

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.007

振荡抽滤-pH 计指示电位滴定法快速 测定土壤样品中阳离子交换总量

李光一 任晓荣 周彧琛 张飞鸽 曲少鹏

(湖北省地质实验测试中心, 武汉 430034)

摘要 为了提高土壤中阳离子交换量(CEC)分析效率及分析准确度,采用乙酸铵或氯化铵-乙酸铵溶液对土壤样品进行处理,并采用振荡交换、抽滤分离的方式进行离子交换、铵离子清洗。土壤饱和吸附的铵离子用甲醛-CaCl₂溶液交换后,采用氢氧化钠溶液滴定,并用 pH 计准确指示滴定终点,由此测定 CEC 含量。选用 5 个国家一级有效态标准物质进行验证,测定值与推荐值相符,相对标准偏差均小于 7%,提高了 CEC 的分析效率与准确度,更加适用于大批量样品的测定。

关键词 土壤;阳离子交换量;振荡;抽滤;电位滴定

中图分类号:O655.2 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2021)02-0031-05

Rapid Determination of Total Cation Exchange in Soil Samples by Oscillating Suction Filtration-pH Meter Potentiometric Titration

LI Guangyi, REN Xiaorong, ZHOU Yuchen, ZHANG Feige, QU Shaopeng

(Hubei Geological Research Laboratory, Wuhan, Hubei 430034, China)

Abstract In order to improve the efficiency and accuracy of cation exchange capacity(CEC) analysis in soil, this article uses ammonium acetate or ammonium chloride-ammonium acetate solution to treat soil samples, and the method of oscillation exchange and filtration separation was used for ion exchange and ammonium ion cleaning. After the saturated ammonium ions in the soil were exchanged with formaldehyde-CaCl₂ solution, it was titrated with sodium hydroxide solution, and the end point of the titration was accurately indicated with a pH meter, thereby determining the CEC content. Five national first-level effective reference materials were selected for verification. The measured values were in accordance with the recommended values, and the relative deviations were all less than 4%. This method improves the analysis efficiency and accuracy of CEC, and is more suitable for the analysis of large quantities of samples.

Keywords soil; cation exchange capacity; oscillation; suction filtration; potentiometric titration

收稿日期:2020-07-14 修回日期:2020-08-05

基金项目:湖北省地质局 2019 年度科技项目(P62202000013)

作者简介:李光一,男,工程师,主要从事分析化学研究。E-mail:836821054@qq.com

引用格式:李光一,任晓荣,周彧琛,等. 振荡抽滤-pH 计指示电位滴定法快速测定土壤样品中阳离子交换总量[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 31-35.

LI Guangyi, REN Xiaorong, ZHOU Yuchen, et al. Rapid Determination of Total Cation Exchange in Soil Samples by Oscillating Suction Filtration-pH Meter Potentiometric Titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 31-35.

前言

土壤阳离子交换量即 CEC 是指土壤胶体所能吸附各种阳离子的总量。土壤阳离子交换量是影响土壤缓冲能力高低,也是评价土壤保肥能力、改良土壤和合理施肥的重要依据,在农业土地质量评估项目及土壤环境质量监测项目中为常测项目^[1-3]。土壤阳离子交换量的测定是用交换剂也叫饱和剂把土壤胶粒上吸附的离子交换下来然后进行测定。文献常报道的交换剂种类主要为含 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子的无机化合物^[4-9],行业标准方法采用 NH_4^+ 为离子交换剂, NH_4^+ 具有土壤含量较少,多余的 NH_4^+ 易被洗去,且不会引起土壤被洗散,交换到土壤胶体上的 NH_4^+ 被测定方法较多的优点。 NH_4^+ 的测定常采用的是手工滴定凯氏定氮法以及自动定氮仪凯氏定氮法^[10-11],此方法蒸馏时间较长,并且偶有样品馏出液颜色较深干扰滴定终点的判断,而造成分析误差较大。

近年需检测土壤阳离子交换量的项目较多,通常为农业土地质量评估项目及土壤环境质量监测项目,此类项目具有样品数量大、分析时间要求较短的特点。而常采用的林业部和农业部标准方法选择的是采用铵盐进行交换,通过离心的方式反复交换后采用凯氏定氮法进行人工滴定^[12-13]。但此方法具有流程时间长、试剂消耗量大、样品易损失、分析效率低的缺点。对于样品量大的项目,难以满足其时间进度要求。故本文提出采用振荡并结合抽滤的方式实现阳离子的动态交换,土壤离子交换完全后,并用甲醛-氯化钙溶液交换土壤饱和吸附的铵离子最终采用氢氧化钠溶液进行中和滴定,并用 pH 计指示滴定终点,可以提高分析效率和分析结果的准确度、精密度。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

