

快速检测土壤阳离子交换量的研究

沈纯怡, 邢伟银

(浙江省检验检疫科学技术研究院湖州分院, 浙江 湖州 313000)

摘要: 针对土壤阳离子交换量检测行业标准推荐方法耗时长、操作繁琐, 介绍了一种定氮仪配合漩涡振荡仪测定土壤阳离子交换量的快速蒸馏法, 改进了离心处理环节和蒸馏步骤, 讨论了关键流程和注意事项。该方法与行业标准乙酸铵法相比, 试剂消耗明显减少, 检测效率提高 45%, 检测精度和准确度符合标准要求, 特别适于大批量及快速检出的土壤样品分析。

关键词: 土壤; 阳离子交换量; 定氮仪; 漩涡振荡仪

中图分类号: S151.9⁺5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-6257(2016)05-0144-04

土壤阳离子交换量 (Cation Exchange Capacity, 简称 CEC) 是指土壤胶体所吸附的交换性盐基 (钙、镁、钾、钠) 和水解性致酸离子的总量, 其值越大, 代表土壤的水化、膨胀和分散能力越强, 土壤肥力水平也越高, 所形成的结合水膜厚度越厚, 表征保水能力越好^[1]。因此, 土壤所含阳离子总量也是对土壤肥力水平, 以及土壤的水稳性和缓冲能力等性状进行综合评价的一项主要依据^[2]。

土壤阳离子交换量在诸如土壤环境质量评价或农业农耕地等级分类等工作中都属于必测项目, 其特点是单批次送检数量大, 时间要求严格, 因此寻求可操作性强, 快速准确的土壤 CEC 值的测定方法极为必要。目前土壤阳离子交换量测定方法主要有中性乙酸铵法、氯化钡-硫酸强迫交换法等^[3-4], 并且随着新试剂和新仪器设备的不断发展及应用, 也有很多研究者在不断探索提高效率 and 准确性的方法, 如氟化铵交换-差量法, EDTA-铵盐快速法以及 ICP-AES 直接测定土壤阳离子组成及含量等改进方法^[5-7], 都取得了不错的效果。考虑到检测成本及实验室硬件条件限制, 除石灰性土壤外多数检验机构尤其是国家认证的检验机构一直沿用的还是行业标准中推荐的乙酸铵法^[8-9]。虽然此方法选用的仪器较常规, 方法较简单, 但是操作繁琐, 重复步骤多, 检测时间偏长^[10], 如使用乙酸铵和乙

醇处理土壤时, 通过普通摇匀后离心, 洗涤效率低, 同等条件下, 钙镁离子或铵离子可能并未除尽, 易引起土壤阳离子交换量的测定值偏高, 因此需要增加洗涤次数, 提高了时间和试剂成本; 在蒸馏过程中, 蒸馏体积难以准确控制, 不易获得可靠的检测结果。而利用定氮仪配合漩涡振荡仪, 可以克服以上不足, 有效提高工作效率及检测精度, 实用性更佳。

1 测定原理与方法

1.1 原理

使用 1 mol/L 的乙酸铵溶液在适宜的 pH 值条件下 (pH 7.0) 反复处理土壤, 使之成为铵离子饱和土。过量的乙酸铵用 95% 乙醇洗去, 加氧化镁以定氮蒸馏的方法进行蒸馏。蒸馏出的氨用硼酸溶液吸收, 以标准盐酸溶液滴定, 根据铵离子的量计算土壤阳离子交换量。

1.2 材料与试剂

所有试剂除注明者外, 均为分析纯; 水均为去离子水。

1 mol/L 乙酸铵溶液 (pH 7.0): 77.09 g 乙酸铵用水溶解并定容至 1 L; 95% 乙醇 (无铵离子); 轻质氧化镁; 20 g/L 硼酸溶液: 20 g 硼酸溶于 1 L 无二氧化碳蒸馏水; 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂: 称取 0.066 0 g 甲基红和 0.099 0 g 溴甲酚绿, 用少量 95% 乙醇溶解, 再加 95% 乙醇至 100 mL; 0.1 mol/L 盐酸标准溶液: 吸取 9 mL 浓盐酸, 用水稀释, 定容至 1 L, 再用基准无水碳酸钠标定; 0.01 mol/L 盐酸标准滴定溶液: 移取 0.1 mol/L 盐

