

乙酸铵交换-全自动凯氏定氮法测定贵州某地区 耕地土壤阳离子交换量

邓昭祥, 钟 蕾, 况云所, 邓云江, 杜作灵, 张安丰, 杨 健, 张 舟

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

[摘 要]土壤阳离子交换量是土壤保肥能力、缓冲性能、环境容量的一个重要指标,是指导合理施肥和土壤改良的重要依据。本文采用乙酸铵交换-全自动凯氏定氮法对耕地土壤中 CEC 样品预处理及样品测定,实现对耕地土壤中 CEC 这一指标准确的定量测定。实验室内进行 ASA-4a、ASA-5a 和 ASA-9 三种国家土壤标准物质平行测定 8 次,检测结果为:3 种标准物质标准偏差在 0.28 cmol(+)/kg~0.32 cmol(+)/kg,相对标准偏差在 1.51%~3.26%,具有测定结果稳定性好、准确度和精密度高等优点,完全满足实验室的检测要求,为开展土壤中 CEC 这一指标的检测提供依据。用该方法对实际样品进行检测,插入的标准物质检测结果全部合格,证实该方法非常适合对该地耕地土壤中 CEC 测定。

[关键词]阳离子交换量;凯氏定氮仪;乙酸铵交换法;耕地土壤

[中图分类号]S159;S151.9+5;X833 **[文献标识码]**A **[文章编号]**1000-5943(2020)-04-0558-05

耕地质量地球化学调查评价工程是以科学量化耕地质量、实现动态管理和成果数据库的查询及利用为目的的一项综合评价工程(周琦,2020)。耕地土壤是农业生产物质基础组成,是人类生存不可或缺的自然资源(黄昌勇,2000)。阳离子交换量是耕地土壤重要组成部分,是耕地质量调查预评价的必检项目之一。土壤阳离子交换量(以 CEC 表示),指静电引力下,带负电荷土壤胶体吸附阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 H^+ 、 NH_4^{4+} 等)总量,以 cmol(+)/kg 计(周圆等,2015;许亚琪等,2018;肖艳霞等,2019)。土壤 CEC 值大小与吸附能力成正比,其含量可反映土壤保肥能力、缓冲性能、环境容量等指标,在农业耕地实际生产中,土壤 CEC 的测定可直接应用于耕地土壤肥力质量、土壤保肥环境质量指标的评价,并作为指导合理施肥和土壤改良的重要依据(谈近强等,2015;黄尚书等,2016;拉毛吉等,2017);经研究,土壤阳离子交换量对土壤有效量及有效度有

重要影响,随阳离子交换量的增大,K、B 元素有效度增大,P、Mo 元素有效度减小(赵敏等,2020);因此,土壤 CEC 的准确测定对耕地土壤的综合利用具有十分重要的价值和意义。

现阶段,土壤阳离子交换量测定方法主要有乙酸铵交换法(拉毛吉等,2017;NY/T 295,1995;LY/T 1243,1999;陈勇等,2020)、乙酸钙交换法(拉毛吉等,2017),EDTA-铵盐速测法(李寻意,1988)、氯化钾交换法(袁斌等,2005)、三氯化六氨合钴-分光光度法(陈桂华等,2019)等。其中,乙酸铵交换法由于具有操作方便、工作效率高、重复性好、准确性高、精密度高、效率高、适用范围广(适用于酸性、中性、石灰性土壤)等优势,是最常用于土壤中 CEC 的测定方法。

该地区地处贵州北部,国土面积约占贵州的 17%,其中,耕地面积 84.24 万公顷,耕地土壤类型有水稻土、黄壤、石灰土、紫色土、粗骨土、黄棕壤和潮土,现有该地区耕地土壤质量状况调查中

[收稿日期]2020-04-29 **[修回日期]**2020-07-08

[基金项目]贵州省耕地质量地球化学调查评价。

[作者简介]邓昭祥(1987—),男,工程师,主要从事土壤、水质等分析检测工作。

缺乏土壤阳离子交换量相关研究和分析(陶平, 1990;曾祥忠等, 1999;田志禅, 2014;邵代兴等, 2017)。本论文采用经典的乙酸铵法进行样品制备,经 K1160 全自动凯氏定氮法进行测定,对该地区 1767 件耕地土壤进行 CEC 测定,数据成果将作为土壤合理施肥依据,并应用于今后农业耕种。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

