

张磊, 王蕾, 贾正勋, 等. 三氯化六氨合钴法测定土壤中阳离子交换量的方法优化[J]. 岩矿测试, 2024, 43(3): 509–516. DOI: 10.15898/j.ykcs.202304240054.

ZHANG Lei, WANG Lei, JIA Zhengxun, et al. Optimization of Cation Exchange Capacity Determination in Soil by Hexamminecobalt Trichloride Method[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(3): 509–516. DOI: 10.15898/j.ykcs.202304240054.

三氯化六氨合钴法测定土壤中阳离子交换量的方法优化

张磊¹, 王蕾¹, 贾正勋², 樊兴涛¹, 郭琳^{1*}

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034)

摘要: 土壤阳离子交换量 (CEC) 是评价土壤保肥能力和改良土壤、合理施肥的重要依据, 同时也能影响土壤中污染物的迁移转化。与传统的乙酸铵交换法、乙酸钙交换法测定 CEC 的方法相比, 三氯化六氨合钴法的操作步骤简洁, 检测效率高, 试剂消耗量小, 对大批量样品的分析有明显优势。但该方法的适用范围较小, 对中性 and 碱性样品检测结果好, 而对酸性样品的检测结果偏低至 50%。为解决以上问题, 本文以 2mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 至碱性, 样品的 CEC 测定值有显著提高, 酸性和碱性样品测定结果均可达到标准值范围内。通过绘制 pH 调节曲线, 得到不同 pH 范围的土壤样品中加入 2mol/L 氢氧化钠溶液体积, 以此调节未知样品的 pH 值, 实现 CEC 的准确测定。在原有的方法基础上调节样品 pH 至碱性, 优化后的方法精密度范围为 1.02%~3.82%($n=6$)。

关键词: 阳离子交换量; 三氯化六氨合钴浸提; 分光光度法; 氢氧化钠溶液; pH 值

要点:

- (1) 样品 pH 值是影响三氯化六氨合钴法测定 CEC 准确度的主要因素。
- (2) 以 NaOH 溶液调节体系 pH, 优化后的方法适用于酸性、中性和碱性土壤样品中 CEC 的测定。
- (3) 优化了样品中 CEC 计算公式, 方法检出限为 2.824(cmol+/kg)。

中图分类号: S151.93; O657.32 文献标识码: B

阳离子交换量 (CEC) 是指在一定 pH 值时 (pH=7), 每千克土壤中所含有的全部交换性阳离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Al^{3+} 等) 的厘摩尔数 (单位: cmol+/kg)^[1-3], 是研究土壤吸附特性的常规测定项目。土壤中 CEC 的大小代表了土壤可保持的养分数量, 即土壤保肥性的高低, 因此 CEC 可作为评价土壤保肥能力的指标^[3-6]; 作为土壤缓冲性能的主要来源, CEC 是调节土壤溶液离子浓度和保水能力、保持土壤溶液营养成分的重要因子, 是改良土壤和合理施肥的重要依据^[2, 6-7]。同时, CEC 还可影响有效态重金属等土壤中污染物的迁移转化^[8-9], 替代微生物的功能以实现土壤自身的调

节^[10], 是土壤环境容量的重要影响因素^[8, 11]。土壤胶体类型、粒度、土壤溶液 pH 值以及有机质含量是影响 CEC 的主要因素。

近年来, 国外学者探索了用可见-近红外光谱、便携式 X 射线荧光光谱法 (XRF)、X 射线衍射法 (XRD) 来测定土壤中的 CEC^[12-13], 中国学者主要参照三种国家标准方法《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》(NY/T 295—1995, 乙酸铵交换法)、《土壤检测 第 5 部分 石灰性土壤阳离子交换量的测定》(NY/T 1121.5—2006, 乙酸钙交换法) 和《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) 进行测试, 其原理均是以

收稿日期: 2023-04-24; 修回日期: 2024-01-03; 接受日期: 2024-03-09

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFC2903000) 课题“战略性矿产现场快速分析装备、技术和应用示范”