收稿日期: 2015-06-22; 最后修订日期: 2015-08-02

作者简介: 沈纯怡 (1989-), 女, 浙江湖州人, 本科, 学士, 助理工程师, 从事土壤、水质化学分析检测工作。E-mail: 358079885@qq.com。

酸贮备液 20 mL, 用水定容至 200 mL; pH = 10 缓冲溶液: 67.5 g 氯化铵溶于无二氧化碳水, 加浓氨水 570 mL, 用无二氧化碳水稀释至 1 L; 钙镁指示剂; 纳氏试剂。

1.3 仪器

福斯 FOSS Kjeltac 8200 凯氏定氮系统; 孔径 1 mm 试验筛; 50 mL 离心管; 天平: 感量 0.000 1 g; 离心机: Thermo BIOFUGE PRIMO R, 转速 4 000 ~ 5 000 r/min; 漩涡振荡仪: Scientific Industries Si VORTEX - GENIE 2。

1.4 测定步骤

1.4.1 称取过 1 mm 孔径筛的土样 1.00 g 于 50 mL 离心管中, 加入 40 mL 1 mol/L 乙酸铵, 拧紧瓶盖, 置于漩涡振荡仪上振荡 1 min。将离心管放入离心机中, 转速为 4 500 r/min, 离心 3 min。取出离心管弃去上清液。再加入 40 mL 1 mol/L 乙酸铵溶液, 重复上述步骤 3 次。取最后一次的上清液 5 mL, 加入 pH = 10 缓冲液 1 mL, 加少许钙镁指示剂, 若溶液呈蓝色, 则说明钙离子已除尽; 若溶液呈紫色, 则说明还存在钙离子, 需再重复上述离心步骤, 直至上清液中无钙离子为止。

1.4.2 向离心管中加入 40 mL 95% 乙醇, 参照 1.4.1 离心步骤, 拧紧瓶盖, 置于漩涡振荡仪上振荡 1 min。放入离心机中, 以 4 500 r/min 转速, 离心 3 min。取出弃去上清液, 如此重复 3 次。取最后一次上清液, 滴于白瓷盘中, 立即加一滴纳氏试剂, 若无黄色, 则说明铵离子已除尽; 若变黄色, 则需要再重复上述离心步骤, 直至上清液中无铵离子。

1.4.3 将离心管中的土样用 80 mL 水全部洗入定氮仪的消化管中, 向消化管中加入 1 g 左右轻质氧化镁, 在接收瓶中加入 10 mL 20 g/L 硼酸溶液, 将消化管装入定氮仪进行蒸馏。

1.4.4 取下接收瓶, 加入 3 滴甲基红 - 溴甲酚绿混合指示剂, 用 0.01 mol/L 盐酸标准滴定溶液滴定, 并记录结果。每份土样做 2 次平行。同时做空白试验。根据滴定结果按行业标准所列公式进行 CEC 值的计算。

2 结果与分析

2.1 定氮仪参数选择及效率比对

选择不同蒸馏时间 3 ~ 10 min, 不同蒸汽量 40% ~ 90%, 对国家级土壤标准物质 [GBW07461,

真值 (20 ± 2) cmol/kg] 进行测定, 同时做空白, 每个样做 4 个平行, 测定结果平均值列于表 1。

表 1 定氮仪参数选择试验

蒸馏时间 (min)	土壤标样 GBW07461 测定值 Q_+ (cmol/kg)					
	定氮仪蒸汽量设定值 (%)					
	40	50	60	70	80	90
3	—	—	16.3	17.0	17.2	17.6
4	—	15.3	16.8	17.3	17.3	17.9
5	14.6	16.1	17.0	17.2	17.5	17.8
6	16.2	16.2	17.1	17.4	17.5	17.9
7	17.2	16.6	17.2	17.3	17.6	18.0
8	17.3	17.0	17.2	17.4	17.7	18.0
9	17.7	17.2	17.3	17.4	17.6	17.9
10	17.8	17.3	17.2	17.5	17.6	18.0

