

王俊杰, 王巧环, 熊满艳, 等. 银杯消解-元素分析法测定土壤和沉积物中有机碳[J]. 岩矿测试, 2024, 43(6): 936–944. DOI: [10.15898/j.ykcs.202409100185](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202409100185).

WANG Junjie, WANG Qiaohuan, XIONG Manyan, et al. Determination of Organic Carbon in Soil and Sediment by the Elemental Analyzer with Silver Cup Digestion Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(6): 936–944. DOI: [10.15898/j.ykcs.202409100185](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202409100185).

银杯消解-元素分析法测定土壤和沉积物中有机碳

王俊杰, 王巧环*, 熊满艳, 宋祥梅, 王美娥, 傅慧敏, 李虹, 孟龄
(中国科学院生态环境研究中心, 区域与城市生态安全全国重点实验室, 北京 100085)

摘要: 土壤有机碳是衡量土壤健康和生态系统功能的重要指标, 对农业生产和环境保护具有重要意义。准确测定土壤有机碳含量有助于评估土壤质量、优化施肥管理、提高作物产量, 并在应对气候变化、碳循环研究中发挥关键作用。本文旨在建立一种快速准确测定土壤和沉积物中有机碳含量的方法, 以支持科学研究和农业生产。实验采用银杯消解-元素分析法, 通过优化样品前处理过程, 包括加酸浓度、加酸量、称样量和消解温度, 使用 81 孔位铜板和银杯处理土壤样品。具体操作为使用 $\Phi 5\text{mm} \times 9\text{mm}$ 规格银杯称取 25mg 样品, 加入 80 μL 的 2mol/L 盐酸去除无机碳, 70 $^{\circ}\text{C}$ 电热板干燥, 对高无机碳样品进行反复加酸加热处理, 并利用低含量和高含量标准物质绘制混合标准曲线, 通过日校准方法定量有机碳。该方法在 21.2~6704.3 μg 有机碳含量范围内显示出良好的线性关系, 线性相关系数为 0.9998。样品称样量为 25mg 时, 方法检出限和定量限分别为 0.07% 和 0.23%, 6 种标准物质 (GBW07406、GBW07385、GBW07391、GBW07544、GBW07546 和 GBW07365) 中有机碳测定值的相对标准偏差 (RSD) 在 0.67%~5.14% 之间, 测定值均在标准值范围内。该方法具有高精密度和准确度, 能够满足常规土壤和沉积物有机碳测定要求, 适用于大批量样品的检测分析。

关键词: 土壤; 沉积物; 有机碳; 银杯消解; 元素分析仪

要点:

- (1) 银杯消解-元素分析法兼顾土壤和沉积物的有机碳测定。
- (2) 使用定制铜板配合银杯法, 将前处理过程缩短至 1h, 可快速、大量处理土壤和沉积物样品。
- (3) 对于高含量无机碳样品, 提出多次加酸消解的方法来充分去除无机碳, 用于元素分析仪银杯法测定土壤和沉积物中的有机碳。

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

全球碳循环研究已经成为全球气候变化的热点问题^[1-2]。土壤和沉积物是地球系统中除大气之外最重要的碳库, 约是大气碳库的 3 倍。土壤有机碳库的较小波动, 便可导致大气中 CO_2 浓度有较大幅度的变动, 是影响全球温室效应的主要因素。有机碳是土壤、沉积物在地球化学和环境科学研究中具有科学意义的重要指标, 土壤有机碳也是评价土壤

肥力的重要指标, 而沉积物有机碳含量的高低能直接反映水体受污染的程度^[3]。有机碳的准确测定能为科学研究和农业生产活动提供重要的科学依据, 随着数字化发展的需要, 土壤和沉积物有机碳的快速准确测定成为必然趋势^[4-7]。有机碳的测定方法除了经典的重铬酸钾容量法, 以及以重铬酸钾容量法为基础改进的一些方法外, 还有烧失量法、基于高

收稿日期: 2024-09-10; 修回日期: 2024-11-26; 接受日期: 2024-12-04; 网络出版日期: 2024-12-27

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC1809103)

第一作者: 王俊杰, 助理工程师, 主要从事仪器方法开发及环境样品测试工作。E-mail: 1510441217@qq.com。

通信作者: 王巧环, 工程师, 主要从事仪器分析及环境分析测试技术研究。E-mail: wangqh@rcees.ac.cn。

温燃烧法的仪器分析方法和土壤有机碳光谱测定法。经典的重铬酸钾容量法操作繁琐、干扰因素多、容易产生误差和环境污染大, 尽管该方法通过不断改进, 改善了操作复杂和干扰大的缺点, 但所用试剂对环境的污染无法改变。而烧失量法和土壤有机碳光谱测定法虽然快速便捷, 但测量结果并不准确, 仅适合于有机碳的快速估算, 常用于区域有机碳高低的比较, 不适用于有机碳的准确定量分析^[8]。