第一作者: 张磊, 硕士, 工程师, 主要从事岩石矿物测试技术应用与研究。E-mail: zhang.lei.198806@163.com。

通信作者: 郭琳, 高级工程师, 从事地质样品主量痕量成分分析研究。E-mail: guolino_1@aliyun.com。

一种离子取代土壤中的交换性阳离子^[14]。前两项国标方法颁布时间较早,已被广泛使用,但这两种方法需要反复浸提离心并进行滴定,操作繁琐、耗时长、工作强度大^[15-18],对大批量土壤样品的分析缺乏优势^[19],分析过程中需要多次转移和稀释溶液,方法的系统误差和不确定度较大,需要大量的乙醇溶液反复淋洗,试剂种类多且消耗量巨大^[20],使用和存储过程均存在安全隐患。与传统的乙酸铵交换法、乙酸钙交换法相比,三氯化六氨合钴法干扰少,操作步骤简洁^[21],检测效率高,对大批量样品的分析有明显优势,试剂消耗量小,污染小且相对安全。但三氯化六氨合钴法未明确指出方法适用的土壤样品酸碱度范围,以该方法分析有证土壤标准物质 GBW07416a(pH=4.71)、GBW07458(pH=6.14)、GBW07414a(pH=8.18)和 GBW07459(pH=8.61)时,CEC 绝对偏差分别为 9.9×10^{-2} 、 5.4×10^{-2} 、 1.5×10^{-2} 和 1.9×10^{-2} mol/kg,说明对碱性土壤 CEC 的测定效果好,对酸性土壤 CEC 的测定效果有待提高^[21]。可能是由于三氯化六氨合钴法测定的土壤 CEC 含量受体系 pH 影响较大的原因所致^[22-23]。

《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)中标明方法适用于土壤中阳离子交换量的测定。本课题组在实际检测中,按照该标准方法对已有的 GBW07412~GBW07417、GBW07414a 和 GBW07460 共 8 种国家有证标准物质检测其中 CEC 含量,实验中发现部分标准物质的 CEC 测定值在标准值范围内,但也有部分标准物质的 CEC 测定值比标准值偏低近 50%。实验结果与前人的研究结果相同^[21,24],表明现有的三氯化六氨合钴法并不能检测所有类型土壤的 CEC。已有研究表明,体系 pH 是决定结果准确度的重要因素^[25-26],可通过调节 pH 以提高方法准确度^[20]。本文针对以上问题,通过以 NaOH 溶液调节 pH,对现有的三氯化六氨合钴法浸提土壤 CEC 过

程进行优化,探索不同酸碱度土壤样品的 pH 调节过程,明确不同 pH 值样品的 NaOH 溶液加入体积,完善方法适用范围,提高方法的准确度和精密度,提升大批量样品 CEC 的检测效率。

1 实验部分

1.1 实验样品

选取 GBW07412~GBW07417、GBW07414a 和 GBW07460 共 8 种国家有证标准物质,涵盖酸性、碱性样品和不同 CEC 含量梯度,3 件实际土壤样品为农田土壤,烘干破碎至 200 目,均匀性良好。标准物质和实际样品详细信息见表 1。

1.2 仪器和主要试剂

双光束紫外可见分光光度计 (T9CS, 北京普析通用仪器有限责任公司)。分析天平:感量为 0.001g 和 0.01g(MS105DU, 美国 Mettler Toledo 公司)。恒温振荡培养箱 (HZQ-X100, 苏州培英实验设备有限公司)。离心机:配有 4 个 100mL 离心工位的低速离心机 (TD6M, 河南北弘实业有限公司)。尼龙筛:孔径 1.7mm(10 目)。pH 计 (PHS-3E, 上海雷磁传感器科技有限公司)。

三氯化六氨合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$: 纯度 99%, 规格 25g/瓶 (购自上海麦克林生化科技有限公司)。

三氯化六氨合钴溶液:浓度为 $c[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]=1.66\text{cmol/L}$, 配制方法:准确称取 4.458g 三氯化六氨合钴,以水定容至 1000mL,配制好的溶液在 4℃ 低温保存。

氢氧化钠:优级纯,500g/瓶 (购自国药集团化学试剂有限公司)。

氢氧化钠溶液(2mol/L):准确称取 8g 氢氧化钠溶于水中,定容至 100mL。

1.3 实验步骤

1.3.1 试样制备和检测

准确称取 3.5g 样品于 100mL 离心管中。加入

表 1 标准物质和实际样品详细信息

Table 1 pH and CEC in reference materials and samples.

