

李朝英, 郑路, 郑之卓, 等. 自动滴定仪测定土壤有机碳及其组分的方法优化[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 632-640. DOI: [10.15898/j.ykcs.202404210092](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202404210092).

LI Zhaoying, ZHENG Lu, ZHENG Zhizhuo, et al. Method Optimization for the Determination of Soil Organic Carbon and Its Components by Automatic Titrator[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 632-640. DOI: [10.15898/j.ykcs.202404210092](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202404210092).

自动滴定仪测定土壤有机碳及其组分的方法优化

李朝英¹, 郑路^{1,2*}, 郑之卓³, 李华^{1,2}, 王亚南^{1,2}, 明安刚^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院热带林业实验中心, 广西 凭祥 532600;

2. 广西友谊关森林生态系统国家定位观测研究站, 崇左凭祥友谊关森林生态系统广西野外科学观测研究站, 广西 凭祥 532600;

3. 上海华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 201400)

摘要: 土壤有机碳及其组分(颗粒有机碳、矿物结合态有机碳等)是反映土壤质量的关键性指标, 开展准确高效地测定这些指标对相关研究具有重要意义。自动滴定仪与传统人工滴定相比, 人员工作强度低, 检测准确, 但检测效率不及人工滴定的30%。为解决此问题, 本文探讨了4种氧化剂加入量对测定有机碳的影响, 研究了提前预加滴定液对检测效率提高的效果。最终优选氧化剂加入量为2mL, 预加滴定液量以空白样滴定量的1/3计, 建立了用于测定土壤有机碳的自动滴定仪法。采用有机碳不同水平的土壤样品和标准物质对方法进行验证, 并与人工滴定进行比较, 结果表明, 自动滴定仪法与人工滴定法无显著性差异, 方法的相对标准偏差(RSD, $n=6$) 在2.10%~12.96%, 加标回收率在93.37%~98.06%, 标准物质相对误差为4.31%~4.79%; 优化后的自动滴定法单个试样滴定时由11min缩短到3.5min, 整体检测效率高于人工滴定, 而试剂耗用量仅是人工滴定法的40%。自动滴定仪法显著提升了有机碳的检测能力。

关键词: 自动滴定仪; 人工滴定; 土壤有机碳; 氧化剂加入量; 预加滴定量

要点:

(1) 单个试样滴定时间长是造成自动滴定仪检测效率低的重要原因。

(2) 合理设置自动滴定仪的滴定液预加量, 减少试样滴定时, 提高仪器滴定速度。

(3) 优化氧化剂加入量, 显著减少了试样滴定量, 提高自动滴定仪检测效率, 且试剂用量减少到人工滴定法的40%。

中图分类号: P595.2; S151.93

文献标识码: B

土壤有机碳及其组分(颗粒有机碳、矿物结合态有机碳等)与土壤肥力和气候变化密切相关^[1-3], 准确高效地测定土壤有机碳及其组分对相关研究的开展有着重要意义。土壤有机碳及其组分的常用测定方法有重铬酸钾氧化-外加加热法^[4]、TOC分析法^[5-6]等。TOC分析仪虽然检测准确, 但土壤样品的酸化预处理繁琐费时, 不仅影响整体检测效率, 而

且酸化预处理带入的氯化物在高温灼烧过程中对仪器部件腐蚀严重。有研究对沉积岩酸化预处理提出了新方法, 缩短了处理时间, 降低了氯化物残留量^[7]。但土壤酸化处理的相关改进讨论较少, TOC分析仪检测效率问题未得以改善。重铬酸钾氧化-外加加热法操作简单, 不受碳酸盐干扰, 检测准确^[8-9], 检测效率高于TOC分析法, 在土壤有机碳及其组

收稿日期: 2024-04-21; 修回日期: 2024-07-09; 接受日期: 2024-07-17

基金项目: 崇左凭祥友谊关森林生态系统广西野外科学观测研究站科研能力建设项目(桂科 22-035-130-03); 广西林业科技推广示范项目(桂林科研[2022]第27号, 2023GXLLK45)

第一作者: 李朝英, 高级实验师, 从事实验室检测分析工作。E-mail: lzying1877@sina.com。

通信作者: 郑路, 高级工程师, 主要研究方向为森林生态学。E-mail: zhengluli@163.com。

分测定方面^[10-12]运用广泛。此方法被林业行业标准《森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算》(LY/T 1237—1999)和农业行业标准《土壤有机质的测定》(NY 1121.6—2006)列为标准方法。重铬酸钾氧化-外加热法主要依靠人工操作,用于检测批量土壤有机碳及其组分,检测人员工作强度大,影响了检测效率。尽管重铬酸钾氧化-外加热法的改进讨论较多,但主要集中在样品干燥处理方法^[13]、加热方式^[14]及消煮容器优化^[15]、氯化物检测干扰消除^[16]等方面,主要在于提高方法的准确性,但检测效率较少涉及。

