

# ICP-OES 法测定土壤中的阳离子交换总量(CEC)

陈芝桂<sup>1</sup>, 唐兴敏<sup>1</sup>, 陈 萍<sup>2</sup>

(1. 湖北省地质实验研究所, 湖北 武汉 430034; 2. 湖北省地质环境总站, 湖北 武汉 430034)

**摘要:** 采用氯化钡作为交换液, 将土壤样品中可交换阳离子和氢、铝离子交换出来, 交换后的土壤样品洗净多余的氯化钡, 加入定量的硫酸镁溶液浸取, 将钡质土壤转化为镁质土壤, 过滤分离后, 用 ICP-OES 测定滤液中剩余的镁离子, 根据镁离子的减少量计算阳离子交换总量(CEC)。本法操作流程短, 检出限低, 基体干扰小, 分析精度和准确度可满足土壤样品有效态中 CEC 的分析要求。

**关键词:** 氯化钡交换液; 硫酸镁溶液; ICP-OES; 阳离子交换总量(CEC)

中图分类号: O657.3; S151.9+3

文献标识码: B

文章编号: 1671-1211(2012)01-0084-03

## 0 引言

土壤样品中含有一定量可交换的阳离子, 当用氯化钡作为交换液时, 与样品中可交换阳离子和氢、铝离子发生交换, 交换后的样品中加入定量的硫酸镁溶液浸取, 将钡质土壤转化为镁质土壤, 过滤分离后, 用 ICP-OES 测定滤液中剩余的镁离子, 根据镁离子的减少量计算阳离子交换总量(CEC)。在以往生产中, 阳离子交换总量用 EDTA-乙酸铵交换、蒸馏—中和滴定法测定, 此法虽具有很好的准确度, 但因土壤胶体吸附过量的铵离子, 不易被乙醇洗去, 容易造成结果偏高, 且离心、蒸馏费时较长, 不宜用于大量地质土壤样品的分析<sup>[1]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

电感耦合等离子体全谱直读光谱仪(ICP-OES); 磁力搅拌器(78-1型)。

### 1.2 试剂

水 经 RO-300 型纯水装置纯化, 达 15 MΩ 级去离子水, 再经二次提纯的二次交换水。

氯化钡交换液 称取 104 g 氯化钡, 用 1 000 mL 水溶解。

硫酸镁溶液 [ $c(1/2 \text{ MgSO}_4) = 0.04 \text{ mol/L}$ ] 称取 4.930 0 g 硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 精确至  $\pm 0.0001 \text{ g}$ ), 置于 250 mL 烧杯中, 加水溶解后, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

### 1.3 标准溶液

由国家标准物质中心提供的镁单元素标准溶液逐

表 1 电感耦合等离子体全谱直读光谱仪(ICP-OES) 工作参数(以 Thermo icap6300 为例)

Table 1 Working parameters of inductively coupled plasme-atomic emission spectrometry

ICP-OES(Thermo icap6300)	
等离子体状态	
RF 功率	1 150 kW
泵速	50 rpm
辅助气流量(L/min)	0.5
雾化气流量	0.6 L/min
驱气气体流量	一般
Camera 温度: -47.39 °C	发生器温度: 26.1 °C 光室温度: 38 °C

级稀释配制而成, 换算成  $\rho(\text{MgO}) = 200.00 \mu\text{g/mL}$ 。

### 1.4 实验方法

(1) 氯化钡交换 称取 0.500 0 g 试样, 置于洗净的 100 mL 烧杯中, 加入 25 mL 氯化钡交换液, 于磁力搅拌器上搅拌 5 min 后, 取下放置 30 min。

(2) 过滤、洗涤 用中速定量滤纸( $\Phi 11 \text{ cm}$ )将氯化钡交换液过滤于废液杯中, 用水洗涤烧杯和试料 15 ~ 20 次, 洗净多余的氯化钡。可用  $\text{AgNO}_3$  来检测  $\text{Cl}^-$ , 若无白色沉淀则表示已洗净, 记下所洗次数, 余下依此洗涤。将滤纸和试料移入原烧杯中, 用移液管准确加入 25.00 硫酸镁溶液, 搅拌溶液并捣碎滤纸, 放置过夜。

(3) 过滤、测量 用中速定量滤纸( $\Phi 11 \text{ cm}$ )将已搅拌溶液过滤于 100 mL 容量瓶中, 用水洗净烧杯 3 ~ 4 次, 再继续洗涤试料 7 ~ 8 次, 加水稀释至刻度, 摇匀, 于电感耦合等离子体全谱直读光谱仪(ICP-OES)

