

高频红外碳硫仪在耕地质量调查土壤有机质含量测定中的应用

宣璐^{1,2} 刘南¹ 马辉太¹ 姜雪峰¹ 黄明¹

1. 中国地质调查局牡丹江自然资源综合调查中心 吉林 长春 130000

2. 东北地质科技创新中心 辽宁 沈阳 110081

摘要:本研究基于高频感应燃烧氧化与红外吸收检测技术,开展耕地土壤有机质含量测定研究,明确了土壤有机碳氧化、二氧化碳定量检测及碳质含量换算等核心机理。优化了风干研磨、除无机碳、淋洗干燥等前处理工艺,减少预处理环节可能引入的误差。对称样量、助熔剂配比、燃烧参数和检测条件进行了优化,并通过空白校正和仪器校准确保设备稳定运行。依托标准化操作和多维度质量管控,检测数据的精密度和准确度都有明显提升。

关键词:高频红外碳硫仪;土壤有机质;耕地质量调查;前处理工艺

引言:土壤有机质是衡量耕地肥力高低的核心指标,能不能测得准,直接关系到耕地质量调查分析的质量。传统检测手段操作繁琐、工序多,稳定性和效率都不太够,面对大批量土壤样品时有点吃力。高频红外碳硫检测技术靠的是高频燃烧氧化和红外定量检测的原理,能快速、准确地测出土壤有机碳的含量,灵敏度高,抗干扰能力也比较强。本文梳理了该技术的检测机理,优化了土壤样品的全套前处理流程,完善了仪器检测参数的配置和稳定性控制方案,建立了标准化的批量检测方法和全过程质量控制体系,为耕地土壤有机质的规范化、精准化检测提供技术支撑。

1 高频红外碳硫仪测定土壤有机质的技术基础

1.1 高频燃烧氧化土壤有机碳的基本原理

高频红外碳硫仪测土壤有机碳,燃烧环节用的是高频感应加热技术。前处理好的土壤样品和助熔剂一起放进陶瓷坩埚,送入高频感应炉的燃烧区后,炉体产生的高频交变电磁场会穿过坩埚,作用到样品上。土壤本身不太能吸收电磁场能量,但助熔剂感应性能好,在高频磁场下会产生强烈的涡流效应,瞬间放出大量热。这种内部加热的方式,让样品温度在很短时间里升到有机碳完全氧化需要的温度。在持续通入高纯氧的条件下,有机碳和氧气剧烈反应,碳原子全部转化成二氧化碳气体。这套燃烧流程设计下来,哪怕是难分解的有机质也能被彻底释放出来,给后面的定量检测打好了底子。^[1]

1.2 红外吸收法对二氧化碳的定量检测原理

高频感应炉燃烧生成的混合气体,在载气推动下经过净化处理,进入红外检测系统。这套系统的核心是气体分

析池和红外探测器。探测器发出特定波段的红外光,波长刚好对应二氧化碳分子碳氧双键振动和转动能级跃迁所需要的能量。含二氧化碳的气流连续通过检测池时,池里的二氧化碳分子会选择性吸收这个波长的红外辐射,透射光强度随之衰减。探测器实时监测并记录红外光穿过气体池前后的强度变化,光能衰减的程度和二氧化碳浓度之间有明确的定量关系,光强随着浓度增加呈指数下降。基于这个原理,仪器把光强变化的信号转化成二氧化碳浓度值。这种检测方式对二氧化碳分子的识别专属性很强,土壤燃烧产物里其他常见气体的吸收波长和检测波长不重叠,不会干扰测定,检测结果的纯净度有保证。

1.3 土壤有机碳含量转换为有机质含量的换算方法

仪器经过高频燃烧和红外检测,输出的是土壤有机碳的质量分数。但耕地质量评价体系里,用的是土壤有机质含量这个指标。土壤有机质成分复杂,包含腐殖酸、富里酸、胡敏素等多种有机化合物,其中碳元素占一个相对稳定的平均比例,大量历史数据也证实了这一点。所以常规批量分析里,不需要挨个去测有机质的各个组分,直接按这个统计规律,把测出来的有机碳含量乘以固定的经验换算系数,就能估算出有机质含量。这个系数就是有机碳在有机质总量里占的平均份额。换算在数据处理阶段完成,原始记录或检测报告里要注明用了哪个系数,这样后续使用时以及不同实验室之间比对,才有明确的参考基准,也方便追溯。

