

分光光度法测定土壤阳离子交换量的方法优化

王丽敏¹, 吴慧², 申立³, 尚余凤⁴, 王炳航⁴

(1. 山东省威海生态环境监测中心, 山东 威海 264200; 2. 威海市生态环境事务服务中心, 山东 威海 264200; 3. 潍坊学院, 化学与化工学院, 山东 潍坊 261000; 4. 威海市生态环境监测中心, 山东 威海 264200)

摘要: 为了提高土壤阳离子交换量测定的准确度, 针对《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)标准的不足, 对有机质、pH值、浸提时间、离心时间、浸提液过滤等条件进行优化。结果表明, 酸性土壤在测试前调节 pH 值为 6.0~8.0, 振荡 1 h, 离心 10 min, 能够很好地解决测试结果偏低的问题。当有机质质量分数较高, 且在 380 nm 处吸光度很高时, 才需要在 475 nm 处进行吸光度校正。当实际样品基质复杂时, 可采用针头过滤的方法, 使得测试结果更准确。优化后的方法适用于各种类型土壤的大批量测定。

关键词: 分光光度法; 有机质; 离心; 酸性土壤; 阳离子交换量; 三氯化六氨合钴

中图分类号: X833; O657.3

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2022)02-0049-04

Method Optimization of Spectrophotometric Determination of Cation Exchange Capacity in Soil

WANG Li-min¹, WU Hui², SHEN Li³, SHANG Yu-feng⁴, WANG Bing-hang⁴

(1. Weihai Ecological Environment Monitoring Center of Shandong Province, Weihai, Shandong 264200, China; 2. Weihai Ecological Environmental Affairs Service Center, Weihai, Shandong 264200, China; 3. College of Chemistry & Chemical and Environmental Engineering, Weifang University, Weifang, Shandong 261000, China; 4. Weihai Ecological Environment Monitoring Center, Weihai Shandong 264200, China)

Abstract: To improve the detection accuracy of soil cation exchange capacity, and in view of the shortcomings in the standard of "Soil quality-Determination of cation exchange capacity (CEC)-Hexaminecobalt trichloride solution/Spectrophotometric method" (HJ 889—2017), some parameters have been optimized by studying the influence of organic matter, pH value, extraction time, centrifugation time, filtration, etc. The results show that the pH value of acid soil needs to be adjusted to 6.0~8.0 before testing, followed by shaking for 1 hour and centrifuging for 10 minutes, which can solve the problem of negative deviation. Only when both the organic matter content and the absorbance at 380 nm are high, the absorbance at 475 nm needs to be corrected. When the actual sample matrix is complicated, the syringe filter method can be used to make the test result more accurate. The optimized method is suitable for various types of soils and is suitable for monitoring large quantities of soil samples.

Key words: Spectrophotometric method; Organic matter; Centrifugation; Acidic soil; Cationic exchange capacity (CEC); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

土壤阳离子交换量(CEC)是指土壤胶体所吸附的各种阳离子的总量,是影响土壤缓冲能力高低、评价土壤保肥能力的重要指标^[1-2],是改良土壤和合理施肥的重要依据^[3-6]。因此寻找一种快速高效测定土壤 CEC 的方法具有重要意义^[7]。土

壤 CEC 的测定方法包括乙酸铵交换法、乙酸铵 - 氯化铵交换法、氯化钡 - 硫酸快速测定法等^[7-8],以上方法均有操作复杂、费力耗时等问题^[9-10]。经比较分析,《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)

收稿日期:2021-11-16;修订日期:2022-01-13

作者简介:王丽敏(1986—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

具有操作简单、分析效率高等优点。但分析组分较复杂的酸性土壤样品时,会出现测试结果偏低,样品振荡离心后浸提液中存在细小颗粒物杂质而导致吸光值不稳定,样品吸光值比空白吸光值高等现象。杨黎^[11]提出了利用超声浸提代替振荡浸提的方式,缩短了前处理时间,提高了分析效率。张艳丽^[12]优化了浸提量,调节土壤的 pH 值,解决了酸性土壤测试值偏低的问题。现更加全面地探究了有机质、pH 值、浸提时间、离心时间、浸提液过滤等对土壤 CEC 测试结果的影响,并优化了实验条件,进一步提高了《HJ 889—2017》方法的适用性。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

