

西北石灰性土壤阳离子交换量测定方法比较

王卓¹, 郭全恩¹, 曹诗瑜¹, 展宗冰²

(1. 甘肃省农业科学院土壤肥料与节水农业研究所, 甘肃 兰州 730070;

2. 甘肃省农业科学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 阳离子交换量是评价土壤保肥性能和缓冲性能的重要指标, 也是改良土壤和合理施肥的重要依据之一。为了给西北石灰性土壤阳离子交换量的测定提供科学依据, 通过平行性实验、标准物质检测、实际样品检测, 分析比较了目前普遍采用的测定方法乙酸钙交换法和三氯化六氨合钴浸提-分光光度法的优劣。结果表明, 2种分析方法均具有较好的精密度和准确度, 均适合西北地区石灰性土壤阳离子交换量的测定。从测定结果来看, 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法的土壤阳离子交换量测定值略高于乙酸钙交换法, 在实际样品检测中相对标准偏差介于3.47%~9.46%。但相比之下乙酸钙交换法具有试剂成本较低的优势, 而三氯化六氨合钴浸提-分光光度法具有节省时间的优势, 检测人员可根据实际情况灵活选择使用。

关键词: 石灰性土壤; 阳离子交换量; 乙酸钙交换法; 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法

中图分类号: X833; S151.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-2172(2022)03-0252-04

[doi:10.3969/j.issn.2097-2172.2022.03.014](https://doi.org/10.3969/j.issn.2097-2172.2022.03.014)

Comparison of Two Methods for Determination of Soil Cation Exchange Capacity of Calcareous Soil in Northwest China

WANG Zhuo¹, GUO Quanen¹, CAO Shiyu¹, ZHAN Zongbing²

(1. Institute of Soil, Fertilizer and Water-saving, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China;

2. Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China)

Abstract: Soil cation exchangeable capacity (CEC) is an important index to evaluate the fertilizer retention capacity and buffer capacity of soil. In order to provide reference for the determination of the cation exchangeable capacity of calcareous soil in northwest China, major differences in precision and accuracy between calcium acetate exchange method and hexamine cobaltic chloride exchange method were compared and studied by the parallel tests, standard substance testing and actual sample detection. The result showed that both analysis methods had good precision and accuracy, which were suitable for the determination of the cation exchangeable capacity of calcareous soil in northwest China. Compared with the two analysis methods, data from hexamine cobaltic chloride exchange method were higher compared with that of calcium acetate exchange method and the relative standard deviations in the actual sample detection were between 3.47% to 9.46%, the calcium acetate exchange method has the advantages of lower reagent cost, and the spectrophotometry method using hexamine cobaltic chloride digestion has the time-saving advantages. Therefore, detectors may choose this two methods based on the actual circumstances.

Key words: Calcareous soil; Cation exchangeable capacity; Calcium acetate exchange method; Spectrophotometry method using hexamine cobaltic chloride digestion

土壤阳离子交换量是指土壤胶体所能吸附各种阳离子的总量, 其数值以每 1 kg 土壤中含有各种阳离子的物质量来表示, 即 cmol/kg [1]。不同土壤其阳离子交换量不同, 主要影响因素有以下几个方面。一是土壤胶体类型。不同类型的土壤胶体阳离子交换量差异较大, 例如, 有机胶体>蒙

脱石>水化云母>高岭石>含水氧化铁、铝; 二是土壤质地。质地越细, 阳离子交换量越高; 三是 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 比率。对于实际的土壤而言, 土壤黏土矿物的 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 比率越高, 阳离子交换量就越大; 四是土壤溶液 pH。土壤胶体微粒表面的羟基 (OH) 的解离受介质 pH 的影响, 当介质 pH 降低