结果表明, 测定值 Q_+ 随蒸汽量和蒸馏时间的增加而增加, 同时蒸汽量越小, 随蒸馏时间的延长, 检测结果的增值越明显, 而蒸汽量越大, 测定值 Q_+ 随时间的变化则越小, 但是检测数值整体偏低。这是因为定氮仪蒸馏出氨的速度高于普通凯氏烧瓶蒸馏的速度, 同样体积的硼酸接收液来不及吸收被快速蒸馏出的氨, 从而导致检测结果整体偏低。因此, 将接收液体积由 10 mL 增加至 20 mL, 并重新进行仪器蒸馏时间和蒸汽量的选择, 每个样品做 4 个平行, 测定结果平均值列于表 2。

表 2 定氮仪参数优选试验

蒸馏时间 (min)	土壤标样 GBW07461 测定值 Q_+ (cmol/kg)			
	定氮仪蒸汽量设定值 (%)			
	60	70	80	90
3.5	17.4	18.2	18.3	18.7
4.0	18.2	19.0	18.8	19.1
4.5	19.8	20.6	18.9	19.4
5.0	21.0	21.8	19.1	19.5
5.5	21.4	21.8	19.4	19.5

数据显示, 当蒸馏时间为 4.5 min, 蒸汽量为 70% 时, 测定值 Q_+ 在标样的真值区间内, 并且与常规的乙酸铵法测定值 (表 3) 也最为相近。当蒸

汽量小于70%时,要达到相同效果需要更长的蒸馏时间,当蒸汽量大于70%时,出现与表1所述同样的问题,因此综合考虑检测效率及成本的关系,选择定氮仪参数为蒸馏时间4.5 min,蒸汽量70%,能得到较为理想的测试结果。经试验,平行测定结果符合允许误差的要求。而实践表明,常规的乙酸铵法在去除样品中钙离子和铵离子的操作中,都需

要重复离心5~6次,并且仅蒸馏环节这一步骤就耗时15 min。

2.2 方法的精密度

分别使用凯氏烧瓶蒸馏法和定氮仪蒸馏法对标准样(GBW07461)进行重复性试验,统计相对标准偏差(RSD)。比较结果列于表3。

表3 两种方法的精密度测试及比对

方法	CEC测定值 Q_+ (cmol/kg)									RSD (%)
	次数									
	1	2	3	4	5	6	7	8	均值	
凯氏烧瓶蒸馏法	19.7	20.4	19.9	20.1	20.9	20.5	20.3	21.0	20.4	2.23
定氮仪蒸馏法	20.1	20.3	20.2	20.2	20.1	20.6	20.4	20.5	20.3	0.91

结果显示,用定氮仪蒸馏法检测的相对标准偏差0.91%远小于凯氏烧瓶蒸馏法的2.23%,表明该方法具有更高的精密度。同时,由样本测定值的平均值来分析,定氮仪蒸馏法较凯氏烧瓶蒸馏法检

测结果稳定,重复性好。

2.3 方法的准确度

以4.5 min,70%蒸汽量设定定氮仪对5个国家标准土样进行6次重复测试,数据汇总于表4。

表4 方法的准确度测试

样品	定氮仪蒸馏法 CEC 测定值 Q_+ (cmol/kg)							
	1	2	3	4	5	6	平均值	标准值
GBW07413a	13.0	12.6	12.7	12.7	12.9	12.8	12.8	12.8 ± 0.8
GBW07414a	17.6	17.2	17.4	17.5	17.2	17.4	17.4	17 ± 1
GBW07415a	19.0	19.1	18.8	19.3	18.9	19.3	19.1	19 ± 1
GBW07417a	19.5	19.5	19.8	19.8	19.7	20.0	19.7	19.7 ± 1.1
GBW07458	30.6	31.0	31.3	30.9	31.1	30.7	30.9	31 ± 1

