

王龙山, 韩张雄, 王曦婕. 氟化铵交换 - 差量法测定土壤阳离子交换总量[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(10): 318 - 319.

氟化铵交换 - 差量法测定土壤阳离子交换总量

王龙山, 韩张雄, 王曦婕

(陕西省矿产资源勘查与综合利用重点实验室/国土资源部西安矿产资源监督检测中心, 陕西西安 710054)

摘要: 采用氟化铵作为交换液, 将土壤样品中可交换阳离子钾、钠、钙、镁、铝等离子交换出来, 交换 10 min 后进行过滤分离, 吸取滤液 10 mL 到凯氏瓶, 加入过量 NaOH 蒸馏, 将多余的铵根离子转化为氨气, 用硼酸吸收液吸收, 稀盐酸滴定, 根据铵根离子的减少量计算土壤中阳离子交换总量。该方法可操作性强, 且操作流程短, 精密度 RSD 值小于 4.5%, 相对误差 RE 小于 7%, 可满足土壤样品中阳离子交换量的分析要求。

关键词: 氟化铵交换液; 差量法; 凯氏滴定; 土壤阳离子交换量 (CEC); 大批量样品检测; 高效新方法

中图分类号: S151.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002 - 1302 (2014) 10 - 0318 - 02

土壤中阳离子交换量 (CEC) 是评价土壤肥力、土壤缓冲性能的一项重要指标^[1], 是改良土壤和合理施肥的重要依据^[2]。在地球化学评价过程中, 多目标评价也是必做项目。土壤中阳离子交换量的测定有多种方法, 一般采用乙酸铵多次交换 - 蒸馏滴定^[3]、EDTA - 乙酸铵交换 - 蒸馏中和滴定^[4-5]等方法, 以上方法在测试过程中准确度好, 所以在分析少量样品的时, 一般会被广泛使用, 但由于其在离子交换的过程中引入了较多的铵离子, 铵离子被土壤胶体吸附后不易被无水乙醇洗去, 所以需要多次清洗, 这样增加了试验流程, 不

宜用于大量生态地球化学样品的分析。随着先进仪器的使用, 有人利用氯化钡交换 - ICP - OES 法测定土壤中阳离子交换量^[6], 虽然可以提高检测速率, 但其较高的检出限使得检测结果会出现偏差。本研究利用氟化铵 (NH_4F) 作为交换剂, 可使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子生成沉淀, 而较易置换的 K^+ 、 Na^+ 等也可被 NH_3^+ 离子置换, 进入土壤溶液。因此, 通过一定的置换时间, 只需 1 次交换作用就能将土壤中绝大部分阳离子完全交换, 而不需多次交换洗涤, 置换剩余的 NH_3^+ 用稀盐酸滴定, 根据铵离子的减少量求出阳离子交换量的值, 有效地提高了检测速率, 也增加了准确度。

收稿日期: 2013 - 12 - 22

基金项目: 公益性行业 (国土资源) 科研专项 (编号: 201311096 - 02); 陕西省地质矿产实验研究所总工基金 (编号: 2013 - 01)。

作者简介: 王龙山 (1963—), 男, 陕西大荔人, 高级工程师, 主要从事化学分析检测方面的研究。Tel: (029) 87851540。

通信作者: 韩张雄, 博士, 工程师, 主要从事土壤化学与植物逆境培育风险评价方面的研究。E - mail: han10260@163.com。

结合很好的最理想模型, 也具有较好的拟合效果。

综上, 纯粹的数学方法有时在解决专业性很强的问题时并不适用。用数学方法解决专业问题时, 要尽量做到不与基本规律相违背。4 个模型都具有很好的统计学意义, 在该地区垂向地层土壤盐分化学性质研究中, 都有很好的实用价值。

参考文献:

- [1] 刘广明, 杨劲松. 土壤含盐量与土壤电导率及水分含量关系的试验研究[J]. 土壤通报, 2001, 32(增刊 1): 85 - 87.
- [2] 邓丽娟. 土壤浸提液电导率与盐分关系的通径分析[J]. 地下水, 2011, 33(6): 20 - 21, 82.
- [3] 孙宇瑞. 土壤含水率和盐分对土壤电导率的影响[J]. 中国农业大学学报, 2000, 5(4): 39 - 41.
- [4] 李静, 梁杏, 靳孟贵. 低渗透介质孔隙溶液的提取及其应用综述[J]. 水文地质工程地质, 2012, 39(4): 26 - 31.
- [5] 蔡阿兴, 陈章英, 蒋正琦, 等. 我国不同盐渍地区盐分含量与电导率的关系[J]. 土壤, 1997(1): 54 - 57.
- [6] 向东进, 李宏伟. 实用多元统计分析[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2005: 55 - 66.

