

土壤易溶盐浸提液中硫酸根和硝酸根的测定

贾亮亮, 段媛媛

(河北省地矿局 水文工程地质勘察院, 河北 石家庄 050021)

摘要: 对不同地区不同深度的土壤进行前期预处理, 在最佳试验条件下, 应用离子色谱法测定土壤浸提液中硫酸根和硝酸根的含量, 测定的相对标准偏差分别为 1.9% 和 3.0%, 加标回收率 SO_4^{2-} 90.0% ~ 100.0%、 NO_3^- 93.0% ~ 101.0%。样品预处理操作简单, 方法灵敏度和准确性高, 结果稳定性好, 检出限低, 能满足土壤环境样品检验的要求。

关键词: 土壤; 离子色谱法; 硫酸根; 硝酸根

中图分类号: O657.7

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2016)04-0265-04

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2016.04.012

Determination of Sulfate and Nitrate Dissolvable Salts in Soil Samples

JIA Liang-liang, DUAN Yuan-yuan

(Institute of Hydrology and Engineering Geological Prospecting Hebei Geological
Mineral Bureau, Shijiazhuang 050021, Hebei China)

Abstract: Soils from different places and depths were dissolved in water, and under the optimal conditions, the contents of sulfate and nitrate were determined by ion chromatography. The results showed that: the relative standard deviations were 1.9% and 3.0%, the recoveries of sulfate and nitrate were 90.0% ~ 100.0% and 93.0% ~ 101.0%, respectively. The method is simple and rapid. The precision and accuracy are in accordance with the requirement of sulfate and nitrate determination for soil test.

Key words: soil; ion chromatography; sulfate; nitrate

离子色谱法(IC)操作简便、快速,已广泛用于医学研究、常规化学分析检测等方面。近年来该方法(结合样品提取方法如固相萃取等)应用于测定土壤中无机阴、阳离子已有不少文献报道^[1-7]。但目前对不同地区土壤的地质分层与化学性质一并研究,以及对不同深度土壤中硝酸根和硫酸根的含量及变化趋势的报道还不多见。土壤易溶盐试验《土工试验方法标准》中规定硫酸根的测定采用 EDTA 络合滴定法或比浊法,但此方法对操作者技术水平要求较高,步骤繁琐,并且药剂消耗量大,不利于快速分

析^[8]。本文采用离子色谱法快速、准确地测定土壤提取液中硫酸根和硝酸根的含量^[9-11],节省了大量时间,结果令人满意。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

IC6000 型离子色谱仪(安徽皖仪科技股份有限公司),振荡机,电子分析天平,GYS-2 型液、塑限联合测定仪(南京宁曦土壤仪器有限公司)。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 标准储备液(1 000 mg/L);碳酸钠(优级纯,天

收稿日期:2016-08-08; 修订日期:2016-09-29。

基金项目:石家庄市城市地质调查评价专项资金(2012995391)

作者简介:贾亮亮(1983-),男,硕士研究生,从事分析化学方面的研究工作,E-mail:jialiang0316@163.com。

津市永大化学试剂开发中心);碳酸氢钠(优级纯,天津市永大化学试剂开发中心);硝酸(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);硝酸铅(天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

1.2 土壤样品的采集

土壤样品的采集来自6个不同地点(根据以前的

区域地质资料采取),按照土壤自然发生层次分层取样,编号分别记做DHJ48、DHJ137、DHJ183、DHJ171、DHJ127和DHJ87。使用GYS-2型液、塑限联合测定仪测定土壤样品的液限 ω_L 以及塑限 ω_p ,根据公式 $I_p = \omega_L - \omega_p$ 计算出塑性指数 I_p ,由 I_p 确定土壤样品的分类。具体土壤的地质分层情况如表1所列。

表1 不同地区土壤的地质分层

Table 1 Geologic stratification of soil samples from different areas

土层深度/m	DHJ48	DHJ137	DHJ183	DHJ171	DHJ127	DHJ87
0.5	粉土	中砂	粉土	粉质粘土	粉土	粉土
1.0	粉土	中砂	中砂	粉土	粉质粘土	粉土
2.0	中砂	中砂	中砂	粉土	粉质粘土	粉土
3.0	中砂	中砂	中砂	中砂	粉土	粉土
5.0	粉土	粗砂	粉土	中砂	中砂	粉土
10.0	中砂	中砂	粉土	中砂	中砂	粉土
15.0	粉土	粉砂	粉砂	粉土	中砂	中砂
20.0	粉土	粗砂	粉质粘土	粉土	粉土	粗砂
30.0	中砂	粗砂	粉土	粉砂	粉土	粉土
40.0	粉土	粉质粘土	中砂	粉质粘土	粉质粘土	粉质粘土

1.3 样品的制备

将采集的样品自然风干,风干过程前剔除土壤中的植物残根、石块、锰铁及钙质结核。风干后的样品用2 mm孔径的筛子过筛,将筛上样品进行研磨,等整个样品混匀后装入密封袋,以备试验用。