元素分析仪是近年来在环境和农业等领域的实验室引入和应用较多的分析仪器, 其应用也有了较多的研究。目前普遍认为影响测定准确度的关键因素是有机碳和无机碳的有效分离, 常用的方法是酸化去除无机碳, 使有机碳留在样品中^[9]。元素分析仪测定总有机碳是基于测定样品总碳的原理, 先去除样品中的无机碳, 样品中留下的碳即为有机碳, 由此测得的总碳即为总有机碳^[10-14]。目前去除无机碳的主要方法有盐酸酸化/分离^[13, 15-16]和银杯直接酸化的方式^[17-19]。盐酸酸化/分离法存在着在酸处理过程中可溶性有机碳损失的不足。而银杯直接酸化处理的方法不仅可以避免可溶性有机碳损失的问题, 还可以准确地测定有机碳含量。虽然该方法会带入一些过多的氯离子, 但可以通过在元素分析仪填料中加入适量的镀银氧化钴和银丝消除卤素对仪器的损害。谭扬等^[17]、祝孟博等^[18]和闵秀云等^[19]分别使用 12mol/L、6mol/L 和 1mol/L 盐酸滴加于样品中反应, 样品前处理过程至少分别需要 22h、16h 和 36h, 样品反应时间和干燥时间都较长, 因此不适合快速分析。孙萱等^[20]使用 1mol/L 盐酸去除无机碳, 样品前处理过程仅需要 4h, 方法快速、简便, 适用于海洋沉积物, 但应用于高无机碳含量土壤和沉积物样品仍需要进行深入的方法论证。

本研究基于元素分析法原理, 使用银杯盛放微量土壤样品, 将银杯放置于定制 81 孔铜板上, 在银杯中加入微量盐酸用来去除无机碳, 对于无机碳含量较高样品采用反复加酸加热去除, 相同时间内可快速对大量土壤样品进行前处理, 为探索简易、快速高效、准确度和精密度都符合检测要求的、适用于土壤和沉积物有机碳快速分析方法提供新的思路。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

vario EL cube 元素分析仪 (德国 Elementar 公司); MCE6.6S-2CCN-M 电子天平 (美国 Sartorius 公司); C-MAG HS7 电热板 (德国 IKA); $\Phi 5\text{mm} \times 9\text{mm}$

厚壁银杯 (洽诺斯科技); 81 孔位铜板。

盐酸 (优级纯, 国药集团); 实验用水由 Milli-Q 超纯水仪 (法国密理博公司) 制备; 高纯氮 (99.999%, 北京氮普公司); 高纯氮 (99.999%, 北京氮普公司); 苯磺酸 (瑞士 Santis 公司); 规格为 5g/瓶。

土壤标准物质: Soil Standard Silty OAS(CatNo. 2181, Elemental Microanalysis 公司)。

土壤成分分析国家标准物质 GBW07406、GBW07408、GBW07544、GBW07546, 泛滥平原沉积物成分分析国家标准物质 GBW07385、GBW07390、GBW07391, 水系沉积物成分分析国家标准物质 GBW07365, 均由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

土壤国家标准物质 GBW07409, 由黑龙江省环境保护科学研究所研制。标准物质标准值见表 1。

表 1 标准物质有机碳含量的标准值

Table 1 Reference values of organic carbon content in the reference materials.

标准物质类型	编号	有机碳标准值 (%)	无机碳标准值 (%)
土壤	GBW07406	0.81±0.09	0.02
土壤	GBW07408	(0.30)	1.63
土壤	GBW07544	0.48±0.04	1.96
土壤	GBW07546	0.44±0.03	3.37
土壤	CatNo.2181	(1.89)	0.30
土壤	GBW07409	1.1±0.1	0.8
泛滥平原沉积物	GBW07385	1.12±0.09	0.56
泛滥平原沉积物	GBW07390	0.79±0.09	1.08
泛滥平原沉积物	GBW07391	2.00±0.17	1.03
水系沉积物	GBW07365	0.18±0.02	2.42

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

准确称取制备成 100 目的土壤或沉积物样品 25mg(精确到 0.001mg) 于厚壁银杯中。将厚壁银杯置于 81 孔位铜板中, 直至称完该批次所有样品。用移液器逐滴滴入 80 μL 的 2mol/L 盐酸于银杯中, 滴加时会有二氧化碳气泡产生, 仔细观察气泡情况, 气泡剧烈时等泡沫消退后再继续滴入, 直至加完试剂。电热板温度调节至 70 $^{\circ}\text{C}$, 将 81 孔位铜板置于电热板上, 将试样蒸干 1h 以去除样品无机碳。蒸干后的试样, 按元素分析仪的上机要求包裹好, 待上机分析, 当样品含碳量较低或较高时, 可适当增加或减少样品取样量, 但称样量范围应该在 10~35mg 之间。当样品无机碳含量较高时, 第一次滴加 80 μL 的