仪器:DD6 台式离心机(常州市金坛高科仪器厂);UV-2700 紫外可见分光光度计(日本岛津公司);100.00 mL 离心管、50.00 mL 移液管、JH 202 电子分析天平(上海精科天美科学仪器有限公司);ZD-88 型大容量全温振荡器(常州华冠仪器制造有限公司);聚丙烯针头过滤器(天津津腾有限公司)。

试剂:三氯化六氨合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$,优级纯,北京百灵威科技有限公司;土壤有效态成分分析标准物质[ASA-1a 酸性土(辽宁棕壤土),ASA-5a 中性土(江西红壤土),ASA-9 碱性土(陕西黄绵土),HTSB-2 碱性土(陕西黑垆土)];去离子水(电导率 $<0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$);二氧化硅(优级纯,北京国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验步骤

称取 3.50 g 土壤有效态成分分析标准物质于 100.00 mL 离心管中,用移液管移取 50.00 mL 浓度为 1.66 cmol/L 的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液,置于振荡器中回旋振荡,控制温度在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,浸提 60 min,离心 10 min,取上清液,以水做参比,在

475 nm 处测其吸光度^[13]。

称取 3.50 g 二氧化硅代替土壤样品,在相同的实验条件下振荡,离心,测其在 475 nm 处的吸光度,此吸光度为空白吸光度。

CEC 值计算公式见式(1)。

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

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,%。

1.3 标准曲线

称取 4.458 g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 定容至 1 000 mL,配制成 1.66 cmol/L 的溶液,量取 0.00, 1.00,3.00,5.00,7.00 和 9.00 mL 的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液于 6 个 10 mL 的容量瓶中,分别用水稀释至标线,浓度分别为 0,0.166,0.498,0.830,1.16 和 1.49 cmol/L,以水为参比,在 475 nm 处分别测量吸光度。以标准系列中的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液浓度为横坐标,以其对应的吸光度为纵坐标,建立标准曲线^[13],斜率 b 为 0.584 1,截距 a 为 0.001 4。

2 结果与讨论

2.1 有机质对测定结果的影响

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液在 475 和 380 nm 处都有吸收,且在 475 nm 处有最大吸收,通过测得 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 溶液在 475 nm 处的吸光度,计算土壤 CEC 值。而有机质在 475 nm 处也有吸收,当其质量分数较高时,会导致 CEC 测量结果偏低。选择山东省有机质较多的代表性土壤样品,实验测得土壤样品和实验室空白在 475 和 380 nm 处的吸光度,结果见表 1。

表 1 有机质与阳离子交换量测试结果

| 项目 | 实验室空白 | 样品 1 | 样品 2 | 样品 3 | 样品 4 | 样品 5 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 475 nm 处吸光度 | 0.918 | 0.813 | 0.558 | 0.869 | 0.587 | 0.580 |
| 380 nm 处吸光度 | 0.122 | 0.114 | 0.158 | 0.120 | 0.096 | 0.109 |
| $\omega(\text{有机质})/(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ | | 63.1 | 46.0 | 41.4 | 39.2 | 33.1 |
| $\text{CEC}/(\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1})$ | | 8.3 | 27.8 | 4.0 | 25.9 | 26.6 |

由表 1 可见,实验室空白的吸光度在 475 nm 处为 0.918,在 380 nm 处为 0.122。实验室空白本

身在 380 nm 处就有吸光度。当有机质质量分数较高时,有机质质量分数与土壤 CEC 无相关性。样品 2 在 380 nm 处吸光度为 0.158,比实验室空白吸光度(0.122)要高,说明有机质对 380 nm 处吸光度有影响。而样品 4 在 380 nm 处吸光度为 0.096,比实验室空白吸光度要低,说明有机质对 380 nm 处吸光度影响很小。因此,只有在有机质质量分数高,且有机质对样品在 380 nm 处的吸光度有影响时,才有必要通过校正方程计算 CEC。

