

沉淀电导法测定土壤中氯离子的含量

马伟文, 朱能武, 银玉容, 张建功

(华南理工大学环境与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 在分析土壤中氯离子检测方法的基础上, 提出一种通过计算理论电导率与实测电导率进行检测的方法—沉淀电导法。方法的加标回收率为 93.40% ~ 97.40%, 相对标准偏差可达 1.91%, 满足一般的分析检测要求。此法操作简单, 使用试剂种类少, 适合批量样品测试。

关键词: 沉淀电导法; 理论电导率; 差值; 氯离子

中图分类号: S151.9⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-6257 (2016) 03-0145-04

氯是植物生长中的必要元素, 在植物的新陈代谢中起重要作用。植物缺氯轻度表现为生长不良, 严重时表现为叶片失绿、凋萎, 但土壤中含氯过多也会引起作物中毒, 抑制生长, 影响产量和品质^[1]。建立简单、准确的实验方法对批量土壤样品进行检测, 在农业生产上有重要意义。

目前, 氯离子的测定方法常用硝酸银滴定法(莫尔法)^[2]、电位滴定法^[3-4]、离子色谱法^[5-6]、电导滴定法^[7]等。硝酸银滴定法需要药剂种类较多, 操作麻烦, 消耗时间多, 滴定终点的颜色靠人的视觉判断, 有较大的误差, 当土壤滤液有颜色或混浊时, 更难判断终点; 电位滴定法处理有机质含量较高的土壤样品比较麻烦, 需要的仪器种类较多, 操作相对复杂; 离子色谱法操作简单, 样品检测耗时较长, 仪器价格较贵, 若土壤消解过程中带入过量的酸, 会严重影响检测; 电导滴定法操作比较麻烦, 样品检测耗时较长, 温度变化影响很大。

基于目前各检测方法的优缺点, 本文提出用沉淀电导法来检测氯离子。沉淀电导法是根据沉淀剂(如: 硝酸银)与样品反应后, 理论电导率(假定溶液中不发生沉淀反应, 样品电导率与沉淀剂电导率进行叠加得到的电导率)与实测电导率(溶液中的离子发生沉淀反应后, 实测出来的电导率)的差值和待测样品离子浓度的相关性进行检测。待测样品离子浓度越大, 差值越大。在相同条件下进行检

测实验, 根据相应离子的标准曲线, 计算出样品待测离子的浓度。此法操作简单, 所需试剂很少, 所用仪器便宜, 样品检测时间短, 准确度高, 精度高, 适合于批量样品的检测。

本文对沉淀电导法的影响因素进行了研究, 并进行对比检测实验, 以验证此法的准确度与精确度。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器: DDS-307 型电导率仪、pHS-3C 型 pH 计, SHA-CA 型水浴恒温振荡器、CT15RT 型台式高速离心机、BS124S 型电子天平、0.45 μm 水性滤膜针头滤器、20 mL 规格的离心管等。

试剂(均为分析纯): 硝酸银、硝酸、氯化钾、硝酸铜、硝酸钡等。

实验用水: Millipore Elix70 型号纯水机生产的纯水。

1.2 溶液

1% 稀硝酸溶液: 取 1 mL 浓硝酸, 加 99 mL 纯水。

氯离子标准储备溶液: 用氯化钾配制氯离子浓度为 100 mg/L 溶液 1 L。实验过程中用到的其它浓度溶液用此溶液稀释。配制时, 加入少量的稀硝酸, 使溶液的 pH 值在 3~5 之间。

银离子标准溶液: 用硝酸银配制银离子浓度为 30 mg/L 左右溶液 1 L。配制时, 加入少量的稀硝酸, 使溶液的 pH 值在 3~5 之间。

1.3 样品的制备

称取过 2 mm 筛的风干土壤样品约 5 g (精确到 0.001 g), 放入 100 mL 的塑料瓶中, 加 50 mL 的纯

收稿日期: 2015-03-23; 最后修订日期: 2015-06-25

作者简介: 马伟文(1982-), 男, 广东梅州人, 硕士, 实验师, 研究方向为实验教学、环境分析技术等。E-mail: wwma@scut.edu.cn.

