

全自动淋洗-智能蒸馏联合技术检测土壤中阳离子交换量

李艳荣, 徐蕾

(徐州市环境监测中心站, 江苏 徐州 221002)

摘要:针对土壤中阳离子交换量检测国标方法的不足,介绍了一种全自动淋洗法结合自动智能一体化蒸馏的联合技术。通过对实际样品和6种土壤标样的比较实验,表明,淋洗时间设置为20 min、乙醇洗涤次数设置为4次、蒸馏液质量设置为130 g较佳,在该条件下,土壤标样及实际样品的相对标准偏差(0.87%~1.07%)远小于行业标准方法的标准偏差(3.87%~5.18%),方法准确度也均在保证值范围内。该方法自动化程度高、可操作性强且检测结果的准确度、精密性及重现性都符合标准规定,可满足大批量土壤样品分析要求。

关键词:阳离子交换量;乙酸铵;准确度;土壤;全自动淋洗法

中图分类号:O654.2;X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2018)02-0030-03

Determination of Soil Cation Exchange Capacity Using Automatic Leaching Instrument Combined Intelligent Distillation Techniques

LI Yan-rong, XU Lei

(Xuzhou Environmental Monitoring Central Station, Xuzhou, Jiangsu 221002, China)

Abstract: In this study, the industry standard (the recommended method) of soil cation exchange capacity which has its disadvantages, the paper introduced a new combined technique of automatic elution combined with automatic intelligent distillation that attempted to overcome these problems. Through the comparative experiment of soil samples for real soil samples and 6 different soil standard samples, the experimental results showed that the optimal operating conditions, leaching time 20 min, washing 4 times with ethanol, the distillate 130 g. Under the better condition, Compared with the industry method, the relative standard deviation of real soil samples and 6 different soil standard samples was 0.87%~1.07%, which was much less than the industry method (3.87%~5.18%). The accuracy are also within the scope of guarantee value. The combined technique improved automation and maneuverability, and the accuracy, precision and reproducibility of the testing were in accordance with the standard requirements, which could meet the analysis requirements of large quantities of soil sample.

Key words: Cation exchange capacity; Ammonium acetate; The accuracy; Soil; Automatic Leaching

土壤阳离子交换量(CEC)是评价土壤保肥能力、缓冲性能、水稳定性等性能的重要指标,在土壤环境质量评价及环境监测中已被列为主要监测项目^[1-3]。许多研究者在基于行业标准《森林土壤阳离子交换量的测定》(LY/T 1243—1999)测定方法的基础上,为了提高检测效率和准确性做出了努力,如王龙山等^[4]采用氟化铵交换-差量法,通过一次交换的快速测定方法测定阳离子;史斌等^[5]采用全自动淋洗仪测定土壤中阳离子交换量;沈纯怡等^[6]利用定氮仪配合旋涡振荡仪的快速蒸馏法测定土壤阳离子交换量。

现采用全自动淋洗法结合自动智能一体化蒸

馏的联合技术(以下简称“联合技术”)测定土壤中阳离子交换量,克服了以上测定方法的许多不足。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器:顺昕8000型土壤阳离子交换量全自动淋洗仪(青岛顺昕电子科技有限公司);顺昕6000型全自动智能一体化蒸馏仪(青岛顺昕电子科技

收稿日期:2018-01-19;修订日期:2018-02-08

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1709)

作者简介:李艳荣(1982—),女,工程师,硕士,主要从事环境监测分析工作。

有限公司);分析天平(感量 0.000 1 g,上海展衡仪器有限公司);中速定性滤纸(直径 9 cm);25.00 mL 酸式滴定管;250 mL 锥形瓶。

试剂:1 mol/L 乙酸铵溶液(pH 值 = 7.0);乙醇溶液(工业用,无 NH_4^+);固体氧化镁;甲基红-溴甲酚绿混合指示剂;20 g/L 硼酸指示剂溶液;0.05 mol/L 盐酸标准溶液;6 种土壤标准物质 GBW07459[(13.8 ± 0.7) cmol/kg]、GBW07414a[(17 ± 1) cmol/kg]、GBW07460[(9.6 ± 1.3) cmol/kg]、GBW07416a[(10.0 ± 0.6) cmol/kg]、GBW07415a[(19 ± 1) cmol/kg]、GBW07412a[(21.6 ± 1.4) cmol/kg]均购于环保部标样所;其他试剂种类及浓度与行业标准《LY/T 1243—1999》一致。