2.2 pH 值对测定结果的影响

称取 ASA-1a、ASA-5a、ASA-9 和 HTSB-2 标准土壤样品各 3.50 g 于 100 mL 离心管中,按照实验方法要求,每个样品平行测试 2 次。标准样品的 pH 值和 CEC 测试结果见表 2。

表 2 土壤有效态成分分析标准物质认定值及不确定度^①

| 项目 | cmol ⁺ /kg | | | |
|-----------|-----------------------|-------------|-------------|-------------|
| | ASA-1a | ASA-5a | ASA-9 | HTSB-2 |
| 标准土壤 pH 值 | 6.80 ± 0.06 | 4.71 ± 0.09 | 8.50 ± 0.07 | 8.18 ± 0.06 |
| 标准土壤 CEC | 21.6 ± 1.4 | 10.0 ± 0.6 | 9.6 ± 1.3 | 12.8 ± 1.0 |
| 土壤样品 CEC | 21.7 | 8.2 | 9.6 | 12.4 |

①pH 值无量纲。

由表 2 可见,对于中性或碱性标准土壤,测试值接近真值,而对于酸性标准土壤,测试值偏小很多。可能是因为酸性土壤中 H⁺ 浓度较高,影响 [Co(NH₃)₆]³⁺ 的交换,使结果产生偏差。

分别称取 3.50 g 酸性标准土壤(ASA-5a)于 100 mL 离心管中,加入 50.00 mL [Co(NH₃)₆]Cl₃ 溶液,调节 pH 值为 6.0~8.0,平行测定 6 次,相对标准偏差为 2.4%。CEC 和准确度结果见表 3。

表 3 ASA-5a 的 CEC 测试结果

| 项目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
|--|-----|-----|------|-----|------|------|------|
| CEC/(cmol ⁺ ·kg ⁻¹) | 9.8 | 9.7 | 10.1 | 9.8 | 10.3 | 10.2 | 9.98 |
| 相对误差/% | -2 | -3 | 1 | -2 | 3 | 2 | |

由表 3 可见,通过调节酸性土壤样品的 pH 值,可以提高方法的准确度和精密度。

2.3 浸提时间对测定结果的影响

称取 ASA-1a、ASA-5a、ASA-9 和 HTSB-2 标准土壤各 3.50 g 于 100 mL 离心管中,分别振荡 1,1.5,2,3,4 和 5 h。测定结果见图 1。

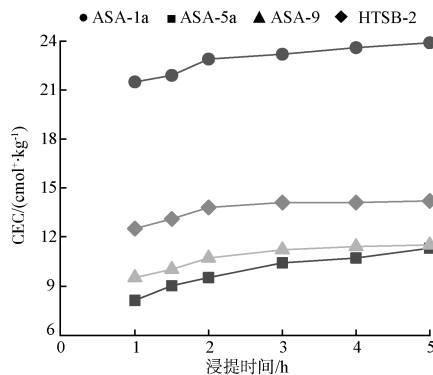


图 1 浸提时间对测定结果的影响

由图 1 可见,对于中性或碱性土壤样品(ASA-1a, ASA-9, HTSB-2),浸提时间 > 3 h 时,测试结果超过真值上限,浸提时间为 1~1.5 h 时,测试结果接近真值。对于酸性土壤样品(ASA-5a),浸提时间为 1~2 h 时,测试结果低于真值下限,浸提时间 > 3 h 时,测试结果超过真值上限,浸提时间为 2~3 h 时,测试结果接近真值。可能因为酸性土壤溶液里 H⁺ 浓度较高,不利于 [Co(NH₃)₆]³⁺ 交换,通过延长浸提时间,可使土壤溶液中的阳离子和 [Co(NH₃)₆]³⁺ 有充分的交换时间。因此,测定中性或碱性土壤时,浸提 1~1.5 h 即可;测定酸性土壤时,可通过增加浸提时间(2~3 h)来解决测试结果偏低的问题。