水,再加入少量(0.1 g左右)硝酸铜(沉淀硫离子)及硝酸钡(沉淀硫酸根离子),超声提取30 min,每隔5 min振摇一次,保持固相完全分散。然后离心(转速为10 000 r/min)10 min,去除悬浮物。取上清液,用0.45 μm水性滤膜针头滤器过滤,收集滤液待测。同时做空白样品。测量前,在稀释样品时,加入少量稀硝酸,使样品的pH值在3~5之间^[8]。

本实验选用3种土壤进行检测,分别为棕色(1#)、浅黄色(2#)、黑色(3#)3种砂质土壤。土壤均取于华南理工大学校园内。

1.4 标准曲线的绘制

在离心管中分别加入2 mL氯离子浓度为0、10、20、30、40、50、60 mg/L的氯化钾标准溶液,然后加入14 mL银离子浓度为32 mg/L的硝酸银标准溶液,摇匀。用另一批离心管分别装10 mL氯离子浓度为0、10、20、30、40、50、60 mg/L的氯化钾标准溶液。再用1根离心管装10 mL左右银离子浓度为32 mg/L的硝酸银标准溶液。然后把所有离心管放入摇床,振荡1 h(振荡速度为150 r/min),静置1~2 min,待溶液里没有气泡,检测所有溶液电导率。

1.5 样品检测

取经稀释酸化后的待测样品2 mL于离心管中,再加入14 mL银离子浓度为32 mg/L的硝酸银标准溶液,摇匀。用另一批离心管分别装10 mL左右待测样品,做3个平行样。空白样品同样处理。此外,做1个自来水样品(需要酸化,使pH值在3~5之间),以试验样品杂质含量对反应平衡时间的影响。然后与标准曲线的绘制实验同步操作。通过同步操作,可保证在相同温度下检测电导率,消除温度带来的误差。

与此同时,进行加标回收率实验,在稀释酸化后的待测样品中加入氯离子标准溶液,使氯离子浓度提高10 mg/L。

1.6 条件试验

所有溶液振荡完毕后,静置1 h,检测电导率(第1次检测),然后每隔2 h,检测1次溶液的电导率,直至理论电导率与实测电导率的差值不再变化为止。

1.7 对比分析

为了验证本法的准确度与精确度,用硝酸银滴定法及离子色谱法对稀释酸化后的待测样品检测,进行对比分析实验(做3个平行样品)。

此外,利用此法检测土壤有效态成分分析标准物质(GBW07412a),以检验本法检测的准确度。

2 结果与分析

2.1 条件试验

标准样品及自来水样品的理论电导率与实测电导率的差值,在样品静置1 h后变化很少,可以认为沉淀反应已达到平衡。

土壤样品的理论电导率与实测电导率的差值,在样品静置12 h后才变化较少,沉淀反应基本达到平衡。这说明在复杂体系下(如土壤浸提液)沉淀反应平衡需要较长的时间。

以下数据均为样品静置12 h后检测的。

2.2 标准曲线的绘制

氯离子的标准曲线检测的数据如表1。加沉淀剂后,理论电导率与实测电导率的差值(y)与氯离子浓度(x)作相关性计算,得到的线性方程为 $y = 0.4372x + 0.6326$,相关系数 $R^2 = 0.9988$ 。相关系数接近1,可判断此标准曲线的线性较好,可作为标准曲线使用。

表1 氯离子的标准曲线检测结果

标准样品氯离子浓度 ρ (mg/L)	0.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00
标准样品电导率 κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3.40	43.10	82.90	122.90	165.60	204.00	243.00
加沉淀剂后实测电导率 κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	39.00	40.00	40.00	41.50	42.00	42.00	43.00
理论电导率 κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	39.80	44.76	49.74	54.74	60.08	64.88	69.75
电导率差值 κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0.80	4.76	9.74	13.24	18.08	22.88	26.75
硝酸银电导率 κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)				45.00			

注:理论电导率 = (硝酸银电导率 × 所加体积 + 样品电导率 × 所加体积) ÷ 总体积。差值为理论电导率减去实测电导率。

2.3 样品检测

稀释酸化后待测样品的检测数据如表2。由表2回收率数据可知,沉淀电导法加标回收率 > 93.40%,

证明本检测方法具有一定的准确度,可满足一般的分析要求。此外,根据土壤的颜色与回收率数据进行分析,土壤颜色越深,回收率越低。

表2 稀释酸化后待测样品检测结果

样品名称	1#	1#加标	2#	2#加标	3#	3#加标
样品平均电导率 κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	510.00	554.00	347.00	389.00	430.00	471.00
加沉淀剂后平均实测电导率 κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	92.00	93.33	81.30	83.53	89.80	90.90
氯离子浓度 ρ (mg/L)	24.21	33.55	1.62	11.36	5.99	15.36
回收率 (%)	93.40		97.40		93.70	