随着检测技术的不断进步,自动滴定仪因具有自动进样、准确滴定等先进功能而受到关注,在土壤有机碳^[15]、海洋沉积物碳酸盐^[17]及水样检测^[18]等方面得以应用。有研究通过自动滴定仪与人工滴定测定海洋沉积物中有机碳含量的比较,确定了仪器准确测定的可行性^[19],还有研究用自动滴定仪测定土壤有机质(有机质=有机碳 \times 1.724),终点检测敏锐,消除人为误差,检测准确^[20]。上述研究为自动滴定仪准确测定有机碳提供了充分依据,但对其检测效率尚缺乏相关讨论。用自动滴定仪测定土壤有机碳面临一个现实问题,即重铬酸钾氧化-外加热法加入的重铬酸钾和硫酸通常为5mL左右,单个土壤试样耗用0.2mol/L硫酸亚铁溶液量约在7~22mL。自动滴定仪滴定单个试样,从清洗电极和管路、吸液到滴定结束约用时11~12min。人工滴定单个试样,从加指示剂和滴定液到滴定结束约用时2min。与人工滴定相比,自动滴定仪滴定单个试样用时是人工滴定的5~6倍,其检测效率不及人工滴定的30%。

虽然增加称样量、提高硫酸亚铁浓度和滴定速度、减少滴定量等做法均可缩短滴定时间,提高检测效率。可是不同样品情况各异,难以增加称样量。提高硫酸亚铁浓度和滴定速度会加剧氧化还原反应而出现杂峰,影响检测。减少氧化剂用量和试样中提前预加硫酸亚铁溶液后再滴定,不易加剧氧化还原反应,且可减少滴定量,缩短滴定时间。上述方法未经实验验证,具体效果尚不确定。因此,本实验对重铬酸钾和硫酸用量和自动滴定仪参数进行优化,尝试采用有机碳含量不同水平的33个土壤及12个土壤的颗粒有机碳和矿物结合态有机碳组分和标准物质,检验自动滴定仪测定方法的精密度、准确性和准确度,同时对自动滴定仪法和人工滴定法所测结果进行分析比较,最终建立自动滴定仪法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

电子分析天平(BSA224S GB-144,德国赛多利斯公司);20孔消解仪(消解仪SH220F,山东海能科学仪器有限公司);自动滴定仪(T960-Pro,山东海能科学仪器有限公司)。

1.2 实验样品

项目组在广西友谊关森林生态系统国家定位观测研究站固定样地采集土壤样品45份,自然风干后将土壤中植物根、石砾等挑拣干净,过孔径2mm筛。45份土壤样品中有33份过孔径0.25mm筛,所得土壤样品编号为1~33号。剩余12份土壤样品各称取5g,加入25mL的0.5%六偏磷酸钠振荡后,悬液倒入孔径0.053mm的筛网,用水冲洗颗粒至筛下流出水澄清。筛上和筛下颗粒分别于60℃烘箱中烘干称重,筛上颗粒碾压过孔径0.25mm筛作颗粒有机碳待测样,样品编号为34~45;筛下颗粒碾压过孔径0.25mm筛作矿物结合态有机碳^[21-23]待测样品,样品编号为46~57。7、12、24、28、39、48、50、52、54、56号样品用于氧化剂不同加入量对比实验,12、15、24、52号样用于精密度实验和加标回收实验。

选择土壤标准物质GBW07412b(有机碳含量 $27.15\pm 1.10\text{g/kg}$)、GBW07415(有机碳含量 $19.32\pm 0.58\text{g/kg}$)、GBW07493(有机碳含量 $9.05\pm 0.99\text{g/kg}$),用于自动滴定仪法准确度实验。

本实验所用样品有风干土壤、颗粒有机碳和矿物结合态有机碳待测样品,其有机碳的来源、组成、稳定性和功能等方面有明显差异^[6,22-23],有机碳含量范围在2~70g/kg之间,包括低、中、高含量有机碳样品,所用土壤样品有一定代表性。

