

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.06.008

超声浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量

王俊杰¹ 辛文涛² 王巧环^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心 城市与区域生态国家重点实验室,北京 100085;
2. 中国农业科学院 农业资源与农业区划研究所土壤与肥料测试中心,北京 100085)

摘要 为准确测定土壤阳离子交换量,在三氯化六氨合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 浸提-分光光度法研究的基础上,采用超声浸提代替传统的振荡浸提。确定了在 40 mL 浸提液中加入 2.8 g 土壤样品,用 1 mol/L 氢氧化钠调节溶液 pH 值至 8±0.5,超声浸提 10 min,用滤纸过滤代替离心,1.66 cmol/L $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液直接作为空白样品的实验条件。结果表明,方法在 0~1.49 cmol/L 范围内具有良好的线性,线性系数为 1;方法检出限为 0.7 cmol⁺/kg,方法定量下限为 2.8 cmol⁺/kg;10 种土壤标准物质的测定结果均在认证值范围内,相对标准偏差($n=6$)在 0.28%~2.7%,具有良好的精密度和准确度。超声浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量准确可靠,操作过程简单,提高了工作效率,可应用于批量土壤阳离子交换量样品的检测。

关键词 土壤;阳离子交换量;超声浸提;分光光度法;三氯化六氨合钴

中图分类号:O657.32 TH744.12 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)06-0562-06

Determination of Soil Cation Exchange Capacity by Ultrasonic Extraction-Spectrophotometry

WANG Junjie¹, XIN Wentao², WANG Qiaohuan^{1*}

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

2. Soil and Fertilizer Testing Center, Institute of Agricultural Resources and Agricultural Regionalization, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract In order to accurately determine the cation exchange capacity of soil, based on the study of hexaammine cobalt trichloride leaching-spectrophotometry, ultrasonic leaching was used instead of traditional oscillation leaching. It was determined that 2.8 g of soil samples were added to 40 mL of leaching solution, the pH of the solution was adjusted to 8±0.5 with 1 mol/L sodium hydroxide, ultrasonic extraction was performed for 10 min, and filter paper was used instead of centrifugation. 1.66 cmol/L $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ solution was directly used as the experimental condition of blank sample. Validate the experimental conditions and test methods. The results show that the method has good linearity in the range

收稿日期:2022-10-28 修回日期:2022-12-28

基金项目:青年科学基金资助项目(4210070371)

作者简介:王俊杰,男,助理工程师,主要从事土壤分析检测研究。E-mail:1510441217@qq.com

*通信作者:王巧环,女,工程师,主要从事土壤分析检测研究。E-mail:wangqh@rcees.ac.cn

引用格式: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 Junjie, XIN Wentao, WANG Qiaohuan. Determination of Soil Cation Exchange Capacity by Ultrasonic Extraction-Spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(6): 562-567.

of 0—1.49 cmol/L, the linear coefficient is 1; the detection limit of the method is 0.7 cmol⁺/kg, and the lower limit of quantification of the method is 2.8 cmol⁺/kg. The determination results of 10 soil reference materials are all within the certified value range, and the relative standard deviation ($n=6$) is 0.28%—2.7%, with good precision and accuracy. The ultrasonic extraction-spectrophotometry method is accurate and reliable for the determination of soil cation exchange capacity, the operation process is simple, and the efficiency is improved. It can be applied to the detection of batch soil cation exchange capacity samples.

Keywords soil; cation exchange capacity; ultrasonic extraction; spectrophotometry; hexammine cobalt trichloride

阳离子交换量(Cation Exchange Capacity,简称CEC),是指土壤胶体所能吸附的各种阳离子的总量,以每千克土壤的厘摩尔数(cmol⁺/kg)表示阳离子交换量的大小^[1]。阳离子交换量是土壤缓冲性能的主要来源,它可以调节土壤溶液的浓度,保证土壤溶液成分的多样性,保持土壤溶液的生理平衡,防止各种养分被雨水淋溶,测定土壤阳离子交换量不仅可以合理施肥、改良土壤,而且对研究污染物的环境行为具有重要意义^[2-5]。

