

土壤阳离子交换量测定方法的优化与改进

李龙飞, 李星, 李永立 (河北省地质实验测试中心, 河北保定 071051)

摘要 阳离子交换量的多少直接反应土壤的肥力能力的高低, 可以作为评价土壤肥力能力的指标, 所以对土壤理化性质的研究非常重要, 而传统的阳离子交换量的测定方法繁琐效率低已经无法满足分析要求。通过仪器提升方法的改进形成一套成熟的方法, 此法方法准确、快速、简便适合大批量不同土壤样品的检测。

关键词 土壤; 阳离子交换量; 自动凯氏定氮仪; 方法优化改进

中图分类号 S 153.3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)06-0001-02

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.06.001



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Optimization and Improvement of Cation Exchange Capacity Method in Agricultural Soils

LI Long-fei, LI Xing, LI Yong-li (Hebei Provincial Geological Experiment Test Center, Baoding, Hebei 071051)

Abstract The amount of cation exchange capacity directly reflects the soil fertility capacity, can be used as an index to assess soil fertility. So it is very important to study the physical and chemical properties of soil, and the traditional method of cation exchange capacity is inefficient and can not meet the requirement of analysis. This chapter has formed a mature method through the improvement of the instrument's lifting method, which was accurate, rapid and convenient for the detection of large quantities of different soil samples.

Key words Soil; Cation exchange capacity; Automatic Kjeldahl nitrogen meter; Method optimization improvement

阳离子交换量是指土壤胶体所能吸附各种阳离子的总量, 作为改良土壤和指导施肥的重要依据^[1-2]。根据土壤 pH 的差异可将土壤大致分为酸性、中性和碱性, 土壤的酸碱性不同, 所采用的方法也不尽相同。酸性及中性土壤用乙酸铵交换法^[3-4]; 碱性土壤用乙酸钠火焰光度法、乙酸钙-盐酸交换法、氯化铵-乙酸铵交换法等^[5-6]。

该研究是针对《中性土壤阳离子交换量的测定》(NY/T295-1995) 乙酸铵交换法和《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T1243-1999) 氯化铵-乙酸铵交换法进行优化改进形成的一套独特行之有效的办法。传统方法中阳离子交换量测定过程中存在方法落后、效率低下、蒸馏终点不易控制、仪器的气密性不严等诸多的问题, 试验数据精密度不高, 准确度不好, 系统误差大^[7-12]。优化改进的方法将采用电动搅拌棒代替橡皮头玻璃棒和全自动凯氏定氮仪代替蒸馏装置人工滴定, 对改善上述问题具有重大意义。

1 实验原理

碱性土壤先用 1 mol/L 氯化铵溶液加热处理, 分解除去碳酸钙, 然后用 1 mol/L 乙酸铵交换法测定阳离子交换量。

酸性及中性土壤直接用乙酸铵交换法。该方法是利用 1 mol/L 乙酸铵溶液反复处理土壤, 使乙酸铵溶液置换出土壤中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 H^+ 等离子使之成为 NH_4^+ 的饱和土壤^[13]。然后用 95% 的乙醇洗去多余的乙酸铵, 用水将土壤洗入凯氏瓶中, 加固体氧化镁和液体石蜡进行蒸馏。蒸馏出来的氨用硼酸溶液吸收, 然后用盐酸标准溶液滴定, 根据 NH_4^+ 的量计算出阳离子交换量。

2 实验试剂和仪器设备

2.1 实验试剂 1 mol/L 氯化铵溶液, pH=7 的 1 mol/L 乙酸铵溶液, 95% 乙醇溶液保证无 NH_4^+ , 液体石蜡(分析纯), 甲

基红-溴甲酚绿混合指示剂, 20 g/L 硼酸指示剂溶液, 0.05 mol/L 盐酸标准溶液。固体氧化镁分析纯, 纳氏试剂。

2.2 实验仪器 100 mL 离心管, 200 mL 烧杯, 表面皿, 智能温控电热板(天津拓明实验仪器技术开发有限公司), KTB-B01 电动搅拌棒(中山康腾电子厂); 湘仪离心机, K1100 全自动凯氏定氮仪(济南海能仪器股份有限公司), 凯氏管与定氮仪配套使用, 分析天平, 电子秤。