标准物质	pH 值	CEC 标准值 (cmol+/kg)	标准物质和实际样品	pH 值	CEC 标准值 (cmol+/kg)
GBW07412	6.8	16.0±2.1	GBW07414a	8.18	17.0±1.0
GBW07413	8.15	13.0±1.1	GBW07460	8.5	9.6±1.3
GBW07414	8.18	22.4±1.7	样品 1	6.23	—
GBW07415	6.08	19.6±2.2	样品 2	7.80	—
GBW07416	4.71	11.2±1.5	样品 3	5.51	—
GBW07417	6.8	6.0±0.5			

50.0mL 三氯化六氨合钴溶液,旋紧密封盖后置于振荡器上,振荡频率为 260r/min,在 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 条件下振荡 $60\pm 5\text{min}$,振荡过程中保持土壤浸提液混合物处于悬浮状态。振荡后以 4000r/min 离心 10min,上清液在 24h 内完成比色分析。

1.3.2 标准曲线的建立及消除干扰

在进行比色时,样品中的有机质在 475nm 处也会有吸收,从而影响 CEC 的测定结果。可同时以 380nm 处的吸光度来校正样品中有机质的干扰。若样品在 475nm 和 380nm 处测量所得的吸光度分别为 A_1 和 A_2 ,则校正后的样品吸光度 (A) 为: $A=1.025A_1-0.205A_2$ (参考 HJ 889—2017)。本研究中样品的吸光度均为检测、校正后的吸光度。

配制浓度分别为 0、0.166、0.498、0.830、1.16 和 1.49(cmol+/kg) 的 6 种三氯化六氨合钴标准系列溶液,以水为参比,分别在 475nm、380nm 处测量吸光度,以三氯化六氨合钴溶液的浓度 (cmol+/kg) 为横坐标,以其对应吸光度为纵坐标,建立标准曲线。

按照与标准曲线的建立相同的步骤进行试样、空白试样的定量分析。

1.3.3 CEC 测定结果计算

样品中的 CEC 按照公式 (1) 进行计算:

$$CEC = \frac{(A_0 - A) \times V \times 3}{b \times m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中: CEC 为土壤样品阳离子交换量 (cmol+/kg); A_0 为空白试样吸光度; A 为试样吸光度或校正吸光度; V 为浸提液体积 (mL); 3 为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的电荷数; b 为标准曲线斜率; m 为取样量 (g); w_{dm} 为土壤样品干物质含量 (%)。

2 结果与讨论

2.1 样品溶液 pH 的调节

2.1.1 溶液 pH 对 CEC 测定结果的影响机理

以 HJ 889—2017 中规定的实验过程 (1.3.1 节) 分析样品 GBW07412 ~ GBW07415、GBW07460。表 2 测试结果表明酸性土壤标样的 CEC 测定值偏低,测定值只有标准值的 50% 左右,碱性土壤标样 CEC 测定结果不稳定,仅有个别碱性标样 CEC 测定结果在标准值范围内,这与前人研究结果相同^[27-28]。土壤胶体微粒表面羟基 ($-\text{OH}$) 的解离受到介质 pH 的影响,当土壤 pH 降低时, H^+ 含量增大,占据一定位置,土壤胶体微粒表面所负电荷减少,没有足够的位置供 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 交换,阳离子交换量降低^[22, 27, 29]。因此,测量前需调节 pH 至中性或碱性。

2.1.2 溶液 pH 调节效果

对 GBW07412 ~ GBW07415、GBW07460 共 5 种土壤标准物质,分别称取 3.5g 样品于 100mL 离心管中,加入 50mL 三氯化六氨合钴溶液,在每种样品中加入 0.004g 氢氧化钠固体颗粒,振荡器 260 r/min 振荡 1h,离心 10min,分光光度计测量、计算 CEC 含量,结果见表 2。与调节 pH 前相比,调节 pH 后的 CEC 测定值有了明显改善,酸性样品的 CEC 测定值有显著提高,部分样品测定结果在标准值范围内,说明对不同 pH 值的土壤样品进行 CEC 测量时,将 pH 调节至碱性有效地提高了测定结果准确度。