收稿日期: 2022-07-08; 修订日期: 2022-08-23

基金项目: 甘肃省重点研发计划(21YF5NA149、20YF3FA011); 甘肃省农业科学院成果转化重点研发项目(2019GAAS24)。

作者简介: 王卓(1978—), 女, 甘肃金昌人, 助理研究员, 主要从事土壤检测工作。Email: 44367914@qq.com。

通信作者: 郭全恩(1974—), 男, 甘肃天水人, 副研究员, 博士, 主要从事土壤改良及检测工作。Email: qnguo@sina.com。

时,土壤胶体微粒表面所负电荷也减少,其阳离子交换量也降低;反之就增大。土壤阳离子交换量影响土壤缓冲能力的高低也是评价土壤保肥能力、改良土壤和合理施肥的重要依据。

土壤阳离子交换量的检测方法有很多,如乙酸铵交换法(中、酸性土壤)^[2-5]、乙酸钠-火焰光度法(石灰性土壤、盐碱土)^[1]、EDTA-乙酸铵盐交换法(各类土壤)^[6]、乙酸钙交换法(石灰性土壤)^[6]、三氯化六氨合钴浸提-分光光度法^[7-8]、凯氏定氮法^[9-10]、超声浸提-分光光度法^[11]、旋转混合-气相分子吸收光谱法^[12]。其中乙酸钙交换法(CA法)通过盐酸破坏土壤中的碳酸盐,使交换性盐基完全自土壤中被置换,形成氢饱和土壤,用乙醇清洗多余盐酸,再用乙酸钙交换出氢离子,最终用氢氧化钠标准溶液滴定,计算土壤阳离子交换量。三氯化六氨合钴浸提-分光光度法(HCC法)是在(20±2)℃条件下,用三氯化六氨合钴溶液作为浸提液浸提土壤,土壤中的阳离子被三氯化六氨合钴交换下来进入溶液。三氯化六氨合钴在475 nm处有特征吸收,吸光度与浓度成正比,根据浸提前后浸提液吸光度差值,可计算土壤阳离子交换量。二者比较,乙酸钙交换法耗时长,单次测定样品量有限,但检测成本低;三氯化六氨合钴浸提-分光光度法虽然耗时短,适用大量样品的检测,但检测成本高。为此,我们分别用乙酸钙交换法(CA法)、三氯化六氨合钴浸提-分光光度法(HCC法)对新疆灰钙土、陕西黄绵土的土壤阳离子交换量进行测定并对结果进行比较分析,并用这2种方法对甘肃省白银地区的29份灰钙土土壤样品进行实测验证,旨在为西北石灰性土壤阳离子交换量的测定提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土样

供试土样为土壤有证标准物质新疆灰钙土、陕西黄绵土和白银地区提供的29份灰钙土土壤样品(盐分含量平均为0.7 g/kg, pH平均为8.38),均由甘肃省农业科学院土壤肥料与节水农业研究所提供。

1.2 乙酸钙交换法(CA)

1.2.1 供试仪器和试剂 供试仪器为离心机(3 000~5 000 r/min)、离心管(100 mL)、滴定装

置。供试试剂为乙酸钙(化学纯)、盐酸(化学纯)、氢氧化钠(化学纯)、乙醇(化学纯)、酚酞(化学纯)、氯化铵(化学纯)、硝酸银(化学纯)。

1.2.2 实验步骤 称取5.00 g过10目筛的风干土样置于离心管中,以0.05 mol/L盐酸5~10 mL浸润土壤,边搅拌边加入0.25 mol/L盐酸至无CO₂发生,再加入足量0.05 mol/L盐酸浸泡过夜。以3 000 r/min转速离心5 min,弃去清液,再加入0.05 mol/L盐酸60 mL搅拌5 min后离心,如此反复3~4次,直至溶液中再无钙离子为止(将缓冲溶液加入上清液用钙镁指示剂检测是否有钙离子)。将40%乙醇加入离心管,离心清洗试样3~4次直至将盐酸洗净(在清液中加入硝酸银,观察是否有沉淀产生),弃去清液。离心管中加入0.50 mol/L乙酸钙溶液50 mL,搅拌5 min并离心,收集清液入250 mL容量瓶中,如此反复4次,用0.50 mol/L乙酸钙定容至刻度,待测。吸取待测液100 mL至容积为200 mL三角瓶中并加入酚酞,然后用0.02 mol/L氢氧化钠标准溶液滴定,同时做空白实验。

1.2.3 结果计算
$$CEC = \frac{(c \cdot V - V_0) \cdot D}{m \times 10} \times 1000$$

式中:CEC为阳离子交换量(cmol/kg),c为氢氧化钠标准溶液浓度(mol/L),V为样品滴定用氢氧化钠标准溶液用量(mL),V₀为空白滴定用氢氧化钠标准溶液用量(mL),m为风干试样质量(g),D为分取倍数,10为将mmol换算成cmol的倍数,1 000为换算成每1 kg中的cmol。

1.3 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法(HCC)

1.3.1 供试仪器和试剂 供试仪器为分光光度计(10 nm比色皿)、振荡器(150~200 r/min)、离心机(4 000 r/min)、离心管(100 mL)、分析天平(0.001 g和0.010 g)。供试试剂为三氯化六氨合钴(优级纯)。

1.3.2 实验步骤 (1)标准曲线的绘制。分别吸取0、1.00、3.00、5.00、7.00、9.00 mL三氯化六氨合钴1.66 cmol/L标准溶液于10 mL比色管中,配制浓度为0、0.166、0.498、0.830、1.160、1.490 cmol/L的三氯化六氨合钴溶液,以水为参比并进行吸光度测定。以标准系列溶液中三氯化六氨合钴溶液的浓度(cmol/L)为横坐标,对应吸光度为纵

