

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4606—2025

土壤中总碳和有机质的测定 元素分析仪法

Determination of total carbon and organic matter in soil
—Elemental analyzer method

2025-01-09 发布

2025-05-01 实施

中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部农田建设管理司提出。

本文件由农业农村部耕地质量标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：农业农村部耕地质量监测保护中心、吉林省土壤肥料总站、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、四川省耕地质量与肥料工作站、华中农业大学资源与环境学院、辽宁省绿色农业技术中心、华测检测认证集团股份有限公司、谱尼测试集团股份有限公司、中检科(上海)测试技术有限公司、谱尼测试集团江苏有限公司。

本文件主要起草人：郑磊、王秋彬、李荣、汪洪、谭文峰、范丽、李德忠、李寒、明亮、吕航、于卫昕、张丽梅、孔令娥、王超仁、王丽、齐明霞、王慧颖、焦晓辉、陈卫东、宋薇、张英杰、冯琦。

土壤中总碳和有机质的测定 元素分析法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了使用元素分析仪检测土壤中总碳和有机质含量的方法。

本文件适用于各类土壤中总碳和有机质含量的测定。

当进样量为 20 mg 时,本方法测定土壤总碳的检出限为 0.3 g/kg,定量限为 1.2 g/kg;测定土壤有机质的检出限为 0.6 g/kg,定量限为 2.4 g/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 33469—2016 耕地质量等级

NY/T 52 土壤水分测定法

NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分:土壤样品的采集、处理和贮存

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

土壤总碳 total carbon in soil

土壤中无机碳和有机碳含量之和,不包括土壤中二氧化碳、甲烷等气体中碳的含量。

3.2

土壤有机质 soil organic matter

土壤中形成的和外加入的所有动植物残体不同阶段的各种分解产物和合成产物的总称,包括高度腐解的腐殖物质、解剖结构尚可辨认的有机残体和各种微生物体,在本方法中为测定得到的以各种形态和状态存在于土壤中的各类含碳有机化合物总量。

[来源:GB/T 33469—2016,3.9,有修改]

4 原理

土壤样品在高温和富氧环境下灼烧释放出的二氧化碳(CO₂),经过吸附柱分离后通过热导池检测器,或直接通过非色散红外检测器测定土壤总碳含量。酸性土壤的总碳含量乘以 1.724,得出土壤有机质含量;中性和石灰性土壤先除去无机碳,再测定碳含量并乘以 1.724,得出土壤有机质含量。

5 试剂或材料

5.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂,所用水应符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

5.2 校准试剂:已知碳含量的纯度较高的化学试剂,用于校准仪器。如乙酰苯胺(C₈H₉NO,纯度≥99.5%)或邻苯二甲酸氢钾(C₈H₅KO₄,纯度≥99.5%)或磺胺(C₆H₈N₂O₂S,纯度≥99.5%)或碳酸钙(CaCO₃,纯度≥99.5%)或苯丙氨酸(C₉H₁₁NO₂,纯度≥99.5%)等。

- 5.3 还原铜(Cu,纯度 $\geq 99.7\%$)。
- 5.4 氧化铜(CuO)。
- 5.5 银丝(Ag)。
- 5.6 三氧化钨(WO₃)。
- 5.7 浓盐酸(HCl,=1.19 g/mL)。
- 5.8 盐酸溶液[$c(\text{HCl})=2\text{ mol/L}$]:取 167 mL 浓盐酸(5.7)缓慢倒入少量水中,稀释至 1 L。
- 5.9 载气:氦气(He),纯度不低于 99.999%(V/V),或其他合适的气体。
- 5.10 助燃气:氧气(O₂),纯度不低于 99.995%(V/V)。

6 仪器设备

- 6.1 元素分析仪:样品燃烧温度可达 900 ℃ 以上。配备锡舟或陶瓷舟等样品舟。
- 6.2 分析天平:感量为 0.01 mg 或 0.001 mg。
- 6.3 真空冷冻干燥机:捕水能力 $\geq 3\text{ kg/d}$ 。
- 6.4 电热恒温干燥箱:温度可控制在 $(105\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 6.5 电热板:温度可控制在 60 ℃~70 ℃。
- 6.6 冷冻设备:冰柜或冰箱,冷冻温度 $\leq -18\text{ }^\circ\text{C}$ 。

7 样品

按照 NY/T 1121.1 的规定制备通过 0.149 mm 孔径筛风干土壤作为待测样品,置于塑料瓶中保存备用。

8 试验步骤

8.1 测试条件

按照仪器使用说明书要求,设置仪器最佳测量条件。

8.2 空白试验

每次测定前,应对样品舟进行空白测定,样品舟的空白值应低于方法检出限。

8.3 校准曲线

称取不少于 10 个不同质量的校准试剂(5.2)制作校准曲线,曲线应覆盖待测样品的碳含量范围。以校准试剂灼烧产生的二氧化碳浓度为横坐标,以仪器响应值为纵坐标,绘制碳校准曲线,多点拟合曲线的相关系数(r) ≥ 0.999 。若校准曲线适用,可每次测定时调用,不必重新制作。

8.4 总碳的测定

根据仪器进样条件称取不低于 10 mg 土壤试样(精确至 0.01 mg 或 0.001 mg)置于样品舟,上机测定。

8.5 有机质的测定

8.5.1 酸性土壤($\text{pH}<6.5$)试样

按 8.4 的规定执行。

8.5.2 中性和石灰性土壤($\text{pH}\geq 6.5$)试样

8.5.2.1 处理

8.5.2.1.1 方法一

适用于样品舟无需包裹直接进样的仪器。称取适量土壤试样(精确至 0.01 mg 或 0.001 mg)置于样品舟中,向元素分析仪中输入称样质量后,向称取的试样中逐滴加入盐酸溶液(5.8)至完全浸润并反应 2 min~3 min,置于电热板上(6.5)在 60 ℃~70 ℃蒸干,继续滴加盐酸溶液(5.8),至不再产生气泡,再加 1 滴盐酸溶液(5.8)。