分别称取 GBW07413、GBW07415、GBW07416、GBW07417 和 GBW07460 各 3.5g,加入 50mL 三氯化六氨合钴溶液 (pH=6.28),在 260r/min 下振荡 1h,以 2mol/L 氢氧化钠溶液为 pH 调节液,每次加入 50 μL 并测量溶液 pH,绘制 pH 调节曲线。图 1 结果表明,随着加入的 2mol/L 氢氧化钠溶液体积增加,溶液体系 pH 由急速上升逐渐放缓至稳定,碱性体系 pH 达到 11 附近时 pH 值趋于平缓,酸性体系 pH 达到 9 附近时 pH 值趋于平缓,可以分别将 pH=11

表 2 标准物质的 pH 值、标准值及不同 pH 条件下 CEC 的测定结果

Table 2 The pH, standard values of national reference materials and the determination results of CEC at different pH.

标准物质 编号	调节 pH 前 CEC 测定值 (cmol+/kg)	调节 pH 后 CEC 测定值 (cmol+/kg)	CEC 标准值 (cmol+/kg)	pH 标准值
GBW07412	8.6	18.4	16.0 $\pm$ 2.1	6.80
GBW07413	5.5	8.2	13.0 $\pm$ 1.1	8.15
GBW07414	19.1	23.4	22.4 $\pm$ 1.7	8.18
GBW07415	9.8	16.0	19.6 $\pm$ 2.2	6.08
GBW07460	6.9	7.7	9.6 $\pm$ 1.3	8.50

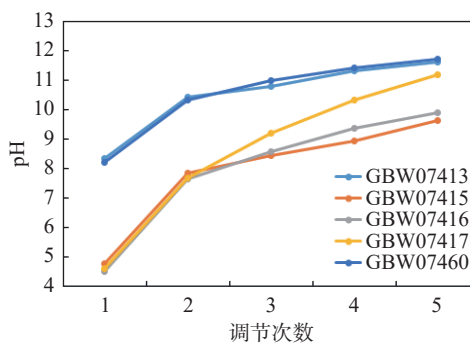


图1 样品溶液 pH 值调节效果

Fig. 1 The adjustment effect of pH in sample solution.

和 pH=9 作为碱性体系和酸性体系的调节终点,认为此时样品和溶液中的 H^+ 已全部被中和, H^+ 对 CEC 测定的影响可基本忽略。

2.1.3 氢氧化钠溶液用量范围

在准确称取 3.5g 样品的前提下,比较了不同 pH 值的土壤的氢氧化钠溶液用量,通过将体系 pH 调节至调节终点,得到在不同 pH 范围的土壤样品中加入 2mol/L 氢氧化钠溶液体积(表 3),以此调节未知样品的 pH 值,实现 CEC 的准确测定。调节样品 pH 后,可在不改变方法其他实验条件的基础上完善方法适用范围,提高方法的准确度和精密度,有效地提升大批量样品的检测效率。

表 3 不同土壤 pH 值范围内, 2mol/L 氢氧化钠溶液用量

Table 3 Dosage of 2mol/L NaOH solution under different soil pH ranges.

土壤样品 pH 值范围	取用 2mol/L 氢氧化钠溶液 体积 (mL)
4 ~ 5	0.35
5 ~ 6	0.25
6 ~ 7	0.20
> 7	0.15

根据土壤样品 pH 值加入适量氢氧化钠溶液,调节体系 pH 至碱性,以此来优化国标方法。优化后的方法可大幅地提升对酸性土壤样品 CEC 检测准确度,实现对酸性、中性、碱性土壤样品准确测定。

