

比浊法测定土壤有效硫的方法优化

孙红¹, 夏秀妹²

¹江西景江安全环保技术有限公司, 江西 景德镇

²江西华中检验检测科技有限公司, 江西 南昌

收稿日期: 2024年10月17日; 录用日期: 2024年11月20日; 发布日期: 2025年1月6日

摘要

《土壤检测 第14部分: 土壤有效硫的测定》(NY/T 1121.14-2023)的比浊法是土壤有效硫的测定分析方法之一, 相对其他分光光度法, 它的相关系数 r 要求也不高, 只要求 $r \geq 0.995$, 未要求 $r \geq 0.999$, 所以本方法还有很多优化空间。笔者经过长时间的摸索和总结, 整理出本优化方法供分析人员参考, 以帮助大家在今后的分析操作中能更便捷、快速又准确地进行。优化后的方法减少了中间转移操作, 用超声代替了磁力搅拌, 提高了工作效率, 关键是可以提升准确性, 重现性更好。

关键词

土壤检测, 有效硫, 比浊法, 优化

Optimization of Turbidity Method for Determining Soil Available Sulfur

Hong Sun¹, Xiumei Xia²

¹Jiangxi Jingjiang Safety and Environmental Protection Technology Co., Ltd., Jingdezhen Jiangxi

²Jiangxi Huazhong Inspection and Testing Technology Co., Ltd., Nanchang Jiangxi

Received: Oct. 17th, 2024; accepted: Nov. 20th, 2024; published: Jan. 6th, 2025

Abstract

The turbidity method in "Soil Testing Part 14: Determination of Soil Available Sulfur" (NY/T 1121.14-2023) is one of the methods for determining and analyzing soil available sulfur. Compared with other spectrophotometric methods, its correlation coefficient r requirement is not high. As long as $r \geq 0.995$ is required, $r \geq 0.999$ is not required. Therefore, there is still a lot of room for optimization in this method. After a long period of exploration and summarization, the authors have compiled this optimization method for analysts to refer to, in order to help everyone perform analysis operations more

文章引用: 孙红, 夏秀妹. 比浊法测定土壤有效硫的方法优化[J]. 土壤科学, 2025, 13(1): 1-7.

DOI: 10.12677/hjss.2025.131001

conveniently, quickly, and accurately in the future. The optimized method reduces intermediate transfer operations and replaces magnetic stirring with ultrasound, improving work efficiency. The key is that it can improve accuracy and reproducibility.

Keywords

Soil Testing, Available Sulfur, Turbidity Method, Optimization

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

在中量元素中, 硫元素在氮、磷、钾元素之后, 排在第四位[1]-[4]。土壤中的硫元素十分重要, 它是作物生长必不可少的微量元素[5]。有效硫的检测是国家土壤配方施肥项目中必备的检测元素之一, 对于其检测的准确性决定了土壤配方施肥的有效性。土壤的酸碱性不同, 采用的检测方式不同。酸性土壤通常用磷酸盐 - 乙酸作为浸提剂, 碱性土壤用氯化钙作为浸提剂, 浸出的硫包括易溶性硫、吸附性硫以及部分有机硫; 浸出液用过氧化氢消除有机物, 加入 $\text{Ba}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与浸出液中的 SO_2^{4-} 反应形成硫酸钡沉淀, 采用分光光度计比浊测定有效硫含量[6]-[8]。

由农业农村部农田建设管理司提出并归口的 NY/T 1121.14-2023《土壤检测 第 14 部分: 土壤有效硫的测定》于 2023 年 2 月 17 日发布, 本文件代替 NY/T 1121.14-2006《土壤检测 第 14 部分: 土壤有效硫的测定》[9] [10]。