我国土壤和农化实验室由于《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)使用化学试剂少,操作步骤简单方便,实验过程安全可靠,检测效率高,所以常用其等效替代《中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定》(NY/T 295—1995)、《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243—1999)和《土壤检测 第5部分:石灰性土壤阳离子交换量》(NY/T 1121.5—2006)这三种方法。但该测定方法存在浸提液用量大,酸性样品测定值低,样品吸光度高于空白样品,吸光度值不稳定,检测精度差等问题^[6-10]。本实验以三氯化六氨合钴浸提-分光光度法为基础,采用超声浸提代替传统振荡浸提,讨论了影响土壤阳离子测定的因素,选择了最佳测定条件,优化了实验流程,缩短了检测时间,提高了检测效率,使测定结果更加准确可靠,以期为土壤阳离子交换量的测定提供新的参考。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

紫外可见分光光度计(Cary 60 美国)、电子天平(CP513 江苏)、超声波清洗器(KH-500B 江苏)、pH计(FE20K 瑞士)、Milli-Q 超纯水系统纯水仪(Direct 德国)。

1.66 cmol/L 三氯化六铵合钴(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司):准确称取 4.458 g 三氯化六铵合钴溶于超纯水中定容至 1 L,摇匀。

1 mol/L 氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司):准确称取 40 g 氢氧化钠溶于超纯水中定容至 1 L,摇匀。

土壤有效态成分标准物质 GBW07412a、GBW07413a、GBW07414a、GBW07415a、GBW07416a、GBW07417a、GBW07458、GBW07459、GBW07460、GBW07461 均购自地球物理地球化学勘查研究所。

1.2 实验方法

1.2.1 原理及计算公式

土壤胶体中存在的各种阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 H^+)被一定浓度的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液中的阳离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 交换下来。用分光光度计测定 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液在 475 nm 处的特征峰,吸光度与浓度成正比,测定浸提液浸提前后的吸光度差值,计算土壤阳离子交换量,计算公式如下。

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

式中: CEC—土壤阳离子交换量, cmol⁺/kg; A_0 —空白试样吸光度; A —试样吸光度; V —浸提液体积, mL; 3— $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的电荷数; b —标准曲线斜率; m —取样量, g; w_{dm} —土壤干物质含量, %。

1.2.2 实验步骤

测定土壤阳离子交换量之前,依据《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613—2011)对土壤干物质含量进行测定,依据《土壤 pH 值的测定 电位法》(HJ 962—2018)对土壤 pH 值进行测定。

称取 2.8 g 土壤样品于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 的 1.66 cmol/L 三氯化六铵合钴溶液,用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调节样品溶液 pH 值至 8±0.5(土壤 pH 值测量结果小于 8 则需要调节,大于 8 则不需要),室温下超声提取 10 min,滤纸过滤,滤液收集于比色管中,24 h 内完成分析。直接使用 40 mL 的 1.66 cmol/L 三氯化六铵合钴溶液作为空白样品,按相同的测试程序测定。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液在 200~800 nm 的吸收曲线如图 1 所示, 可以看出其在 340 nm 和 475 nm 处有吸收峰, 而 475 nm 处最大吸收峰为特征峰。

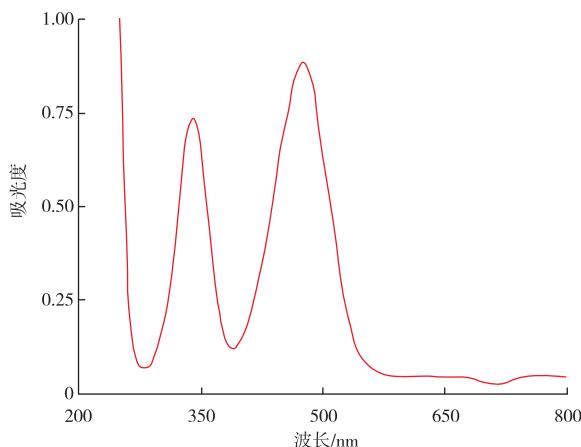


图 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液吸收曲线

Figure 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ solution absorption curve.

