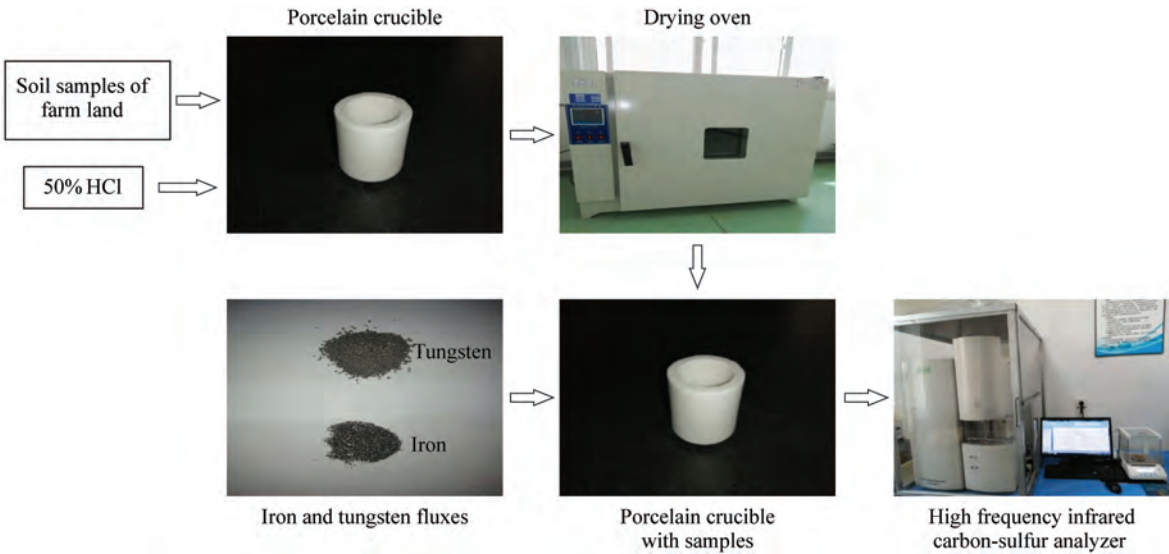
Chen Z D, Xu C X, An Z Y, et al. Research progress on fraction and analysis methods of soil carbon [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38 (2): 233 – 244.

Determination of Organic Matter Content in Farm Land Soil by High Frequency Infrared Carbon – Sulfur Analyzer

YIN Tao – gang, DOU Xiang – li, ZHANG Wang – qiang, HE Zhen – yun
(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products, Ministry of Land and Resources, Lanzhou 730050, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The problems of low electromagnetic induction and large matrix effect in the determination of organic matter content in soil samples were solved.
- (2) The detection limit, precision, accuracy and reproducibility of the method were verified.
- (3) An accurate and efficient method for the determination of organic matter content of soil samples in farm land by high frequency infrared carbon – sulfur analyzer was established.



ABSTRACT

BACKGROUND: The application of high frequency infrared carbon – sulfur analyzer to determine the organic matter in agricultural soil samples avoids the traditional method of sample liquid conversion. The method has a high measurement efficiency, but has problems such as low electromagnetic induction of soil samples and greater influence of the matrix.

OBJECTIVES: To solve the problems of low electromagnetic induction and large matrix effect in the determination of organic matter in agricultural soil samples.

METHODS: The iron and tungsten flux was optimized for the sample size. An accurate and efficient method for the determination of soil organic matter content was established by high frequency infrared carbon – sulfur analyzer.

RESULTS: When the conditions set for a sample size of 0.05g, the flux iron content was 0.40g, and the tungsten content was 1.50g, optimum results of organic content were obtained. The method was verified by soil standard materials. The detection limit of this method was 0.003% , the relative standard deviation (RSD, $n=7$) was less than 4% , and the error between the analytical result and the standard value was less than 5% . There was no significant difference between the results of different analytical staff. The proposed method and potassium dichromate volumetric method were used to analyze soil samples in farm land of Gansu Province. The absolute error ranges of this method and potassium dichromate volumetric method were from -0.25% to 0.28% . The positively linear correlation between the determination results ($R^2=0.9736$) indicated that the two methods were in good agreement.

CONCLUSIONS: The detection limit, precision and accuracy of the established method meet the requirements of the soil samples of farm land.

KEY WORDS: high frequency infrared carbon – sulfur analyzer; farmland soil; organic matter; flux aid; iron; tungsten