1.3 主要试剂

0.8000mol/L重铬酸钾溶液:称取烘干后的重铬酸钾39.2245g溶于适量水中,定容至1L。硫酸(密度 1.84g/cm^3)。0.2mol/L硫酸亚铁溶液:称取56.00g硫酸亚铁,溶于800mL水中,加入15mL硫酸,定容至1L。邻菲罗啉指示剂:1.4850g邻菲罗啉及0.6950g硫酸亚铁溶于100mL水中。10g/L葡萄糖标准溶液:称取1.0000g烘过的葡萄糖,溶于少量水中,定容至100mL。以上试剂均为分析纯。

1.4 实验方法

1.4.1 氧化剂不同加入量实验

随机抽取10个土壤样品,每样各称取4份,称样量在0.0400~0.4000g之间,分别加重铬酸钾溶液

和硫酸各 5、3、2 和 1mL(氧化剂的 4 种加入量分别以 5+5、3+3、2+2 和 1+1 表示)。样品充分摇匀后, 185℃ 消煮 5min, 加适量水, 加入邻菲罗啉指示剂, 用自动滴定仪检测有机碳含量。4 份空白样(不加土壤样品)在相同实验条件下消煮测定, 所得空白值用于结果计算。

1.4.2 重铬酸钾氧化-外加热法(本文简称“人工滴定法”)

1~57 号土壤样品按 0.1000~0.5000g 称量, 加入 0.8000 mol/L 重铬酸钾溶液和硫酸各 5mL, 摇匀后, 185℃ 消煮 5 min, 加适量水, 加入邻菲罗啉指示剂, 人工滴定至滴定液由绿色突变为红棕色。同时做空白样, 加入 0.8000mol/L 重铬酸钾溶液和硫酸各 2 mL, 操作同 1.4.1 节。

1.4.3 自动滴定仪法

1~57 号土壤样品按 0.0400~0.4000g 称量, 加入 0.8000mol/L 重铬酸钾溶液和硫酸各 2mL, 摇匀后, 185℃ 消煮 5min, 加适量水, 放置于自动滴定仪进样盘, 硫酸亚铁预加量设置为 2.7mL, 自动滴定仪按照设定程序自动清洗电极、吸液、加液、滴定至终点。对自动滴定仪法的空白样检测, 操作同 1.4.1 节。

1.5 精密度和准确性检验

1.5.1 精密度和加标回收实验

随机选取 4 个土壤样品, 各称取 24 份, 其中 12 份分别用人工滴定法和自动滴定仪法各测定 6 次其中的有机碳含量, 分别计算 4 个样品的 6 次测定结果的标准偏差及相对标准差, 对两种方法的精密度进行检验。另 12 份中的 6 份各加入 10.0g/L 葡萄糖标准溶液 0.50mL(碳量 2.0mg), 分别用人工滴定法和自动滴定仪法测定 3 次, 剩余 6 份各加入 10.0g/L 葡萄糖标准溶液 1.0mL(碳量 4.0mg), 分别用人工滴定法和自动滴定仪法测定 3 次。根据 6 次测定结果计算回收率、标准偏差及相对标准偏差, 对两种方法的

准确性进行检验。

1.5.2 准确度实验

对土壤标准物质 GBW07412b(有机碳含量 27.15±1.10g/kg)、GBW07415(有机碳含量 19.32±0.58g/kg)、GBW07493(有机碳含量 9.05±0.99g/kg) 分别按 0.0400~0.4000g 称量, 称取 4 份, 按 1.4.3 节消煮检测。测定结果计算平均有机碳含量、标准偏差、相对误差, 对自动滴定仪法的准确度进行检验。

1.6 数据处理

采用 SPSS 29.0 进行数据的统计分析, 氧化剂不同加入量数据采用随机区组设计方差分析, 将随机选取的 10 个土壤样作为划分区组的特征, 以消除样品间有机碳含量的差异对处理的影响, 同一土壤样称取的 4 份土样作为一个配伍组, 然后每个配伍组中 4 份土样随机分配到四个处理组中。模型参数设置选择主效应, 两两比较方法选择 LSD 和 SNK。

两种方法(人工滴定法和自动滴定仪法)数据采用配对样本 *t* 检验, 同一个样不同检测方法配对, 即一个土壤样分成 2 份, 其中一份用人工滴定法检测有机碳含量, 一份用自动滴定仪法检测有机碳含量。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的确定

2.1.1 重铬酸钾和硫酸用量

由表 1 可见, 氧化剂不同加入量所测有机碳含量经随机区组方差分析, $P>0.05$, 无显著差异, 说明氧化剂的 4 种加入量对有机碳测定结果没有影响。4 种加入量的空白样耗用硫酸亚铁量和单样滴定时比较为: 5+5>3+3>2+2>1+1, 3+3、2+2、1+1 处理的空白样耗用硫酸亚铁量分别是 5+5 的 60%、40%、20%; 3+3、2+2、1+1 处理的平均滴定时间分别是 5+5 的 60%、35%、25%。以上表明减少重铬酸钾和硫酸用量对减少滴定量和缩短滴定时间有明显效果。

表 1 氧化剂不同加入量的比较 ($n=10$)

Table 1 Comparison of different addition amounts of oxidants ($n=10$).