8.5.2.1.2 方法二

适用于样品舟需包裹后进样的仪器。称取 1 g 试样(精确至 0.1 g)置于称量瓶中,加 2 mL 去 CO₂ 水使试样呈匀浆状,用滴定管向试样中逐滴加入盐酸溶液(5.8),至无细密的 CO₂ 气泡产生且无丝丝响声,用 pH 试纸测定试样的 pH<4 后,记录加入盐酸溶液(5.8)的总体积(V)(mL)。

8.5.2.2 干燥

将盛装处理后试样的样品舟或称量瓶置于电热板(6.5)上在 60 ℃ ~70 ℃ 蒸干,滴加适量去 CO₂ 水润湿试样后再蒸干,置于电热恒温干燥箱(6.4)中 60 ℃ ~70 ℃ 干燥(16 h);在称量瓶中处理的样品也可在滴加适量去 CO₂ 水润湿试样后使用真空冷冻法干燥(6 h),试样干燥后转移至干燥器中恢复至室温待测。

注:真空冷冻法干燥试样前,先将称量瓶覆上保鲜膜,置于冷冻设备(6.6)中冷冻 0.5 h 将试样冻实。

8.5.2.3 测定

经方法一处理并干燥的试样直接上机测定;经方法二处理并干燥的试样先用玻璃棒轻按至粉末状,再按 8.4 的规定执行。

8.6 土壤水分含量的测定

按 NY/T 52 的规定执行。

9 结果计算与表示

9.1 总碳含量

土壤总碳含量 ω_{TC} 按公式(1)计算,以干基计。

$$\omega_{TC} = \frac{C}{1-f} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω_{TC} ——试样总碳的质量分数,单位为克每千克(g/kg);

C ——仪器测得碳的质量分数,单位为克每千克(g/kg);

f ——试样水分含量。

测定结果小于 10 g/kg 时,保留至小数点后 1 位;测定结果大于等于 10 g/kg 时,保留 3 位有效数字。

9.2 有机质含量

土壤有机质含量 ω 按公式(2)计算,以干基计。

$$\omega = C \times D \times 1.724 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ω ——试样有机质的质量分数,单位为克每千克(g/kg)。

C ——仪器测得碳的质量分数,单位为克每千克(g/kg)。

D ——试样处理过程中引起的碳的质量分数的变化系数,酸性土壤(pH<6.5)为 $\frac{1}{1-f}$,其中 f 为试样水分含量;中性和石灰性土壤(pH≥6.5)经方法一处理的值为 1;中性和石灰性土壤(pH≥6.5)经方法二处理的值为 $\frac{1}{1-1.1\% \times V}$,其中 V 是加入的盐酸溶液(5.8)体积(mL),1.1% 是每加入 1 mL 盐酸溶液(5.8)引起单位质量中原土样质量减少的比例。

1.724——由有机碳换算成有机质的 Van Bemmelen 因数。

测定结果小于 10 g/kg 时,保留至小数点后 1 位;测定结果大于等于 10 g/kg 时,保留 3 位有效数字。

10 精密度

总碳测定方法的精密度按表 1 的要求执行,有机质测定方法的精密度按表 2 的要求执行。

表 1 总碳测定方法的精密度要求

序号	试样中总碳的质量分数 g/kg	在重复性条件下获得的两次独立测定结果的 绝对差值与算术平均值的比率 %
1	$\omega_{TC} < 10$	≤ 20
2	$10 \leq \omega_{TC} \leq 20$	≤ 10
3	$\omega_{TC} > 20$	≤ 8

表 2 有机质测定方法的精密度要求

序号	试样中有机质的质量分数 g/kg	在重复性条件下获得的两次独立测定结果的 绝对差值与算术平均值的比率 %
1	$\omega < 10$	≤ 20
2	$10 \leq \omega \leq 20$	≤ 15
3	$\omega > 20$	≤ 10

11 质量保证和控制

- 11.1 在样品测试前,应测试至少 3 份校准试剂(5.2),至其中连续 2 份的测试结果与该校准试剂(5.2)碳含量的相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内,用该测试值对土壤试样的检测数据进行校正。每测试 20 个样品,应按以上步骤重新校正 1 次。
- 11.2 每批样品至少做 10% 的平行样品。数量不足 10 个时,每批样品至少应做 1 个平行样品测定。
- 11.3 每批样品测定时,应分析至少 1 个土壤有证标准物质,测定值应在认定值范围内。

12 注意事项

- 12.1 仪器调试过程中,若更换燃烧管、还原管中试剂,或倾倒灰分管,应做一次检漏,检查仪器燃烧系统和载气系统的气密性。
- 12.2 对于实验过程中使用的氧气等危险工作气体,应注意检查气体钢瓶或发生器没有气体泄漏。
- 12.3 氧气气瓶不得使用至全空,防止水分进入仪器气路。
- 12.4 新陶瓷舟在使用前应先置于马弗炉 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 30 min,冷却至室温后转移到干燥器中待用。
- 12.5 检测工作完成后,应先将炉温降至 100 $^{\circ}\text{C}$ 以下,再关闭载气、助燃气和仪器。紧急情况下,可在炉温降至 250 $^{\circ}\text{C}$ 以下时关闭载气、助燃气和仪器,但应打开仪器前侧及左右两侧隔热板散热。