2 土壤有机质测定中样品前处理环节的建立

2.1 土壤样品的采集后制备与均质化处理

采回来的耕地土壤样品带水分,还混着植物根系、

砾石这些非土壤成分,得先经过一套制备流程才能上机分析。风干的时候,样品要均匀摊在通风干净的地方,让水分自然蒸发到恒重,厚度一般控制在2至3cm,不能用高温烘干,不然有机质会分解。风干之后要研磨,把土壤颗粒打细,逐级研磨、边磨边过筛,直到全部通过规定孔径的标准筛。耕地质量调查一般要求过0.149mm孔径的筛子,也有些研究要求过0.25mm筛或0.097mm筛。研磨细度决定样品组分混合得均不均匀,粒径越一致,称样的代表性就越好。过完筛还要充分混匀,让不同粒度的物料分布均匀。制备好的样品要转到干燥密闭的容器里保存,防止吸潮或污染,留样量通常不少于100g。

2.2 无机碳去除方法的选用与条件确定

耕地土壤里普遍含有的无机碳,主要以碳酸盐的形式存在,不去掉的话,测出来的有机碳值会偏高。稀盐酸处理法是去除无机碳的标准手段,原理是酸溶液和碳酸盐反应生成二氧化碳和水,无机碳以气体形式跑掉。酸处理条件要综合考量几个因素,盐酸的浓度、每克样品加多少酸液、酸和样品接触反应多长时间,以及处理时的温度。标准方法里一般用盐酸溶液做预处理。有研究表明,盐酸浓度控制在10%以下比较合适,浓度太高了,样品里的有机质可能也会被溶解掉一部分。酸处理时间得看土壤碳酸盐含量来定,通常要浸泡2h以上,保证无机碳充分反应;相同称样量下,碳酸盐含量越高的样品,需要的酸液就越多,可以分几次加酸,确保去除彻底。酸反应完的样品,要用超纯水反复淋洗,直到滤液呈中性,把残留的酸根离子和反应生成的盐类洗干净。洗净之后,在适宜温度下干燥至恒重,才能进入称样测定环节。

2.3 前处理流程对有机碳测定结果的影响控制

前处理涉及多个步骤,每个步骤的条件差异都可能影响最终测出来的有机碳值,得系统性地控制好各个环节的条件。酸处理环节,盐酸浓度太高或酸接触时间太长,土壤里部分有机质可能水解或氧化分解,有机碳损失了,结果就偏低;反过来,酸处理强度不够,无机碳没去干净,结果又会偏高。洗涤这步也关键,残留的氯离子在高温燃烧时可能腐蚀仪器金属部件,影响信号稳定性。干燥的温度要把握好,既要除掉水分,又不能伤到有机质,温度过高的话,低沸点的有机组分可能就挥发掉了^[2]。相关团体标准规定有机质含量的测定范围是0.032%到15%,这个范围覆盖了绝大多数耕地土壤的有机质水平。标准方法要求平行做两份,取平均值。针对这些环节,得建立明确的操作规范

并严格执行,把前处理引入的系统误差控制在允许范围内,保证数据准确可靠。

3 高频红外碳硫仪测定条件的优化与参数设定

3.1 称样量与助熔剂体系的合理配置

称样量是优化测定条件的第一步,称多少直接关系到样品能不能烧完全、检测信号够不够强。相关团体标准规定的测定范围是0.032%到15%。称样量取0.05g的时候,碳和硫的分辨率最好,能满足土壤样品的测定要求。土壤样品本身电磁感应性能弱,得靠助熔剂来帮忙燃烧。有研究表明,称样量0.05g、纯铁助熔剂0.40g、钨助熔剂1.50g时,有机质测定效果最好。如果取样量是1g,纯铁和钨锡助熔剂分别加到0.80g和1.00g,有机碳的检测结果也比较好。还有研究确定称样量在0.18g到0.25g之间,助熔剂用0.5g铁屑和1.0g钨锡混合助熔剂。称样量0.1g的方案里,0.5g纯铁加1.8g铅粒也能让样品烧充分^[3]。助熔剂加的顺序也影响燃烧效果,一般是铺底和覆盖结合着用,让样品始终处在良好的热传导环境里。

3.2 燃烧与检测环节主要参数的设定

燃烧环节里,氧气流量既要保证氧化效率,也得兼顾分析稳定性。流量太小,供氧不够,有机碳可能只氧化成一氧化碳;流量太大,样品粉末又容易被吹飞。燃烧时间要保证碳释放曲线在整个过程中能回到基线,说明有机碳已经烧干净了。温度控制也很关键,有研究显示430℃烧40分钟效果不错。在确定的实验条件下,标准曲线线性好,相关系数的平方达到0.9996。检测环节,红外检测池的温度和压力得稳住,温度一波动,灵敏度就跟着变,压力一变,气体分子数密度的测量基准也会偏。方法检出限能做到0.0065%,定量下限是0.022%。这些参数得根据仪器型号和样品特征来做实验优化,日常分析中严格执行确定下来的组合就行。