仪器:K1160 型号凯氏定氮仪(山东海能科学仪器有限公司);ME104E/02 电子天平(0.000 1 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);TD5Z 离心机(盐城市凯特实验仪器有限公司);101-1AB 电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);玻璃及其他器皿:100 ml 离心管、玻璃管、50 ml 量筒。

试剂:乙酸铵(分析纯)购于重庆川东化工(集团)有限公司;无水乙醇(分析纯)购于重庆川东化工(集团)有限公司;超纯水(纯度 100%)实验室自制;氧化镁(分析纯)购于北京化工厂,氧化镁在 500℃~600℃ 高温电炉中灼烧半小时,冷后贮藏在密闭的玻璃器皿内;硼酸(分析纯)购于成都金山化学试剂有限公司;盐酸(分析纯)购于重庆川东化工(集团)有限公司;甲基红(分析纯)购于国药集团化学试剂有限公司。溴甲酚绿(分析纯)购于天津市科密欧化学试剂股份有限公司;GSS-5[pH]ASA-4a(纯度≥99%)购于地球物理地球化学勘察研究所;GSS-5[pH]ASA-5a(纯度≥99%)购于地球物理地球化学勘察研究所;GSS-5[pH]ASA-9 标准物质土壤样品(纯度≥99%)购于地球物理地球化学勘察研究所。

1.2 试剂配制

1 mol/L 乙酸铵溶液配制:称取 77.09 g 乙酸铵,随即加入蒸馏超纯水溶解至 950 ml,调节 pH 值至 7.0,定容到 1 L,备用。

20 g/L 硼酸-指示剂溶液:称取 20.0 g 硼酸溶于 1 L 蒸馏超纯水,加入 20 ml 甲基红-溴甲酚绿混合物指示剂,并调节至紫红色(葡萄酒色)。

0.05 mol/L 盐酸标准溶液:每升水中注入 4.5 ml 浓盐酸,充分混匀,用十水合硼砂标定。

甲基红-溴甲酚绿混合指示剂:0.009 g 溴甲酚

绿和 0.066 g 甲基红于玛瑙研钵中,加少量无水乙醇,研磨至指示剂完全溶解,加入无水乙醇至 100 ml。

1.3 样品采集与保存

样品采集:采集贵州省该地区 D1 县、D2 县、D3 县、D4 县、D5 县、D6 县、D7 县、D8 县,共计 8 个县,共计 1767 个样品,各县采样量见表。样品采集及取样按《土地质量地球化学评价规范》(DZ/T 0295-2016)、《土壤质量土壤采样技术指南》(GB/T 36197-2018)、《多目标区域地球化学调查规范(1:250000)》(DZ/T 0258-2014)执行。采集样品经风干、粗磨、细磨至过孔径 2.0 mm(10 目)尼龙筛处理,备用。

1.4 样品制备

准确称取 2.0g 土壤样品于 100mL 离心管中,按 1.4.1-1.4.7 流程进行土壤中阳离子交换量样品制备,并绘制土壤中阳离子交换量样品制备流程图(详见图 1)。