3 实验步骤

3.1 氯化铵溶液分解碱性土壤中的碳酸钙 pH>7.5 为碱性土壤, 碱性土壤有别于酸性和中性土壤的处理方法, 多一步蒸煮的过程。准确称取通过 2 mm 筛孔的风干碱性土壤 5.00 g 于 200 mL 烧杯中, 加入 1 mol/L 氯化铵溶液 75 mL 盖上表面皿放到智能温控电热板上, 调温至 165 °C 低温煮沸, 直到无氨味为止, 如果烧杯剩余溶液比较少, 仍有氨味可以补加些氯化铵。烧杯内的土样用 1 mol/L 氯化铵溶液洗入 100 mL 离心管中, 将离心管放到电子秤上, 1 mol/L 氯化铵溶液调节重量使之平衡。平衡好的离心管放到离心机中, 离心 3 min, 转速 4 000 r/min, 弃去离心管中的清液, 以下操作和酸、中性土壤方法相同。

3.2 乙酸铵溶液交换土壤中的阳离子 准确称取通过 2 mm 筛孔的风干土壤 5.00 g(酸性或中性)放入 100 mL 离心管中, 加入 1 mol/L 乙酸铵溶液 50 mL, 用电动搅拌棒搅拌土样, 使其成为混匀的泥浆状态不能有颗粒状土块, 然后用 1 mol/L 的乙酸铵溶液洗净搅拌棒溶液收入离心管中。将离心管放入离心机中离心 3 min 转速 4 000 r/min 离心后的清液弃掉。碱性土壤用乙酸铵溶液交换 2 遍, 其余土壤用乙酸铵溶液交换 5 遍。

3.3 乙醇洗掉多余的铵根离子 向载土的离心管中加入 95% 乙醇溶液 50 mL, 用电动搅拌棒搅拌土样, 使其成为混匀的泥浆状态不能有块状土, 以便洗去土样表面多余的乙酸铵, 然后离心 5 min, 转速 4 000 r/min, 弃去乙醇溶液。碱性

土壤如此反复用乙醇清洗5遍,其余的土壤洗4遍,河北的土壤经过大量实验证明多余的乙酸铵已经完全洗掉,用纳氏试剂已经不能检查出铵根离子的存在。不同土壤的处理方法见表1。

表1 不同土壤的处理方法

Table 1 Processing method of different treatments

pH	氯化铵蒸煮 Chloride cooking	乙酸铵交换 Ammonium acetate exchange	乙醇清洗 Ethanol cleaning
≤7.5	不需要	5遍	4次
>7.5	直至没有氨味	2遍	5次

3.4 凯氏定氮仪蒸馏滴定 用蒸馏水将洗掉多余铵根离子的土样全部转移到凯氏瓶中,然后加入2 mL的液体石蜡和1 g轻质氧化镁,立即将凯氏瓶固定到全自动凯氏定氮仪仪器上进行蒸馏。在进行蒸馏时间的设置上应当考虑不同土壤pH与时间变化关系,从而保证土壤中的铵根离子全部被蒸馏出来而被硼酸溶液吸收。通过大量的实验表明,在蒸馏到180 s后接收杯中的硼酸溶液的pH达到最大,此后的蒸馏pH基本无明显变换,可以认定此时间蒸馏完成。通过反复实验将蒸馏时间定到4 min保证所有的高样品都能蒸馏干净。蒸馏时间结束进行自动滴定根据颜色自动确定终点。

4 数据处理

阳离子交换量的计算公式为:

$$CEC = \frac{C \times (V - V_0)}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中,CEC为阳离子交换量(cmol(+)/kg),C为盐酸标准溶液的浓度(mol/L),V为盐酸标准溶液的用量(mL),V₀为空白试验盐酸标准溶液的用量(mL),m为风干土样的质量(g)。