NY/T 1121.14-2023《土壤检测 第 14 部分: 土壤有效硫的测定》与 NY/T 1121.14-2006《土壤检测 第 14 部分: 土壤有效硫的测定》中“比浊法”进行的二处优化: 一是分析过程中“加 5 mL 甘油 - 乙醇 - 水溶液”替代了原来“加 4 mL 阿拉伯胶水溶液”; 二是“加 10 mL 氯化钡溶液($\rho = 200 \text{ g/L}$)”替代了原来“加氯化钡晶粒 2.0 克”。除了以上两点变化, 2023 版内容仍然沿用 2006 版内容[11] [12]。从 2006 年到 2023 年所历经的 17 年中, 检测仪器设备多次更新换代, 就搅拌溶液来说, 机械搅拌几乎被超声波替代, 电热板、沙浴锅也不是仅有的加热消解设备, 类似的消解炉不断推陈出新, 比浊法进行优化后反应液加氯化钡溶液比加氯化钡晶粒反应更易搅拌均匀。笔者通过多次试验改进让比浊法检测结果更接近准确值。

2. 实验部分

2.1. 实验所用化学药剂及溶剂

实验所用化学药剂及溶剂见表 1。

Table 1. Chemical reagents and solvents used in experiments

表 1. 实验所用化学药剂及溶剂

名称	规格	生产厂家
磷酸二氢钙 [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]	A.R/500 g	天津市科密欧化学试剂有限公司
硫酸钾(K_2SO_4)	G.R/100 g	

续表

过氧化氢(30%) (H ₂ O ₂)			
乙醇(C ₂ H ₆ O)	A.R/500 mL		西陇科学股份有限公司
乙酸(CH ₃ COOH)			
盐酸[ρ (HCl) = 1.19 g/mL]	G.R/500 mL		
氯化钡晶粒(BaCl ₂ ·2H ₂ O)	A.R/500 g		天津大茂化学试剂
甘油(C ₃ H ₈ O ₃)	A.R/500 mL		山东西亚化学工业有限公司
氯化钙(CaCl ₂)	G.R/100 g		
硫标准溶液 (ρ = 1000 mg/L)	有证标准物质 (唯一性标识 237030-1)	国家有色金属及电子材料分析测试中心/国标(北京)检验 认证有限公司	
甘油 - 乙醇 - 水溶液	量取 1 mL 甘油和 2 mL 乙醇, 加到 47 mL 水中		
盐酸溶液(1 + 4)	量取 10 mL 盐酸加到 40 mL 水中		
氯化钡溶液(ρ = 200g/L)	称取 200 g 氯化钡溶于水, 混匀		
磷酸盐 - 乙酸浸取液	取 115 mL 乙酸于 1 L 容量瓶中, 用水定容。称取 2.04 g 磷酸氢钙溶于 1 L 乙酸溶液中, 混匀		
氯化钙浸取液	称取 1.50 g 氯化钙溶于水, 稀释至 1 L, 混匀		
硫标准工作液 (ρ = 20 mg/L)	准确吸取 2.00 mL 硫标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀		

2.2. 实验仪器设备

本实验研究所使用的仪器设备见表 2。

Table 2. Main instruments and equipment used in the experiment
表 2. 实验所用主要仪器设备

仪器名称	型号	生产厂家
紫外可见分光光度计	759S 型	上海棱光技术有限公司
分析天平(感量 0.0001 g)	AUW220D	岛津菲律宾工厂
恒温振荡器	YC-S30	天津市泰斯特仪器有限公司
电磁搅拌器	SN-HWS-4DJ	上海尚普仪器设备有限公司
温控电热板	DS12-45F	天津市莱玻特瑞仪器设备有限公司
超声波仪	KQ-250E	昆山市超声仪器有限公司
石墨消解炉	KDNX-20	上海精密科学仪器有限公司

2.3. 实验过程

2.3.1. 按照 NY/T 1121.14-2023 方法, 其试验步骤

1) 样品溶液制备: 称取 10 g 样品(精确至 0.01 g)于 100 mL 三角瓶或 250 mL 塑料瓶中, 加入 50 mL 磷酸 - 乙酸浸提剂, 在温度 20~25℃、振荡频率(180±20) r/min 的条件下, 振荡 1 h 后, 干过滤, 弃去最初滤液待测。石灰性土壤用氯化钙浸提剂浸提, 其他条件及操作过程同磷酸 - 乙酸浸提相同。

2) 标准曲线的绘制: 准确吸取硫标准工作溶液 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 和 12.0 mL, 分别置于 50 mL 容量瓶中, 加 2 mL 盐酸溶液和 5 mL 甘油 - 乙醇 - 水溶液, 用水定容, 即为 0、0.80、1.60、2.40、