氧化剂加入量	有机碳含量 (g/kg)		空白耗用硫酸亚铁量 (mL)	滴定时 (min)	终点颜色稳定性
	显著性	含量范围			
5+5	0.054	3.65~48.91	20	10	稳定
3+3		3.78~47.17	12	6	稳定
2+2		3.61~48.56	8	3.5	稳定
1+1		3.44~48.98	4	2.5	不稳定

注: 显著性为有机碳含量主体间效应检验结果。

为了便于观察,氧化剂不同加入量的试样滴定前均加入了邻菲罗啉指示剂。1+1的滴定时最短,但部分试样滴定至终点后又很快返回灰绿色,其他3种加入量处理的试样滴定终点颜色稳定。4种氧化剂加入量对有机碳测定结果无影响,且自动滴定仪对终点判断原理不同于人工检测的,但1+1滴定终点颜色不稳定的原因存在不确定性,有待于探讨,故排除1+1,选择2+2。

2.1.2 预加滴定量

林业行业标准《森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算》(LY/T 1237—1999)指出,样品滴定量小于空白样耗用硫酸亚铁溶液量的1/3即说明样品有机碳未充分氧化,需要减少称样量重测。空白样滴定量的1/3是判断样品有机碳充分氧化的临界值,可视为样品最小滴定量。2+2的空白样滴定量为8.40mL,空白样滴定量1/3为2.80mL,故自动滴定仪的预加滴定量设置为2.70mL。预加滴定液快速加入消煮液,后续滴定量明显减少,单个试样的滴定时随之减少,滴定速度得以提高。

2.1.3 称样量

土壤称样量对有机碳测定有一定影响,土壤有机碳量随称样量增减而增减。氧化剂加入量由5+5降至2+2,可氧化的有机碳量随之减少,故称样量需要酌情减少。由2.2节可知,空白样滴定量的1/3可视为样品最小滴定量,由此预估不同称样量的可测有机碳含量的最高值,为称样量选择提供参考。由表2可见,称样量0.0200、0.0400、0.0600g的可测有机碳含量最高值分别为176.58、88.00、58.678g/kg,称样量0.4000g的可测有机碳含量最高值为8.80g/kg。可见,土壤称样量增加,可测有机碳最高值随之减少。土壤有机碳通常小于50g/kg,称样量在0.0400~0.4000g可满足有机碳高、中、低含量的土壤样检测需求。有机碳高、中含量土壤样称样量高,易造成有机碳氧化不充分,建议选择0.0400~0.2000g的称样量;有机碳低含量土壤样的低称样量易产生误差,影响检测结果的准确性,建议选择0.2000~0.4000g的称样量。不同土壤有机碳含量各

异,称样量选择需根据土壤来源、外观性状和质地等综合分析选择。

表2 不同称样量的可测有机碳含量比较

Table 2 Comparison of measurable organic carbon content with different sample weighing amounts.

称样量 (g)	可测有机碳 含量最高值 (g/kg)	称样量 (g)	可测有机碳 含量最高值 (g/kg)
0.0200	176.00	0.1000	35.20
0.0400	88.00	0.2000	17.60
0.0600	58.67	0.3000	11.73
0.0800	44.00	0.4000	8.80

注:以上可测有机碳含量最高值均按空白样滴定量8.40mL、最小滴定量2.8mL进行计算。

2.2 两种方法测定结果的比较

用自动滴定仪法和人工滴定法测定57个土壤样品的有机碳含量均值分别为16.56g/kg、16.83g/kg,两种方法测定结果趋于一致(表3)。采用SPSS 29.0软件对数据进行配对样本 t 检验的显著性分析,自动滴定仪法和人工滴定法间测定结果的相关性极显著($r=0.997$, $p<0.001$),相同土壤样品测定结果没有显著性差异($p>0.05$)。