1.2 实验原理和方法

技术方法原理同《LY/T 1243—1999》。操作步骤:称取通过 2 mm 筛孔的风干土样 2.00 g 放入土壤阳离子交换量全自动淋洗仪的反应瓶中,根据要求设置仪器参数,开始实验。阳离子交换前处理过程结束后,把土壤样品转入自动智能一体化蒸馏仪的凯氏蒸馏烧瓶中,设置仪器参数(水蒸气加热功率 300 W、样品瓶保温温度 105℃、流出液收集量 130 g),进行蒸馏及滴定操作。同时做空白实验。

2 结果与分析

2.1 淋洗仪主要参数选择实验

选择不同淋洗时间 5~30 min,不同乙醇洗涤次数 2~5 次。对土壤标准物质 GBW07459 进行测

定,同时做空白实验,每个土壤样做 4 个平行,测定结果见表 1。

表 1 淋洗仪参数优选结果^①

淋洗时间/min	CEC 值/(cmol · kg ⁻¹)			
	2 次	3 次	4 次	5 次
5	+	+	9.0	8.9
10	+	+	9.8	9.8
15	+	12.9	13.0	13.0
20	+	13.0	13.8	13.8
25	+	13.6	13.7	13.8
30	+	13.8	13.8	13.8

①:“+”表示有铵离子。

由表 1 可知,当乙醇洗涤次数 < 4 次,会有铵离子的存在,影响 CEC 值的测定结果;当乙酸铵反应时间 < 20 min 时,由于反应时间较短,阳离子没有完全被乙酸铵交换出来(用检测浸出液中是否有钙离子来判断),结果低于保证值(13.8 ± 0.7) cmol/kg。

当乙酸铵反应时间为 20 和 25 min 时,乙醇洗涤次数 > 3 次时,结果在保证值范围内;当乙酸铵反应时间再延长时,阳离子已经被交换完全,CEC 值不再明显增加。因此,较优的实验条件为淋洗时间 20 min,乙醇洗涤次数 4 次。

在较优实验条件下,选择 5 种不同酸碱性的实际土壤样品及 4 种土壤标准物质 GBW07416a、GBW07415a、GBW07412a、GBW07460 进行重复性实验,统计相对标准偏差(RSD),结果见表 2。

表 2 不同 pH 值土壤样的 CEC 值分析结果^①

土壤样品	pH 值	CEC 值/(cmol · kg ⁻¹)						平均值/ (cmol · kg ⁻¹)	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
GBW07416a	4.71	10.0	10.1	9.9	9.9	10.1	9.9	10.0	0.98
GBW07415a	6.08	19.0	19.1	18.9	18.7	19.1	18.7	18.9	0.97
GBW07412a	6.80	21.6	21.4	20.9	20.9	21.5	21.2	21.3	1.42
GBW07460	8.50	9.5	9.7	9.6	9.4	9.5	9.4	9.5	1.23
实际样品 S1	4.60	10.2	10.1	10.3	10.0	10.2	10.4	10.2	1.39
实际样品 S2	5.50	17.4	17.3	17.1	17.4	17.6	17.2	17.3	1.01
实际样品 S3	6.50	17.7	17.6	17.8	17.5	17.7	17.2	17.6	1.22
实际样品 S4	7.40	15.4	15.6	15.2	15.5	15.3	15.3	15.4	0.96
实际样品 S5	8.80	19.0	19.2	19.1	19.4	19.5	19.4	19.3	1.02

土壤标准物质测定结果的相对标准偏差为 0.97%~1.42%,5 个实际样品的相对标准偏差为 0.96%~1.39%,符合标准要求(<10.0%)。

2.2 蒸馏仪主要参数选择实验

使用自动智能一体化蒸馏仪蒸馏样品溶液时,通过设定仪器上蒸馏液的质量参数来控制流出液

体积,蒸馏到氨已蒸完,测定结果见表 3。

表 3 不同蒸馏液质量的分析结果^①

土壤样品	CEC 值/(cmol · kg ⁻¹)					
	70 g	90 g	110 g	130 g	150 g	170 g
GBW07460	+	+	8.2	9.6	9.7	9.6
GBW07459	+	+	12.8	13.7	13.8	13.8
GBW07414a	+	+	15.9	17.1	17.0	17.1
实际样品 Z1	+	+	16.7	17.9	17.8	17.9
实际样品 Z2	+	+	14.5	15.6	15.4	15.5
实际样品 Z3	+	+	7.1	8.6	8.7	8.5
实际样品 Z4	+	+	12.5	13.8	13.6	13.7