2.4 离心时间及过滤对测定结果的影响

称取 ASA-1a、ASA-5a、ASA-9 和 HTSB-2 标准土壤样品各 3.50 g 于 100 mL 离心管中,ASA-1a、ASA-9 和 HTSB-2 浸提 1 h,ASA-5a 浸提 2 h,各土壤样品分别离心 10,20,30 和 40 min。测定结果见图 2。

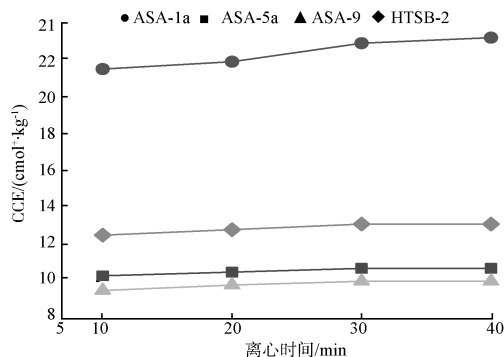


图 2 离心时间对测定结果的影响

由图 2 可见,离心 10 min 时,各土壤样品测定结果均接近真值。随着离心时间的增加,测定结果略有增加,几乎都接近真值。一般情况下离心 10 min 就能达到要求,但实际土壤样品比标准样品的基质复杂得多,离心 10 min 时溶液还很浑浊,分离后的悬浮液含有杂质,会使样品在 475 nm 处吸

光度增加,从而导致测试结果偏低,因此需要延长离心时间。对山东省 124 个土壤样品进行测定,其中一些样品离心 10 min 后,上清液还很浑浊,有很多细碎的草叶,使样品吸光度增加,因此增加离心时间,并用针头过滤器过滤后上机测试,测试结果见表 4。

表 4 实际土壤样品未过滤与过滤后的测试结果

| 项目 | 样品 1 | | 样品 2 | | 样品 3 | | 样品 4 | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 未过滤 | 过滤 | 未过滤 | 过滤 | 未过滤 | 过滤 | 未过滤 | 过滤 |
| 475 nm 处吸光度 | 0.833 | 0.757 | 0.844 | 0.789 | 0.924 | 0.875 | 0.828 | 0.726 |
| 380 nm 处吸光度 | 0.216 | 0.131 | 0.276 | 0.217 | 0.207 | 0.149 | 0.311 | 0.271 |
| pH 值 | 5.27 | | 8.48 | | 8.51 | | 6.87 | |
| CEC/($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | 7.6 | 12.0 | 7.6 | 10.9 | 0.5 | 3.4 | 9.4 | 16.5 |

由表 4 可见,通过针头过滤器过滤后,样品在 475 和 380 nm 处的吸光度都有所降低,测试结果更加可靠。

2.5 精密度和准确度实验

在上述研究条件下,对 ASA-5a(酸性)和 HTSB-2(碱性)标准土壤样品各平行测定 7 次。

其中酸性土壤在浸提前,调节 pH 值为 6.0~8.0,浸提 1 h,离心 10 min,测试结果见表 5。由表 5 可见,2 种土壤样品的测定值与真值均基本一致,相对标准偏差为 1.5% 和 1.0%,相对误差均 < 0.5%,符合方法要求。

表 5 方法精密度和准确度

| 土壤样品 | CEC/($\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$) | | | | | | | 平均值 | 相对误差/% | 相对标准偏差/% |
|--------|--|------|------|------|------|------|------|-------|--------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | |
| ASA-5a | 10.0 | 9.9 | 10.3 | 9.9 | 9.8 | 10.0 | 9.9 | 9.99 | 0.1 | 1.5 |
| HTSB-2 | 12.9 | 12.6 | 12.7 | 12.8 | 12.9 | 12.7 | 12.6 | 12.74 | 0.4 | 1.0 |

2.6 检出限

对空白试样进行 7 次重复测定,根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)^[14]中检出限计算公式计算方法检出限,MDL = $t_{(n-1,0.99)} \times S$,结果为 MDL = 0.78 cmol^+/kg ,测定下限为 4 倍检出限,为 3.12 cmol^+/kg ,低于标准检出限(0.8 cmol^+/kg),满足方法要求。