2.3 自动滴定仪方法的精密度和准确度

由表4可见,自动滴定仪法所测有机碳结果的相对标准偏差(RSD)在2.10%~12.96%;人工滴定法的RSD在3.31%~13.20%;15、52号土壤样品的有机碳含量小于10g/kg,自动滴定仪法所测结果的RSD分别为4.70%、12.96%,人工滴定法所测结果的RSD分别为12.29%、13.20%。与人工滴定法相比,自动滴定仪法终点识别准确,滴定精准,检测误差小,精密度高。

采用实际土壤样品来比较自动滴定仪和人工滴定法的准确性。采用自动滴定仪测定的加标回收率在93.37%~98.06%,采用人工滴定法的加标回收率在91.88~97.63%(表5)。虽然两种方法的准确性良好,但自动滴定仪法避免了人为操作误差,准确性高于人工滴定法。

表3 两种检测方法的配对样本 t 检验结果

Table 3 Paired sample t-test of the two detection methods.

测定方法	有机碳含量测定平均值 (g/kg)	样本数量 N	标准差	成对样本相关性 (双侧 p)	t	显著性 (双侧 p)
自动滴定仪法	16.56	57	14.59	$r=0.997$	-1.780	0.081
人工滴定法	16.83	57	14.48			

表4 两种方法的精密度

Table 4 Precision of the two methods.

测定方法	土壤样品 编号	有机碳含量 6次测定值 (g/kg)						有机碳含量平均值 (g/kg)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
自动滴定仪法	12	13.01	12.62	12.85	12.94	12.88	12.29	12.76±0.27	2.10
	15	8.48	8.75	8.36	8.08	9.18	8.96	8.63±0.41	4.70
	24	46.61	47.75	49.85	46.63	49.04	50.27	48.36±1.60	3.30
	52	4.96	3.66	3.58	3.86	4.25	4.50	4.13±0.54	12.96
人工滴定法	12	13.19	14.10	11.17	13.18	13.70	12.40	12.96±1.13	8.72
	15	8.50	8.58	6.79	8.81	9.67	8.79	8.52±1.05	12.29
	24	48.41	52.27	48.21	50.72	50.78	48.67	49.84±1.65	3.31
	52	3.87	3.54	3.29	4.46	4.40	3.94	3.92±0.52	13.20

表5 两种方法的加标回收率

Table 5 Recovery of standard addition for the two methods.

测定方法	土壤样品 编号	称样量 (g)	碳含量本底值 (mg)	加标量 (mg)	加标测定值 (mg)			加标回收率 (%)			加标回收率 平均值 (%)
					1	2	3	1	2	3	
自动 滴定仪法	12	0.2053	2.62	2	4.49	4.45	4.55	93.67	91.38	96.54	93.37±1.85
		0.2053	2.62	4	6.38	6.33	6.3	94.05	92.68	91.93	
	15	0.2640	2.28	2	4.12	4.15	4.14	92.00	93.50	93.00	94.29±1.78
		0.2640	2.28	4	6.15	6.11	6.07	96.75	95.75	94.75	
	24	0.0448	2.17	2	4.03	4.11	4.16	93.00	96.80	99.55	94.92±2.72
		0.0448	2.17	4	5.94	5.89	5.88	94.34	93.00	92.85	
	52	0.3559	1.47	2	3.53	3.4	3.37	102.78	96.29	94.79	98.06±2.72
		0.3559	1.47	4	5.37	5.42	5.4	97.45	98.83	98.20	
人工 滴定法	12	0.2022	2.62	2	4.48	4.39	4.5	92.97	88.74	93.75	92.56±2.05
		0.2022	2.62	4	6.36	6.3	6.4	93.55	91.93	94.43	
	15	0.2679	2.28	2	4.06	3.98	4.1	89.00	85.00	91.00	91.88±4.46
		0.2679	2.28	4	6.17	6.08	6.04	97.25	95.00	94.00	
	24	0.0435	2.17	2	3.99	4.11	4.18	90.81	96.80	100.55	93.72±4.32
		0.0435	2.17	4	5.93	5.74	5.8	94.09	89.23	90.85	
	52	0.3742	1.47	2	3.51	3.38	3.35	101.78	95.29	93.79	97.63±2.81
		0.3742	1.47	4	5.39	5.43	5.39	97.95	99.03	97.95	

采用土壤标准物质 GBW07493、GBW07415、GBW07412b 验证自动滴定仪测定方法的准确度。这些标准物质的有机碳含量水平高低不同, 相对误差在 4.31% ~ 4.79%(表 6), 方法准确度符合检测分析要求。

2.4 两种方法检测效率和试剂耗用量的比较

对人工滴定法和自动滴定仪法两种方法检测效率及试剂耗用量进行比较, 由表 7 可见, 用人工滴定法测定 300 个土壤样品有机碳含量, 称量和消煮、人工滴定(按 2min/样计)和器皿清洁的总用时合计为

表6 自动滴定仪方法测定土壤中有机碳含量的准确度

Table 6 Accuracy for the determination of organic carbon content by the automatic titrator.