2.2 方法优化后的 CEC 计算公式

公式 (1) 中 $m \times w_{dm}$ 是土壤样品干物质质量, $\frac{(A_0 - A) \times V \times 3}{b}$ 应为土壤样品中阳离子物质的量,本文所用分光光度计所给出标准曲线的横纵坐标与国标方法中的横纵坐标相反,因此有 $b=1/k$, 所以 $(A_0 - A) \times V \times 3 \times k$ 是本研究中溶液体系阳离子物质的量。在本研究中向土壤样品加入氢氧化钠溶液以调节 pH, 样品中人为地引入 Na^+ , 增加了溶液体系阳离子物质的量(增加值为 $0.2 \times V_1$), 在进行结果计算时应予以剔除。因此,根据本实验原理对 CEC 计算公式进行适当优化,样品 CEC 含量按照公式 (2) 进行计算:

$$CEC = \frac{(A_0 - A) \cdot V \cdot 3 \cdot k - 0.2V_1}{m \cdot w_{dm}} \quad (2)$$

式中: CEC 为土壤样品的阳离子交换量 (cmol+/kg); A_0 为空白试样吸光度; A 为试样吸光度或校正吸光度; V 为浸提液的体积 (mL); 3 为 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 的电荷

数; m 为取样量 (g); w_{dm} 为土壤样品干物质含量 (%); k 为波长 475nm 的标准曲线斜率; V_1 为 2mol/L 氢氧化钠溶液体积 (mL)。

2.3 标准曲线、方法检出限和测定下限

参照 1.3.2 节中标准曲线浓度,以水为参比,在 475nm 处测量吸光度,以三氯化六氨合钴溶液的浓度 (cmol+/kg) 为纵坐标,以其对应吸光度为横坐标,建立标准曲线 $C=1.64745 \times A - 0.02862$, 线性相关系数 $r=0.9996$, 线性关系良好。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010) 附录 A.1.2 分光光度法进行检测时,若空白实验中没有检出目标物质,则在没有前处理的情况下以扣除空白值后与 0.01 吸光度相对应的浓度值为检出限^[30]。计算公式为:

$$MDL = 0.01/b = 0.01/0.607 = 0.0165(\text{cmol} + / \text{kg})$$

式中: b 为标准曲线斜率。

当取样量为 3.5g, 浸提液为 50mL 时,方法检出限为 0.706(cmol+/kg)。以 4 倍方法检出限为测定下限^[31]。本方法测定下限为: $0.706 \times 4 = 2.824(\text{cmol} + / \text{kg})$ 。对方法 HJ 889—2017 进行优化后,检出限和测定下限均有显著提升。

2.4 方法精密度、准确度及实际样品测试

选取 GBW07412 ~ GBW07417、GBW07414a 和 GBW07460 共 8 种国家有证标准物质进行准确度和精密度测试,同时选取 3 件实际土壤样品,参照表 3 取用体积加入 2mol/L 氢氧化钠溶液,平行测定 6 次,测定结果见表 4。8 种标准物质 CEC 测定结果基本在标准值不确定度范围内,说明准确度好,酸性标准物质的 CEC 测定结果较优化前有显著提高。RSD 范围为 1.02% ~ 3.82% ($n=6$), 方法精密度较高,满足分析要求。3 件实际土壤样品涵盖酸性样品和碱性样品,CEC 含量有明显梯度,6 次测定平行性好,说明优化后的分析方法可靠。

3 结论

本文以 2mol/L 氢氧化钠调节溶液 pH, 样品的 CEC 测定值有显著提高,酸性和碱性样品测定结果均可达到标准值范围内。通过 pH 计测量溶液 pH 并以 pH 稳定点为调节终点,绘制 pH 调节曲线,得到在不同 pH 范围的土壤样品中加入 2mol/L 氢氧化钠溶液体积,以此调节未知样品的 pH 值,以适用于酸性、中性和碱性土壤样品的 CEC 测定,优化后方法准确度和精密度有所提高,有效地提升了大批量

样品的检测效率。此外, 在使用三氯化六氨合钴法测定土壤中 CEC 时应注意, 不要用去离子水冲洗比色皿, 原因是引入的去离子水会使样品吸光度降低, 从而导致计算出的 CEC 结果偏大。

表 4 方法准确度和精密度实验结果

Table 4 Precision and accuracy tests of the method.

