

检测土壤中阳离子交换量的方法研讨

张艳丽

(鹤壁市农产品检验检测中心, 河南 鹤壁 458030)

摘要: 本文重点讨论了用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法检测土壤中阳离子交换量时的一些问题, 这些问题对试验结果的精密度、准确度会产生影响。文中针对优化检测过程, 减少浸提液用量, 对酸性土壤结果偏低等问题展开了方法和结果研讨, 方法改进后, 提高了检测方法的准确性和精密度。

关键词: 三氯化六氨合钴;土壤阳离子;浸提液用量;针式滤器

Study on the method of detecting the cation exchange capacity in soil.

ZHANG Yanli

(Hebi agricultural products inspection and Testing Center)

Abstract: In this paper, some problems in the determination of cation exchange capacity in soil by Extraction Spectrophotometry with cobalt hexamine trichloride are discussed. These problems affect the precision and accuracy of the test results. In this paper, methods and results are discussed to optimize the detection process, reduce the amount of extraction solution, and lower the results of acid soil.

Key words: hexaammonia trichloride, soil cation, amount of extract, filter membrane

测定土壤中阳离子方法, 国内标准及相关发表的论文介绍有三种方法, 分别是中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定法^[1]、石灰性土壤阳离子交换量的测定法^[2]和森林土壤阳离子交换量的测定法等^[3]。2017年颁布的环境保护行业标准《土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》(HJ 889-2017)采用了三氯化六氨合钴作为浸提剂提取土壤阳离子, 直接分光光度法测定法, 这个方法简单, 2个小时可以完成1批样^[4], 省时、省力、省耗材, 方法优势很多。就这个方法, 近期也有一些论证论文发表^[4-6], 但是, 这个方法在实际应用时也发现了的一些问题, 比如浸提剂用量大、酸性样品结果值低一半、样品吸光度值比空白值高、精密度差、吸光度值不稳定等, 我们对该方法进行了优化, 优化后的方法用试剂量减一半, 更为重要的是结果更准确、稳定, 精密度也很好。

1 试验部分

1.1 仪器

紫外分光光度计；调速多用振荡器；离心机；孔径 1.7mm(10 目)尼龙筛；电子分析天平。

1.2 试剂

优级纯三氯化六氨合钴，准确称取 4.458g 三氯化六氨合钴溶于水中，定容至 1000mL，4°C低温保存。

实验用水为电导率小于 0.5 μ S/cm 的去离子水。

1.3 仪器工作条件

紫外分光光计配备 10mm 光程比色皿，波长 475nm 测量试样吸光度值。

1.4 试验方法

将风干样品过 10 目尼龙筛，充分混匀。称取 3.0g 混匀后的样品，置于 50mL 离心管中，加入 25.0mL 三氯化六氨合钴溶液，稍微振荡后测试 pH 值，如果是酸性土，用 1mol/L 氢氧化钠溶液调节样品溶液为 pH7-8，旋紧离心管密封盖，置于振荡器上，在 (20 \pm 2) °C 条件下振荡 (60 \pm 5)min，调节振荡频率，使土壤浸提液混合物在振荡过程中保持悬浮状态。以 4000r/min 离心 10min，过慢速滤纸或过 0.22 μ m 针式滤器于比色皿中，24h 内完成分析。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

1) 浸提剂量的选择

称取 3.5g 土壤样品加入 50.0mL 三氯化六氨合钴溶液，很多实验室的离心机只能放 50mL 离心管，加入 50mL 三氯化六氨合钴溶液后，无法振荡，只能先放到三角瓶内，振荡后转移到离心管中，进行离心，增加了洗刷工作量。分别称取 2.5g 土壤加 50mL 浸提液；与 3.0g 土壤，加入 25.0mL 浸提液，进行了浸提液量的试验，土壤样品用 GBW07413、GBW07414 标准物质来代替，试验结果见表 1。

试验证明，称取 3.0g^[5]土壤加入 25.0mL 浸提液，结果符合标准要求。10g 三氯化六氨合钴价格千元一瓶，只能配 2.0L 溶液，一个样品加入 50mL 浸提溶液，能做 400 个样品，改进后只需要加 25.0mL 浸提液，可以做 800 个样品，浸提液的用量减少一半，试剂成本降了一半。还可以直接振荡离心，无需转移，节省玻璃器皿的使用。