3.3 空白校正与仪器运行稳定性的维护

空白值是影响低含量样品测定准确度的关键因素,主要来自陶瓷坩埚和助熔剂里微量的碳质杂质。高频红外碳硫分析仪专用陶瓷坩埚经过1200℃高温处理之后,空白值能降下来不少。助熔剂里的碳杂质含量不同批次之间有差异,每换一批就得重新测一下空白值,扣掉之后再算。仪器连续运行时间长了,基线可能漂移,需要用单点线性校正法定期校准。用国家一级标准物质验证,方法检出限是0.003%,相对标准偏差小于1.69%,相对误差小于1.14%。有机质测定结果和行业标准方法基本一致,三个样品的相对标准偏差分别是0.078%、

0.10%和0.14%。干燥剂用久了吸附能力会下降,得按规定处理的样品数量或时间间隔及时更换,别让水蒸气干扰红外吸收^[4]。日常记录仪器运行状态、分析变化趋势,能及时发现异常,把系统性偏差扼杀在萌芽里。

4 高频红外碳硫仪法在耕地质量调查中的应用实施要点

4.1 批量样品测定的流程组织与规范化操作

耕地质量调查涉及的样品数量大,检测流程怎么组织、操作规不规范,直接关系到任务能不能按时按质完成。样品管理这块,要建一套完整的编码和信息追踪体系,样品一到实验室,接收时间、存放位置、前处理进度、测定状态、数据输出这些信息都得记清楚,保证每个样品的检测数据都能从头到尾追溯。前处理工序按流水作业的方式来,风干、研磨、过筛、酸处理、洗涤、干燥这些步骤,人员和场地分配合理,形成稳定的处理节奏,别因为工序接不上导致样品积压或者处理条件忽好忽坏。每批测定序列里,按固定比例和固定位置穿插标准物质和空白样品,从称样到出数据全程监控质量。所有关键操作参数,称样量、助熔剂配比、氧气流量、燃烧时间这些,都要形成书面操作规程,严格固定下来执行,尽量减少不同操作人员、不同批次之间的条件差异。

4.2 测定结果的质量保证措施与数据有效性判定

测定结果靠不靠谱,得从多个维度做质量保证,系统评价加严格控制。精密度控制上,每批样品随机抽一部分做平行双样,算两次结果的相对偏差,看分析过程稳不稳定、重复性好不好。准确度控制上,每批样品必须插入基体相近的标准物质同步测定,标准物质的测定结果得落在证书给的不确定度范围内,这样才说明这批分析没跑偏。方法性能方面,空白样品测定值要稳定、保持在较低水平,空白值要是突然高了,得赶紧查查坩埚预处理或助熔剂纯度是不是出了问题^[5]。数据有效性

判定环节,每个样品的原始信号曲线都要过一遍,看看有没有异常峰形、基线突变或者信号饱和这些情况。换算过程也得逐项核对,有机碳折算有机质的系数不能搞错。所有数据走完这套审核流程、确认合格之后,才能进耕地质量调查数据库,用于后续评价。

结束语:本研究梳理了高频红外碳硫仪测土壤有机质的技术原理,优化了样品制备、除碳、干燥等前处理流程,把预处理环节可能带来的误差控制住了。在称样量、助熔剂配比、燃烧参数和校正方式上做了优化,仪器检测的稳定性和精准度都有明显提升。建立了适合大批量耕地样品的标准化操作流程和多维度质量控制体系,明确了数据怎么判、怎么才算有效。这个方法灵敏度高、重复性好、适用性强,能满足耕地质量调查的批量检测需要,可以为土壤有机质的快速精准检测提供一套标准化技术参考。

基金名称:利用高频红外碳硫分析仪测定黑土地碳循环中有机碳含量的方法讨论(QCJJ2023-51)

参考文献

- [1] 唐娟,严妍.高频红外碳硫仪在耕地质量调查土壤有机质含量测定中的应用[J].安徽农业科学,2022,50(20):170-173.
- [2] 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.
- [3] 蔡兴,王腾飞,付小波,等.重铬酸钾容量法和高频红外碳硫仪法测定土壤中有机质含量的比较研究[J].中国土壤与肥料,2024(7):253-258.
- [4] 张艺冉.高频红外碳硫仪测定土中有机质[J].上海公路,2025(1):162-165.
- [5] 杨旭龙.高频红外碳硫仪批量测定土壤中的有机碳含量[J].化学工程师,2021,35(6):18-20+17.