

利用化学方法消除氯干扰的土壤中有机碳测定方法

贾双琳¹, 李长安²

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018;
2. 黔南民族师范学院化学化工学院, 贵州 都匀 558000)

[摘 要]在高锰酸钾外加热法测试土壤中有有机碳的过程中,常遇到高含量氯离子对测试结果的干扰,为解决此问题,本文提出了利用化学方法消除较高含量氯离子对测定土壤有机碳的干扰消除方法。在称取样品时,加入 0.15 g 硫酸汞,消除样品中氯的干扰,通过对部分国家土壤、水系沉积物标准样品的分析测试,验证其方法准确度良好,方法的精密密度为:5.83%,可满足地质行业相关标准要求。

[关键词]有机碳;消除干扰;化学方法

[中图分类号]O655.23 **[文献标识码]**A **[文章编号]**1000-5943(2019)-02-0193-04

土壤中有有机碳(有机质含量为有机碳含量乘以 1.724)含量是反映土壤肥力的重要指标,对土壤有机质的测定,一直是土壤信息获取和土壤研究的重要内容(吴才武等,2015)。对有机碳的分析,可采用总有机碳(TOC)分析仪、CNS 分析仪(李志鹏等,2008)等仪器,但由于 TOC 分析仪价格较高,不易被广泛推广使用。实际生产中,常用国家农业标准方法:土壤检测 第 6 部分:土壤有机质的测定 重铬酸钾滴定法(NY/T 1121.6-2006)(中华人民共和国农业部,2006)测定土壤中的有机碳,即采用油浴消解,以重铬酸钾为氧化剂,通过土壤中有有机碳量被氧化的程度测定其结果;但是在实际测量土壤、水系沉积物标准物质时,发现测定含较高含量氯标准样品中有有机碳时,测定结果与标准物质认定值相差偏大,超过了地质矿产实验室测试质量管理规范第 5 部分:多目标地球化学调查(1:250000)土壤样品化学成分分析(DZ/T 0130.5-2006)(中华人民共和国国土资源部,2006)中有有机碳准确度的要求。水系沉积物标准物质认定值采用 X-射线荧光压片法对不同含量和性质的代表性元素进行分析得到。

在本实验中,笔者尝试利用硫酸汞与氯离子

发生络合反应的原理,在称量样品时,加入 0.15 g 硫酸汞,消除氯离子的正干扰。实验其它步骤采用国家农业标准方法(NY/T 1121.6-2006)的规定,通过加入消除干扰的试剂,使测量结果达到了 DZ/T 0130.5-2006 中对有机碳准确度的要求,提高了测量有机碳的准确度;其次通过对国家农业标准方法进行改进,使其适用于含氯土壤及水系沉积物样品的测试。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备

可控温油浴锅(DF-101S,金坛市岸头国瑞实验仪器厂)

硬质试管($\phi 50\text{ mm}\times 200\text{ mm}$)

铁丝笼:大小和形状与油浴锅配套,内有若干小格,小格内可插入试管。

1.2 主要试剂

本试验方法所用试剂除特殊说明外均指分析纯试剂,水为实验室二级水。

[收稿日期]2018-12-27 **[修回日期]**2019-04-20

[作者简介]贾双琳(1982—),女,内蒙古赤峰人,硕士研究生,高级工程师,主要从事岩石矿物分析及质量管理工作。E-mail:287851236@qq.com.

1.2.1 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液

NY/T 1121.6-2006 中要求准确配制 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液,但由于工作液中重铬酸钾浓度不参与计算,仅作为氧化剂使用,故其浓度不用准确配制。本方法规定称取约 20 g 分析纯重铬酸钾,用于配制 0.4 mol/L 重铬酸钾-硫酸溶液。

1.2.2 0.1 mol/L 硫酸亚铁标准溶液

称取 40.0 g 硫酸亚铁铵(化学纯)溶解于 600~800 ml 水中,加浓硫酸(化学纯)20 ml 搅拌均匀,静止片刻后用滤纸过滤到 1 L 容量瓶内,再用水洗涤滤纸并加水至 1 L。此溶液易被空气氧化而致浓度下降,每次使用前应标定其准确浓度。

0.1 mol/L 硫酸亚铁标准溶液的标定:吸取 0.100 0 mol/L 重铬酸钾标准溶液 25.00 ml 放入 150 ml 三角瓶中,加入 1:1 硫酸 10 ml,滴加邻菲罗啉指示剂 3 滴,以硫酸亚铁溶液标定,根据硫酸亚铁溶液消耗量计算硫酸亚铁溶液的标准浓度。

1.2.3 邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2H_2O$)指示剂

称取邻菲罗啉 1.49 g 溶于含有 1.00 g ($(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$) 的 100 ml 水溶液中。该指示剂容易变质,故保存于棕色瓶中。