表 1 不同浸提剂量的结果

样品量	浸提剂量	GBW07413CEC		GBW07414CEC	
		cmol ⁺ /kg		cmol ⁺ /kg	
		6 次 CEC 平均值	标准值	6 次 CEC 平均值	标准值
3.5g	50.0mL	12.4	13.0±1.1	22.6	22.4±1.7
2.5g	50.0mL	12.3	13.0±1.1	22.4	22.4±1.7
3.0g	25.0mL	12.6	13.0±1.1	22.7	22.4±1.7

2) 室温的选择

标准上规定在振荡器上振荡时，在 (20±2) °C 条件下振荡 (60±5) min。我们选择了 3 种不同温度下振荡，试验结果见表 2，发现室温下振荡不会影响结果，不用开设空调等降温设备，节省试验用电量。

表 2 不同温度下振荡的试验结果

温度	GBW07413CEC		GBW07414CEC	
	cmol ⁺ /kg		cmol ⁺ /kg	
	6 次 CEC 平均值	标准值	6 次 CEC 平均值	标准值
(20±2) °C	12.6	13.0±1.1	22.4	22.4±1.7
(25±2) °C	12.5	13.0±1.1	22.5	22.4±1.7
(30±2) °C	12.6	13.0±1.1	22.4	22.4±1.7

3) 酸性土壤质控样值低一半

试验过程中出现酸性土壤质控样低一半，这是因为土壤胶体微粒表面的羟基 (OH) 的解离受介质 pH 值的影响，当介质 pH 值降低时，土壤胶体微粒表面所负电荷也减少，其有效态阳离子交换量也降低。由于三氯化六氨合钴土壤悬浮液的 pH 值与水悬浮液的 pH 值接近，所以称取土壤样品，加入浸提剂后，可以用 pH 试纸或 pH 计测试 pH 值，如果是酸性土，用 1mol/L 氢氧化钠溶液调节样品溶液为 pH7-8，然后按 1.3 试验方法来进行，所测的 CEC 值是准确的。

4) 空白值低

用实验用水代替土壤做空白试样制备时，加 3.5g 纯水再加 50mL 浸提剂，吸光度值较低，这样计算出来的质控样偏低，有时空白试样的吸光度值比样品吸光度值还要低，结果出现负值；这是因为三氯化六氨合钴的浓度被稀释，吸光度值降低。参照 ISO23470 与《土壤

阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法》(征求意见稿)应该直接用三氯化六氨合钴溶液当空白,记录吸光度值。

5) 吸光度值不稳定

离心后,收集上清液于比色管中,上紫外分光光度测定。当离心液中有悬浮杂质时,吸光度值会不稳定,无法记录吸光度值,还会出现同一上清液测两三次,每次都不一样的情况,可用玻璃漏斗加慢速滤纸,进行过滤后测定。

6) 样品精密度差

测定土壤样品时,发现同一样品测定6次,精密度在10%以上,用慢速滤纸过滤滤液后测定,重现性较好,我们选择了慢速滤纸与0.22um针式滤器进行测试,发现0.22um针式滤器效果最好,能完全过滤土壤悬浮液中的杂质,精密度RSD小于1.0%,只是成本要比滤纸高。试验结果出表3。

表3 过滤纸与针式滤器的结果

测定次数	1号土壤样品		2号土壤样品	
	慢速滤纸	0.22um 针式滤器	慢速滤纸	0.22um 针式滤器
1	11.3	11.4	10.4	11.3
2	11.1	11.6	11.1	11.1
3	10.8	11.6	11.1	11.2
4	11.1	11.5	9.92	11.1
5	10.8	11.5	11.1	11.1
6	10.9	11.4	10.7	11.1
平均值 (cmol ⁺ /kg)	11.0	11.5	10.7	11.1
标准偏差 (cmol ⁺ /kg)	0.22	0.085	0.50	0.10
相对标准偏差 RSD(%)	2.0	0.74	4.7	0.93

2.2 标准曲线和检出限

1) 标准曲线

分别移取1.66cmol/L三氯化六氨合钴溶液0.00mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、9.00mL于6个10mL容量瓶中,分别用水稀释至标线,三氯化六氨合钴的浓度为0.000cmol/L、0.166cmol/L、0.498cmol/L、0.830cmol/L、1.16cmol/L、1.49cmol/L。用10mm比色皿在波长475nm处,以水为参比,分别测量吸光度。以标准系列溶液中三氯化六氨合钴溶液的浓度

(cmol/L) 横坐标, 以其对应吸光度为纵坐标, 建立标准曲线。

2) 检出限^[6]