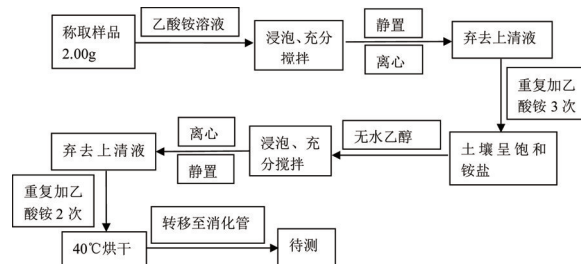


图 1 土壤中阳离子交换量样品制备流程图

Fig. 1 Preparation flow chart of cation exchange capacity sample in soil

1.4.1 铵盐处理

量取 50 mL 乙酸铵溶液沿离心管管壁加入,浸泡 1 min,玻璃棒搅拌 30 s,使土样呈均匀泥浆状,静置 30 s。

1.4.2 离心

设置离心机参数:3500 r/min,离心 4 min,弃去乙酸铵溶液。

1.4.3 土壤饱和铵盐态制备

重复 1.4.1 和 1.4.2 步骤至少 3 次,反复处理土壤样品至样品处于饱和铵盐状态为止。

1.4.4 洗去多余铵盐

饱和铵盐状态土壤样品中加入 50 ml 无水乙醇,玻璃棒搅拌至土壤称均匀浆状,静置 30 s,离心,弃去离心管中无水乙醇。

1.4.5 多次洗去多余铵盐

重复 1.5.4 步骤至少 2 次,保证充分洗去多余的乙酸铵。

1.4.6 烘干

将去除乙酸铵的土壤样品放入 40℃ 烘箱,烘烤 40~60 min,至土壤样品烘干。

1.4.7 转移

样品转移至消化管中,待测。

2 实验结果

2.1 结果计算

$$CEC = \frac{c \times (V - V_0)}{m_1 \times k \times 10} \times 1000$$

式中:CEC:阳离子交换量,cmol(+)/kg;C:盐酸标准溶液浓度,mol/L;V:盐酸标准溶液用量,mL;V₀:空白样品盐酸标准溶液消耗体积,mL;m₁:风干土壤质量,g;K:风干土换算成烘干土的水分换算系数;10:将 mmol 换算 cmol。

2.2 空白试验

采用实验室自制乙酸铵溶液进行 8 次实验室空白试验,检测结果见表 1。

表 1 空白试验及不同含量水平国家标准样品 CEC 精密度、准确度数据汇总表 (n=8)

Table 1 Summary of precision and accuracy data of cation exchange capacity of blank experiment and national standard samples with different content levels (n = 8)

	样品名称				
	样品空白	ASA-4a	ASA-5a	ASA-9	
1	0.00	18.90	9.40	9.90	
2	0.00	18.70	10.20	9.70	
平行	3	0.00	19.30	10.10	10.00
次	4	0.00	19.30	9.60	9.40
数	5	0.00	18.60	9.60	9.50
	6	0.00	18.60	10.30	10.20
	7	0.00	18.90	10.00	9.60
	8	0.00	19.10	9.90	9.50
平均值/ cmol(+)/kg	0.00	18.93	9.89	9.73	
推荐值/ cmol(+)/kg	0.00	19.00	10.00	9.60	

续表

	样品名称			
	样品空白	ASA-4a	ASA-5a	ASA-9
pH 值	7.00	6.08	4.71	8.50
标准偏差/ cmol(+)/kg	0.00	0.29	0.32	0.28
相对标准 偏差/%	0.00	1.51	3.26	2.90

2.3 精密度及准确度

选取 ASA-4a、ASA-5a 和 ASA-9 三种不同含量水平国家标准物质进行 8 次平行测定,完成精密度、准确度测定,检测结果汇总如表 1 所示。

2.4 样品测定

对贵州省该地区 D1 县、D2 县、D3 县、D4 县、D5 县、D6 县、D7 县、D8 县,共计 8 个县,共计 1767 个样品,测定结果详见表 2;按照质量控制要求,分别插入 ASA-4a、ASA-9 两个不同含量水平 80 个标准物质进行 CEC 测定,标准物质测定结果见表 3 所示。

表 2 该地区 8 个县不同含量水平 CEC 数据汇总表

Table 2 Summary of cation exchange capacity data of different content levels in 8 counties one city of Guizhou

采样地区	采样量/个	CEC/cmol(+)/kg			
		>20.0	15.0~19.9	10.0~14.9	<10.0
D1 县	190	17	53	106	14
D2 县	210	19	98	63	30
D3 县	225	32	74	108	11
D4 县	153	31	56	45	21
D5 县	123	23	29	59	12
D6 县	230	31	85	94	20
D7 县	161	10	33	92	26
D8 县	475	88	139	169	79
合计	1767	251	567	736	213

3 讨论

由表 2 可知,ASA-4a、ASA-5a 和 ASA-9 三种国家土壤标准物质平行测定 8 次,分析数据可知:ASA-4a 测定值在 18.60 cmol(+)/kg~19.30 cmol(+)/kg;ASA-5a 测定值在 9.40 cmol(+)/kg~10.30 cmol(+)/kg;ASA-9 测定值在 9.40 cmol(+)/kg~10.20 cmol(+)/kg。3 种标准物质标准

表 3 两种不同含量水平标准物质测定数据汇总表

Table 3 Summary of determination data for two different levels of certified reference materials

标准物质编号	插入量/件	检出值范围	CEC/ cmol(+)/kg		
			平均值	相对标准偏差	标准值
ASA-4a	35	18.3 ~ 19.6	19.2	2.1	19±1
ASA-9	45	9.0 ~ 10.1	9.8	2.6	9.6±1.3
合计	80	-	-	-	-

