

基于分光光度法测定土壤阳离子交换量的方法优化及开发

王俊杰

(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)

摘要: 为准确测定土壤阳离子交换量, 在《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)的基础上, 对方法进行优化和开发。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 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。验证该实验条件和测试方法。结果表明, 该方法在 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%~2.68%, 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: O652 **文献标识码:** A

Optimization and development of a method for the determination of soil cation exchange based on spectrophotometry

Wang Junjie

(State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: In order to accurately determine the soil cation exchange amount, the method was optimized and developed on the basis of " Soil quality-Determination of cation exchange capacity (CEC) -Hexamminecobalt trichloride solution-Spectrophotometric method " (HJ 889-2017). Using ultrasonic extraction instead of the traditional oscillatory extraction, 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 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 were all within the certified value range, Relative standard deviation (n=6) in 0.28%~2.68%, showing 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, the work efficiency is improved, and 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表示(cmol⁺/kg)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]。

常用的土壤阳离子交换量的测定方法有乙酸铵交换法和三氯化六氨合钴浸提-分光光度法, 乙酸铵交换法所需试剂和配置溶液较多、样品预处理步骤繁琐、样品测定周期长, 且样品预处理和测定过程全程序对分析人员素质要求较高, 容易造成系统误差。三氯化六氨合钴浸提-分光光度法使用化学试剂少, 操作步骤简单方便, 实验过程安全可靠, 检测效率高, 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]。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, 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、电子天平、超声波清洗器、pH 计、Milli-Q 超纯水系统纯水仪。

三氯化六铵合钴、氢氧化钠、土壤有效态成分标准物质。

1.2 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》^[7]对土壤干物质含量进行测定，依据《土壤 pH 值的测定 电位法》^[8]对土壤 pH 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 至 8 ± 0.5 （土壤 pH 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，使用紫外可见分光光度计在 475nm 波长下 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 方法优化

2.1.1 空白样品的影响

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。

2.1.2 pH 值的影响

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（-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^[9]。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 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 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 后测定阳离子交换量，测定结果如图 1 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 后测定。

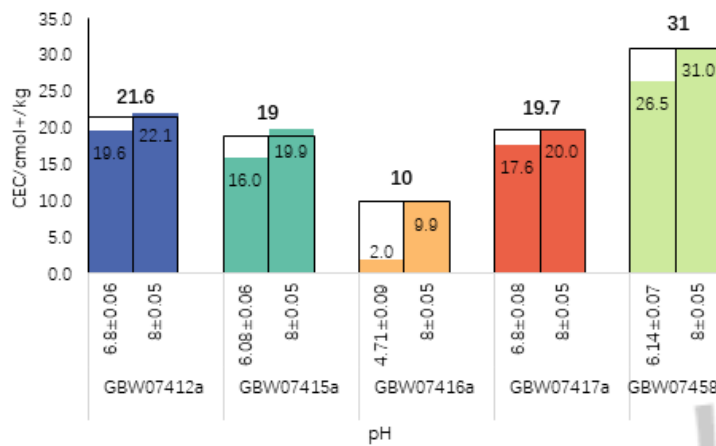


图 1 pH 值对 CEC 的影响

2.1.3 离心与过滤的影响

使用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，但稳定度仍然不好。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

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)	21.1	21.1	21.0	9.8	12.3	13.6	19.8	21.2	20.6
认证值/(cmol ⁺ /kg)	20.0±2								

2.2 方法开发

三氯化六氨合钴浸提-分光光度法使用恒温摇床为浸提方式，为使土壤胶体破碎浸提效果更好，从而使用超声波清洗器代替摇床震荡浸提，样品浸提的影响因素有水土比、浸提时间、浸提温度。为此设计三组实验，结果如图 2、3、4，确定了在 40 mL 浸提液中加入 2.8 g 土壤样品，常温超声浸提 10 min 的实验方法。