称取过2 mm筛的风干试样50 g,准确至0.01 g,置于广口瓶中,按土水比1:5加入纯水,搅匀,按照GB/T50123—1999《土工试验方法标准》在振荡器上振荡3 min后,抽气过滤。所得的透明滤液,即为土的浸出液,贮于细口瓶中供分析备用。

1.4 色谱条件

色谱柱:SH-AC-1(4 mm×150 mm),保护柱:SI-92G(4 mm×50 mm),淋洗液:3.6 mmol/L碳酸钠+6.0 mmol/L碳酸氢钠,进样体积:100 μ L,流速:1.5 mL/min,柱温:30 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

2.1 进样前预处理

由于土壤样品基体复杂,干扰物多,所以土壤浸出液测试前应使用C18柱进行简单的预处理,进样

前必须用0.45 μ m膜过滤,以免堵塞进样系统。

由于土壤中硝酸盐、硫酸盐含量差别较大,为确保高浓度样品超出仪器线性范围导致测定结果误差较大,建议测定前应进行一定倍数的稀释。具体步骤:取5 mL水样于10 mL比色管中,加1滴HNO₃(1+3),2 mL 0.3 mol/L硝酸铅,根据沉淀的多少稀释一定的倍数。

2.2 样品测定结果

按标准方法配制一系列标准溶液,然后在1.4色谱条件下分析,以峰面积对浓度做线性回归,通过标准曲线方程计算样品中SO₄²⁻、NO₃⁻的含量,换算成土壤中的质量分数结果如表2所列。

由表2结果可见:DHJ127区域在地下0.5~3.0 m处,NO₃⁻的含量远高于其他5个地区。土壤的地质分层大部分是以粉土与粉质粘土为主,在相同的土壤深度下,除去DHJ87区域,土壤地质分层大部分以中粗砂为主的DHJ137区域的SO₄²⁻和NO₃⁻普遍低于其他区域。其他区域随土壤不同深度的地质分层,土壤中SO₄²⁻和NO₃⁻含量较高的属于粉土或粉质粘土层,而以砂土层为主的土壤样品两者的含量普遍偏低。

表 2 土壤样品中硫酸根和硝酸根的含量
Table 2 Contents of sulphate and nitrate in soil samples (mg/kg)

	SO ₄ ²⁻						NO ₃ ⁻					
	DHJ48	DHJ137	DHJ183	DHJ171	DHJ127	DHJ87	DHJ48	DHJ137	DHJ183	DHJ171	DHJ127	DHJ87
0.5	180.0	33.5	64.0	71.0	287.0	93.0	93.3	4.3	15.2	30.0	260.4	22.8
1.0	140.0	40.0	48.0	202.0	89.5	75.0	39.7	4.0	15.3	24.6	180.4	25.6
2.0	46.0	44.0	38.0	156.5	74.5	163.0	6.4	4.3	13.6	32.9	177.8	19.7
3.0	44.5	40.5	39.0	84.5	64.0	20.5	8.9	5.3	15.8	8.0	98.0	2.0
5.0	114.5	46.0	172.0	75.0	63.5	53.0	28.4	4.6	25.1	7.6	4.2	2.0
10.0	101.0	53.5	177.0	93.0	44.0	101.0	14.9	7.0	34.2	13.6	17.1	2.0
15.0	83.0	18.5	109.0	103.0	50.0	49.5	17.6	17.4	16.9	42.2	12.4	12.1
20.0	94.0	41.0	112.0	127.0	73.0	33.0	28.2	5.2	19.6	24.4	18.4	17.4
30.0	100.0	51.0	73.0	128.5	31.5	42.0	14.7	6.6	22.4	7.0	14.2	54.6
40.0	40.5	54.0	50.0	52.0	43.5	34.0	12.5	13.8	7.6	3.1	27.1	9.1