2.2 空白样品的影响

《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》中以实验用水代替土壤空白样品, 实际测试中发现, 当用实验用水代替土壤作为空白样品时, 空白样品吸光度值有时低于实际土壤样品的吸光度值, 导致测定结果出现负值。经测定 1.66 cmol/L $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液的吸光度值为 0.9475, 实验用水代替土壤样品的空白样品测定吸光度值为 0.8845, 则证明 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液是被水稀释, 导致吸光度值下降。所以为了避免负值的出现, 应直接使用 1.66 cmol/L $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液作为空白样品。

2.3 pH 值的影响

以《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》测 GBW07412a、GBW07415a、

GBW07416a 和 GBW07458 四种不同的酸性土壤标准物质的阳离子交换量, 测定结果均偏低。这是因为土壤胶体微粒表面的羟基($-\text{OH}$)的解离受介质 pH 值的影响, 当介质 pH 值降低时, 土壤胶体微粒的负电荷减少, 有效阳离子交换量也随之降低^[11]。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液的 pH 值经测定为 6.64, 与实验用水的 pH 值接近, 因此, 将土壤样品加入浸提液后, 可直接用 pH 计测定溶液 pH 值, 若 pH 值低于 8, 用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调节样品溶液 pH 值至 8±0.5, 大于 8 则无需调节, 调节四种不同酸性土壤标准物质的样品溶液 pH 值后测定阳离子交换量, 测定结果如图 2 所示, 结果均在认证值范围内, 数值准确, 因此酸性土壤应在调节溶液 pH 值后测定。

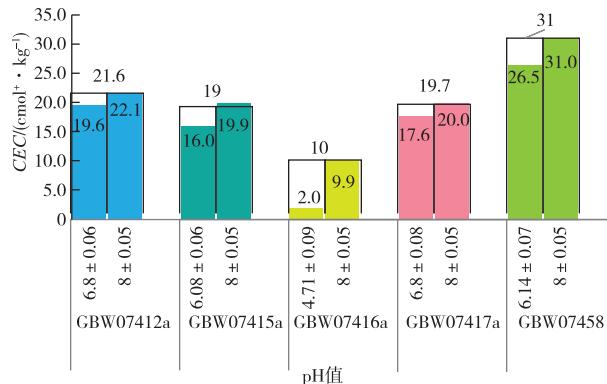


图 2 pH 值对 CEC 的影响

Figure 2 Effect of pH on CEC.

2.4 离心与过滤的影响

参照《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》将土壤标准物质 GBW07461 浸出后离心, 取上清液测定。在实际测定过程中发现, 离心 10 min 后上清液仍然非常浑浊, 悬浮液杂质较多, 导致测量结果差异很大。过滤上清液后测定, 测定值在认证值范围内, 但稳定性仍然不好。而采取直接过滤处理后测定, 测定值在认证值范围内, 且数值稳定。比较结果如表 1 所示, 因此浸提后的土壤溶液应直接过滤处理。

表 1 过滤与离心的对比

Table 1 Filtration vs centrifugation

GBW07461	直接过滤			离心			离心后过滤		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
测定值/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)	21.1	21.1	21.0	9.8	12.3	13.6	19.8	21.2	20.6
认证值/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)				20.0±2					

2.5 土壤称样量及浸提液体积的确定

保持水土比 50:3.5, 分别称取 0.7、1.4、2.1、2.8、3.5 g 土壤标准物质(GBW07459、GBW07460、

GBW07461), 分别加入 10、20、30、40、50 mL 的浸提液 25 °C 下超声浸提 60 min 后, 按实验方法进行测定, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在水土比不

变的情况下,由于每种土壤标准物质中阳离子含量的不同,不同比例下的测定结果也不同。综合分析表明,当土壤样品重量为2.8 g,浸提液体积为40 mL时,三种土壤标准物质的测定结果均在认证值范围内。