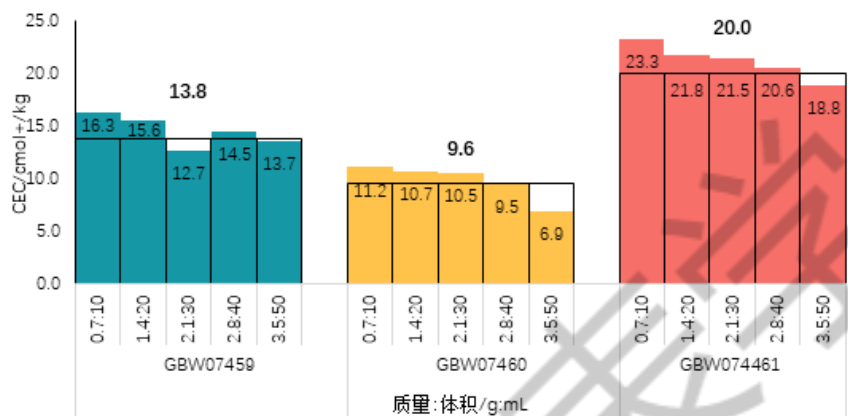


图 2 土壤称样量及浸提液体积

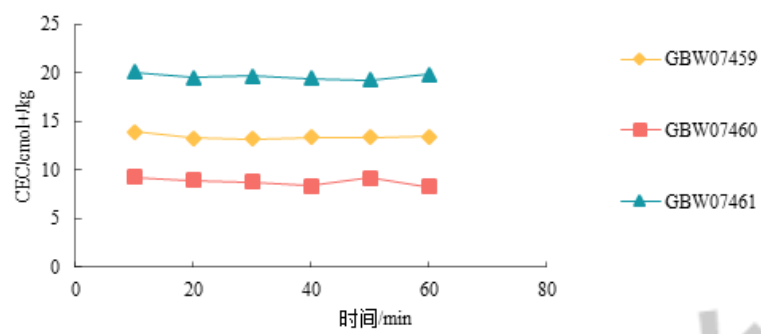


图3 超声浸提时间

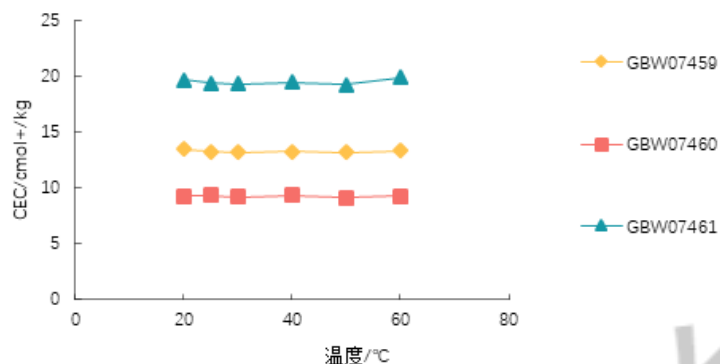


图 4 超声浸提温度

2.3 方法验证

2.3.1 标准曲线、检出限和定量下限

分别量取 0.00、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 0.000、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》^[10]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，可知当取样量为 2.8 g，浸提液体积为 40 mL 时，该方法检出限为 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

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

2.3.2 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。由表可知，RSD 为 0.28%~2.68%（ $n=6$ ），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定值范围内，说明该方法准确度较高。

表 3 精密度和准确度

标准物质	测定值/(cmol^+/kg)						平均值 /(cmol^+/kg)	认定值 /(cmol^+/kg)	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	1.13
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	2.68
GBW07417a	18.8	19.3	18.8	19.3	18.8	19.3	19.0	19.7±1.1	1.36
GBW07458	31.1	31.4	31.1	31.3	30.2	30.4	30.9	31.0±1.0	1.61
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	1.11
GBW07461	20.7	20.7	20.6	20.6	20.7	20.7	20.7	20.2±2.0	0.28

3 结论

本文在《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)的基础上。采用超声浸提代替传统的振荡浸出,优化了其土壤 pH 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%~2.68% (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.
- [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(03):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(06):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的关系[J].西南农业学报,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(04):304-311+319.
- [6] 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.
- [7] 中华人民共和国生态环境部.土壤 干物质和水分的测定 重量法:HJ 613-2011[S].北京:中国环境出版社,2011.
- [8] 中华人民共和国生态环境部.土壤 pH 值的测定 电位法:HJ 962-2018[S].北京:中国环境出版社,2018.
- [9] 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(06):123-126.

[10] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则(发布稿): HJ 168-2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020.

中国仪器仪表杂志