坐标, 建立标准曲线。(2) 试样及空白样的制备。取 3.50 g 过 10 目筛的风干土样置于 100 mL 离心管中, 加入 50.0 mL 三氯化六氨合钴溶液(1.66 cmol/L), 在(20 ± 2) °C 条件下振荡(60 ± 5) min, 4 000 r/min 离心 10 min, 收集上清液于比色管中, 24 h 内完成分析。实验期间用水代替土壤, 制备空白样。(3) 干扰消除。当试样中溶解的有机质较多时, 有机质在 475 nm 处也有吸收, 影响阳离子交换量的测定结果。可同时在 380 nm 处测量试样的吸光度, 用来校正可溶的有机质干扰。假设 A_1 和 A_2 分别为试样在 475 nm 和 380 nm 处测量所得的吸光度, 则试样校正吸光度 (A) 为: $A=1.025 A_1-0.205 A_2$ 。

1.3.3 结果计算 $CEC = \frac{(A_0 - A) \times V \times 3}{b \times m \times W_{dm}}$

式中: CEC 为阳离子交换量 (cmol/kg), A_0 为空白试样吸光度, A 为样品吸光度或校正吸光度, V 为浸提液体积(mL), 3 为三氯化六氨合钴电荷数, b 为标准曲线斜率, m 为土壤取样量, W_{dm} 为土壤样品干物质含量(%)。

1.4 精密度和准确度测定

乙酸钙交换法适用于石灰性土壤阳离子交换量的测定, 而三氯化六氨合钴浸提 - 分光光度法适用于所有土壤阳离子交换量的测定。当风干土样取样量为 3.50 g、浸提液体积为 50.0 mL、使用 10 nm 光程比色皿时, 土壤阳离子交换量检出限为 0.8 cmol/kg, 测定下限为 3.2 cmol/kg^[4]。选取 2 种不同类型的土壤有证标准物质(新疆灰钙土, 编号 ASA-8; 陕西黄绵土, 编号 ASA-9)用以上 2 种方法进行精密度和准确度测试, 每个样品平行测定 6 次。

1.5 实测检验

采用乙酸钙交换法和三氯化六氨合钴浸提 - 分光光度法对甘肃省白银地区的 29 份灰钙土土壤样品进行实际样品测定。

2 结果与分析

2.1 三氯化六氨合钴浸提 - 分光光度法标准曲线的绘制

以三氯化六氨合钴溶液的浓度为横坐标, 以校正吸光度值为纵坐标绘制标准曲线(图1)。结果表明, 三氯化六氨合钴溶液的浓度在 1.49 cmol/L 以内, 其与校正吸光度值呈现线性关系, 线性回归方程为: $y=0.472 1x+0.002 3$ ($R^2=0.999 8$), 相关系数满足方法标准质量保证与质量控制中对相关系数不应小于 0.999 0 的规定。

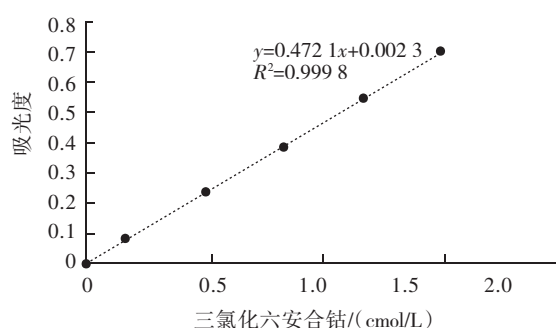


图 1 三氯化六氨合钴浸提 - 分光光度法标准曲线

2.2 精密度和准确度

由表 1 可知, 乙酸钙交换法测定所得新疆灰钙土、陕西黄绵土阳离子交换量的平均值分别为 13.5、9.4 cmol/kg, 其相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.00%、2.10%; 三氯化六氨合钴浸提 - 分光光度法测定所得新疆灰钙土、陕西黄绵土阳离子交换量的平均值分别为 13.8、9.6 cmol/kg, 其相对标准偏差 (RSD) 分别为 1.60%、3.40%。

可见, 以上 2 种测定方法测定的结果均在标准物质的不确定范围内, 具有较好的精密度和准确性, 适合于西北地区石灰性土壤的测定。但比较其测定结果发现, 三氯化六氨合钴浸提 - 分光光度法的土壤阳离子交换量测定值比乙酸钙交换法略高。

2.3 实际样品测定

对甘肃省白银地区的 29 份灰钙土土壤样品实

表 1 两种方法测定的精密度和准确度

标准物质	土壤阳离子交换量认定值 / (cmol/kg)	乙酸钙交换法		三氯化六氨合钴浸提 - 分光光度法	
		土壤阳离子交换量平均值 / (cmol/kg)	相对标准偏差(RSD) / %	土壤阳离子交换量平均值 / (cmol/kg)	相对标准偏差(RSD) / %
ASA-8	13.8±0.7	13.5	2.00	13.8	1.60
ASA-9	9.6±1.3	9.4	2.10	9.9	3.40

