

应用EDTA铵盐测定土壤交换量的快速法

刘兆礼 王敬华

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤交换量的测定,在常规分析方法中,大都采用醋酸铵法、氯化铵—醋酸铵法、查氏法。上述方法在淋洗土壤吸附性阳离子时,化费的时间较长,手续多,特别是测定石灰性土壤,还须去碳酸钙和脱钙的手续。

通用的醋酸铵法,由于铵离子交换能力较弱(特别是对土壤胶体上的二价或三价离子),因此,必须进行多次交换才能完成交换作用,即使提高铵离子浓度达数百倍的情况下,采用一次交换也达不到交换完全的目的。1955年有人^[1]曾用EDTA去除交换性阳离子中的铜、锌、铜、镉和钙。据此我们采用一定浓度的EDTA铵盐络合剂进行试验,在一个克分子浓度醋酸铵的缓冲液中及具有适宜的酸度条件下,这种交换剂可以与钙、镁、铁等离子瞬间即形成电离度极小而稳定性较大的络合物^[2],从而加速了铵离子与所有金属离子的交换速度,缩短了交换时间和提取次数。因此一次交换的EDTA铵盐法与醋酸铵法相比,具有简便、快速的优点。

我们用不同酸度的土壤分别对EDTA铵盐交换剂中EDTA(乙二胺四乙酸)的浓度、交换剂酸度、交换时间等方面与醋酸铵法、氯化铵—醋酸铵法进行了比较试验。

一、方法试验

土壤交换性阳离子中,通常以钙为主^[3],碱化土壤中则以交换性钠为主。由于EDTA的络合能力受EDTA溶液的浓度和酸度大小的影响,因此,选择适宜的EDTA铵盐溶液的浓度与酸度,成为本方法测定土壤交换量的重要条件。

1. 交换剂中的EDTA的浓度

分别配制:(1) 0.0005M EDTA与1M NH₄Ac混合液,(2) 0.005M EDTA与1M NH₄Ac混合液。(3) 0.05M EDTA与1M NH₄Ac混合液,用氢氧化铵与醋

表 1 交换剂的浓度对测定交换量的影响 (毫克当量/100克土)

土 壤	醋 酸 铵 法	交 换 剂		
		(1)	(2)	(3)
甘 肃 灰 褐 土	35.76	31.78	35.44	40.77
江 苏 黄 棕 壤	13.31	12.46	13.69	17.74
安 徽 棕 壤	15.46	13.42	16.95	19.00
江 西 红 壤	9.92	9.40	10.52	15.13
安 徽 千 层 状 淤 土	23.51	22.60	24.93	30.11

酸调节溶液的 pH 为 7.0。称土壤样品三份，每份 1 克，分别放入三支 100 毫升离心管中，用上述三种溶液为交换剂，用量约 80 毫升，用圆头橡皮玻璃棒搅拌约 1 分钟，用离心机分离土壤样品与浸提液。土壤样品经 EDTA 铵盐处理后，土壤胶体上的阳离子被 EDTA 络合，同时铵离子交换到土壤胶体上，成为铵质土。多余的铵离子用 95% 的酒精溶液洗去，再将铵质土洗到开氏瓶中，加氧化镁蒸馏，以 2% 的硼酸溶液吸收，吸收液用标准盐酸溶液滴定，并与醋酸铵法比较，结果见表 1。

从表 1 可以看出，由于交换剂中 EDTA 浓度不同，测出结果亦不同而其中 0.005M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合液测得的交换量与醋酸铵法相近；0.05M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合液测得的交换量偏高，估计是由于土壤中二、三氧化物等对 EDTA 的吸附，从而增大了土壤胶体表面的负电荷值，而使结果偏高；0.0005M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合液测得的交换量则又偏低，由此可见 EDTA 溶液浓度过低时，采用一次处理土壤样品的方法，土体上的交换性阳离子络合不完全。

2. 交换剂的酸度

配制 0.005M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合液三份，用氢氧化铵与醋酸溶液调节其酸度分别为 pH5.0、pH7.0、pH9.0。用此溶液作为交换剂分别处理土壤样品（操作手续同上），测得结果见表 2。

表 2 交换剂的酸度对测定交换量的影响 (毫克当量/100克土)

土 壤	pH	醋 酸 铵 法	交 换 剂 酸 度		
			pH 5.0	pH 7.0	pH 9.0
甘 肃 灰 褐 土	-	35.76	30.29	35.44	36.52
江 苏 黄 棕 壤	5.1	13.31	13.04	13.69	13.85
江 西 红 壤	4.9	9.92	10.33	10.52	11.21
黑龙江暗棕色森林土	6.6	27.24	22.96	27.72	28.37