从表4结果可以看出,通过定氮仪蒸馏法测定土壤阳离子交换量准确可靠,5组数据均与标准值高度一致。

3 结论

本文研究了应用定氮仪配合漩涡振荡仪快速检测土壤阳离子交换量的方法。此方法可操作性强,准确度和检验精度均符合国家标准。同时,由于适当减少了洗涤次数,大幅加快蒸馏时间,有效降低了分析测试时间和试剂成本,与行业标准推荐的检测方法相比,单批次样品检测效率提高45%,试剂用量消耗明显减少。由此可见,定氮仪配合漩涡振荡仪快速蒸馏法适用于大批量、速度要求高的土壤样品检测,适于在如土壤环境质量评价、地区土壤抽样调查等土壤分析工作中参考应用。此外,在对

石灰性土壤阳离子交换量的测定试验中,利用定氮仪简化实验流程,提高检测效率同样值得探讨。

受条件所限,选用的定氮仪FOSS Kjelttec 8200为半自动定氮仪,若具备全自动定氮仪,如FOSS Kjelttec 8420,完成蒸馏后自动滴定,能够直接获得数据,并且一次处理样品数量能够从8个增加到20个,将进一步提高检测工作效率,降低工作强度,同时还能避免人工滴定可能带来的偏差。

参考文献:

- [1] 赵新儒. 紫色土交换性阳离子定比交换能力研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [2] 张琪, 方海兰, 黄懿珍, 等. 土壤阳离子交换量在上海城市土壤质量评价中的应用 [J]. 土壤, 2005, 37 (6): 679-682.
- [3] 鲍士旦. 土壤农化分析 (三版) [M]. 北京: 中国农业出

- 版社, 2008.
- [4] 张彦雄, 李丹, 张佐玉, 等. 两种土壤阳离子交换量测定方法的比较 [J]. 贵州林业科技, 2010, 38 (2): 45-49.
- [5] 王龙山, 韩张雄, 王曦婕. 氟化铵交换-差量法测定土壤阳离子交换总量 [J]. 江苏农业科学, 2014, 42 (10): 318-319.
- [6] 包农建, 团良. EDTA-铵盐快速法测定土壤中阳离子方法探讨 [J]. 北方环境, 2012, 25 (3): 156-158.
- [7] 杨乐苏. ICP-AES 直接测定土壤中多种交换性阳离子组成 [J]. 广东林业科技, 2008, 24 (6): 20-23.
- [8] NY/T 295-1995, 中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [9] LY/T 1243-1999, 森林土壤阳离子交换量的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [10] 李林, 张晓光, 武中波. 中性土壤阳离子交换量测定应注意的事项 [J]. 中国环境监测, 2004, 20 (6): 4.

Research on the rapid determination of cation exchange capacity in soil

SHEN Chun-yi, XING Wei-yin (Zhejiang Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine Huzhou Branch, Huzhou Zhejiang 313000)

Abstract: Since the recommendation method of industry criteria was complicated and time consuming, this paper proposed a rapid determination of cation exchange capacity (CEC) in Soil. By applying azotometer and shaker, the centrifugation and distillation were improved. The key processes and precautions of this method were also discussed. The results showed that the method had satisfied expression in precision and accuracy. It took less time and reagents, and increased efficiency by 45% as compared with the traditional method. It is especially suitable for mass and rapid determinations of soil samples.

Key words: soil; cation exchange capacity; azotometer; shaker



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、微生物肥三元配比科学, 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