2mol/L 盐酸到最后一滴时还有二氧化碳气泡产生,说明一次加酸不足以充分去除无机碳,可进行二次加酸甚至三次加酸,直至无机碳完全去除。最后一次加酸前的样品蒸发只需要蒸至近干,冷却后再次加入 80 μ L 的 2mol/L 盐酸,最后一次加酸后将试样蒸干 1h。前处理过程如图 1 所示。

1.2.2 上机测试

仪器工作参数:设置燃烧管温度为 950 $^{\circ}$ C,还原管温度为 600 $^{\circ}$ C。其他条件按照仪器使用说明书要求。

日校准标准物质选取与样品基质相同或相近的有证土壤或沉积物标准物质,称样量为 25mg(精确到 0.001mg),每 20 个样品做一次日校准。

2 结果与讨论

2.1 方法优化

2.1.1 消解温度和干燥方式的选择

在一些银杯法研究中,通常使用的干燥温度为 60~70 $^{\circ}$ C^[17-20]。干燥方式是烘箱干燥,烘箱是实验室常用的通用设备,但是长期使用烘箱干燥盐酸溶液,虽然每次少量,但仍不可避免地造成酸对烘箱的腐蚀。为解决这一问题,本研究以电热板加热的方式来蒸干样品和挥发多余的盐酸,并以电热板 60 $^{\circ}$ C、70 $^{\circ}$ C 和 80 $^{\circ}$ C 进行蒸干试验,然后测定有机碳。有机碳的测定结果(表 2)表明,在三种温度下蒸干样品,有机碳的测定值都能取得满意的结果,且没有明显差异,并且测定值都在标准值范围内。考虑到电热板热量会有所损失,以及温度越低消解时间越长,所以选择适中的 70 $^{\circ}$ C 蒸干,不会导致消解温度过高或过低。

2.1.2 盐酸浓度对有机碳测定结果的影响

银杯法去除无机碳所使用的盐酸浓度通常为 1~6mol/L。用 1mol/L 盐酸去除无机碳的方法^[5]仅适合于某一类样品如某区域海洋沉积物或某一类土壤,该方法还未考虑到高无机碳样品的适用性。理论上,用 6mol/L 盐酸更能充分去除样品无机碳,但这一浓度的盐酸与高含量无机碳样品的反应比较剧烈,容易导致样品溢出银杯。Apesteguia 等^[21]用高浓度盐酸酸蒸法处理石灰性土壤后,发现仍可能有残留无机碳存留在样品中,使有机碳测定值偏高,说明该方法未能完全去除石灰性土壤中的无机碳。土壤和沉积物的类型、性质不同,所含有机碳和无机碳含量也差异较大,样品无机碳含量越高,反应所需要的盐酸用量也应越大,因此对盐酸浓度和用量有

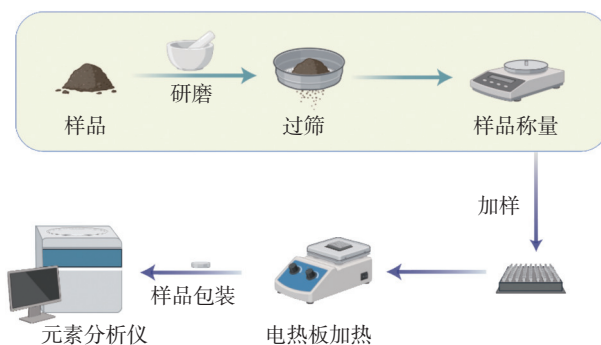


图1 土壤有机碳测定前处理流程

Fig. 1 Pretreatment process of organic carbon analysis in soil.

表 2 三种消解温度下标准物质有机碳的测定结果

Table 2 Analytical results of organic carbon content in standard substances at three digestion temperatures.

消解温度 ($^{\circ}$ C)	有机碳含量测定值(%)			
	GBW07406	GBW07408	GBW07409	GBW07385
60	0.85	0.31	1.08	1.14
70	0.87	0.30	1.13	1.13
80	0.84	0.30	1.12	1.13
标准值	0.81 $\pm$ 0.09	(0.30)	1.10 $\pm$ 0.10	1.12 $\pm$ 0.09

必要进一步探讨。本研究使用 Φ 5mm $\times$ 9mm 厚壁银杯作为容器,容器体积为 170 μ L,实验称样量为 25mg,以标准物质 GBW07406、GBW07408、GBW07409 和 GBW07365 为研究对象,测定在不同盐酸浓度下处理的各标准物质的有机碳含量。