注: 样品浓度的计算方式与标准曲线的相同, 先求出理论电导率, 然后减去实测电导率, 求出差值。再根据差值与标准曲线求出样品浓度。

2.4 对比分析实验

把沉淀电导法、离子色谱法、硝酸银滴定法检测土壤中的氯离子含量综合列于表3中, 并计算相应的相对标准偏差 (*RSD*)。

表3 土壤样品氯离子含量

土壤样品编号	1#	<i>RSD</i> (%)		
土壤样品质量 m (g)	5.105			
沉淀电导法 (mg/kg)	232.03	240.65	238.69	1.91
离子色谱法 (mg/kg)	230.41	231.45	232.58	0.47
硝酸银滴定法 (mg/kg)	235.48	238.14	243.51	1.71
土壤样品编号	2#	<i>RSD</i> (%)		
土壤样品质量 m (g)	4.856			
沉淀电导法 (mg/kg)	14.52	18.33	17.20	11.73
离子色谱法 (mg/kg)	14.57	15.62	15.12	3.48
硝酸银滴定法 (mg/kg)	15.62	17.54	18.22	7.87
土壤样品编号	3#	<i>RSD</i> (%)		
土壤样品质量 m (g)	5.124			
沉淀电导法 (mg/kg)	55.04	60.60	59.72	5.12
离子色谱法 (mg/kg)	55.41	56.78	56.32	1.24
硝酸银滴定法 (mg/kg)	59.24	57.52	57.32	1.82

根据表3的数据, 3种方法所测的氯离子含量相差不大, 说明沉淀电导法具有较高的准确度。当氯离子含量较高时, 如1#土壤样品, 沉淀电导法的 *RSD* (1.91%) 与硝酸银滴定法的 *RSD* (1.71%) 相似, 但当样品中氯离子含量较低时, 沉淀电导法的精密度较差。由此表明, 沉淀电导法能够满足一般的分析要求。

土壤有效态成分分析标准物质 (GBW07412a) 的氯离子含量为 (0.020 ± 0.005) g/kg。利用本法检测出的结果是 18.63 mg/kg, 准确度达 93.15%, 达到一般分析检测要求。

3 结论

沉淀电导法操作简单, 所需仪器设备少, 试剂

使用种类少, 检测受温度变化影响小, 准确度高, 速度快, 适合于大批量样品检测。

因样品与沉淀剂反应后引起的电导率下降量较小, 所以本法只适应于中、高浓度样品检测。本文用氯离子浓度为 10 mg/L 以下的标准样品进行标准曲线绘制时, 浓度与“差值”的相关性很差。主要原因: 一是样品与沉淀剂反应后引起的电导率下降量不大, 二是加样品及试剂时的操作误差。

沉淀电导法的检测能力受制于电导率仪的性能。本法所用电导率仪, 要求液体的电导率不超过 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 否则影响检测精确度。样品可通过稀释再加标的方法, 使其电导率接近标准溶液的电导率, 且氯离子的浓度适合于本法检测。此外, 样品的电导率需具有稀释性, 即稀释倍数与电导率下降倍数对应。若不对应, 则无法用此法检测。若样品的电导率不具有稀释性, 则理论电导率的计算方法应该改为: 理论电导率 = 硝酸银电导率 \times 所加体积 \div 总体积 + 样品稀释实测电导率。样品稀释实测电导率的检测方法为: 用超纯水替代硝酸银, 加入体积相同, 然后检测稀释后的溶液电导率。

本检测方法样品与沉淀剂反应平衡时间较长, 但若样品不复杂 (如自来水样品), 可缩短反应时间。

为了消解干扰, 在样品制备过程中需要加入硝酸铜以去除硫离子, 加入硝酸钡以去除硫酸根离子, 而且样品的 pH 值须调至 3~5 之间, 以减少中和反应带来的误差。此外, 样品中的溴离子、碘离子会带来干扰。

参考文献:

- [1] 程亦, 张玺, 李玉华, 等. 蔬菜作物长期施用含氯肥对土壤相关性质的影响 [J]. 中国农业科学, 2005, 38 (7): 1487-1494.
- [2] 傅玉祥. 土壤分析技术规范 (第2版) [M]. 北京: 中国