为了进一步加强了解和掌握土壤中硫酸盐和硝酸盐的分布,根据样品中 SO₄²⁻、NO₃⁻含量,取其对

数关系,绘制了不同地区的土壤在相同深度下硫酸根和硝酸根的比例曲线图,如图 1、2 所示。

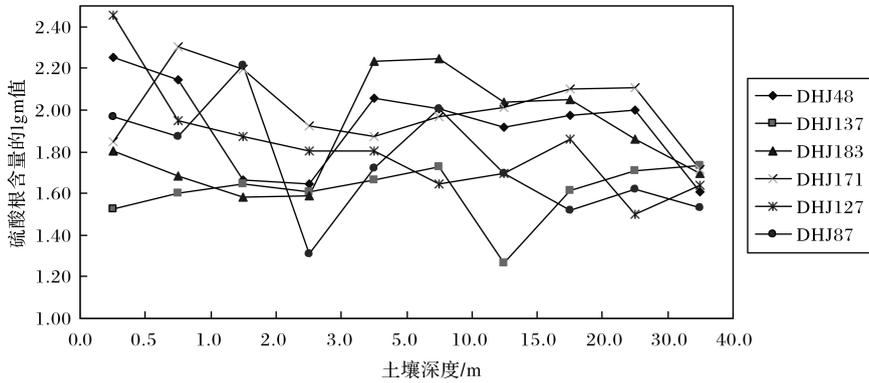


图 1 不同地区土壤在相同深度下硫酸根的含量对比图

Fig. 1 Contents of sulfate in soil samples at same depth from different areas

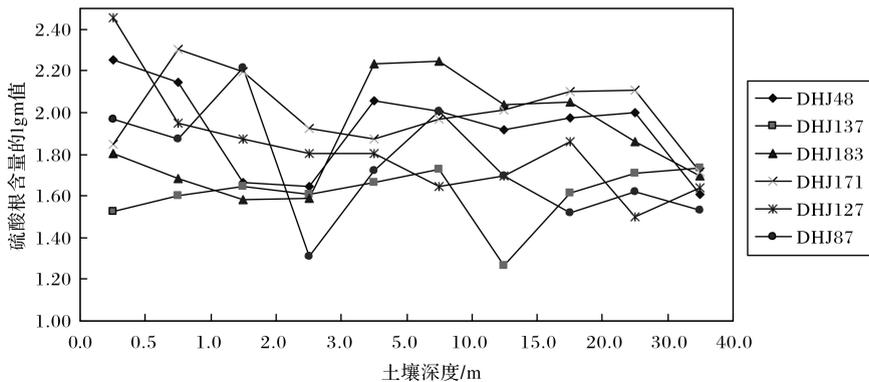


图 2 不同地区土壤在相同深度下硝酸根的含量对比图

Fig. 2 Contents of nitrate in soil samples at same depth from different areas

2.3 方法的线性方程及检出限

分别吸取2种标准储备液配制不同浓度的混合标准系列溶液,在优化的色谱条件下,以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,得到系列标准溶液的

标准范围,其线性相关系数均大于0.999.根据最低检测限为 $3N/H \times C$,平行测定10次空白样品,可测出各离子检测限,如表3所列.

表3 线性范围、相对标准偏差、相关系数和检出限

Table 3 Linear ranges, relative standard deviations, correlation coefficients and detection limits

离子	线性范围/(mg/L)	相关系数 R	相对标准偏差/%	检测限/($\mu\text{g/L}$)
NO_3^-	0.4 ~ 20.0	0.999 8	3.0	7.4
SO_4^{2-}	2.5 ~ 25.0	0.999 9	1.9	10.2

2.4 准确度试验

取处理好的土壤滤液,分别加入一定量的硝酸

盐和硫酸盐标准溶液,根据加入值与测定值计算回收率,回收率结果如表4所列.

表4 样品加标回收率数据

Table 4 Results of recovery

		本底值/(mg/L)	加入值/(mg/L)	测定值/(mg/L)	回收率/%
样品 1	NO_3^-	3.16	1.00	4.09	93.0
	SO_4^{2-}	7.80	1.00	8.80	100.0
样品 2	NO_3^-	1.52	1.00	2.53	101.0
	SO_4^{2-}	10.0	1.00	10.9	90.0

3 结论

常规分析方法如 EDTA 络合滴定法或比浊法测定土壤易溶盐中硫酸盐的含量,操作步骤冗长,并且干扰因素较多,精密度和准确度较低.本文建立的离子色谱法测定土壤易溶盐中可溶性 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子,检测简便快速,实用性强,灵敏度高,在实际应用中有一定的参考价值.

参考文献:

- [1] 牟世芬,刘克纳.离子色谱方法及应用[M].第二版.北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 朱朝娟,周光明,余娜,等.离子色谱法同时快速测土壤中的 F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2010, 32(9): 54-58.
- [3] 历敏宪,龚秋霖.离子色谱法测定电厂炉管垢样中的 Cl^- , SO_4^{2-} [J]. 化学分析计量, 2002, 11(2): 24-25.
- [4] 张树香.离子色谱测定新疆土壤中 Cl^- , NO_3^- 和

SO_4^{2-} [J]. 现代科学仪器, 2004(5): 60-61.

- [5] 杨春霞,李彩虹,赵银宝.离子色谱法测定土壤中无机阴阳离子含量[J].理化检验:化学分册, 2012(10): 1199-1202.
- [6] 周晓红,戚荣平,孟琪,等.快速溶剂萃取-离子色谱法测定土壤中的6种阴离子[J].浙江预防医学, 2015(7): 754-756.
- [7] 徐秀丽,刘文全,徐兴永,等.离子色谱法测定土壤中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} [J]. 化学分析计量, 2014(2): 20-22.
- [8] 中华人民共和国水利部.土工试验方法标准[M].北京:化学工业中国计划出版社, 1999.
- [9] 赵春燕.离子色谱法测定东下冯遗址土壤中的无机阴离子[J].中国无机分析化学, 2012, 2(3): 22-23.
- [10] 张学慧.离子色谱法测定水样中常见阴、阳离子的方法[J].赤峰学院学报:自然科学版, 2013(12): 19-20.
- [11] 李新峥,王广印.离子色谱法测定新乡市大棚菜田土壤中的阴离子[J].Hans Journal of Agricultural Sciences, 2015, 5(1): 44-49.