上测定。随同试样同条件做 3 份空白和 2 份国家一级标准物质。

(4) 测定 将仪器打开后通气 30 min, 开水循环、抽风、除湿, 待仪器到达点火条件后开始点火。点燃等离子体后稳定 15 min, 以二次蒸馏水作为低点, 用光谱工作标准溶液为高点做工作曲线。同条件测定样品, 标样, 空白。

## 2 结果讨论

### 2.1 结果计算

测量结果的单位是  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 但是 CEC 的标样结果的单位是  $\text{cmol}/\text{kg}$ , 需要进行换算。

所加的  $1/2\text{Mg}^{2+}$  的  $\text{cmol}$  数为:

$$n_1 = 25 \text{ mL} \times 0.04 \text{ mol}/1000 \text{ mL} \times 100 = 0.1 \text{ cmol}$$

所测的  $1/2\text{Mg}^{2+}$  的  $\text{cmol}$  数为:

$$n_2 = \{\rho(\text{MgO} \times 100 \text{ mL} \times 10^{-6} \times 0.6030 \times 100)\} / \{0.5 \times 24.3050\} = 4.962 \times 10^{-4} \times \rho(\text{MgO})$$

$$\text{则 CEC}(\text{cmol}/\text{kg}) = (n_1 - n_2) \times 1000/m = 200 - 0.9924\rho(\text{MgO})$$

式中:  $m$  为称样量; 0.6030 为  $\text{Mg}$  与  $\text{MgO}$  的换算系数;  $1 \text{ mol} = 100 \text{ cmol}$ ; 24.3050 为  $\text{Mg}$  的分子量。

### 2.2 方法检出限

在仪器最佳条件下绘制工作曲线后对 12 个样品空白溶液进行测定, 计算其标准偏差, 以计算方法检出限 (见表 2)。

表 2 方法检出限 ( $\text{cmol}/\text{kg}$ )

Table 2 Detection limit of method

项目	测定值												平均值	S	3S
CEC	2.61	2.31	1.92	1.82	2.81	2.91	2.31	1.72	1.82	2.12	1.92	2.12	2.20	0.384	1.15

### 2.3 方法的精密度

按样品的分析步骤平行测定国家标准物质

(GBW07412) 和 (GBW07416) 各 10 份, 计算其相对标准偏差, 结果表明方法具有较好的精密度 (见表 3)。

表 3 方法精密度 ( $\text{cmol}/\text{kg}$ )

Table 3 Precision of method

标样	测定值												平均值	标准值	RSD/%
GBW07412	16.5	16.3	16.1	16.8	15.7	16.4	17.1	15.3	15.4	16.7	16.23	16	3.708		
GBW07416	10.45	11.26	11.28	11.18	10.5	10.8	11.4	10.59	11.51	11.2	11.02	11.2	3.57		

### 2.4 方法的准确度

按分析方法步骤分析国家一级标准物质, 分析结果与标准值相吻合, 见表 4。

表 4 标准物质分析结果 ( $\text{cmol}/\text{kg}$ )

Table 4 Results of standard substance analysis

标样号	测定值/ $(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	标样值/ $(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	pH
GBW07412	16.23	16.00	5.98
GBW07415	20.00	19.60	5.55
GBW07416	11.05	11.20	5.44
Asa-1a	22.30	21.60	6.80
Asa-2a	12.40	12.80	8.15

从表 4 结果可以看出, 只要操作仔细, 仪器调到最佳状态, 分析结果可以满足酸性、中性及碱性土壤样品中阳离子交换总量的质量要求。

### 2.5 讨论

(1) 试料加氯化钡溶液后, 必须将多余的氯化钡洗涤干净, 否则后面加入硫酸镁后会形成硫酸钡沉淀, 耗掉一定量的硫酸镁, 从而造成错误的分析结果。

万方数据

(2) 标样与试料的搅拌、放置时间一定要一致, 保持操作的一致性。

(3) 所加入的硫酸镁一定要用胖肚移液管逐个加入, 这关系着结果的计算。

(4) 由于分析过程中引入的钡盐量大, 测量过程中需用高盐雾化器, 同时要注意仪器是否漂移<sup>[2]</sup>。

## 3 结语

本法实验首次使用电感耦合等离子体全谱直读光谱仪 (ICP-OES) 来测定土壤中的 CEC, 方法可操作性强, 检出限低, 精密度高, 准确度高, 重现性好, 适用于土壤中的 CEC 测量。

### 参考文献:

- [1] DZG93-01—DZG93-12, 岩石和矿石分析规程[S].
- [2] KE 加维斯, AL 格雷, RS 霍克, 等. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1997: 50—56.