3 结语

采用三氯化六氨合钴-浸提分光光度法测定 CEC,对有机质、pH 值、浸提时间、离心时间、浸提液过滤等条件进行优化。指出,当有机质质量分数较高,且在 380 nm 处吸光度很大时,才需要通过 475 nm 处进行校正。对于中性或碱性土壤,一般浸提时间为 1 h,离心时间为 10 min,即可达到良好的效果;而对于酸性土壤,可以通过调节 pH 值或

增加浸提时间,达到良好的效果,从而解决酸性土壤 CEC 测定结果偏低的问题,有效地补充了《HJ 889—2017》标准的不足。对于含有复杂基质的土壤样品,可以在测定前,用针头过滤器过滤细碎的草叶、悬浮物等杂质,使结果更接近真值。采用上述优化后的条件,该方法适用于各种类型土壤阳离子交换量的大批量监测。

[参考文献]

- [1] JIANG J, WANG Y P, YU M X, et al. Soil organic matter is important for acid buffering and reducing aluminum leaching from acidic forest soils[J]. *Chemical Geology*, 2018, 501: 86-94.
- [2] 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

(下转第 69 页)

- [5] XU X, JIAN Y, XUE Y, et al. Microplastics in the wastewater treatment plants (WWTPs): Occurrence and removal [J]. *Chemosphere*, 2019, 235(6): 1089–1096.
- [6] MASON S A, GARNEAU D, SUTTON R, et al. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218(10): 1045–1054.
- [7] BROWNE M A, CRUMP P, NIVEN S J, et al. Accumulation of microplastics on shorelines worldwide sources and sinks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(21): 9175–9179.
- [8] BOUCHER J, FRIOT D. Primary Microplastics in the Oceans: A Global Evaluation of Sources [M]. Switzerland: IUCN Publication, 2017.
- [9] MAGNI S, BINELLI A, PITTURA L, et al. The fate of microplastics in an Italian Wastewater Treatment Plant [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652(20): 602–610.
- [10] MURPHY F, EWINS C, CARBONNIER F, et al. Wastewater treatment works (WWTW) as a source of microplastics in the aquatic environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5800–5808.
- [11] PHILLIPS M B, BONNER T H. Occurrence and amount of microplastic ingested by fishes in watersheds of the Gulf of Mexico [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 100(1): 264–269.

.....

(上接第52页)

- system with multiple linear regression [J]. *Geoderma*, 2017, 298: 27–34.
- [3] 陈桂华, 范芳, 林芷君, 等. 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.
- [4] 易田芳, 向勇, 刘杰, 等. 乙酸铵静置交换法测定土壤阳离子交换量的方法优化 [J]. *化学试剂*, 2021, 43(4): 505–509.
- [5] 窦蓓蕾, 张沛, 田渭花, 等. 陕西地区土壤阳离子交换量 (CEC) 测定方法研究 [J]. *安徽农学通报*, 2015, 21(22): 65–66.
- [6] 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): 13–116.
- [7] 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.
- [8] 沈纯怡, 邢伟银. 快速检测土壤阳离子交换量的研究 [J]. *中国土壤与肥料*, 2016, 5(1): 144–147.
- [9] 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.
- [10] 胡秀荣, 吕光烈, 杨芸. 六氨合钴离子交换法测定粘土中有效态阳离子交换量 [J]. *分析化学*, 2000, 28(11): 1402–1405.
- [11] 杨黎, 李雯, 乔君喜, 等. 基于超声浸提-分光光度法测定土壤中阳离子交换量 [J]. *山东化工*, 2020, 50(9): 94–95, 104.
- [12] 张艳丽, 宋保军, 孟新丽. 检测土壤中阳离子交换量的方法 [J]. *分析仪器*, 2020, 6(6): 123–126.
- [13] 生态环境部. 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 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2017.
- [14] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2020 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2017.