BSA124S 型电子天平(德国赛多利斯公司)、振荡器、真空泵、30 孔抽滤箱、PHS-3C 型 pH 计(上海雷磁仪器科学仪器有限公司)。

1.2 主要试剂

乙酸铵溶液(1 mol/L):称取 77.1 g 乙酸铵固体用去离子水定容到 1 L,用 pH 计与氨水调到 $\text{pH}=7.0\pm 0.2$ 。

氯化铵溶液(1 mol/L):称取 77.1 g 氯化铵固体用去离子水定容到 1 L,摇匀。

K-B 指示剂:0.5 g 酸性络蓝 K 和 1.0 g 萘酚绿 B,与 100 g 于 105 °C 烘过的氯化钠一同研磨细匀,储存于棕色玻璃瓶中。

甲基红-溴甲酚绿:称取 0.066 g 甲基红固体、0.099 g 溴甲酚绿用无水乙醇定容到 100 mL 容量瓶中,摇匀。

甲醛- CaCl_2 溶液(1 mol/L):称取 125 g 无水氯化钙溶于水冷却、量取 125 mL 甲醛溶液,用去离子水定容到 1 L 容量瓶中,用稀盐酸调节 $\text{pH}=8.6$ (pH 计测定)。

酚酞:称取 1 g 酚酞,用无水乙醇定容至 100 mL 容量瓶中,摇匀。

NaOH 溶液(0.06 mol/L):称取 2.4 g NaOH 用烧开放冷的去离子水溶解并定容至 1 000 mL 容量瓶中。

NaOH 溶液的标定:称取 0.05 g(精确至 ± 0.0001 g)曾在 120 °C 烘箱中烘干 2 h 的邻苯二甲酸氢钾置于 250 mL 锥形瓶重,加入 50 mL 刚煮沸冷却的去离子水,搅拌溶解,加 2 滴酚酞指示剂,用配制的 NaOH 标准溶液滴定至溶液呈粉红色。

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{0.0500 \times 1000}{204.23 \times V}$$

c_{NaOH} —氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L

V —滴定时所消耗氢氧化钠的体积, mL

204.23—邻苯二甲酸氢钾的分子量, g/mol

1.3 实验方法

称取 5.0 g 风干土壤样品于 50 mL 小烧杯中。酸性或中性土壤加入 12 mL NH_4OAc (1 mol/L) 溶液(碱性土壤预先加入 10 mL NH_4Cl 溶液,低温蒸至无铵味),振荡 0.5 h,用乙酸铵淋洗抽滤,直至滤液无钙镁离子。

用中速定量滤纸抽滤,用工业酒精多次淋洗直到最后一滴滤出液检测不到铵根离子为止(甲基红-溴甲酚绿不变蓝)。将滤渣连同滤纸一起取出放入锥形瓶内,用少量去离子水将漏斗壁冲洗干净并全部倒入锥形瓶内。加入 25 mL 甲醛- CaCl_2 溶液,加入两滴酚酞试剂,充分振荡摇匀,静置 5 min。用 NaOH 标准溶液滴定,用 pH 计准确控制滴定终点 $\text{pH}=8.60\pm 0.2$ 。

1.4 阳离子交换量的计算

根据公式(1)计算阳离子交换容量(CEC, cmol/kg):

$$\text{CEC} = \frac{c \times V \times 100}{m} \quad (1)$$

c ——NaOH 标准溶液的浓度, mol/L;
 V ——消耗 NaOH 标准溶液的体积, mL;
 m ——称取样品重量, g。

2 结果与讨论

2.1 离子交换方式、水溶性铵洗脱方式的选择

土壤中带负电荷胶粒吸附的阳离子与土壤溶液中的阳离子进行交换,称为阳离子交换作用。该过程为可逆的平衡过程,需不断除去产物,促进反应正向进行,直到滤液或离心液中无钙镁离子,此时表示离子交换完全,土壤为氨基饱和土壤^[14]。溶液中多余的铵离子需通过工业酒精反复洗涤,直至滤液中无铵离子。

通过选取有效态国家一级标准物质 ASA-10,采用振荡-抽滤交换方式与反复离心方式进行对比,通过 K-B 指示剂与甲基红-溴甲酚绿指示剂的指示分别判定铵离子交换完全的时间与水溶铵离子的洗脱时间,结果列于表 1。

表 1 离心交换与振荡-抽滤交换时间对比
 Table 1 Comparison of centrifugal exchange and oscillation-suction exchange time