3.20、4.00、4.80 mg/L 硫标准系列溶液。将各溶液转入烧杯中, 加 10 mL 氯化钡溶液, 用电磁搅拌器充分搅拌 1 min, 5~10 min 内在分光光度计上于波长 440 nm 处, 用 3 cm 光径比色皿比浊, 用标准系列溶液的零浓度调节仪器零点, 读取吸光度, 绘制校准曲线并求出回归方程。

3) 测量: 吸取滤液 25 mL 于三角瓶中, 在电热板上 180~200℃加热, 加 3~5 滴过氧化氢氧化有机物。加热 15~20 min, 使有机物完全分解, 瓶除尽过剩的过氧化氢, 加 2 mL 盐酸溶液, 得到清亮的溶液。将溶液全部转移入 50 mL 比色管中, 加 5 mL 甘油 - 乙醇 - 水溶液, 用水定容转入烧杯中, 与标准溶液相同条件比浊。

4) 空白试验: 除不加试样外, 其他步骤同样品相同操作。

5) 试验数据处理: 土壤有效硫含量按质量分数 ω 计, 单位为毫克每千克(mg/kg), 按下面的公式计算:

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times D}{m}$$

式中: ρ ——从标准曲线上查得测定液中硫质量浓度的数值, 单位 mg/L;

ρ_0 ——实验室空白试样对应硫元素质量浓度的数值, 单位 mg/L;

V ——测定溶液体积的数值, 单位为 mL;

D ——分取倍数;

m ——试样质量的数值, 单位为 g;

平行测试结果用算术平均数表示, 保留 1 位小数。

2.3.2. 优化改进操作步骤

1) 制作标准曲线时将 50 mL 容量瓶优化更换为 100 mL 比色管, 这样就减少了从容量瓶转移到烧杯进行搅拌比色的步骤, 既可以避免转移产生损失误差, 又可以使比色摇匀更方便(比色管可直接摇匀比色)。

2) 测量过程中将三角瓶优化更换为 100 mL 比色管, 这样也减少了从容量瓶转移到烧杯进行搅拌比色的步骤, 既可以避免转移产生损失误差, 又可以让比色摇匀更方便。

3) 在加 10 mL 氯化钡溶液后, 用电磁搅拌器充分搅拌 1 min, 优化成加 10 mL 氯化钡溶液盖好比色管塞, 用超声波仪器超声 1 min, 这样就可以避免搅拌子搅拌产生损失误差, 又使比色摇匀更方便(比色管可直接摇匀比色)。

4) 优化后比色时是比色管装待测液, 比优化前的烧杯装待测液摇匀方便, 我们可以随时摇匀随时比色, 摇匀后立马比色更准确便捷。

2.3.3. 分析步骤

1) 优化后的标准曲线

准确吸取 20 mg/L 硫标准工作溶液 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 和 12.0 mL, 分别置于 7 支 100 mL 比色管中, 各加 2 mL 盐酸溶液和 5 mL 甘油 - 乙醇 - 水溶液, 用水定容至 50 mL 刻度线, 即为 0、0.80、1.60、2.40、3.20、4.00、4.80 mg/L 硫标准系列溶液。将各溶液摇匀, 加 10 mL 氯化钡溶液盖好比色管塞, 用超声波仪器超声 1 min (或者手摇比色管 5 min), 使溶液达到均匀状态, 5~10 min 内在分光光度计上于波长 440 nm 处, 用 3 cm 光径比色皿比浊, 用标准系列溶液的零浓度调节仪器零点, 分别读取吸光度, 绘制校准曲线并求出回归方程。

2) 优化后样品测量过程

吸取滤液 25 mL 于 100 mL 比色管中, 在插孔式石墨消解仪或电砂浴上于 180℃~200℃加热, 加 3~5 滴过氧化氢氧化有机物。加热 15~20 min, 使有机物完全分解, 并除尽过剩的过氧化氢。加 2 mL 盐酸溶液, 得到清亮的溶液。加 5 mL 甘油 - 乙醇 - 水溶液, 用水定容至 50 mL 刻度线, 与标准溶液同条件比浊。

