

# 分光光度法测定土壤阳离子交换量的方法探究

汪碧芬<sup>1</sup> 王丽敏<sup>1</sup> 张德怀<sup>1</sup> 吴月<sup>2</sup> 王静云<sup>1</sup>

(1. 山东省威海生态环境监测中心, 山东 威海 264200)

(2. 威海市土壤与固体废物污染防治中心, 山东 威海 264200)

**摘要:** 阳离子交换量 (CEC) 是反映土壤肥力的重要指标。<sup>[1-2]</sup> 该文使用 HJ889-2017 中三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定阳离子交换量, 通过对试剂的选择, 振荡设备和振荡时间的比对试验, 结果表明, 在旋转振荡器振荡 1.5h, 得出的数值较准确。此方法操作简便, 精密度、准确度良好, 便于广泛应用。

**关键词:** 振荡; 土壤阳离子交换量; 方法探究

土壤阳离子交换量 (CEC) 是评价土壤保肥能力的指标, 开展土壤阳离子交换量研究, 为改良土壤和合理施肥的提供重要依据<sup>[3]</sup>。CEC 的交换效率主要与溶液的浓度, 振荡的方式有关。在测定土壤阳离子交换量的过程中, 此测定方法存在浸提效率较低、CEC 值偏低的问题, 通过三氯化六氨合钴纯度的选择, 振荡方式和振荡时间的实验对比, 优化土壤阳离子交换量的测定。

## 1 试剂的选择

### 1.1 曲线的建立

#### 1.1.1 主要试剂及设备

离心机、UV-2700 紫外可见分光光度计、100mL 离心管、移液管、国环高科旋转振荡器、国环高科回旋振荡器、超声清洗器、电子天平、优级纯和化学纯三氯化六氨合钴等, 振荡设备见图 1。

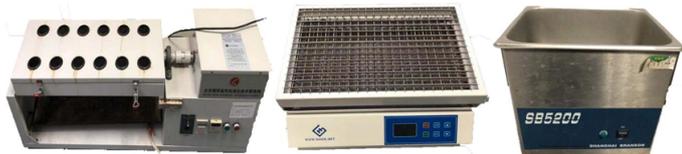


图 1 设备依次为旋转振荡器、回旋振荡器、超声清洗器

#### 1.1.2 实验步骤

分别使用化学纯和优级纯三氯化六氨合钴按照标准 HJ 889-2017 方法建立标准曲线。

表 1 CEC 标准曲线的建立

浓度	0.000	0.166	0.498	0.83	1.16	1.490	
化学纯	吸光值	0.000	0.096	0.275	0.463	0.626	0.830
	曲线	Y=0.5506X+0.0014					r=0.9997
分析纯	吸光值	0.000	0.1	0.291	0.488	0.680	0.869
	曲线	Y=0.5830X+0.0019					r=0.9999

从表 1 中看出, 使用优级纯的试剂建立的曲线斜率

比化学纯斜率高。

### 1.2 实验室空白

移取 3.5g 蒸馏水放入 100mL 离心管中按照 HJ 889-2017 实验步骤操作, 以蒸馏水做参比, 测定吸光度。

表 2 实验室空白值的测定

	化学纯			优级纯		
吸光度	0.870	0.862	0.869	0.892	0.905	0.908

从表 2 中可以看出优级纯的吸光值更高。

### 1.3 检出限的测定

根据《环境监测分析方法标准制修订导则》(HJ168-2020) 附录中 A.1.2 分光光度法测定样品吸光值扣除空白值后与 0.01 吸光度相对应的浓度值作为检出限。

表 3 检出限的计算

参数	化学纯	优级纯
标准曲线	Y=0.5506x+0.0014	Y=0.5830x+0.0019
计算公式	MDL=0.01/b	MDL=0.01/b
检出限 (cmol+/L)	0.02	0.02
取样量 (g)	3.50	3.50
方法检出限 (cmol+/kg)	0.78	0.74

从表中可以看出, 使用优级纯的试剂, 方法检出限更低。

### 1.4 标样的计算

①分别称取 3.50g 土壤标样 (HTSB-1, 真值  $13.1 \pm 1.60$ ) 于 4 个 100mL 离心管中, 分别向 2 个离心管中加入 50.0mL  $1.66\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1}$  优级纯三氯化六氨合钴溶液, 2 个离心管中加入 50.0mL  $1.66\text{cmol} \cdot \text{L}^{-1}$  化学纯三氯化六氨合钴溶液, 按照 HJ889-2017 实验步骤操作。以蒸馏水做参比, 测定吸光度;

②分别移取 3.50g 蒸馏水于 2 个离心管中, 按照与试样的制备相同步骤、相同振荡时间进行实验室空白试样的制备;