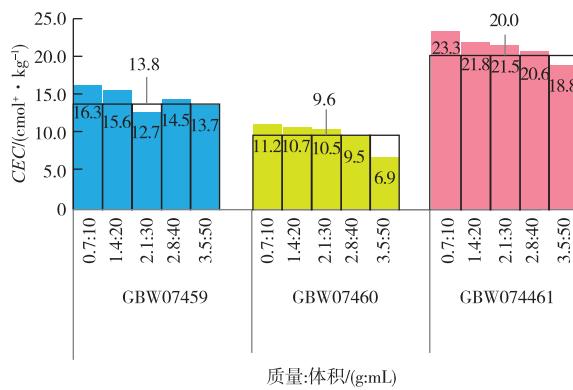


图3 土壤称样量及浸提液体积

Figure 3 Soil weighing and extracting liquid volume.

2.6 超声浸提时间的确定

分别称取6份土壤标准物质GBW07459、GBW07460、GBW07461各2.8 g,加入浸提液40 mL,在25 °C下分别超声浸提10、20、30、40、50、60 min,然后按实验方法进行测定,结果如图4所示。由图4可以看出,超声浸提10 min后测定值趋于平缓,无明显变化,10 min时测定结果已在认证值范围内。因此,可以选择10 min作为超声浸提时间。

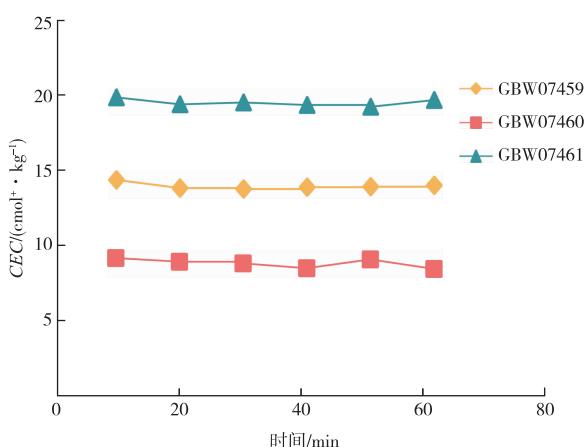
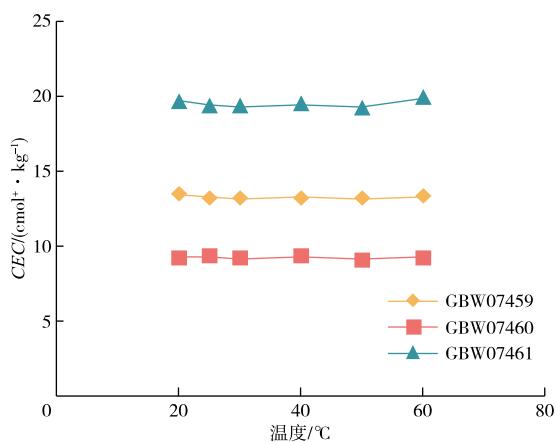


图4 超声浸提时间
Figure 4 Ultrasonic extraction time.

2.7 超声浸提温度的确定

分别称取6份土壤标准物质GBW07459、GBW07460、GBW07461各2.8 g,加入浸提液40 mL,分别在20、25、30、40、50、60 °C超声浸提10 min,然后按实验方法进行测定,结果如图5所示。由图5可以看出,测定值在不同温度下趋于平缓,温度变化对测定结果没有明显影响。因此,超声浸提可在室温下进行。

图5 超声浸提温度
Figure 5 Ultrasonic extraction temperature.