3. 结果分析讨论

3.1. 优化前后的有效硫标准曲线数据分析

先按国家规定原文进行操作和优化方法操作, 优化前后有效硫标准曲线数据分析结果见表 3。

Table 3. Data of available sulfur standard curve

表 3. 有效硫标准曲线数据

序号	标准溶液加入体积(mL)	标准物质浓度($\mu\text{g/mL}$)	优化前国家规定方法		优化后方法	
			吸光度(A)	校正吸光(ΔA)	吸光度(A)	校正吸光度(ΔA)
1	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
2	2.00	0.80	0.024	0.024	0.031	0.031
3	4.00	1.60	0.059	0.059	0.068	0.068
4	6.00	2.40	0.100	0.100	0.106	0.106
5	8.00	3.20	0.140	0.140	0.142	0.142
6	10.00	4.00	0.179	0.179	0.183	0.183
7	12.00	4.80	0.216	0.216	0.218	0.218
		回归方程	$y = 0.0464x - 0.0087$		$y = 0.0461x - 0.0037$	
		相关系数	$r = 0.996$		$r = 0.9992$	
		标准要求	$r \geq 0.995$		$r \geq 0.995$	
		结果评价	符合		符合	

对比分析优化前后实验流程方法, 作标准曲线时: 优化前 50 mL 容量瓶, 优化后更换为 100 mL 比色管, 减少了转移溶液过程误差。搅拌溶液时: 优化前使用磁力搅拌子搅拌, 优化后使用超声波仪器超声。搅拌更加彻底, 减少中间取搅拌子对溶液测试的误差。装待测液时: 优化前烧杯装取, 优化后采用比色管装待测液。测试标准 r 值都在标准要求 0.995 以上, 但是从表 3 可以得出, 优化后 r 值为 0.9992, 较优化前 0.996 更大, 得到的测试结果精确度更高。

3.2. 优化前后精密度及正确度测试数据分析

优化前后精密度及正确度测试数据见表 4。由表 4 可以看出, 改进优化后的分析结果比改进前标准曲线相关系数 r 值由 0.996 提高至 0.9992; 标准偏差由 7.6 (mg/kg) 降低至 3.0 (mg/kg); 相对标准偏差 RSD% 由 6.7% 降低至 2.6%; 平均值由 113 (mg/kg) 变成 115 (mg/kg), 更接近 117 ± 13 (mg/kg) 标准值。

Table 4. Test data of precision and accuracy

表 4. 精密度及正确度测试数据

样品分取倍数 2.0	优化前国家规定方法			优化后方法			
	样品质量	吸光度	测定结果(mg/kg)	样品质量	吸光度	测定结果(mg/kg)	
平行序号	1	0.991	0.045	106	0.972	0.052	113
	2	0.987	0.0477	111	0.939	0.049	110
	3	1.128	0.053	108	1.133	0.062	116
	4	1.064	0.048	105	1.344	0.072	114
	5	2.276	0.127	124	2.286	0.128	120
	6	2.094	0.115	122	2.099	0.113	115

续表

样品空白吸光度	0.005	0.005
平均值(mg/kg)	113	115
标准偏差(mg/kg)	7.6	3.0
相对标准偏差 RSD%	6.7	2.6
有证标样定值(mg/kg)	117 ± 13	117 ± 13
结果评价	合格	合格

3.3. 优化后时间对比色结果的影响分析

若 5~10 min 内不能比浊, 应再次摇匀后在 5~10 min 内比浊, 可以反复摇匀反复比浊, 若 5~10 min 内不能结束比浊实验就失败。其实为了比色更准确, 可以在比色前再摇匀待测液紧接着比色, 会发现比浊值更稳定。下面是第二次改进优化后搁置一天的反应液, 第二天进行摇匀后再次比色, 有效硫标准曲线数据表结果见表 5, 精密度及正确度测试数据结果见表 6。

Table 5. Standard curve data of available sulfur measured after one day of optimized shelving