以加入体积为 80 μ L 的盐酸进行试验,盐酸浓度设置为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 和 3.5mol/L,以确定适当的浓度,实验中标准物质 GBW07406、GBW07408、GBW07409 和 GBW07365 无机碳含量分别为 0.02%、1.63%、0.80% 和 2.42%。实验结果如图 2 所示,其中 GBW07406 和 GBW07409 的无机碳含量较低,6 种盐酸浓度消解的结果都获得满意的结果;GBW07408 的无机碳含量较高,1.0mol/L 盐酸和 1.5mol/L 盐酸消解所获得的有机碳结果偏高,表明样品中的无机碳未充分去除,当盐酸浓度为 2.0mol/L 时,GBW07408 测得有机碳的结果在标准值范围内,说明无机碳已充分去除;GBW07365 的无机碳含量在本组实验中最高,以 1.0~2.0mol/L 盐酸消解样品后测定的有机碳含量偏高,说明样品中无机碳未充分去除,当盐酸浓度增加到 2.5~3.5mol/L 时,GBW07365 有机碳测定值在标准值范围内,获得满意的结果。由图 2 可见,随着盐酸浓度的增加,高

无机碳样品中有机碳的测定值逐渐降低并趋于稳定,最终达到与标准值一致的结果。从实验中能观察到盐酸浓度越高,无机碳含量高的样品反应越剧烈,而银杯容积是有限的,因此样品溢出的风险越高。为尽可能地避免样品溢出,本研究选择 2.0mol/L 盐酸作为去除无机碳的通用试剂,对于高无机碳样品则通过再次加酸来充分去除无机碳。

2.1.3 盐酸加入体积对有机碳测定结果的影响

为了考察盐酸加入体积对结果的影响,盐酸加入量从 70~100 μ L 进行测试,结合上述实验,以 2.0mol/L 盐酸去除 GBW07406、GBW07408 和 GBW07409 标准物质中无机碳,以 3.0mol/L 盐酸去除 GBW07365 中无机碳,有机碳测定结果见图 3。所试验的盐酸加入体积测定的有机碳值都能获得满意的结果,由于 90 μ L 和 100 μ L 盐酸加入体积超出银杯体积的 1/2,在测定高无机碳样品时具有溢出的风险,因而不建议使用,而 80 μ L 盐酸加入体积较为适合。

2.1.4 高无机碳样品的前处理

为了考察高无机碳样品去除无机碳的效果,选择土壤标准物质 GBW07544、GBW07546 和沉积物标准物质 GBW07365 作为研究对象,有机碳含量分别为 0.48%、0.44% 和 0.18%,无机碳含量分别为 1.96%、3.37% 和 2.42%,具有低有机碳和高无机碳的特点。为了尽可能地避免样品溢出,在称样量为 25mg 的情况下,以 2.0mol/L 盐酸作为去除无机碳的通用试剂,单次盐酸加入量为 80 μ L,对于高无机碳样品通过再次加酸来充分去除无机碳,有机碳加酸消解次数实验结果见图 4。对于无机碳含量为 1.96% 的 GBW07544,单次加酸即可获得满意的有机碳测定结果,而无机碳含量为 2.42% 的 GBW07365 沉积物标准物质和无机碳含量为 3.37% 的 GBW07546 土壤标准物质需要分别第二次和第三次加酸消解才能获得满意的测定结果。实验表明,在相同称样量的情况下,充分去除无机碳的加酸量取决于样品的无机碳含量,无机碳含量越高,加酸量越大,在加酸浓度确定的情况下,可以通过多次加酸消解来充分去除无机碳。

2.1.5 银杯和称样量的选择

银杯的规格可以决定样品的称样量,而样品称样量能直接影响方法检出限。通常,称样量越大,方法检出限越低。但称样量越大,实验需要使用的试剂耗材越多。对于银杯法而言,增大称样量可能需要更大规格的银杯,因而增加了成本。在近期的研

究^[22]中,为了防止由于酸通过银杯壁上皱纹的毛细管作用导致样品溢出,开发了一种内壁光滑的镀金银杯来解决样品溢出的问题,但这一产品能否普

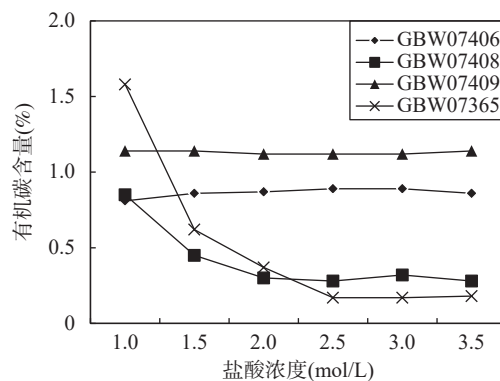


图2 盐酸浓度对有机碳测定结果的影响

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration on the determination of organic carbon.