2 试验方法

2.1 样品处理和试验方法

称取经风干、研磨并通过 0.25 mm 孔径筛的样品 0.050 0~0.500 0 g(称样量根据有机质含量范围而定),放入硬质试管中,对样品中含氯较高或采自盐碱地的样品,应加入适量硫酸汞。用移液管准确加入 1.2.1 溶液 10.00 ml,摇匀并在每个试管口插入一个玻璃小漏斗,擦干试管底部水分将其放入铁丝笼内,再将铁丝笼放入 185℃ 可控温油浴锅中,油用量以超过试管中液体液面为宜,待无机碳气泡冒完后,开始计时,5 min 后提出铁丝笼,冷却片刻后,把试管内的消煮液及土壤残渣无损地转移至 150 ml 锥形瓶中,控制三角瓶内的溶液总体积在 50~60 ml,加入 3 滴邻菲罗啉指示剂,用硫酸亚铁标准溶液滴定剩余的重铬酸钾,溶液经橙黄、蓝绿,至棕红色为滴定终点。若消煮后的样品颜色为绿色,则应减少称样量重做。

每批样品至少同时做 2 个空白试验,取 0.5 g 石英砂代替土壤样品,其他步骤与样品分析相同。

2.2 数据及结果处理

按 NY/T 1121.6-2006 规定进行结果计算。

3 结果与讨论

3.1 样品溶解时,环境温度对熔样总时间的影响

实验发现,样品在夏季和冬季进行测试时,溶样时间受到较大的影响。

当室内温度为 30℃ 时,从样品放入油浴锅,到溶样结束,需要 7.5 min;室内温度 5℃ 时,则需要 11.5 min。因此,在溶解样品时,必须严格按照 2.1 的方法,待无机碳气泡冒尽后开始计时。

3.2 氯化物干扰实验

按 NY/T 1121.6-2006 进行检测,发现土壤和水系沉积物共 56 件国家标准样品中,GBW07303a(江西德兴斑岩型铜矿区),GBW07312(广东阳春多金属矿区),GBW07358(内蒙古霍克多金属矿区),GBW07362(青海省拉水峡铜镍矿区),GBW07363(青海省平安县),GBW07365(新疆石河子天山北坡),GBW07449(新疆鄯善盐碱土)等样品存在测量结果偏高的现象,见表 1。据分析,这些样品多取自金属矿区,可能存在铁、锰等还原性物质,在样品消解过程中消耗重铬酸钾消解液,而使结果偏高。而 GBW07363,因其氯含量高达 0.4%,氯离子氧化消耗了一定的重铬酸钾,导致测试结果偏高。

表 1 使用 NY/T 1121.6-2006 方法测得部分样品的结果(%)

Table 1 The result of the national standard samples using method NY/T 1121.6-2006

样品号	测定值	认定值	氯认定值	ΔgC
GBW07303a	0.77	0.54 *	0.003 9	0.15
GBW07312	0.57	0.40 * *	0.016 3	0.15
GBW07358	0.37	0.28±0.03	0.005 3	0.12
GBW07362	0.45	0.34±0.05	0.006 2	0.12
GBW07363	0.41	0.32±0.04	0.40	0.11
GBW07365	0.25	0.18±0.02	0.029 8	0.14
GBW07449	0.51	0.40 * *	0.40	0.11

备注: * 计算值, * * 参考值; ΔgC 表示 Δg (测定值/认定值),为地质矿产行业中评价准确度的指标,在 DZ/T 0130.5-2006 中规定, ω (标准样品) < 0.3% $1gc$, ≤ 0.10 ; ω (标准样品) > 0.3% $1gc$, ≤ 0.05 。

为了验证氯对测定结果的影响,笔者进行干扰验证实验。实验选用 GBW07454 作为实验样品,在称样时,加入一定量的氯化钠,按 NY/T 1121.6-2006 方法进行测试,测定结果如表 2。

表 2 氯化钠干扰实验结果 (%)			
Table 2 The result of the national standard samples after adding NaCl			
$\omega(\text{NaCl})/\text{g}$	测定值	认定值	ΔlgC
0.005	0.70	0.58 ± 0.05	0.08
0.008	0.82	0.58 ± 0.05	0.15
0.010	0.83	0.58 ± 0.05	0.16
0.012	0.86	0.58 ± 0.05	0.17
0.015	0.95	0.58 ± 0.05	0.21

由表 2 可见,随着氯化钠加入量的增加,测定结果呈增加趋势,随着氯化钠加入量的增加, ΔlgC 绝对值也在增大, ΔlgC 绝对值全部大于 0.05,超出了地质矿产行业对准确度要求,同时也证实氯离子对有机碳呈正相关干扰。

3.3 扣除干扰试剂的选择实验

为了研究消除氯对测定结果的影响,本实验选用 GBW07449 作为实验样品,选用硝酸银、硫酸银、硫酸汞作为消除干扰的试剂,实验结果见表 3。

表 3 消除干扰实验样品分析结果 (%)					
Table 3 The result of the national standard samples after eliminating interference					
用量 试剂	0.05 g	0.10 g	0.15 g	0.20 g	认定值
AgNO ₃	0.64	0.56	0.51	0.54	0.40 * *
Ag ₂ SO ₄	0.85	0.70	0.78	0.84	0.40 * *
HgSO ₄	0.58	0.58	0.44	0.53	0.40 * *