标准物质编号	CEC 标准值 (cmol+/kg)	CEC 单次测定值 (cmol+/kg)			CEC 测定平均值 (cmol+/kg)	RSD (%)
GBW07412	16.0±2.1	16.3	16.6	15.7	16.2	2.09
		16.5	16.1	15.9		
GBW07413	13.0±1.1	10.7	11.0	10.6	10.9	2.81
		11.0	11.4	10.7		
GBW07414	22.4±1.7	21.1	21.2	21.1	21.3	1.02
		21.5	21.4	21.6		
GBW07415	19.6±2.2	17.0	17.3	17.3	17.3	1.06
		17.2	17.5	17.4		
GBW07416	11.2±1.5	11.4	10.6	11.4	11.3	3.82
		11.9	11.4	11.2		
GBW07417	6.0±0.5	6.5	6.5	6.5	6.4	1.61
		6.4	6.2	6.5		
GBW07414a	17.0±1.0	17.0	15.2	16.0	16.1	3.82
		16.2	15.7	16.3		
GBW07460	9.6±1.3	7.6	7.7	7.6	7.6	1.32
		7.5	7.4	7.5		
样品 1	—	11.9	11.6	11.7	11.7	1.93
		11.6	11.9	11.3		
样品 2	—	22.6	23.1	22.5	22.5	1.50
		22.1	22.6	22.3		
样品 3	—	8.8	8.4	8.2	8.4	3.01
		8.6	8.2	8.2		

Optimization of Cation Exchange Capacity Determination in Soil by Hexaminecobalt Trichloride Method

ZHANG Lei¹, WANG Lei¹, JIA Zhengxun², FAN Xingtao¹, GUO Lin^{1*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Hubei Geological Research Laboratory, Wuhan 430034, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The pH of the sample is the main reason that affects the accuracy of CEC determination by hexaminecobalt trichloride method.
- (2) Using NaOH solution to adjust pH, the optimized method can accurately determine CEC of samples with different pH values.
- (3) The calculation formula of CEC in the sample was optimized, and the detection limit of the method was 2.824(cmol+/kg).

ABSTRACT: Compared with the traditional ammonium acetate exchange method and calcium acetate exchange method to determine cation exchange capacity (CEC), hexamminecobalt trichloride method has obvious advantages in the analysis of large quantities of samples. However, the application scope of this method is limited, and the detection results of neutral and alkaline samples are good, but the detection results of acidic samples are as low as 50%. In order to solve these problems, the pH was adjusted to alkaline with 2mol/L sodium hydroxide solution, the CEC value of the sample was significantly improved, and the determination results of both acidic and alkaline samples reached the range of standard values. By drawing the pH adjustment curve, the volume of 2mol/L sodium hydroxide solution was obtained in soil samples with different pH ranges, so as to adjust the pH value of unknown samples and realize the accurate determination of CEC. On the basis of the original method, the pH of the sample was adjusted to alkalinity, and the precision of the optimized method ranged from 1.02% to 3.82% ($n=6$). After optimization, the application scope of the method is expanded, the precision and accuracy are improved, and the detection efficiency of a large number of samples is effectively improved.

KEY WORDS: cation-exchange capacity; extraction of hexamminecobalt trichloride ; spectrophotometry; NaOH solution; pH value