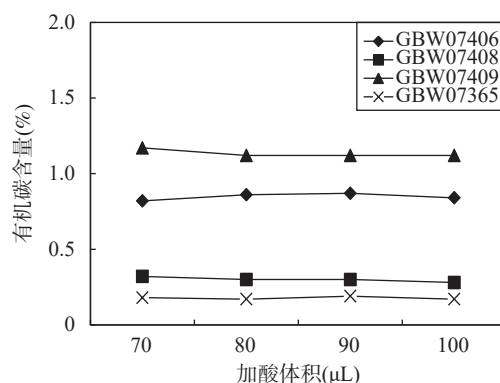


图3 盐酸加入体积对有机碳测定结果的影响

Fig. 3 Effect of hydrochloric acid addition volume on the determination of organic carbon.

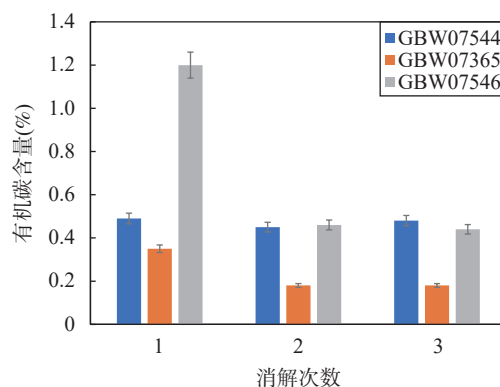


图4 高无机碳样品消解次数对有机碳测定的影响

Fig. 4 Effect of digestion numbers of the samples with high inorganic carbon content on the determination of organic carbon.

及应用仍有待考察。孙莹等^[20]使用 6mm×6mm×12mm 银舟、祝孟博等^[18]使用 $\Phi 4.5\text{mm}\times 6\text{mm}$ 银杯,以德国 Elementar 元素分析仪测定土壤和沉积物有机碳的称样量为 10~30mg。本研究期望通过增加称样量来得到较好的方法检出限,因而选择 $\Phi 5\text{mm}\times 9\text{mm}$ 厚壁银杯作为反应容器,加 2.0mol/L 盐酸 80 μL 单次或多次消解去除无机碳,实验分别设置称样量为 20、25、30、35 和 40mg,以 GBW07406、GBW07390、GBW07391、GBW07408、GBW07544、GBW07546 和 GBW07365 为研究对象,高无机碳的 GBW07544、GBW07546 和 GBW07365 设置了 2 次加酸消解实验、GBW07546 设置了 3 次加酸消解实验来测定土壤有机碳含量。由表 3 测定结果可见,在一次加酸消解的情况下,当称样量为 20mg 和 25mg 时,6 种标准物质有机碳的测定值都能获得满意的结果;当称样量为 30~40mg 时,GBW07544 有机碳的测定值逐渐升高,说明一次加酸量不足以充分去除无机碳,引起测定值偏高。在二次加酸消解的情况下,当称样量为 20~35mg 时,GBW07544、GBW07546 和 GBW07365 有机碳的测定值结果得到了满意的结果,说明无机碳已充分去除;当称样量为 40mg 时,其中无机碳含量最高的 GBW07546 有机碳测定结果偏高,表明无机碳未充分去除。在三次加酸消解的情况下,当称样量为 20~40mg 时,GBW07546 有机碳的测定值都能获得满意的结果,表明无机碳已充分去除。

综合以上分析,称样量越大,充分去除无机碳需要加酸的体积越大。当样品无机碳含量低于 1.96%,称样量为 25mg 进行一次加酸消解,有机碳可获得满意的测定结果。

2.2 方法验证

2.2.1 方法线性范围、检出限和定量限

本实验的定量分析采用校准曲线法结合当日校

正因子来进行,仪器校准曲线的绘制需满足土壤和沉积物有机碳含量的范围。本研究用多种土壤、沉积物等低含量标准物质和苯磺酸等高含量标准物质,分别称取不同的标准物质质量,以标准物质碳的绝对质量和对应的信号绘制宽范围仪器校准曲线,碳的绝对含量范围为 21.2~6704.3 μg ,根据需要可以采用线性拟合或多次拟合方程^[23],而本研究使用了线性拟合方程,线性相关系数(r)为 0.9998,表明线性范围内线性关系良好。测定 11 次空白试样的响应值,取其平均值作为噪声,以 3 倍噪声值作为检出限响应值,10 倍噪声值作为定量限响应值,当称样量为 25mg 时,方法检出限为 0.07%,方法定量限为 0.23%。

2.2.2 方法准确度

以土壤和沉积物标准物质 GBW07406、GBW07385、GBW07391、GBW07544、GBW07546 和 GBW07365 考察方法准确度,实验中使用优化的方法设置了 7 次重复,样品前处理中 GBW07406、GBW07385、GBW07391 和 GBW07544 使用一次加酸的方式消解,GBW07546 和 GBW07365 以二次加酸的方式消解,有机碳含量测定结果见表 4。6 种标准物质测定值的精密度(RSD)在 0.67%~5.14% 之间,测定值均在标准值范围之内。由此可见,该方法准确度高,精密度和正确度好,能满足常规土壤和沉积物有机碳的检测要求。