2.8 标准曲线、检出限和定量下限

分别量取0、1.00、3.00、5.00、7.00、9.00 mL三氯化六氨合钴溶液于6个10 mL比色管中,加水稀释到标线,浓度分别为0、0.166、0.498、0.830、1.16、1.49 cmol/L的系列标准溶液。在波长475 nm处,以水为参比,分别测定吸光度。以三氯化六氨合钴溶液浓度为横坐标,吸光度为纵坐标建立标准曲线,结果在0~1.49 cmol/L范围内线性关系良好,回归方程结果见表2,线性相关系数r=1。

依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录A.1.2中关于分光光度法的检出限计算公式为 $MLD = 0.01/b$,式中b为回归直线斜率,计算结果见表2,当取样量为2.8 g,浸提液体积为40 mL时,方法检出限为0.7 cmol⁺/kg,以4倍检出限作为方法定量下限为2.8 cmol⁺/kg。

表2 线性关系、检出限及定量下限

Table 2 Linear range, detection limits and quantitation limits

项目	线性范围/(cmol·L ⁻¹)	回归方程	线性相关系数r	检出限/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)	定量下限/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)
CEC	0~1.49	$y = 0.5762x + 0.0004$	1	0.7	2.8

2.9 精密度和准确度

对 10 个土壤有效态成分标准物质 GBW07412a、GBW07413a、GBW07414a、GBW07415a、GBW07416a、GBW07417a、GBW07458、GBW07459、GBW07460、GBW07461 进行 6 次测定,计算测定值的平均值及相对标准偏差(RSD),精密度和准确度结果见表 3。由表 3 可知,RSD 为 0.28%~2.7%(n=6),表明该方法精密度较高,满足分析要求。测定值与认定值对比分析可知测定

结果均在认证值范围内,说明该方法准确度较高。

2.10 方法对比

超声浸提-分光光度法与三氯化六氨合钴浸提-分光光度法比较见表 4,超声浸提法使用较少的浸提液和较少称样量,优化了《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》测定过程中存在的问题,简化了操作流程,更适合大规模土壤阳离子交换量的准确测定。

表 3 精密度和准确度

Table 3 Precision and Accuracy

标准物质	测定值/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)						平均值/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)	认证值/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹)	RSD/%
	1	2	3	4	5	6			
GBW07412a	21.4	21.6	21.6	21.6	21.4	21.6	21.5	21.6±1.4	0.50
GBW07413a	13.5	13.3	13.6	13.2	13.4	13.4	13.4	12.8±0.8	1.1
GBW07414a	17.2	17.0	17.2	17.0	17.2	17.0	17.1	17.0±1.0	0.58
GBW07415a	19.0	19.2	18.8	19.0	18.9	19.1	19.0	19.0±1.0	0.67
GBW07416a	10.1	9.6	10.0	9.5	9.9	9.5	9.8	10.0±0.6	2.7
GBW07417a	18.8	19.3	18.8	19.3	18.8	19.3	19.0	19.7±1.1	1.4
GBW07458	31.1	31.4	31.1	31.3	30.2	30.4	30.9	31.0±1.0	1.6
GBW07459	14.1	14.0	14.0	14.0	14.1	14.0	14.1	13.8±0.7	0.17
GBW07460	9.3	9.1	9.3	9.2	9.1	9.1	9.2	9.6±1.3	1.1
GBW07461	20.7	20.7	20.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.2±2.0	0.28

表 4 方法比对

Table 4 Comparison of different methods

项目	三氯化六氨合钴浸提-分光光度法	超声浸提-分光光度法
浸提液体积/mL	50	40
称样量/g	3.5	2.8
浸提仪器	摇床	超声波清洗器
时间效率/min	浸提 60	浸提 10
土壤 pH 值	酸性土壤 pH 测定值低	调节 pH 值后,测定准确
空白溶液	3.5 g 水,存在空白值低于样品值问题	直接使用浸提液作为空白,空白值全部高于样品值
取清液方式	离心,存在浑浊、不稳定问题	过滤,干净稳定

3 结论

在三氯化六氨合钴浸提-分光光度法的基础上,采用超声浸提代替传统的振荡浸出。优化了土壤 pH 值对测定值的影响,空白值低于样品值的问题。确定了将 2.8 g 土壤样品加入 40 mL 浸提液中超声浸提 10 min,用过滤代替离心的实验条件,并对实验条件和实验方法进行了验证。结果表明,该方法在 0~1.49 cmol/L 范围内线性关系良好,线性相关系数 $r=1$,方法检出限为 0.7 cmol⁺/kg,方法定量下限为 2.8 cmol⁺/kg;通过对土壤标准物质的测定,测量值均在认定值范围内,表明该方法的准确度较高,RSD 为 0.28%~2.7%(n=6),表明该方法的精确度较高。两种方法对比可以看出,本方法提高了时间效率,操作简单,能满足各种土壤 pH 值下的