参考文献

- [1] 赵莉. 乙酸铵交换法测定土壤阳离子交换量的不确定度评定研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(10): 146–149.
- Zhao L. Uncertainty in determining of cation exchange capacity in soil samples by ammonium acetate exchange method[J]. Environmental Science and Management, 2015, 40(10): 146–149.
- [2] 康婷, 周春火, 魏宗强, 等. 江西省土壤阳离子交换量区域分布特征及其影响因素[J]. 中国农学通报, 2021, 37(14): 66–71.
- Kang T, Zhou C H, Wei Z Q, et al. Regional distribution characteristics and influencing factors of soil cation exchange capacity in Jiangxi[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2021, 37(14): 66–71.
- [3] Ngo D N G, Chuang X Y, Huang C P, et al. Compositional characterization of nine agricultural waste biochars: The relations between alkaline metals and cation exchange capacity with ammonium adsorption capability[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023(11): 110003.
- [4] Jiang J, Wang Y P, Yu M X, et al. Soil organic matter in important for acid buffering and reducing aluminum leaching from acidic forest soils[J]. Chemical Geology, 2018(501): 86–94.
- [5] Shekofteh H, Ramazani F, Shirani H. Optimal feature selection for predicting soil CEC: Comparing the hybrid of ant colony organization algorithm and adaptive network-based fuzzy system with multiple linear regression[J]. Geoderma, 2017(298): 27–34.
- [6] Zhao X Z T, Arshad M, Li N, et al. Determination of the optimal mathematical model, sample size, digital data and transect spacing to map CEC (cation exchange capacity) in a sugarcane field[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2020(173): 105436.
- [7] Emamgholizadeh S, Bazoobandi A, Mohammadi B, et al. Prediction of soil cation exchange capacity using enhanced machine learning approaches in the southern region of the Caspian Sea[J]. Ain Shams Engineering Journal, 2023(14): 101876.
- [8] Aihemaiti A, Jiang J G, Li D A, et al. The interaction of metal concentrations and soil properties on toxic metal accumulation of native plants in vanadium mining area[J]. Journal of Environmental Management, 2018(222): 216–226.
- [9] Cui X Y, Mao P, Sun S, et al. Phytoremediation of cadmium contaminated soils by *Amaranthus hypochondriacus* L: The effects of soil properties highlighting cation exchange capacity[J]. Chemosphere, 2021(283): 131067.
- [10] Liddicoat C, Bi P, Waycott M, et al. Ambient soil cation exchange capacity inversely associates with infectious and parasitic disease risk in regional Australia[J]. Science of the Total Environment, 2018(626): 117–125.

- [11] 白志强, 张世榕, 钟钦梅, 等. 四环盆地西缘土壤阳离子交换量的特征及影响因素[J]. 土壤, 2020, 52(3): 581–587.
- Bai Z Q, Zhang S R, Zhong Q M, et al. Characteristics and impact factors of soil cation exchange capacity in western margin of Sichuan Basin[J]. Soils, 2020, 52(3): 581–587.
- [12] Chen Y T, Gao S B, Jones E J, et al. Prediction of soil clay content and cation exchange capacity using visible near-infrared spectroscopy, portable X-ray fluorescence, and X-ray diffraction techniques[J]. Environment Science and Technology, 2021, 55(8): 4629–4637.
- [13] Wan M X, Hu M Y, Qu M K, et al. Rapid estimation of soil cation exchange capacity through sensor data fusion of portable XRF spectrometry and vis-NIR spectroscopy[J]. Geoderma, 2020(363): 114163.
- [14] Renault P, Cazevielle P, Verdier J, et al. Variations in the cation exchange capacity of a ferralsol supplied with vinasse, under changing aeration conditions comparison between CEC measuring methods[J]. Geoderma, 2009(154): 101–110.
- [15] 黄英, 白冰, 李洋冰, 等. 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定泥质砂岩黏土阳离子交换量[J]. 理化检验 (化学分册), 2023, 59(2): 232–234.
- Huang Y, Bai B, Li Y B, et al. Determination of cation exchange capacity of argillaceous sandstone clay by cobalt trichloride leaching-spectrophotometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Part B (Chemical Analysis), 2023, 59(2): 232–234.
- [16] 胡梦颖, 张鹏鹏, 徐进力, 等. CEC 前处理系统-凯氏定氮仪快速测定土壤中的阳离子交换量[J]. 物探与化探, 2023, 47(2): 458–463.
- Hu M Y, Zhang P P, Xu J L, et al. Rapid determination of soil cation exchange capacity using a cation exchange capacity pretreatment system and a Kjeldahl apparatus[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(2): 458–463.
- [17] Enang R K, Kips P A, Yerima B P K, et al. Pedotransfer functions for cation exchange capacity estimation in highly weathered soils of the tropical highlands of NW Cameroon[J]. Geoderma Regional, 2022(29): e00514.
- [18] 杨利利, 李菲, 陈渝, 等. 分光光度法测定土壤中阳离子交换量的优化改进[J]. 中国农学通报, 2020, 36(35): 119–122.
- Yang L L, Li F, Chen Y, et al. Optimization and improvement of spectrophotometry method to determine cation exchange capacity in soil[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2020, 36(35): 119–122.
- [19] 侯玉兰, 吴银菊, 胡芳, 等. 全自动淋洗-凯氏定氮法快速测定土壤阳离子交换量[J]. 理化检验 (化学分册), 2022, 58(8): 966–969.
- Hou Y L, Wu Y J, Hu F, et al. Rapid determination of soil cation exchange capacity by automatic leaching—Kjeldahl nitrogen determination method[J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Part B (Chemical Analysis), 2022, 58(8): 966–969.
- [20] 拉毛吉, 王玉功, 张榕. 乙酸铵离心交换法和乙酸钙离心交换法测定土壤阳离子交换量[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(3): 38–41.
- La M J, Wang Y G, Zhang R. Determination of cation exchange capacity of soil by centrifugal exchange of ammonium and calcium acetates[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 38–41.
- [21] 陈桂华, 范芳, 林芷君. 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量[J]. 理化检验 (化学分册), 2019, 55(12): 1448–1451.
- Chen G H, Fan F, Lin Z J. Determination of soil cation exchange capacity by cobalt hexamine trichloride extraction-spectrophotometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Part B (Chemical Analysis), 2019, 55(12): 1448–1451.
- [22] Purnamasari L, Rostaman T, Widowati L R, et al. Comparison of appropriate cation exchange capacity (CEC) extraction methods for soils from several regions of Indonesia[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 648: 012209.
- [23] 林清火, 刘海林, 王莉, 等. 碳基土壤调理剂对橡胶园土壤 pH 和阳离子交换量的影响[J]. 热带农业科学, 2018, 38(12): 1–9.
- Lin Q H, Liu H L, Wang L, et al. Effect of biochar-based soil conditioner on the soil pH and CEC in rubber plantations[J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2018, 38(12): 1–9.