偏差在 0.28 cmol(+)/kg ~ 0.32 cmol(+)/kg, 相对标准偏差在 1.51%~3.26%。

采用乙酸铵交换-全自动凯氏定氮仪法对该地区 8 个县 1767 件耕地土壤样品进行测定, 结果均有检出, 检出 CEC 含量水平数据汇总结果见表 3; 通过插入 80 件两种不同含量水平标准物质进

行测定, 统计标准控制样准确度、标准控制样测定值与推荐值相关性、标准控制样测定值与推荐值等精度检验(况云所等, 2020), 经过统计, 合格率为 100%, 测定结果见表 3。各县耕地土壤不同水平 CEC 占比结果见图 2; 该地区部分耕地土壤不同含量水平 CEC 占比情况分布结果见图 3。

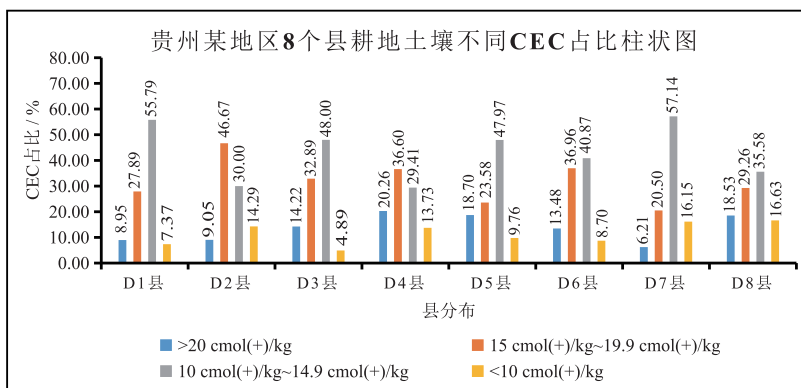


图 2 该地区 8 个县耕地土壤不同水平 CEC 占比柱状图

Fig. 2 Histogram of CEC proportion of cultivated soil at different levels in 8 counties of this area

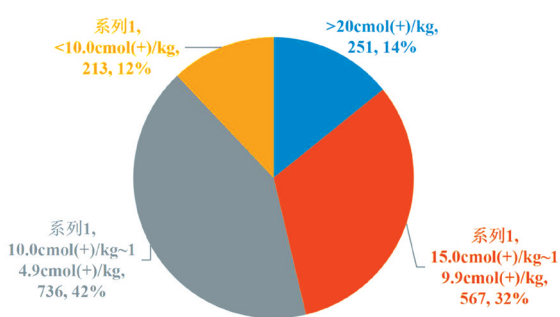


图 3 该地区部分耕地土壤不同含量水平 CEC 占比饼状图

Fig. 3 Pie chart of CEC proportion at different levels in cultivated soils one city of Guizhou

4 结论

本文采用乙酸铵交换-全自动凯氏定氮仪法对土壤中 CEC 样品预处理及样品测定, 经验证该方法灵敏度高、重复性好, 在实际应用中具有明显优势, 实现了对该地区耕地土壤中 CEC 这一指标准确的定量测定。

(1) 空白试验: 实验室对 1 mol/L 乙酸铵溶液进行 8 次实验, 检测结果为 0.00 cmol(+)/kg, 相对误差 0.00 cmol(+)/kg, 相对标准偏差 0.00%, 因此, 空白试验效果良好。

(2) 准确度精密性: 实验室对 ASA-4a、ASA-5a 和 ASA-9 三种国家土壤标准物质平行测定 8 次, 检测结果为: 3 种标准物质测定值均在推荐值 ±0.6 之间, 标准偏差在 0.28 cmol(+)/kg ~ 0.32 cmol(+)/kg, 相对标准偏差在 1.51%~3.26%, 准确度精密性符合要求。

(3) 用本方法对该地区 1767 件耕地土壤进行 CEC 测定, 通过插入两个不同含量水平的标准物质共 80 件, 标准物质检测结果全部合格, 证实该方法非常适合对该地耕地土壤中 CEC 测定。

综上, 经过空白、准确度和精密性等试验, 参数均符合要求; 通过耕地土壤样品、标准物质分析, 结果均表明, 该方法能对该地区耕地土壤中 CEC 进行准确测定, 同时为后期开展同类型土壤中 CEC 这一指标的检测提供重要方法依据。

[参考文献]