③根据吸光值按 HJ889-2017 所列公式进行 CEC 值的计算。

表 4 标样 CEC 的测定  $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$

试剂纯度	空白吸光度	标样	标样平行	平均值
化学纯	0.865	10.9	10.5	10.7
优级纯	0.895	12.2	12.6	12.4

从表 4 中可以看出, 优级纯的空白吸光度高于化学纯吸光度, CEC 值使用优级纯更准确, 使用化学纯试剂偏离质控范围。可能是因为优级纯含的三氯化六氨合钴物质的量浓度更大, 浸提效果更好, 化学纯的试剂浸提土壤中的阳离子测得结果偏低, 故此方法应选用优级纯试剂。

## 2 振荡设备和振荡时间的探究

### 2.1 不同振荡设备对测定土壤阳离子交换量的影响

使用优级纯试剂, 分别置于旋转振荡器、回旋振荡器、超声清洗器上, 在  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  下振荡 ( $60 \pm 5$ ) min, 土壤标样 (HTSB-1, 真值  $13.1 \pm 1.60$ ) 进行测定, 同时做空白, 每个样品做平行样, 测定结果列于表 5。

表 5 不同振荡设备 CEC 测定结果  $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$

振荡设备	空白吸光度	标样	标样平行	平均值
旋转振荡器	0.905	12.2	12.4	12.3
回旋振荡器	0.905	9.8	10.4	10.1
超声清洗器	0.905	5.6	5.8	5.7

从实验结果中可以看出, 用这三种振荡设备空白值几乎不受影响; 对于样品结果却差别很大。用这三种设备得出的 CEC 值: 旋转振荡 > 回旋振荡 > 超声振荡。使用旋转振荡器, 由于孔径较离心管大, 因此需要在孔径处塞上毛巾, 这样避免离心管在旋转的时候滑落。

### 2.2 振荡时间对测定土壤阳离子交换量的影响

使用优级纯试剂, 分别置于旋转振荡器、回旋振荡器上, 在  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  下振荡 1h~6h, 土壤标样 (HTSB-1, 真值  $13.1 \pm 1.60$ ) 进行测定, 同时做空白, 每个样品做平行样, 测定结果平均值列于表 6。

表 6 不同振荡时间 CEC 值的对比  $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$

时间	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	6
空白吸光度	0.906	0.906	0.906	0.906	0.906	0.906	0.906	0.906	0.906	0.906

旋转 CEC	12.4	13.2	13.3	13.3	13.6	14.2	14.6	15.4	15.8	16.2
回旋 CEC	10.0	10.4	10.9	11.2	11.8	12.6	12.8	13.5	14.6	15.0

从表中可以看出, 使用旋转振荡器, 振荡时间从 1h 延长至 1.5h, CEC 数值变大, 1.5h 接近真值, 随着时间的加大, CEC 数值逐渐变大, 4.5h 后偏离质控范围。这说明使用旋转振荡器, 样品 1.5h~4h 振荡时间测定结果在质控范围内。使用旋转振荡器浸提效率更高, 振荡时间更短, 提高了工作效率。

## 3 方法的精密度

分别使用回旋振荡 3.5h 和旋转振荡 1.5h 对标准样品 (GBW07461, 真值  $20 \pm 2$ ) 进行重复性试验, 统计相对标准偏差 (RSD)。比较结果列于表 7。

表 7 两种方法的精密度测试及结果对比  $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$

振荡方式	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD (%)
旋转振荡	19.8	19.6	19.2	20.1	20.2	20.4	19.9	2.2
回旋振荡	18.6	19.5	18.8	21.1	18.9	20.8	19.6	5.5

结果显示使用旋转振荡的相对标准偏差 2.2% 小于回旋振荡的 5.5%, 表明该方法具有更高的精密性。

## 4 结论

本文对 HJ889-2017 土壤阳离子交换量三氯化六氨合钴浸提——分光光度法进行的浸提过程方法探究, 使用优级纯的三氯化六氨合钴试剂, 实验室空白吸光度值高, 增大了三氯化六氨合钴与土壤中阳离子的交换效率, 故测得阳离子交换量值较准确, 方法检出限也比使用分析纯的三氯化六氨合钴试剂更低。通过实验比较了使用不同振荡方式测定土壤标样 (HTSB-1, 真值  $13.1 \pm 1.60$ ), 结果表明通过旋转振荡测得的结果更接近真值, 标样在回旋振荡器和旋转振荡器分别振荡不同时间, 通过结果可以看出, 标样在回旋振荡器上至少要振荡 3.5h, 测得结果才接近真值, 在旋转振荡器上 1.5h 就能做到接近真值。

### 参考文献:

- [1] 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(005):144-147.
- [2] 张力平, 张台凡, 魏斌等. 凯氏定氮仪测定土壤阳离子交换量方法优化 [J]. 资源节约与环保, 2018,7.
- [3] HJ 889-2017, 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 [S]. 环境保护部, 2017.