2.2.3 实际样品分析

采用本文银杯消解-元素分析仪法与经典重铬酸钾容量法,对实际三种编号为 1-1、1-2、1-3 的土壤样品和两种编号为 1-4、1-5 的沉积物样品分别进行 4 次重复实验。从实际样品的测定结果(表 5)来看,样品包含有机碳含量高、中、低三种水平,而两种测定方法的相对偏差在 1.1%~4.4%,说明两种方法的测定结果具有一致性。

表 3 称样量对有机碳测定结果的影响

Table 3 Effect of sample weight on determination of organic carbon.

称样量 (mg)	一次消解有机碳测定值 (%)					二次消解有机碳测定值 (%)			三次消解有机碳 测定值 (%)
	GBW07406	GBW07390	GBW07391	GBW07408	GBW07544	GBW07544	GBW07546	GBW07365	GBW07546
20	0.79	0.84	2.09	0.31	0.5	0.5	0.49	0.19	0.45
25	0.8	0.79	2.04	0.31	0.46	0.46	0.45	0.20	0.44
30	0.78	0.82	2.07	0.28	0.68	0.47	0.45	0.17	0.42
35	0.77	0.82	2.07	0.3	0.88	0.43	0.44	0.16	0.44
40	0.79	0.8	2.08	0.33	1.09	0.45	0.59	0.16	0.42
标准值	0.81 $\pm$ 0.09	0.79 $\pm$ 0.09	2.00 $\pm$ 0.17	(0.3)	0.48 $\pm$ 0.04	0.48 $\pm$ 0.04	0.44 $\pm$ 0.03	0.18 $\pm$ 0.02	0.44 $\pm$ 0.03

表 4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method.

标准物质编号	有机碳含量 标准值 (%)	有机碳含量测定值 (%)							有机碳含量 测定平均值 (%)	RSD (%)	相对误差 (%)
		1	2	3	4	5	6	7			
GBW07406	0.81±0.09	0.79	0.80	0.78	0.77	0.79	0.79	0.79	0.79	1.01	-2.5
GBW07385	1.12±0.09	1.14	1.13	1.13	1.12	1.14	1.13	1.10	1.13	1.22	0.9
GBW07391	2.00±0.17	2.09	2.09	2.07	2.07	2.08	2.08	2.05	2.08	0.67	4.0
GBW07544	0.48±0.04	0.46	0.44	0.45	0.47	0.44	0.48	0.45	0.46	3.27	-4.2
GBW07546	0.44±0.03	0.47	0.45	0.45	0.47	0.45	0.45	0.41	0.45	4.78	2.3
GBW07365	0.18±0.02	0.17	0.18	0.17	0.18	0.20	0.18	0.18	0.18	5.14	0

表 5 实际样品有机碳含量分析结果

Table 5 Analytical results of organic carbon content in the practical samples.

实际样品 编号	有机碳含量测定值 (%)		两种分析方法的 相对偏差 (%)
	银杯消解- 元素分析法	重铬酸钾 容量法	
1-1	0.64	0.65	1.1
1-2	0.84	0.80	3.4
1-3	0.50	0.48	2.9
1-4	3.22	3.40	3.8
1-5	1.00	0.94	4.4

2.2.4 银杯消解-元素分析法与重铬酸钾容量法的比较

银杯消解-元素分析法与重铬酸钾容量法比较见表 6。银杯消解-元素分析法所用试剂耗材少,不需要人工滴定操作,简化操作流程,符合绿色化学原则,更适合大批量的土壤样品中有机碳的测定。

表 6 银杯消解-元素分析法与重铬酸钾容量法的比较

Table 6 Comparison between silver cup digestion-elemental analyzer method and potassium dichromate volumetric method.

参数	重铬酸钾容量法	银杯消解-元素分析法
仪器及耗材	酸式滴定管、锥形瓶若干、电子天平、研钵、水浴锅、移液管	银杯、电子天平、电热板、元素分析仪
试剂	重铬酸钾溶液、邻菲罗啉指示剂、浓硫酸、蒸馏水、硫酸亚铁溶液	盐酸
土壤称样量	0.1g	25mg
前处理时间及效率	1h 处理 30 件样品	1h 处理 81 件样品
测定方式	人工滴定反应	元素分析仪自动进样

3 结论

建立了银杯消解元素分析法测定土壤和沉积物中有机碳的方法。该方法对样品前处理过程进行了优化,对加酸浓度、加酸量、称样量和消解温度进行了探索,简化了前处理方法,缩短了银杯法测定土壤和沉积物有机碳的样品前处理时间,仅需要简单的设备即可进行前处理。该方法稳定性好,方法精密度和正确度均能满足土壤和沉积物有机碳的测定要求,能满足大批量样品的测定要求,适合推广和应用。