①:“+”表示氨没有蒸完。

由表 3 可知,当蒸馏液质量≤90 g 时,氨没有蒸馏完;当蒸馏液质量≥130 g 时,3 个土壤标样的结果都在保证值范围内,符合标准要求。因此,综合考虑蒸馏液质量为 130 g 为宜。

2.3 方法精密度

分别使用行业标准《LY/T 1243—1999》和联合技术测定 3 种土壤标准物质(GBW07416a、GBW07415a、GBW07414a)和 3 种实际土壤样品的阳离子交换量,结果见表 4。

表 4 两种方法的精密度测试结果

方法	样品	CEC 平均值/ (cmol · kg ⁻¹)	RSD/%
《LY/T 1243—1999》	GBW07416a	9.9	5.18
	GBW07415a	18.8	3.87
	GBW07414a	16.6	4.46
联合技术	实际样品 1	8.2	7.20
	实际样品 2	16.5	4.19
	实际样品 3	22.6	4.12
	GBW07416a	10.0	0.98
	GBW07415a	19.0	1.07
	GBW07414a	17.0	0.87
	实际样品 1	8.4	1.00
	实际样品 2	16.3	0.87
	实际样品 3	22.5	1.04

由表 4 可知,用联合技术检测土壤样品的相对标准偏差(0.87% ~ 1.07%)小于行业标准方法的相对标准偏差(3.87% ~ 5.18%)。表明该方法具有更高的精密度,检测结果更稳定,重复性更好。

2.4 方法准确度

设定淋洗时间为 20 min,乙醇洗涤次数为 4 次,蒸馏液质量为 130 g,采用联合技术对 3 种国家标准物质各进行 6 次重复测定,结果见表 5。

表 5 方法的准确度测试结果

样品	CEC 值/(cmol · kg ⁻¹)						平均值/ (cmol · kg ⁻¹)	保证值
	1	2	3	4	5	6		
GBW07460	9.7	9.4	9.6	9.7	9.6	9.4	9.6	9.6 ± 1.3
GBW07459	13.7	13.6	13.8	13.8	13.7	13.9	13.8	13.8 ± 0.7
GBW07414a	16.9	16.9	17.1	17.1	17.0	16.9	17.0	17 ± 1

由表 5 可知,通过全自动淋洗法结合自动智能一体化蒸馏的联合技术测定土壤 CEC 值准确可靠,3 组数据均在保证值范围内。

3 结语

全自动淋洗法结合自动智能一体化蒸馏的联合技术测定土壤中阳离子交换量法的较佳实验条件为:淋洗时间 20 min、乙醇洗涤次数 4 次、蒸馏液质量 130 g,其测定结果可满足分析要求。此方法具有自动化程度高、可操作性强、准确度和精密度均符合国家标准的优点。实验采用联合技术,可同时处理 4 个样品,相比国家标准方法,更适用于大批量土壤阳离子交换量的分析工作。

[参考文献]

[1] 赵新娜. 加速溶剂萃取 - 液相色谱测定土壤中酚酸酯类化合物[J]. 环境监控与预警, 2017, 9(6): 24 - 28.

[2] 翟有朋,杨文武,张宗祥,等. 某化工企业厂界内及周边土壤中二噁英健康风险评估[J]. 环境监控与预警, 2017, 9(6): 59 - 63.

[3] JAFARZADEH A A, PAL M, SERVATI M, et al. Comparative analysis of support vector machine and artificial neural network models for soil cation exchange capacity prediction[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2016, 13(1): 87 - 96.

[4] 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.

[5] 史斌,朱晓丹,陆国兴,等. 全自动淋洗仪在土壤阳离子交换量测定中的应用[J]. 环境与发展, 2017, 2(10): 139 - 142.

[6] 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.