测定,适用于大量土壤阳离子交换量的测定。

参考文献

- [1] 王炜,朱晓丹,史斌,等.全自动淋洗样品预处理-气相分子吸收光谱法测定土壤阳离子交换量[J].理化检验(化学分册),2019,55(3):314-318.
WANG Wei, ZHU Xiaodan, SHI Bin, et al. Determination of cation exchange capacity of soil by gas molecular absorption spectrometry with sample treatment by automatic rinsing device [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2019, 55(3): 314-318.
- [2] 温军,王晓丽,王彦龙.长江源区 3 种地形高寒草地土壤阳离子交换量和交换性盐基离子的分布特征及其机理探讨[J].生态环境学报,2019,28(3):488-497.
WEN Jun, WANG Xiaoli, WANG Yanlong. Distribution

- characteristics and mechanism discussion of soil cation exchange capacity and exchangeable based cations of alpine grassland in the source region of Yangtze River[J]. Ecology and Environment Sciences, 2019, 28 (3): 488-497.
- [3] 杨秀珍,吴迪,秦樊鑫,等.贵州典型铅锌矿区土壤阳离子交换量水平分析与施肥建议[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2012,30(6):29-32.
YANG Xiuzhen, WU Di, QIN Fanxin, et al. Determination of cation exchange capacity and fertilization suggestions in Pb-Zn area soil of Guizhou province [J]. Journal of Guizhou Normal University(Natural Sciences), 2012, 30(6):29-32.
- [4] 田祥坤,郑重谊,刘勇军,等.稻作烟区土壤电导率和阳离子交换量的垂直分布特征与养分有效性关系[J].西南农业学报,2021,34(12):2700-2706.
TIAN Xiangshen, ZHENG Zhongyi, LIU Yongjun, et al. Vertical distribution of electrical conductivity and cation exchange capacity in soil and their relationship with nutrient availability in rice-growing tobacco areas[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2021, 34(12):2700-2706.
- [5] 陈忠柳,舒英格,周鹏鹏.喀斯特山区不同生态恢复模式土壤盐基离子的交换及分布特征[J].水土保持学报,2020,34(4):304-311,319.
CHEN Zhongliu, SHU Yingge, ZHOU Pengpeng. Exchange and distribution characteristics of soil base ions under different ecological restoration pattern in the Karst mountainous area [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2020,34(4):304-311,319.
- [6] 岳中慧,岳启建,龙寿坤,等.三氯化六氨合钴浸提-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 Zhonghui, YUE Qijian, LONG Shoukun, 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.
- [7] 拉毛吉,王玉功,张榕,等.几种乙酸铵离心法测定土壤阳离子交换量的方法探讨[J].中国无机分析化学,2018,8(4):16-20.
LA Maoji, WANG Yugong, ZHANG Rong, et al. Method to determinate cation exchange capacity of the soil with several centrifugation ammonium acetate[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018,8(4):16-20.
- [8] 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 Maoji, WANG Yugong, ZHANG Rong. 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.
- [9] 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,2021,47(4):128-131.
CHEN Yahui, HUANG Chao. Hexammine cobaltic chloride exchange method verification for soil cation-exchange capacity[J]. Anhui Chemical Industry, 2021, 47(4):128-131.
- [10] 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 Lili, LI Fei, CHEN Yu, et al. Optimization and improvement of sectrophotometry method to determine cation exchange capacity in soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2020,36(35):119-122.
- [11] 张艳丽,宋保军,孟新立.检测土壤中阳离子交换量的方法研讨[J].分析仪器,2020(6):123-126.
ZHANG Yanli, SONG Baojun, MENG Xinli. Study on the detection method of the cation exchange capacity in soil[J]. Analytical Instrumentation, 2020(6):123-126.