际测定结果(图2)表明,用乙酸钙交换法测定的阳离子交换量最大值为12.2 cmol/kg,最小值为3.6 cmol/kg,平均值为6.9 cmol/kg;用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定的阳离子交换量最大值为10.9 cmol/kg,最小值为4.9 cmol/kg,平均值为8.1 cmol/kg。2种方法相比较可知,相对标准偏差(RSD)介于3.47%~9.46%。

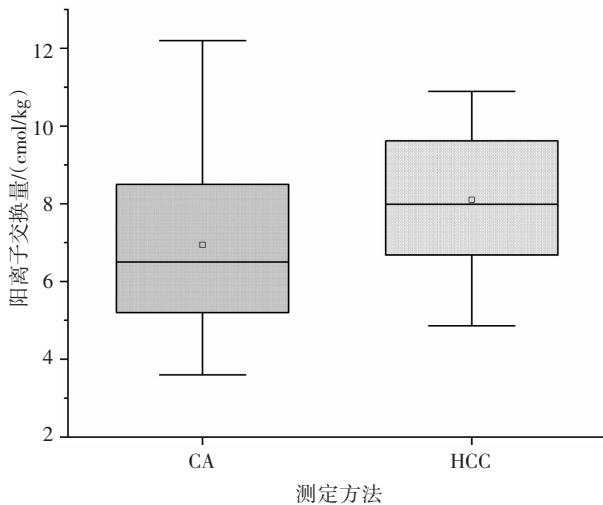


图2 乙酸钙交换法和三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定阳离子交换量的箱图

3 讨论与结论

实验结果表明,乙酸钙交换法和三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量均具有较好的精密度和准确度,相对标准偏差(RSD)均在5%以下,适合西北地区石灰性土壤阳离子交换量的测定。二者相比较,乙酸钙交换法检测过程耗时长,样品需要浸泡过夜,且多次离心,1个有经验的检测人员24h仅能测定12个样品,但其试剂成本较低,1个样品的试剂成本在1.50元左右;三氯化六氨合钴浸提-分光光度法检测过程耗时短,可以批量检测样品,1个有经验的检测人员在样品称量和试剂配置完成的情况下,8h时可完成120个样品的检测,但其使用的试剂三氯化六氨合钴价格高,1个样品的试剂成本在12.25元左右。从测定结果来看,三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定值和乙酸钙交换法测定值均在标准物质不确定范围内,三氯化六氨合钴浸提-分

光光度法测定值略高于乙酸钙交换法,在实际样品检测中相对标准偏差介于3.47%~9.46%。

综上,采用乙酸钙交换法和三氯化六氨合钴浸提-分光光度法这两种方法均可开展石灰性土壤阳离子交换量的测定,且实验室技术成熟,测定结果准确,但乙酸钙交换法耗时长、成本低,而三氯化六氨合钴浸提-分光光度法耗时短、成本高,检测人员可根据实际情况灵活选择使用。

参考文献:

- [1] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [2] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- [3] 赵翔. 襄阳市农田土壤阳离子交换量的测定及分析[J]. 环境与发展, 2016, 28(1): 53-55.
- [4] 许亚琪. 土壤阳离子交换量的分析结果研究[J]. 干旱环境监测, 2018, 32(1): 19-23.
- [5] 袁方, 江映. 乙酸铵交换分光光度法测定农业土壤阳离子交换量[J]. 福建分析测试, 2022, 31(4): 51-54.
- [6] 全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [7] 环境保护部. 中华人民共和国国家环境保护标准. 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 [S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [8] 陈亚慧, 黄超. 三氯化六氨合钴浸提法测定土壤阳离子交换量的方法验证[J]. 安徽化工, 2021(4): 128-131.
- [9] 李敏, 端爱玲, 杨树俊, 等. 氟化铵交换-全自动凯氏定氮仪快速测定土壤阳离子交换量[J]. 绿色科技, 2020(2): 129-131.
- [10] 岳中慧, 龙寿坤, 郭子强, 等. 超声交换-抽滤淋洗-全自动凯氏定氮法测定土壤中阳离子交换量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(2): 197-200.
- [11] 杨黎, 李雯, 乔君喜, 等. 基于超声浸提-分光光度法测定土壤中阳离子交换量[J]. 山东化工, 2021, 50(9): 94-95; 104.
- [12] 刘雪妮, 叶文容, 郝桂娟, 等. 旋转混合-气相分子吸收光谱法测定土壤阳离子交换量[J]. 广东化工, 2021, 48(6): 124-126.