- 农业出版社, 2006.
- [3] NY/T 1378—2007, 土壤氯离子含量的测定 [S].
- [4] 孙又宁, 余梅玲. 自动电位滴定法测定肥料与土壤中氯离子含量 [J]. 中国土壤与肥料, 2007, (2): 74-76.
- [5] 杨小秋, 李航, 万昆, 等. 离子色谱法测定土壤样品水提取液中的氯离子含量 [J]. 分析仪器, 2013, (3): 6-8.
- [6] 曹建涛, 张海洋. 离子色谱法测定土壤中氯离子与传统方法的比较 [J]. 科技资讯, 2010, (11): 161.
- [7] 刘顺珍, 张丽霞, 黄燕敏. 沉淀电导滴定法测定水中氯离子含量 [J]. 桂林理工大学学报, 2011, 31 (4): 586-590.
- [8] 吕亮, 刘帅. 离子色谱法测定土壤中氯离子的含量 [J]. 农学学报, 2011, (9): 39-42.

Determination of chloride ion in soil by precipitation conductance method

MA Wei-wen, ZHU Neng-wu, YIN Yu-rong, ZHANG Jian-gong (College of Environment And Energy, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong 510006)

Abstract: On the basis of detection analysis method of chloride ion in soil, a detection method by calculating the theoretical conductivity and actual conductivity measurement which called precipitation conductance method was put forward. The recovery of this method was 93.40% ~ 97.40%, and the relative standard deviation (RSD) was 1.91%, it was proved to be validated to meet the general requirements analysis. The operation of this method is simple. It need fewer drugs and is suitable for multi-tudinous sample testing.

Key words: precipitation conductance method; theoretical conductivity; difference; chloride ion



江苏省淮安大华生物科技有限公司 为您提供……

高效、绿色、环保发酵剂——酵素菌速腐剂



许可证号: 微生物肥 (2003) 准字 (0107) 号、国环有机农业生产资料认证号: OP-0109-932-201

淮安市大华生物科技有限公司是以研制生产酵素菌系列微生物制品为主的科技型企业, 集科研、生产、销售于一体, 技术力量雄厚、设备先进、设施完善。本公司主要产品微生物发酵剂——酵素菌速腐剂, 是采用生物技术制成的一种好(兼)气性复合微生物制剂, 高效、绿色、环保, 内含大量有益微生物、活性酶, 适用于秸秆腐熟、畜禽粪便处理、垃圾堆肥、污泥堆肥和饼粕肥、农家肥等有机物固体发酵和人畜粪便液体发酵, 是生产有机生物肥的优质、高效发酵剂。

主要功效: 1. 发酵分解能力强, 快速腐熟有机材料。2. 改良土壤, 增强地力。3. 增产效果显著。4. 减轻病虫害, 克服连作障碍。5. 改善农产品品质。我公司可为生物有机肥生产厂家提供发酵原料配比、工艺等资料。

机插秧育苗专用肥——机插水稻育苗基质

[苏农肥 (2005) 准字 0365-02 号]

机插水稻育苗基质(拌土型)是根据无土栽培学、植物营养学、肥料学、土壤微生物生态学原理研制而成, 内含有多钟有益微生物、有机物及植物所需的大量、微量平衡营养元素, 既是一种栽培基质又是一种良好的土壤调理剂。根据江苏农垦多年应用结果, 具有“五省三增”的效果, 即: 省工、省肥、省药、省地、省机械费用, 增加产量、增强抗病性、增加效益。

功效特点: 1. 改良育秧土壤结构, 提高土壤通透性和保水性能, 提高养分利用率。2. 有机、无机、微生物肥三元配科学, 营养全面, 苗期无需追肥。3. 根际形成的优势菌种能抑制和减少病原菌的产生, 减轻病虫害的发生, 增强植物抗性。4. 采用天然可降解有机物等经多重生化处理制成, 属绿色环保型产品, 符合绿色无公害农业的要求。5. 节本增效, 每盘育苗成本仅需 0.2 元。

我公司还生产国环有机认证产品“华丰有机液肥”, 并为有机基地提供种植方案, 现诚征各地经销代理商。

地址: 江苏省淮安市楚州区白马湖农场 邮编: 223216

电话: 0517-85751101、85751488 传真: 0517-85751488

联系人: 陈忠良 手机: 18952315919 网址: <http://www.jsdh.com> E-mail: dahua@jsdh.com