方式	离子交换过程时间/h	水溶铵洗脱过程时间/h
离心	1	1
振荡	0.5	0.2

由表 1 可以看出振荡-抽滤方式在铵离子交换过程和水溶铵离子洗脱过程的时间均要小于离心交换方式,时间缩短一倍,效率大幅提高。并且离心交换方式,试剂消耗量大,样品处理过程中溶液样品易撒漏,因此振荡-抽滤方式优于离心交换方式。

2.2 乙酸铵用量选择

乙酸铵溶液作为离子交换剂与土壤胶体吸附的阳离子进行置换的过程为动态平衡过程,乙酸铵溶液的加入量对离子交换率影响很大。

称取 5.0 g 国家一级标准样品 ASA-6a、ASA-7、ASA-9、ASA-10,分别加入 4、6、8、10、12、14、16 mL 乙酸铵,并按照实验方法测定,测定结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,1 mol/L 乙酸铵溶液用量达到 10 mL 能够将土壤吸附的阳离子交换完全,乙酸铵用量增加对于分析结果的影响很小。乙酸铵的用量增加,会增加溶解铵的洗脱时间,综合考虑分析效率,乙酸铵的用量为 12 mL。

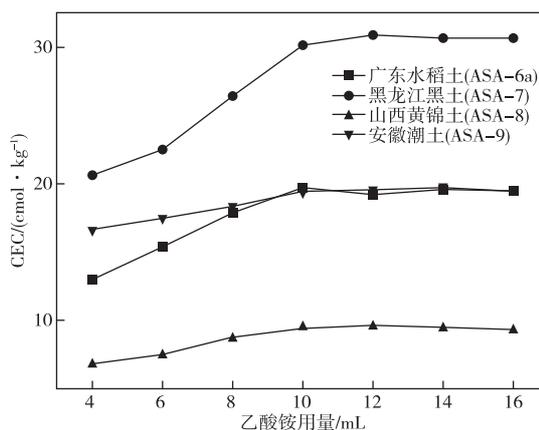


图 1 不同乙酸铵用量测定结果对比图
 Figure 1 Comparison of the results of different amounts of ammonium acetate.

2.3 甲醛-CaCl₂ 溶液用量及反应时间

Ca²⁺ 将土壤中吸附的铵离子置换到溶液中,甲醛与铵离子发生缩合反应,生成弱酸,再用标准碱溶液滴定,甲醛-CaCl₂ 溶液的加入量对此反应过程的完成程度有很大影响^[15]。选取国家一级标样 ASA-6a、ASA-7、ASA-8、ASA-9、ASA-10,按照实验方法操作之后,分别加入 10、15、20、25、30、35、40 mL 甲醛-CaCl₂ 溶液,测定值如图 2 所示。

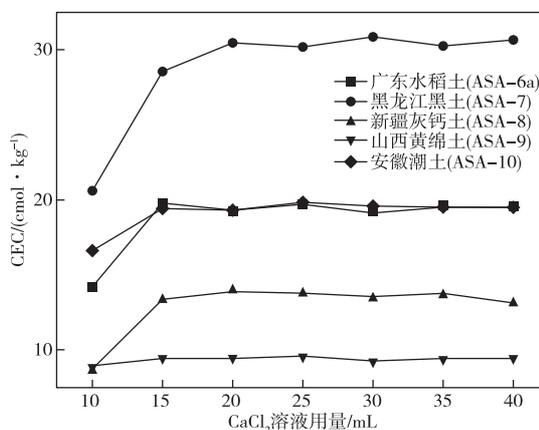


图 2 不同甲醛-CaCl₂ 溶液用量测定结果对比图
 Figure 2 Comparison of the results of different formaldehyde-CaCl₂ solutions.

由图 2 可知溶液加入体积达到 20 mL 之后,测定结果稳定并且接近于标准值,为了确保高含量样品能够反应完全,甲醛-CaCl₂ 溶液加入体积为 25 mL。

甲醛法测定铵离子过程包含两部分,首先 Ca²⁺ 将土壤中吸附的铵离子置换到溶液中,然后甲醛与铵离子发生缩合反应,等反应完全之后才能用标准碱溶液滴定。但放置时间过长,甲醛溶液被氧化生

成弱酸,会导致滴定结果偏高。选取国家一级标样 ASA-7,按照实验方法操作,加入甲醛-CaCl₂溶液后,分别放置 2、5、10、20、40、60、120 min 测定结果如图 3 所示。