1 材料与方法

1.1 试验仪器及设备

感量为 0.000 1 g 的分析天平, 150 mL 塑料瓶, 定量滤纸, 凯氏蒸馏装置, 往复振荡器。

1.2 试验试剂及标准配制

高纯去离子水 (电阻大于 18 M Ω); 0.1、0.2 mol/L 氟化

- [7] 张文彤. SPSS 统计分析高级教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 106 - 108.
- [8] 彭端, 黄天文, 郭媚媚, 等. 用逐步回归模型预测肇庆市汛期降水[J]. 广东气象, 2005, 27(2): 16 - 17, 20.
- [9] 付勇, 汪立今, 柴凤梅, 等. 多元线性回归和逐步回归分析在白石英 Cu - Ni 硫化物矿床研究中的应用[J]. 地学前缘, 2009, 16(1): 373 - 380.
- [10] 贺江舟, 龚明福, 范君华, 等. 逐步回归及通径分析在主成分分析中的应用[J]. 新疆农业科学, 2010, 47(3): 431 - 437.
- [11] Motaghian H R, Mohammadi J. Spatial estimation of saturated hydraulic conductivity from terrain attributes using regression, kriging, and artificial neural networks[J]. Pedosphere, 2011, 21(2): 170 - 177.
- [12] Telmo C, Lousada J, Moreira N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(11): 3808 - 3815.
- [13] 王力宾, 顾光同. 多元统计分析: 模型、案例及 SPSS 应用[M]. 北京: 经济科学出版社, 2010: 32 - 40.

铵溶液:准确称取 3.704、7.408 g 氟化铵(NH₄F,分析纯)溶于 1 000 mL 水中即成;硼酸-指示剂混合吸收液:称取 20 g 硼酸(H₃BO₃,分析纯),溶于 1 L 水中,加入 10 mL 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂,以稀氢氧化钠或稀盐酸调节至 pH 值约为 4.5;40% 氢氧化钠溶液:称取 400 g 氢氧化钠(NaOH,化学纯)溶于水中,并稀释至 1 L。

硼砂标准溶液[$c(1/2Na_2B_4O_7)=0.010\ 00\ mol/L$]:准确称取 1.906 8 g 硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O,分析纯),溶解于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,定容;0.01 mol/L 盐酸标准溶液:先配制 0.1 mol/L 盐酸溶液,再用蒸馏水稀释 10 倍。

标定稀盐酸滴定液:0.01 mol/L 盐酸溶液用浓度为 0.010 00 mol/L 的硼砂标准溶液标定。抽取 25 mL 0.010 00 mol/L 硼砂标准溶液于 100 mL 锥形瓶中,加 1~2 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂,用待标定的盐酸滴定,溶液由蓝变葡萄酒红为终点,重复 3 次。

1.3 试验过程

称取有效态国家一级标准物质样品 ASA-1a、ASA-2a、ASA-5a、ASA-8、ASA-9 各 10 份,每份 5.00 g,放入 150 mL 塑料瓶中,加入 NH₄F 浸提液 50 mL,在温度为 (23±2)℃ 振荡 10 min 后,用定量滤纸过滤。吸取滤液

10 mL 放入凯氏瓶中,加入 30 mL 40% NaOH 溶液,固定于凯氏蒸馏装置后加热,通过冷凝系统由硼酸-指示剂混合液吸收,蒸馏至冷凝管末端不呈碱性反应为止(用快速 pH 值试纸检测,约 15~20 min),然后用稀盐酸滴定。同时随样品做试剂空白,每批样品做 2~3 个空白对照。

根据滴定结果按以下公式计算土壤中阳离子交换量的值:

$CEC(cmol/kg)=(V_0-V)\times C\times V_1\times 1\ 000/(m\times V_2\times 10)$ 。
式中: V_0 为空白滴定盐酸的体积(mL); V 为样品滴定盐酸的体积(mL); V_1 为浸提剂加入量(mL),本试验中为 50 mL; V_2 为抽取滤液的体积(mL); m 为称样质量(g); C 为 HCl 滴定液的浓度;10 为由毫克当量换算毫摩尔的值;1 000 为单位换算系数。

2 结果与分析

2.1 方法的精密度

将有效态国家标准物质(ASA-1a、ASA-2a、ASA-5a、ASA-8、ASA-9)按照分析方法测定各 10 份,通过计算其相对标准偏差,得出本试验的 RSD 值均小于 4.50%,表明该方法具有较好的精密度(表 1)。

表 1 方法的精密度试验结果

标准物质 编号	测定值(cmol/kg)												RSD (%)	加入浸提剂 浓度(mol/L)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准偏差		
ASA-1a	19.98	20.25	20.78	21.03	20.34	19.89	20.77	21.01	20.21	19.84	20.41	0.43	2.11	0.2
ASA-2a	11.98	12.33	12.53	12.212	12.72	12.33	11.87	11.94	12.38	12.62	12.23	0.25	2.04	0.1
ASA-5a	10.11	10.04	10.45	10.25	11.07	9.89	10.36	11.21	9.79	10.84	10.40	0.47	4.48	0.1
ASA-8	13.60	13.25	13.52	13.92	13.62	13.47	13.00	13.43	13.60	13.23	13.46	0.24	1.80	0.1
ASA-9	10.00	9.90	9.92	10.31	9.93	9.63	9.64	10.20	9.92	9.84	9.93	0.20	2.03	0.1

2.2 方法的准确度

对 5 个有效态国家一级标准物质按样品分析的方法进行方法准确度结果试验。从表 2 可以看出,本研究各值的相对误差 RE 均小于 7%,本方法准确度满足 DD2005—03《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》^[7]对土壤中阳离子交换总量的测定要求。

表 2 方法的准确度试验结果

标准物质 编号	测定平均值 (cmol/kg)	标准值 (cmol/kg)	相对误差 (%)	加入浸提剂 浓度(mol/L)	pH 值
ASA-1a	20.41	21.80	-6.38	0.2	6.79
ASA-2a	12.23	12.80	-4.45	0.1	8.15
ASA-5a	10.40	10.30	0.97	0.1	4.70
ASA-8	13.46	13.90	-3.17	0.1	8.58
ASA-9	9.93	9.80	1.33	0.1	8.50

从表 2 结果可以看出,本试验方法测定结果与用乙酸铵多次交换-蒸馏滴定法(标准物质定值时所用方法)测定结果基本一致,并且只要操作仔细认真,浸提液浓度选择合适,分析结果可以满足大部分酸性、中性及碱性土壤样品中阳离子交换总量的质量要求。

3 讨论

本法试验尝试采用一次交换法测定土壤中的阳离子交换量,方法可操作性强,对 5 个有效态国家一级标准物质进行试验,其结果检测速度快,精密度高,重现性好,适用于大批量地球化学样品分析中的土壤阳离子交换量的测定。

参考文献:

[1]张 琪,方海兰,黄懿珍,等. 土壤阳离子交换量在上海城市土壤质量评价中的应用[J]. 土壤,2005,37(6):679-682.
[2]张彦雄,李 丹,张佐玉,等. 两种土壤阳离子交换量测定方法的比较[J]. 贵州林业科技,2010,38(2):45-49.
[3]LY/T 1243—1999 森林土壤阳离子交换量的测定[S]. 北京:国家林业局,1999.
[4]杜 森,高祥照. 土壤分析技术规范[M]. 北京:中国农业出版社,2006.
[5]李寻意. 土壤阳离子交换量测定方法的比较研究[J]. 分析测试通报,1988,4(4):51-52.
[6]陈芝桂,唐兴敏,陈 萍. ICP-OES 法测定土壤中的阳离子交换总量(CEC)[J]. 资源环境与工程,2012,26(1):84-86.
[7]DD2005—03 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S]. 北京:中国地质调查局,2005.