由于盐酸作为消解试剂,会带入一些过多的氯离子,虽然可以通过在元素分析仪填料中加入适量的镀银氧化钴和银丝消除卤素对仪器的损害,但镀银氧化钴和银丝作为耗材价格较为昂贵,是否可以有更好地去除卤素的方法还值得商榷。另外,银杯作为耗材的价格成本也很高,是否有可以替代银杯作为消解容器的实验材料也值得开发。

Determination of Organic Carbon in Soil and Sediment by the Elemental Analyzer with Silver Cup Digestion Method

WANG Junjie, WANG Qiaohuan*, XIONG Manyan, SONG Xiangmei, WANG Meie, FU Huimin, LI Hong, MENG Ling

(State Key Laboratory for Ecological Security of Regions and Cities, State Key Laboratory for Ecological Security of Regions and Cities, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The silver cup digestion-elemental analyzer method can be used to determine organic carbon in soil and sediment.
- (2) The use of customized copper plates with the silver cup method reduces the pretreatment process to 1h, which allows the rapid processing of large quantities of soil and sediment samples.
- (3) For samples with high inorganic carbon content, the addition of extra acid for digestion is proposed to completely remove the inorganic carbon for the determination of organic carbon in soil and sediment with the silver cup-elemental analyzer method.

ABSTRACT: Soil organic carbon (SOC) is an important indicator of soil health and ecosystem functioning and is of great significance for agricultural production and environmental protection. Accurate determination of SOC content is essential for assessing soil quality, optimizing fertilizer management, improving crop yields, and contributing greatly in the research of tackling climate change as well as the carbon cycle. A rapid and accurate method for the determination of organic carbon in soil and sediment was established to support scientific research and agricultural production. The silver cup digestion-elemental analyzer method was used to process soil samples using 81-porosity copper plates and silver cups by optimizing sample pretreatment, including acid concentration and volume, sample weight as well as digestion temperature. The specific procedure was initially weighing 25mg of sample using $\Phi 5\text{mm} \times 9\text{mm}$ silver cups, then adding 80 μL of 2mol/L hydrochloric acid to remove inorganic carbon, followed by drying the sample on an electric hot plate at 70 $^{\circ}\text{C}$. Samples with high inorganic carbon were treated by repeated acid addition. Low and high content standards were used to form a mixed standard curve to quantify the organic carbon with a daily calibration method. The method demonstrated excellent linearity in the range of 21.2–6704.3 μg of organic carbon content with a linear correlation coefficient of 0.9998. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) of the method were 0.07% and 0.23%, respectively, based on a sample weight of 25mg. The precision of organic carbon determined for six standard substances (GBW07406, GBW07385, GBW07391, GBW07544, GBW07544, GBW07546 and GBW07365) ranged from 0.67% to 5.14%, with all measured values falling within the range of the standard values. The method demonstrates high precision and accuracy, which meets the requirements for the determination of organic carbon in soil and sediment and is suitable for the analysis of large quantities of samples.

KEY WORDS: soil; sediments; organic carbon; silver cup digestion; element analyzer