标准物质编号	有机碳含量标准值 (g/kg)	有机碳含量测定结果 (g/kg)				有机碳含量平均值 (g/kg)	相对误差 (%)
		1	2	3	4		
GBW07493	9.05±0.99	8.48	8.75	8.36	8.96	8.64±0.27	4.53
GBW07415	19.32±0.58	19.16	18.39	18.03	18.00	18.40±0.54	4.79
GBW07412b	27.15±1.10	28.84	28.72	27.93	27.77	28.32±0.47	4.31

表7 两种方法检测效率及试剂耗用量的比较

Table 7 Comparison of detection efficiency and reagent consumption with the two methods.

工效参数	人工滴定法	自动滴定仪法
称样和消煮用时	10h	10h(有9h工作与滴定同步)
滴定时	10h	18h(9h的滴定与称样和消煮同步进行)
器皿清洁用时	4h	4h(4h的清洗工作与滴定同步进行)
人工操作用时	24h	14
检测总用时	24h	19
人员工作特点	连续操作	非连续操作
人员工作强度	大	小
重铬酸钾+硫酸用量	5mL+5mL	2mL+2mL
0.2mol/L 硫酸亚铁溶液用量	2400~7500mL	800~2400mL
邻菲罗啉用量	30mL	0

24h。检测全过程均需实验人员操作,人员工作强度大。用自动滴定仪法检测,实验人员先用1h称量和消煮少部分土壤样品供自动滴定仪检测,之后继续称量和消煮样品、清洗器皿,确保自动滴定仪连续运行。自动滴定仪的滴定速度按3.5min/样计,人机工作配合,300个样品的检测总用时约为19h,较人工滴定法用时少5h。此外,在自动滴定仪工作期间,在检测过程,人员在称量和消煮、清洗器皿耗时14h,有5h休息调整,人员工作强度有所降低。自动滴定仪法所用的重铬酸钾和硫酸、硫酸亚铁等用量是人工滴定法的40%或及以下。自动滴定仪法检测效率高,试剂用量少,工作强度低,较人工滴定法更适用于批量土壤样品有机碳的检测。

3 结论

针对自动滴定仪检测效率低的问题,优化了土壤样品的氧化剂加入量和自动滴定仪的预加量参数,明显减少试样滴定量,单个试样滴定时间由11min缩短到3.5min,自动滴定仪的整体检测效率得到显著提升,且高于人工滴定,有效地提高了批量土壤有机碳测定能力。实验条件优化后,称样量范围调整在0.0400~0.4000g,不仅可满足有机碳高、中、低含量的土壤样品检测需求,而且试剂耗用量明显减少,仅为人工滴定的40%,检测经济、环保。

本实验建立的自动滴定仪法的称样量低,为了尽可能地避免因有机碳氧化不完全造成的复测,土壤称样量调整方法还值得进一步完善。

Method Optimization for the Determination of Soil Organic Carbon and Its Components by Automatic Titrator

LI Zhaoying¹, ZHENG Lu^{1,2*}, ZHENG Zhizhuo³, LI Hua^{1,2}, WANG Yanan^{1,2}, MING Angang^{1,2}

(1. Experimental Center of Tropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Pingxiang 532600, China;

2. Guangxi Youyiguan Forest Ecosystem National observation and Research Station, Youyiguan Forest Ecosystem Observation and Research Station of Guangxi, Pingxiang 532600, China;

3. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 201400, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The long titration time of a single sample was an important reason for the low detection efficiency of the automatic titrator.
- (2) The pre-added amount of the titrant of the automatic titrator was set reasonably to reduce the titration time of the sample and increase the titration speed of the instrument.
- (3) By optimizing the addition amount of the oxidant, the titration amount of the sample was reduced, the detection efficiency of the automatic titrator was improved, and the reagent consumption was reduced to 40% of the manual titration method.