(责任编辑: 张 娅)

## Determination of Cation Exchange Capacity by ICP-OES

CHEN Zhigui<sup>1</sup>, TANG Xingmin<sup>1</sup>, CHEN Ping<sup>2</sup>

(1. Hubei Institute of Geological Experiment, Wuhan, Hubei 430022; 2. Hubei Geological Environment Station, Wuhan, Hubei 430034)

**Abstract:** Barium chloride is used by as exchange solution. In the exchangeable cation, hydrogen ion and aluminum ion are exchanged out of the soil samples. After filtration and separation, the remaining magnesium ions are measured by ICP-OES. Cation exchange capacity is calculated based on the reduction of magnesium ions. The method is short process, low detection limit, matrix interference. Precision and accuracy of the method meet the analysis requirements of CEC in effective state.

**Key words:** barium chloride exchange; magnesium sulfate solution; ICP-OES; cation exchange capacity

### 湖北省地矿局召开工作会议安排布署 2012 年地质工作

1 月 12 日~13 日,湖北省地矿局 2012 年工作会议在汉召开。副省长田承忠发表书面讲话。局长、党组书记谢连平作了题为《凝神聚力,改革创新,努力开创地质工作新局面》的工作报告。

田承忠在讲话中对省地矿局 2011 年的工作给予了充分肯定,对 2012 年的工作提出了希望和要求。他要求,在新的一年里,省地矿局要认真贯彻落实省委九届十二次全会和全省经济工作会议精神,勇于担当、不辱使命,以稳竞进、逆势而进、实虚并进、扎实推进、激情奋进的姿态和行动,坚定不移地加强地质工作,进一步提高矿产资源保障能力和地质环境保护水平,努力在地质找矿上取得新突破,在地质环境保护上取得新成效,在地勘队伍建设上取得新进展,为推动湖北科学发展、跨越式发展,加快构建促进中部地区崛起的重要战略支点,再立新功、再作贡献。



谢连平在工作报告中从六个方面总结了 2011 年各项工作,在深入剖析当前存在的主要问题和面临的形势的基础上,提出了 2012 年工作的总体要求和预期目标。

总体要求是:以邓小平理论和“三个代表”重要思想为指导,深入贯彻落实科学发展观,凝神聚力、改革创新,着力加强地质找矿和环境地质工作,加快地矿经济发展,推进党的建设和精神文明建设,保障和改善民生,努力开创地质工作新局面。

预期目标是:地质找矿取得新突破,新发现矿产地 5~8 处,提交预查、普查基地 8~10 处;基础性地质工作和环境地质工作取得明显成效;矿产开发和房地产开发取得重大进展;全局经济收入增长 10%,生产增加值增长 8%,净收益增长 10%;职工幸福指数进一步提高。

谢连平强调,要坚定不移地落实全局“十二五”发展规划,创造性地开展工作,强力推进各项目标任务落到实处。今年要重点抓好六个方面的工作:一是围绕省委、省政府的战略部署,立足省内,适度超前,加强基础地质、矿产地质、环境地质工作,进一步提高矿产资源保障能力和地质环境保护水平,为推动湖北科学发展、跨越式发展提供有力的地质事业支撑;二是抢抓市场机遇,加大市场经营和资本运作力度,推进矿产开发和房地产开发,拓展工程地质市场,加快地矿经济发展步伐;三是围绕事业和市场发展的需要,进一步深化改革,加强地质勘查队伍和市场主体建设,推进科技和管理创新,完善相关配套措施,为推动地质工作和地矿经济发展提供体制机制保证;四是坚持围绕中心、服务大局,进一步加强基层党组织建设、党风廉政建设、干部队伍建设和机关作风建设;五是贯彻落实党的十七届六中全会精神,进一步加强精神文明建设;六是把保障和改善民生放在更加突出的位置,大力实施惠民工程,切实办成一些让干部职工看得见、得实惠的好事实事,不断提高干部职工的幸福指数。

(消息来源于湖北省地质矿产勘查开发局网站 公布时间:2012-01-16)