- 2018, 38(12): 1-9.
- [24] 岳中慧, 岳启建, 龙寿坤, 等. 三氯化六氨合钴法浸提-分光光度法测定土壤中阳离子交换量[J]. 化学分析计量, 2022, 31(4): 55-59.
- Yue Z H, Yue Q J, Long S K, et al. Determination of cation exchange capacity in soil by spectrophotometry after extraction of hexammonium cobalt trichloride[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022, 31(4): 55-59.
- [25] Kazak E S, Kazak A V. Experimental features of cation exchange capacity determination in organic-rich mudstones[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020(83): 103456.
- [26] Aran D, Maul A, Masfaraud J F. A spectrophotometric measurement of soil cation exchange capacity based on cobaltihexamine chloride absorbance[J]. C. R. Geoscience, 2008(340): 865-871.
- [27] 王丽敏, 吴慧, 申立, 等. 分光光度法测定土壤阳离子交换量的方法优化[J]. 环境监控与预警, 2022, 14(2): 49-52, 69.
- Wang L M, Wu H, Shen L, et al. Method optimization of spectrophotometric determination of cation exchange capacity in soil[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2022, 14(2): 49-52, 69.
- [28] 王俊杰, 辛文涛, 王巧环. 超声浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(6): 562-567.
- Wang J J, Xin W T, Wang Q H. Determination of soil cation exchange capacity by ultrasonic extraction-spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(6): 562-567.
- [29] 刘蓉, 邓茂, 李莹莹, 等. 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, 2019, 35(1): 125-130.
- Liu R, Deng M, Li Y Y, et al. Optimization for the determination of cation exchange capacity in soils with different acidity and alkalinity[J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(1): 125-130.
- [30] 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(3): 113-116.
- Duan X Y, Shi Y G. Determination of the cation exchange capacity in Xinjiang soils using a hexamminecobalt trichloride solution by spectrophotography[J]. Arid Environmental Monitoring, 2019, 33(3): 113-116.
- [31] 李媛, 段小燕, 施玉格, 等. 振荡提取-荧光分光光度法分析土壤样品中石油类物质[J]. 岩矿测试, 2023, 42(6): 1240-1247.
- Li Y, Duan X Y, Shi Y G, et al. Determination of the petroleum oil in soil by fluorescence spectrophotometry with oscillatory extraction[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(6): 1240-1247.