采用0.05 mol/L盐酸标准溶液对仪器空白进行多次测定得出空白浓度为0.1 mL,分析得出为硼酸指示剂所消耗盐酸体积。

选择低、中、高不同含量不同pH的5种国家标准物质进行7次平行测定分别计算其精密度和准确度,结果见表2。

表2 不同标样测试的精密度和准确度

Table 2 Precision and accuracy of different standard samples

测定次数 Determination times	ASA-1a	ASA-7	ASA-8	ASA-9	ASA-10
1	20.77	30.72	13.65	9.76	19.67
2	21.76	31.21	13.78	9.81	19.93
3	20.80	31.55	13.41	9.76	20.05
4	21.51	31.51	13.82	9.89	19.79
5	21.16	30.85	13.69	9.67	20.01
6	21.09	31.28	13.74	9.69	19.66
7	21.88	30.96	13.70	9.74	19.98
平均值 Average	21.28	31.15	13.68	9.76	19.87
标准值 SD	21.6±1.4	31±1	13.8±0.7	9.6±1.3	20±2
RSD//%	2.09	1.03	0.98	0.76	0.82
pH	6.80	6.14	8.61	8.50	8.18

从上述5组标样的结果可以看出,此种方法的精密度和准确度都能满足实验的要求,适合各种土壤阳离子交换量的测定。

5 土壤样品的实测分析

取3组土壤样品采用滴定浓度为0.05 mol/L盐酸溶液进行测验,每组测3次,分别计算其绝对偏差,结果和国家规定允许偏差比较验证方法的可行性(表3)。

表3 土壤样品的绝对偏差

Table 3 Absolute deviation of the soil sample

土壤样品 Soil sample	滴定体积 Titration volume//mL	CEC cmol(+)/kg	绝对偏差 Absolute deviation
A	18.508	17.309	-0.031
	18.577	17.373	0.033
	18.538	17.337	-0.003
B	23.169	21.667	-0.398
	23.988	22.433	0.368
	23.626	22.095	0.03
C	39.620	37.053	0.401
	38.717	36.208	-0.444
	39.239	36.696	0.044

国家规定测定值在10~30 cmol(+)/kg的绝对偏差范围在0.5~1.5 cmol(+)/kg,测定范围为>30 cmol(+)/kg。从表3可以看出,样品的绝对偏差在国家规定的允许范围之内同样可以印证方法的可行性。

6 结语

电动搅拌棒的使用可以使土壤样品更细碎,与乙酸铵的交换更加充分,乙醇的清洗过程相比较玻璃搅拌棒更加彻底更容易洗掉多余的铵根离子。全自动凯氏定氮仪通过自动蒸馏和自动滴定大大地减少劳动强度和提方法的精密度的,减少了实验的系统误差,特别适合大批量土壤阳离子交换量的测定。

参考文献

- [1] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业出版社,1999.
- [2] 刘金婷.膨润土中阳离子交换容量CEC及交换性阳离子的测定[J].中国非金属矿工业导刊,2016(3):12-13.
- [3] 全国农业分析标准化技术委员会.中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定:NY/T 295—1995[S].北京:中国标准出版社,1996.
- [4] 马台飞,张尼,魏增,等.振荡交换-抽滤淋洗结合凯氏定氮法快速测定土壤中的阳离子交换量[J].岩矿测试,2019,38(1):129-135.
- [5] 窦蓓蕾,张沛,田渭花,等.陕西地区土壤阳离子交换量(CEC)测定方法研究[J].安徽农学通报,2015,21(22):65-66.
- [6] 谭美娟,汪晨霞,卫晋波.乙酸铵交换法测定酸性土壤阳离子交换量的方法改良探讨[J].化工管理,2016(20):148-150.
- [7] 周圆,卞世闻,张宇.凯氏定氮仪测定土壤阳离子交换量的方法改进[J].环境科学导刊,2015,34(6):106-109.
- [8] 李荃.K9840自动凯氏定氮仪测定阳离子交换量[J].世界有色金属,2017(17):284-285.
- [9] 王晓春.太原市代表性区域内土壤阳离子交换量的测定及分析[J].山西科技,2016,31(3):58-60.
- [10] 张力平,张台凡,魏斌,等.凯氏定氮仪测定土壤阳离子交换量方法优化[J].资源节约与环保,2018(7):22,27.
- [11] 拉毛吉,王玉功,张榕,等.纳氏试剂分光光度法测定土壤阳离子交换量[J].中国无机分析化学,2018,8(4):16-20.
- [12] 李艳荣,徐蕾.全自动淋洗-智能蒸馏联合技术检测土壤中阳离子交换量[J].环境监测与预警,2018,10(2):30-32.
- [13] 王黎明.土壤中阳离子交换量的快速测定——蒸馏法[J].宁夏农林科技,2012,53(9):156,160.