ABSTRACT: The rapid and accurate detection of soil organic carbon and its components (such as particulate organic carbon and mineral-associated organic carbon) is of great significance because they are the key indicators reflecting soil quality. Compared with manual titration, the automatic titrator has a low work intensity and accurate detection, but its detection efficiency is less than 30% of that of manual titration. To solve this problem, the influence of the addition amount of four oxidants on the determination of organic carbon was explored, and the effect of pre-adding titrant in advance on the improvement of detection efficiency was studied. Finally, the optimal addition amount of oxidant was 2mL, and the amount of the pre-added titrant was one-third of the titration amount of the blank sample. An automatic titrator method for the determination of soil organic carbon was established. This method was verified by using soil samples with different levels of organic carbon and reference substances and was compared with manual titration. The results showed that there was no significant difference between the automatic titrator and the manual titration. The relative standard deviation (RSD, $n=6$) of the method was 2.10%–12.96%, the recovery rate of standard addition was 93.37%–98.06%, and the relative error of the reference material was 4.31%–4.79%. The titration time of a single sample was shortened from 11min to 3.5min, and the overall detection efficiency was higher than that of manual titration. The reagent consumption was only 40% of that of manual titration. The automatic titrator significantly improved the detection ability of organic carbon.

KEY WORDS: automatic titrator; manual titration; soil organic carbon; the addition amount of oxidants; amount of the pre-added titrant

参考文献

- [1] 武振丹, 马尚飞, 卢俊艳, 等. 贝加尔针茅草甸草原土壤有机碳组分对长期氮素添加的响应[J]. *土壤学报*, 2023, 60(5): 1520–1530.
Wu Z D, Ma S F, Lu J Y, et al. Responses of soil organic carbon components to long-term nitrogen addition in the *Stipa Baicalensis* madow steppe[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(5): 1520–1530.
- [2] 赵元, 张伟, 胡培雷, 等. 桂西北喀斯特峰丛洼地不同植被恢复方式下土壤有机碳组分变化特征[J]. *生态学报*, 2021, 41(21): 8535–8544.
Zhao Y, Zhang W, Hu P L, et al. Responses of soil organic carbon fractions to different vegetation restoration in a typical karst depression[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(21): 8535–8544.
- [3] 张方方, 岳善超, 李世清. 土壤有机碳组分化学测定方法及碳指数研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(2): 252–259.
Zhang F F, Yue S C, Li S Q. Chemical methods to determine soil organic carbon fractions and carbon indexes: A reviews[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(2): 252–259.
- [4] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
Bao S D. Methods of soil agricultural analysis[M]. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2000.
- [5] 李朝英, 郑路. 土壤颗粒粒径及进样量对 TOC 含量测定精度的影响[J]. *上海农业学报*, 2018, 34(5): 8–13.
Li Z Y, Zheng L. Effects of soil particle size and sample size on the determination accuracy of TOC content[J]. *Acta Agriculturae Shanghai*, 2018, 34(5): 8–13.
- [6] 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.
- [7] 许智超, 孙玮琳, 王晓芳, 等. 沉积岩中总有机碳测定的自动预处理方法[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(6): 1230–1239.
Xu Z C, Sun W L, Wang X F, et al. Automatic pretreatment methods for determination of total organic carbon in sedimentary rocks[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(6): 1230–1239.
- [8] 王攀磊, 秦凤琴, 蔡培, 等. 华北半湿润地区土壤酸化和有机碳测定方法的比较[J]. *土壤通报*, 2014, 45(4): 863–870.
Wang P L, Qin F Q, Cai P, et al. Comparison of acidification and soil organic carbon determination for semihumid soils in North China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2014, 45(4): 863–870.
- [9] 谢娟, 张心昱, 王秋凤, 等. 燃烧法与化学氧化法测定不同 pH 土壤有机碳之比较[J]. *土壤通报*, 2013, 44(2): 333–337.
Xie J, Zhang X Y, Wang Q F. et al. Comparative determination of soil organic carbon with different pH using combustion method and chemical oxidation method[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2013, 44(2): 333–337.
- [10] 陆永欢, 戴全厚, 姚一文, 等. 工程堆积体植被类型对土壤有机碳组分特征及影响因素研究[J]. *水土保持学报*, 2022, 36(6): 316–322.
Lu Y H, Dai Q H, Yao Y W, et al. Effects of vegetation types on soil organic carbon components characteristics and its influencing factors in engineering deposits[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2022, 36(6): 316–322.
- [11] 王梦雅, 符云鹏, 黄婷婷, 等. 等碳量添加不同有机物料对土壤有机碳组分及土壤呼吸的影响[J]. *中国烟草学报*, 2018, 24(2): 65–73.
Wang M Y, Fu Y P, Huang T T, et al. Effects of organic material application on organic carbon in and respiration of soil[J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2018, 24(2): 65–73.
- [12] 李传福, 朱桃川, 明玉飞, 等. 有机肥与脱硫石膏对黄河三角洲盐碱地土壤团聚体及其有机碳组分的影响[J]. *生态环境学报*, 2023, 32(5): 878–888.
Li C F, Zhu T C, Ming Y F, et al. Effect of organic fertilizer and desulphurized gypsum on soil aggregates and organic carbon and its fractions contents in the saline-alkali soil of the Yellow River Delta[J]. *Ecology and Environment Sinences*, 2023, 32(5): 878–888.
- [13] 于雯泉, 钟少军. 海洋沉积物有机碳分析方法中干燥预处理过程人为误差的发现及其意义[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(5): 861–867.
Yu W Q, Zhong S J. Freeze-drying pretreatment improves organic carbon determinations of marine sediments[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae Stantiae*, 2007, 27(5): 861–867.
- [14] 井玉丹, 王家嘉, 裴欢, 等. 烘箱加热法测定土壤有机质的改进研究[J]. *中国土壤与肥料*, 2023(10): 245–250.