参考文献

- [1] 查同刚. 土壤理化分析[M]. 北京: 中国林业出版社, 2017: 79–87.
- Zha T G. Soil physicochemical analysis[M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2017: 79–87
- [2] Hicks P C E, Ryals R, Zhu B, et al. The deep soil organic carbon response to global change[J]. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, 2023, 54(1): 375–401.
- [3] Ferraz M A, Choueri R B, Castro Í B, et al. Influence of sediment organic carbon on toxicity depends on organism's trophic ecology[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114134.1–114134.10.
- [4] 李源, 尹肖尧, 常钟元. 高频红外碳硫仪测定土壤和沉积物中有机质[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(6): 75–78.
- Li Y, Yin X Y, Chang Z Y. Determination of organic matter in soil and sediment by high frequency infrared carbon sulphur instrument[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2020, 29(6): 75–78.
- [5] 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 (SOM)[J]. *Soils*, 2015, 47(3): 453–460.
- [6] 李国傲, 何咏, 陈雪, 等. 全自动消解测定土壤/沉积物中的有机碳[J]. *环境工程*, 2016, 34(5): 152–155.
- Li G A, He Y, Chen X, et al. Determina of organic carbon in soil/sediments by automatic digestion[J]. *Environmental Engineering*, 2016, 34(5): 152–155.
- [7] 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.
- Li Z Y, Zheng L, Zheng Z Z, 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.
- [8] 杨林婧, 杨莎, 张圣杨, 等. 农田土壤有机碳高光谱特征及定量监测研究[J]. *激光生物学报*, 2024, 33(4): 316–325.
- Yang L J, Yang S, Zhang S Y, et al. Hyperspectral characteristics and quantitative monitoring of soil organic carbon in farmland[J]. *Acta Laser Biology Sinica*, 2024, 33(4): 316–325.
- [9] 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 Scientiac Circumstantiac*, 2007, 27(5): 861–867.
- [10] 高少鹏, 徐柏青, 王君波, 等. 总有机碳分析仪准确测定湖泊沉积物中的 TOC[J]. *分析试验室*, 2019, 38(4): 413–416.
- Gao S P, Xu B Q, Wang J B, et al. Measuring total organic carbon precisely in lake sediment in Tibetan Plateau by TOC analyzer[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(4): 413–416.
- [11] 秦超, 李飞, 李贺, 等. 高频红外碳硫仪测定土壤中低含量的碳, 硫, 有机碳[J]. *当代化工研究*, 2022(8): 47–49.
- Qin C, Li F, Li H, et al. Determination of low content of carbon, sulfur and organic carbon in soil by high frequency infrared carbon and sulfur analyzer[J]. *Modern Chemical Research*, 2022(8): 47–49.
- [12] Avramidis P, Bekiari V. Application of a catalytic oxidation method for the simultaneous determination of total organic carbon and total nitrogen in marine sediments and soils[J]. *PLos One*, 2021, 16(6): e0252308.
- [13] Hu J, Loh P S, Chen Z, et al. Storage and dynamics of soil organic carbon in allochthonous-dominated and nitrogen-limited natural and planted mangrove forests in Southern Thailand[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 200: 1.1–1.14.
- [14] Ma H, Peng M, Yang Z, et al. Spatial distribution and driving factors of soil organic carbon in the Northeast China Plain: Insights from latest monitoring data[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 911: 168602.
- [15] Hernández T D B, Slater B K, Shaffer J M, et al. Comparison of methods for determining organic carbon content of urban soils in Central Ohio[J]. *Geoderma Regional*, 2023, 34: e00680.
- [16] 王巧环, 任玉芬, 孟龄, 等. 元素分析仪同时测定土壤中全氮和有机碳[J]. *分析试验室*, 2013, 32(10): 41–45.
- Wang Q H, Ran Y F, Meng L, et al. Simultaneous determination of total nitrogen and organic carbon in soil with an elemental analyzer[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32(10): 41–45.
- [17] 谭扬, 吴学丽, 侯立杰. 样品处理方法对海洋沉积物有

- 机碳稳定同位素测定的影响[J]. [海洋环境科学](#), 2018, 37(5): 780–784.
- Tan Y, Wu X L, Hou L J. The effects of sample treatment methods on marine sediment organic carbon stable isotope[J]. [Marine Environmental Science](#), 2018, 37(5): 780–784.
- [18] 祝孟博, 宋建中, 彭平安. 预处理过程对不同类型样品中有机碳含量和稳定碳同位素测定的影响[J]. [地球与环境](#), 2015, 43(4): 476–482.
- Zhu M B, Song J Z, Peng P A. Influences of pretreatment procedures on determination of total organic carbon and stable carbon isotope in different samples[J]. [Earth and Environment](#), 2015, 43(4): 476–482.
- [19] 闵秀云, 武君, 高春亮, 等. 基于元素分析仪测定土壤有机碳的不同前处理方法对比研究[J]. [盐湖研究](#), 2020, 28(4): 64–70.
- Min X Y, Wu J, Gao C L, et al. The comparative study on different pretreatment methods of soil organic carbon determined by elemental analyzer[J]. [Journal of Salt Lake Research](#), 2020, 28(4): 64–70.
- [20] 孙萱, 宋金明, 于颖, 等. 元素分析仪快速测定海洋沉积物 TOC 和 TN 的条件优化[J]. [海洋科学](#), 2014, 38(7): 14–19.
- Sun X, Song J M, Yu Y, et al. A rapid method for determining the total organic carbon and total nitrogen in marine sediments with an elemental analyzer[J]. [Marine Sciences](#), 2014, 38(7): 14–19.
- [21] Apesteguia M, Plante A F, Virto I. Methods assessment for organic and inorganic carbon quantification in calcareous soils of the Mediterranean region[J]. [Geoderma Regional](#), 2018, 12: 39–48.
- [22] Matsui Y, Fujisaki W, Torimoto J, et al. Gold-coated silver capsule for elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometer: Robust against pretreatment of rock material for organic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ analyses[J]. [Geochemical Journal](#), 2021, 55(3): e1–e8.
- [23] 孙辞, 崔杰华, 林桂凤, 等. 元素分析仪测定低含碳量土壤样品方法的改进[J]. [辽宁大学学报: 自然科学版](#), 2017, 44(4): 337–341.
- Sun C, Cui J H, Lin G F, et al. Improvement of methodology for determining low carbon soil samples by elemental analyzer[J]. [Journal of Liaoning University: Natural Sciences Edition](#), 2017, 44(4): 337–341.