表 5. 优化搁置一天后测定的有效硫标准曲线数据

序号	标准溶液加入体积(mL)	标准物质浓度($\mu\text{g/mL}$)	吸光度(A)	校正吸光度(ΔA)
1	0.00	0.00	0.000	0.000
2	2.00	0.80	0.030	0.030
3	4.00	1.60	0.068	0.068
4	6.00	2.40	0.105	0.105
5	8.00	3.20	0.143	0.143
6	10.00	4.00	0.182	0.182
7	12.00	4.80	0.219	0.219
回归方程	$y = 0.0463x - 0.0043$			
相关系数	$r = 0.9991$			
标准要求	$r \geq 0.995$			
结果评价	符合			

Table 6. Precision and accuracy test data measured after one day of optimization and shelving

表 6. 优化搁置一天后测定的精密度及正确度测试数据

样品分取倍数 2.0	样品质量	吸光度	测定结果(mg/kg)	
平行序号	1	0.972	0.052	114
	2	0.939	0.049	111
	3	1.133	0.062	117
	4	1.344	0.072	115
	5	2.286	0.128	120
	6	2.099	0.113	116
样品空白吸光度		0.005		
平均值(mg/kg)		115		
标准偏差(mg/kg)		2.8		
相对标准偏差 RSD%		2.4		
有证标样定值(mg/kg)		117 ± 13		
结果评价		合格		

比较表 5 和表 6 第一天与第二天的数据结果,可以发现标准曲线相关系数 r 值由 0.9992 变成 0.9991; 标准偏差由 3.0 (mg/kg) 变成 2.8 (mg/kg); 相对标准偏差 RSD% 由 2.6% 变成 2.4%; 平均值都是 115 (mg/kg), 仍是接近 117 ± 13 (mg/kg) 标准值。前后数据变化微乎其微。所以比色是可以不受限制在 5~10 分钟反应时间内比色, 而是确保比色前摇匀即可。

4. 结论

1) 通过减少测试中溶液定容、装取、搅拌、测试中的操作误差,进一步优化了实验流程,得到相对标准偏差 RSD% 由 6.7% 降低至 2.6%; 平均值由 113 (mg/kg) 变成 115 (mg/kg), 更接近 117 ± 13 (mg/kg) 标准值。

2) 通过以上对比实验数据,我们可以发现进一步改进优化后分析过程操作更便捷,实验结果更精准,相关性系数较标准值 $r = 0.9992$, 得到的测试结果更加精确。

3) 优化后的方法减少了中间转移操作,用超声代替了磁力搅拌,提高了工作效率,关键是可以提升准确性,重现性更好。

4) 随着科技的发展,很多实验室的检测仪器设备也在更新换代,如石墨消解仪、超声波仪器等都是检测实验室的常用仪器。这些仪器可以替代国标中提到的仪器,从而达到分析工作的高效、准确。

参考文献

- [1] Morris, R. (1988) Sulphur in World Agric. *TSI-FAI Symposium*, New Delhi, 45.
- [2] 陈克文. 作物的硫素营养与土壤肥力[J]. 土壤通报, 1982(5): 43-49.
- [3] 刘婷琳, 马名扬, 胡耀国, 等. 弱碱性土有效硫测定影响因素的探讨[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 182-185.
- [4] 崔权仁, 武文明, 竟丽丽, 等. 土壤酸碱度及施硫量对烤烟全硫含量及经济效益的影响[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(36): 11-13.
- [5] DD 2008-06 土地质量地球化学评估技术要求[S]. 北京: 中国地质调查局, 2008.
- [6] LY/T 1265-1999 森林土壤有效硫的测定[S]. 北京: 国家林业局, 1999.
- [7] 杜森, 高祥照. 土壤分析技术规范[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 166-167.
- [8] NY/T 1121.14-2006 土壤检测 第 14 部分: 土壤有效硫的测定[S]. 北京: 中华人民共和国林业部, 2006.
- [9] 周心如, 杨俊俊, 柯以侃. 化验员读本(上册)化学分析[M]. 第 5 版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 1-6.
- [10] 中华人民共和国农业农村部. NY/T 1121.14-2023 土壤检测 第 14 部分: 土壤有效硫的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.8-2016 食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [12] 全国农业技术推广服务中心, 编. 土壤分析技术规范[M]. 第 2 版. 北京: 中国农业出版社, 2006: 166-167.