- 陈桂华,范芳,林芷君. 2019. 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, 55(12): 1448-1451.
- 陈勇,邹献中,卢瑛,等. 2020. 磁力搅拌法改进土壤阳离子交换量测定的研究[J]. 土壤学报, 57(2): 508-514.
- 黄尚书,叶川,钟义军,等. 2016. 不同土地利用方式对红壤坡地土壤阳离子交换量及交换性盐基离子的影响[J]. 土壤与作物, 5(2): 72-77.
- 黄昌勇. 2000. 土壤学[M]. 北京:中国农业出版社. 164-165.
- 况云所,贾立宇,杨刚. 2020. 贵州省耕地质量地球化学调查分析样品测试方法与质量控制——以遵义市、毕节市为例[J]. 贵州地质, 37(3): 240-243.
- 拉毛吉,王玉功,张榕. 2017. 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, 3: 38-41.
- 李寻意. 1988. 土壤阳离子交换量测定方法的比较研究[J]. 分析测试通报, 4(4): 51-52.
- LY/T 1243-1999. 森林土壤阳离子交换量的测定[S]. 北京:中国标准出版社.
- NY/T 295-1995. 中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定[S]. 北京:中国标准出版社.
- 邵代兴,周开芳,刘红,等. 2017. 遵义市耕地土壤的养分含量及其变化趋势[J]. 贵州农业科学, 45(5): 62-65.
- 谈近强,刘洪宜,卢瑛,等. 2015. 中山市不同土地利用方式下土壤肥力特性的剖面分布特征[J]. 广东农业科学, 42(6): 45-50.
- 陶平. 1990. 遵义市(县)环境与安生粉不粘着及其与环境的关系[J]. 贵州地质, 7(3): 216-228.
- 田志禅. 2014. 遵义市农业环境保护现状及建议[J]. 南方农业, 27(8): 83-87.
- 许亚琪. 2018. 土壤阳离子交换量的分析结果研究[J]. 干旱环境监测, 32(1): 19-23.
- 肖艳霞,赵颖,王彦君,等. 2019. 土壤阳离子交换量分析方法的优化研究[J]. 中国农学通报, 35(15): 74-78.
- 袁斌,杨剑虹,卢扬,等. 2005. K₂C₂O₄-KCl法快速测定石灰性紫色土阳离子交换量[J]. 西南农业大学学报(自然科学版), 27(6): 914-917.
- 赵敏,谭玉梅,兰永文,等. 2020. 贵州省贞丰县耕地表层土壤养分元素有效量和有效度分析[J]. 贵州地质, 37(3): 384-389, 357.
- 周琦,王砚耕,陈旭晖. 2020. 贵州耕地质量地球化学调查评价工程成果及其意义[J]. 贵州地质, 37(3): 225-226, 232.
- 曾祥忠,孙静. 1999. 遵义市耕地有机肥投入现状与地力培肥措施[J]. 耕作与栽培, 5: 58-60.
- 周圆,卞世闻,张宇. 2015. 凯氏定氮仪测定土壤阳离子交换量的方法改进[J]. 环境科学导则, 34(6): 106-109.

Determination of Cation Exchange Capacity of Cultivated Soil in a Certain Area of Guizhou by Ammonium Acetate Exchange-Automatic Kjeldahl Method

DENG Zhao-xiang, ZHONG Lei, KUANG Yun-suo, DENG Yun-jiang, DU Zuo-ling, ZHANG An-feng, YANG Jian, ZHANG Zhou

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China)

[Abstract] The amount of soil cation exchange is an important indicator of soil fertility retention capacity, buffer performance, and environmental capacity, and an important basis for guiding rational fertilization and soil improvement. In this paper, the ammonium acetate exchange-automatic Kjeldahl method was used to pretreat and determine the CEC samples in the cultivated soil, so as to realize the accurate quantitative determination of the CEC in the cultivated soil. Three national soil reference materials of ASA-4a, ASA-5a and ASA-9 were tested in parallel for 8 times in the laboratory. The test results were: the standard deviation of the three reference materials was 0.28 cmol(+)/kg ~ 0.32 cmol(+)/kg, the relative standard deviation is 1.51% ~ 3.26%. It has the advantages of good stability, high accuracy and precision of the measurement results, which fully meets the testing requirements of the laboratory and provides a basis for the detection of CEC in soil. This method is used to test the actual samples, and the test results of the inserted standard substances are all qualified, which proves that this method is very suitable for the determination of CEC in the cultivated soil of the land.

[Key Words] Cation exchange capacity; Kjeldahl nitrogen analyzer; ammonium acetate exchange method; cultivated soil