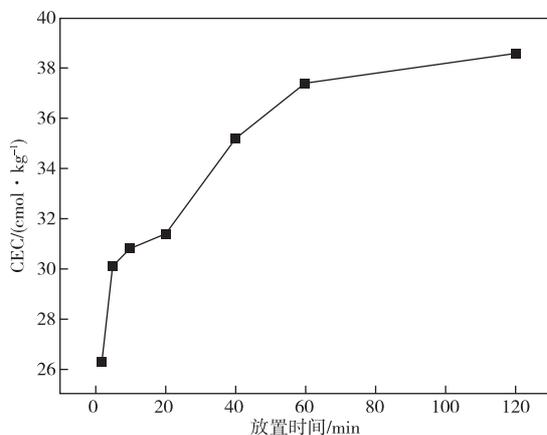


图 3 不同反应时间测定结果对比图

Figure 3 Comparison chart of the results of different reaction times.

从图 3 可以看出,加入甲醛-CaCl₂溶液后放置 5 min,反应完全,测定结果接近标准值。当时间大于 20 min 后,由于甲醛的氧化,测定结果开始不断偏高,则滴定时要控制在 5~20 min。

2.4 滴定终点的确定

在测定土壤阳离子交换量时,由于土壤样品成分复杂,有些样品有机质含量较高,溶液浑浊,且溶

液颜色较深,干扰滴定终点的显色。如用传统手工滴定,以酚酞颜色为滴定终点,滴定终点误差较大。采用 pH 计指示滴定终点,分析结果重现性较好^[16]。

滴定后溶液中主要成分六次亚甲基四铵 (CH₂)₆N₄ 是很弱的碱, $K_b = 1.4 \times 10^{-9}$, 根据酸碱平衡理论,溶液的 pH 值为 8.6,因此用 pH 计控制的滴定终点为 pH=8.6。但在实际实验过程中,若以 pH=8.6 作为滴定终点会使测定结果比标准值偏高,因此做了不同滴定终点 pH 值的对比实验。实验结果见表 2。

表 2 不同滴定终点 pH 值测定结果

Table 2 pH results of different titration endpoints

样品号	终点 pH 值				标准值
	8.4	8.5	8.6	8.7	
广东水稻土(ASA-6a)	16.2	19.1	22.1	24.7	19.7±1.1
黑龙江黑土(ASA-7)	28.6	30.9	34.5	38.2	31.0±1
新疆灰钙土(ASA-8)	11.6	13.8	14.6	16.8	13.8±0.7
山西黄绵土(ASA-9)	8.8	9.5	10.7	13.5	9.6±1.3
安徽潮土(ASA-10)	16.7	19.8	22.3	25.0	20.0±2

从表 2 可以看出,当终点 pH 值为 8.5 时,测定结果更接近标准值,则确定滴定终点 pH 值为 8.5。

2.5 方法验证

按照实验方法,平行测定 8 次有效态标准样品 ASA-6a、ASA-7、ASA-8、ASA-9、ASA-10,并计算测定结果准确度与精密度(表 3)。

表 3 方法精密度与准确度

Table 3 Method precision and accuracy

样品名称									/(cmol · kg ⁻¹)			
	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	标准值	RE ¹⁾	RSD ¹⁾
广东水稻土(ASA-6a)	19.2	18.8	19.1	20	19.2	18.6	18.6	18.8	19.0	19.7±1.1	-3.36	2.41
黑龙江黑土(ASA-7)	30.1	29.7	29.4	30.2	28.6	30.7	33.6	29.7	30.3	31.0±1	-2.42	4.92
新疆灰钙土(ASA-8)	13.4	13.3	12.9	13.1	13.7	13.8	13.5	13.1	13.4	13.8±0.7	-3.26	2.33
山西黄绵土(ASA-9)	8.1	9.5	8.9	9.7	9.2	8.7	9.5	9.8	9.2	9.6±1.3	-4.43	6.29
安徽潮土(ASA-10)	18.5	19.1	19.3	19.4	21.7	19.5	20.2	18.2	19.5	20.0±2	-2.56	5.56

注: ¹⁾单位为%。

从表 3 看出选取的 5 个国家有效态一级标准物质的相对误差均在 5% 以内,相对标准偏差均在 7% 以内,满足相关规范的要求。

3 结论

以行业标准方法为基础,为了提高方法的分析效率与分析结果的准确度、精密度,对分析条件进行了改进。首先对离子交换过程进行了研究,选取了乙酸铵为离子交换剂,对于石灰性土壤采用氯化铵-乙酸铵为离子交换剂。实验对乙酸铵的用量、离子交换方式与剩余水溶性铵离子洗脱方式等条件进行