- Jing Y D, Wang J J, Pei H, et al. Improvement of oven heating method for determination of soil organic matter[J]. *Soil Fertilizer Sciences in China*, 2023(10): 245–250.
- [15] 郝国辉, 邵劲松. 土壤有机质含量测定方法的改进研究[J]. *农业资源与环境学报*, 2014, 31(2): 202–204.
Hao G H, Shao J S. Improvement research on the measurement method for organic matter content in soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2014, 31(2): 202–204.
- [16] 刘昌岭, 朱志刚, 贺行良, 等. 重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定法快速测定海洋沉积物中有机碳[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(3): 205–208.
Liu C L, Zhu Z G, He X L, et al. Rapid determination of organic carbon in marine sediment samples by potassium dichromate oxidation-ferrous sulphate titrimetry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(3): 205–208.
- [17] 孙晗杰, 李铁刚, 于心科. 自动电位滴定仪测定海洋沉积物中碳酸盐百分含量[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2012, 32(5): 157–162.
Sun H J, Li T G, Yu X K. The determination of carbonate content in marine sediments by automatic potentiometric titrator[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2012, 32(5): 157–162.
- [18] 赵文杰, 马明, 张珂, 等. 自动电位滴定仪应用于地下水六项指标的连续滴定[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 580–585.
Zhao W J, Ma M, Zhang K, et al. Application of automatic potentiometric titrator in continuous titration of six indices in groundwater[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 580–585.
- [19] 王兵, 高丰蕾, 杨佩华, 等. 自动电位滴定仪应用于测定海洋沉积物中有机碳的可行性研究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(4): 402–408.
Wang B, Gao F L, Yang P H, et al. Feasibility study on the application of automatic potentiometric titrator in the measurement of organic carbon in marine sediments[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(4): 402–408.
- [20] 郝会军, 杨俐苹, 金健运. 自动电位滴定法测定土壤有机质含量[J]. *中国土壤与肥料*, 2011(1): 83–87.
Hao H J, Yang L P, Jin J Y. Determination of soil organic matter by automatically potentiometric titration method[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2011(1): 83–87.
- [21] 杨娥女, 王宝荣, 姚宏佳, 等. 黄土高原生物土壤结皮发育过程中颗粒态和矿物结合态有机碳变化特征[J]. *水土保持研究*, 2023, 30(1): 25–33, 40.
Yang E N, Wang B R, Yao H J, et al. Dynamics of particulate and mineral-associated organic carbon during the development of biological soil crusts in the Loess Plateau[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2023, 30(1): 25–33, 40.
- [22] 张睿博, 汪金松, 王全成, 等. 土壤颗粒态有机碳与矿物结合态有机碳对气候变暖响应的研究进展[J]. *地理科学进展*, 2023(12): 2471–2484.
Zhang R B, Wang J S, Wang Q C. et al. Responses of soil particulate and mineral associated organic carbon to climate warming: A review[J]. *Progress in Geography*, 2023(12): 2471–2484.
- [23] 徐嘉晖, 高雷, 孙颖, 等. 大兴安岭森林土壤矿物结合态有机碳与黑碳的分布及土壤固碳潜力[J]. *土壤学报*, 2018, 55(1): 236–246.
Xu J H, Gao L, Sun Y, et al. Distribution of mineral-bonded organic carbon and black carbon in forest soils of Great Xing'an Mountains, China and carbon sequestration potential of the soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(1): 236–246.