测试检出限按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010) 中, 附录 A.1.2 分光光度法进行测试。在没有前处理的情况下, 以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值为检出限。

用下方法计算:

$$\text{MDL}=0.01/b$$

式中: b ----回归直线斜率

3) 方法检出限

方法检出限 (cmol/L/kg) = 检出限 $\times 3 \times V \div m$, 若称样量 3.0g, 加入浸提液 25.0mL, 那么该方法检出限 = 检出限 $\times 3 \times 25.0 \div 3.0$ 。

4) 方法测定下限

方法测定下限: 以 4 倍方法检出限为测定下限, 检出限和测定下限见表 4。

表 4 检出限和测定下限

	第一周	第二周	第三周	第四周
标准曲线	$Y=0.5659x-0.001$	$Y=0.5767x+0.002$	$Y=0.5583x+0.001$	$Y=0.5606x-0.001$
计算公式	$\text{MDL}=0.01/b$			
b	0.5659	0.5767	0.5583	0.5606
检出限	0.0177	0.0173	0.0179	0.0178
取样量	3.0g	3.0g	3.0g	3.0g
方法检出限	0.44	0.43	0.45	0.45
测定下限	1.76	1.72	1.80	1.80

2.3 精密度试验

选用标准物质 GBW07413、GBW07414 进行 6 次测试, 分别取上清液用慢速滤纸与 0.22 μm 针式滤器进行过滤, 相对标准偏差在 2% 以下, 过针式滤器后的相对相差能控制在 1% 以下, 结果见表 5。

表 5 精密度试验结果

测定次数	GBW07413		0.22um 针式	
	慢速滤纸	0.22um 针式滤器	慢速滤纸	滤器
1	12.9	13.5	21.8	22.4
2	12.7	13.7	21.6	22.5
3	12.9	13.7	22.4	22.6
4	13.1	13.8	21.3	22.9
5	12.7	13.5	22.0	22.7
6	12.5	13.7	22.2	22.8
平均值 (cmol ⁺ /kg)	12.8	13.6	21.9	22.6
标准偏差 (cmol ⁺ /kg)	0.21	0.11	0.40	0.17
相对标准偏差 RSD(%)	1.63	0.82	1.84	0.76

2.4 实际样品测定

按试验方法测定 1、2、3 号土壤，同时做质控样 GBW07413、GB07414，每个样品平行测定 6 次，滤液均用 0.22um 针式滤器后，上机测定，结果及相对标准偏差见表 6。

表 6 样品分析结果及质控样

样品号	1 号样品	2 号样品	3 号样品	GBW07413	
1	11.4	11.3	14.5	13.5	22.4
2	11.6	11.1	14.8	13.7	22.5
3	11.6	11.2	14.6	13.7	22.6
4	11.5	11.1	14.8	13.8	22.9
5	11.5	11.1	14.6	13.5	22.7
6	11.4	11.1	14.6	13.7	22.8
平均值	11.5	11.1	14.6	13.6	22.6
RSD(%)	0.74	0.93	0.83	0.82	0.76

3 结论

本方法针对测试过程中出现的浸提液用量大；酸性土壤 CEC 值偏低一半；空白吸光度值低、稳定性差、精密度差等问题，在保证数据结果准确的前提下，减少浸提液的用量，试剂的成本降低一半，用氢氧化钠调节 pH 值来解决酸性土壤值偏低的问题，用滤纸或针式滤器解决了精密度差，稳定性差的问题，成本低，方法快速简单，实用性强，极大提高了检测数据的准确性与重现性。

参考文献：

- [1] 中华人民共和国农业部.中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定:NY/T295-1995[S].北京：中国标准出版社，1996:5.
- [2] 中华人民共和国农业部.土壤检测 第 5 部分：石灰性土壤阳离子交换量的测定 NY/T1121.5-2006 [S].北京：中国标准出版社，2006:10.
- [3] 国家林业局.森林土壤阳离子交换量的测定:LY/T1243-1999 [S].北京：中国标准出版社，1999:10.
- [4] 蒋晶,罗晶晶.土壤阳离子交换量两种测定方法的比较[J]环境研究与监测,2019,32(01):12-15.
- [5] 刘蓉,邓茂,李莹莹,汪小艳,肖艳平,黄晓容,周王琼,张永江.不同酸碱度土壤阳离子交换量的测定研究[J].中国环境监测,2020,36(01):125-130.
- [6] 段小燕,施玉格.三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定新疆土壤中阳离子交换量[J].干旱环境监测,2019,33(03):113-116.