由表 3 可以看出,当 AgNO₃、HgSO₄ 均为 0.15 g 用量时,样品测定结果较好,初步设定扣除氯干扰的物质为硝酸银和硫酸汞。但考虑加入过量硝酸银后,硝酸银容易与重铬酸钾生成 Ag₂Cr₂O₇ 沉淀,影响滴定,使结果不够理想,故最终选用硫酸汞作为消除氯干扰的试剂。实验结果见表 4。

表 4 国家标准样品分析结果 (%)				
Table 4 The result of the national standard samples				
样品号	测定值	认定值	氯认定值	ΔlgC
GBW07303a	0.61	0.54 *	0.003 9	0.05
GBW07312	0.44	0.40 * *	0.016 3	0.04
GBW07358	0.26	0.28 ± 0.03	0.005 3	-0.03
GBW07362	0.34	0.34 ± 0.05	0.006 2	0.00
GBW07363	0.29	0.32 ± 0.04	0.40	-0.04
GBW07365	0.19	0.18 ± 0.02	0.029 8	0.02
GBW07449	0.39	0.40 * *	0.40	-0.01

由表 4 可以看出,加入 0.15 g 硫酸汞,可以有效地消除氯因素引起的干扰,当 $\omega(\text{标准样品}) > 0.3\%$ 时, ΔlgC 绝对值全部小于 0.05%,使测试结果更加准确。

3.4 方法的精密度

取 GBW07363 共 12 件,进行平行分析测试 12 次,以其结果计算该方法的精密度。精密度测定结果见表 5。

表 5 方法的精密度结果 (%)		
Table 5 The precision of the measurement		
测定值	认定值	ΔlgC
0.31	0.32 ± 0.04	-0.01
0.31	0.32 ± 0.04	-0.01
0.31	0.32 ± 0.04	-0.02
0.31	0.32 ± 0.04	-0.01
0.32	0.32 ± 0.04	0.00
0.34	0.32 ± 0.04	0.02
0.32	0.32 ± 0.04	-0.01
0.31	0.32 ± 0.04	-0.02
0.34	0.32 ± 0.04	0.02
0.32	0.32 ± 0.04	0.00
0.28	0.32 ± 0.04	-0.06
0.28	0.32 ± 0.04	-0.05

经计算,该方法的精密度(RSD)为 5.83%,优于 DZ/T 0130.5-2006 中有机碳精密度的要求(DZ/T 0130.5-2006 中,有机碳的精密度指标要求: $\omega(\text{标准样品}) < 0.3\%$, $\text{RSD} < 17\%$; $\omega(\text{标准样品}) > 0.3\%$, $\text{RSD} < 10\%$), ΔlgC 绝对值全部达到了地质矿产行业对准确度要求($\omega(\text{标准样品}) < 0.3\%1\text{gc}$, ≤ 0.10 ; $\omega(\text{标准样品}) > 0.3\%1\text{gc}$, ≤ 0.05),实验提高了国家农业标准方法(NY/T 1121.6-2006)测定土壤中有机碳的准确度。

4 结 论

本工作对国家农业标准方法(NY/T 1121.6-2006)测定土壤中有机碳的方法进行了改进,对采自盐碱地或其它含氯较高的样品,采用加入 0.15g 硫酸汞的方法,对原方法测定含氯样品结果偏高的问题妥善解决,并用于国家标准土壤及水系沉积物含氯标准样品的分析测试,其准确度和精密度均能满足地质矿产行业检测质量的要求。但因使用的消除干扰试剂硫酸汞对环境有害,故在实验过程中需做好废液回收,不得随意排放。

[参考文献]

- 李志鹏,潘根兴,李恋卿,等. 2008. 水稻土和湿地土壤有机碳测定的 CNS 元素分析法与湿消化容量法之比较[J]. 土壤, 40(4):580-585.
- 吴才武,夏建新,段峥嵘. 2015. 土壤有机质测定方法述评与展望[J]. 土壤, 47(3):453-460.
- 中华人民共和国国土资源部. 2006. 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]DZ/T 0130. 5-2006. 北京:中国标准出版社.
- 中华人民共和国农业部. 2006. 土壤检测 第 6 部分:土壤有机质的测定 重铬酸钾滴定法[S]NY/T 1121. 6-2006. 北京:中国农业出版社.

The Method for Determination of Organic Carbon in Soils by Chemical Method to Eliminate Chlorine Interference

JIA Shuang-lin, LI Chang-an

(1. Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China; 2. School of Chemistry and Chemical engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, Guizhou, China)

[Abstract] In the process of measuring organic carbon in soil by potassium permanganate external heating method, the positive interference of high chlorine content to the test results is often encountered. In order to solve this problem, this paper proposed a method for determination organic carbon in soil which have high chlorine content. The method could eliminated the interference of high chlorine content by chemical method. Add 0.15g of mercury sulfate to eliminate the interference of chlorine in the sample. Through the analysis and test of some national standard samples of soil and river sediments, the accuracy of the method is good, and the precision of the method was 5.83%. The analysis results showed that the method were matched the geological standard well.

[Key Words] Organic carbon; Eliminating interference; Chemical method