了优化,最终乙酸铵用量为 12 mL,交换方式为振荡-抽滤的方式。采用此种方式单个样品交换速率较高,并且容易实现批量处理,相对于离心交换方式,处理效率大大提高。被土壤吸附的铵离子先用甲醛-CaCl₂溶液反应后用电位滴定的方式进行测定。其中采用电位滴定的方式相对于凯氏定氮仪的测定效率更高,适于批量分析。则本项目采用电位滴定的方式,测定了 5 个有效态国家一级标准样品,对方法的准确度与精密度水平进行了统计,并与规范做比较进行评定,该方法的测定结果各项参数均能满足规范要求。

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.
ZHANG Qi, FANG Hailan, HUANG Yizhen, et al. Application of soil cec to evaluation of soil quality in Shanghai[J]. Soil, 2005, 37(6): 679-682.
- [2] 王亚宁,李琳.土壤阳离子交换量在城市土壤质量评价中的应用[J].农业开发与装备,2016(5):37.
WANG Yaning, LI Lin. Application of soil cation exchange capacity in urban soil quality evaluation[J]. Agricultural Development and Equipments, 2016(5): 37.
- [3] 中国科学院南京土壤分析研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科学出版社,1987.
Nanjing Institute of Soil Analysis, Chinese Academy of Sciences. Soil physical and chemical analysis [M]. Shanghai: Shanghai Science Press, 1987.
- [4] 吴正琴,吴银祖.同时测定几种土壤类型阳离子交换量方法的比较[J].四川果树科技,1990,38(2):58.
WU Zhengqin, WU Yinzu. Comparison of simultaneous determination of cation exchange capacity of several soil types[J]. Sichuan Fruit Science and Technology, 1990, 38(2): 58.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
LI Xunyi. Comparative study on the determination methods of soil cation exchange capacity[J]. Bulletin of Analysis and Testing, 1988, 4(4): 51-52.
- [8] 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.
DOU Beilei, ZHANG Pei, TIAN Weihua, et al. Study on the determination method of soil cation exchange capacity (CEC) in Shaanxi [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2015, 21(22): 65-66.
- [9] 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.
ZHANG Yanxiong, LI Dan, ZHANG Zuoyu, et al. Comparison of two methods for measuring soil cation exchange capacity [J]. Guizhou Forestry Science and Technology, 2010, 38(2): 45-49.
- [10] 周圆,卞世闻,张宇.凯氏定氮仪测定土壤阳离子交换量的方法改进[J].环境科学导刊,2015,34(6):106-109.
ZHOU Yuan, BIAN Shiwen, ZHANG Yu. Method improvement of Kjeldahl nitrogen analyzer to determine soil cation exchange capacity [J]. Guide to Environmental Science, 2015, 34(6): 106-109.
- [11] 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):144-147.
SHEN Chunyi, XING Weiyin. Research on rapid detection of soil cation exchange capacity [J]. Soil and Fertilizer China, 2016(5): 144-147.
- [12] 中国林业科学研究院林业研究所.森林土壤阳离子交换量的测定:LY/T 1243—1999[S].北京:中国标准出版社,1999.
Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry. Determination of forest soil cation exchange capacity: LY/T 1243—1999 [S]. Beijing: China Standard Press, 1999.
- [13] 全国农业分析标准化技术委员会.中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定:NY/T 295—1995[S].北京:中国标准出版社,1996.
National Agricultural Analysis Standardization Technical Committee. Determination of the cation exchange capacity and exchangeable base of neutral soil; NY/T 295—1995 [S]. Beijing: China Standard Press, 1996.
- [14] 刘新敏.土壤离子交换平衡:电场、量子涨落及其耦合作用[D].成都:西南大学,2014.
LIU Xinmin. Soil ion exchange balance: electric field, quantum fluctuations and their coupling effects [D]. Chengdu: Southwest University, 2014.
- [15] 曾鸣,杨麟,刘钊.甲醛法测定工业锅炉软化水中铵离子含量的研究[J].当代化工,2013,42(8):1163-1165.
ZENG Ming, YANG Lin, LIU Shan. Study on determination of ammonium ion content in industrial boiler softened water by formaldehyde method [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(8): 1163-1165.
- [16] 张秀红. pH计指示电位滴定法测定沸石的阳离子交换容量[J].有色金属矿产与勘查,1999,8(2):120-121.
ZHANG Xiuhong. Determination of cation exchange capacity of zeolite by pH meter indicating potentiometric titration [J]. Nonferrous Metal Minerals and Prospecting, 1999, 8(2): 120-121.