从表 2 可以看到，即使交换剂中 EDTA 浓度不变，但由于交换剂酸度不同，同样也影响土壤交换量的结果。这可能是因为交换剂在低 pH 时 络合能力降低，使结果偏低。交换剂在高 pH 时，由于土体中部分微溶性金属离子被 EDTA 络合，而使交换量的结果有偏高的趋势。在适宜的 pH 时，测得的交换量结果与醋酸铵法相近。同时，由于 0.005M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合交换剂，具有较大的缓冲性能，因此土壤酸度大小，不可能影响交换剂的酸度，在处理土壤样品时，固定交换剂的酸度是特别重要的。

3. 交换剂处理土壤样品的时间

用 pH7.0 0.005M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合液作为交换剂，分别处理两组土壤样品。第一组是将 1 克土壤样品与 80 毫升交换剂混和搅拌约 1 分钟，然后用离心机分离土壤样品与浸提液。第二组是将 1 克土壤样品与 80 毫升交换剂混和搅拌约 1 分钟，放置平衡，8 小时后，搅拌约 1 分钟，再放置平衡 16 小时后，再搅拌一分钟，然后放到离心机中去，将土壤样品与浸提液分离（分离出来的土壤样品同前面操作手续），测得土壤交换量的结果见表 3。

表 3 结果表明，在 EDTA 与 醋酸铵混合液的浓度与酸度不变的情况下，处理土壤样品的时间，对土壤交换量影响不大。这是因为络合反应和交换反应进行得都很快，因

表 3 交换剂处理土壤样品的时间对测定交换量的影响 (毫克当量/100克土)

土 壤	醋 酸 铵 法	交 换 剂 处 理 时 间	
		第 一 组	第 二 组
江 苏 黄 棕 壤	13.31	13.69	13.69
甘 肃 灰 褐 土	35.76	35.44	36.13
江 西 红 壤	9.92	10.52	10.66
安 徽 千 层 状 淤 土	23.51	24.93	24.83

此交换剂处理时间的长短,并不影响交换量测定的结果。

从上述一系列试验结果证明,以 pH 7.0 0.005M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合液作为测定土壤交换量的交换剂,一次处理土壤样品,同醋酸铵法测得的交换量结果非常相近。试验也证实了以 EDTA 铵盐作为测定土壤交换量的交换剂时,土壤中有有机质含量的多少,对测定土壤交换量无显著影响,结果见表 4。

表 4 EDTA 铵盐法与醋酸铵法的结果比较

土 壤	pH	有 机 质 %	测 定 方 法 (毫 克 当 量 / 100 克 土)	
			EDTA 铵 盐 法	醋 酸 铵 法
黄 棕 壤	5.7	0.36	13.69	13.31
红 壤	4.9	0.35	10.52	9.92
原 始 黑 土	5.1	0.51	24.83	24.16
草 甸 沼 泽 土	6.2	10.57	45.13	44.93
草 甸 沼 泽 土	5.8	6.17	36.13	35.89
黑 土	6.3	2.29	30.84	30.52
暗 棕 色 森 林 土	6.6	8.56	27.72	27.24

在试验过程中发现上述 EDTA 铵盐交换剂,在 pH 7.0 的情况下,测定石灰性土壤交换量时,与氯化铵—醋酸铵法相比较,结果偏低(表 5)。

表 5 EDTA 铵盐法(pH7.0)与氯化铵—醋酸铵法比较

土 壤	pH	碳 酸 钙 %	测 定 方 法 (毫 克 当 量 / 100 克 土)	
			EDTA 铵 盐 法 (pH7.0)	氯化铵—醋酸铵法*
跑 沙 土	9.2	10.30	6.36	7.07
山 淤 土	9.3	1.84	30.74	33.10
瓦 碱	9.9	11.70	5.51	6.73
盐 荒	9.2	10.20	6.57	5.76

* 本法先将土壤用 1N NH₄Cl 加热处理,去除 CaCO₃,然后用 1M NH₄Ac 溶液多次提取至无 Ca⁺⁺反应为止。

这可能由于石灰性土壤中的碳酸钙,在 pH 7.0 的 EDTA 铵盐交换剂中部分溶解,消耗了较多的 EDTA,使 EDTA 浓度显著下降,造成了对土壤交换性阳离子络合不完全的原因。

石灰性土壤的酸度一般都在 pH 8.5 左右,我们将上述 EDTA 铵盐交换剂的 pH 缓冲性能由 pH 7.0 提高到 pH 8.5,以此来降低土壤中碳酸钙的溶解度,使有足够浓度的

EDTA 络合剂与土壤交换性阳离子进行反应。以此溶液作为交换剂，一次处理土壤样品，同时与氯化铵—醋酸铵法相比较，结果见表 6。

表6 EDTA 铵盐法(pH8.5)与氯化铵—醋酸铵法比较

土 壤	pH	有 机 质 %	碳 酸 钙 %	测定方法 (毫克当量/100克土)	
				EDTA 铵盐法 (pH8.5)	氯化铵-醋酸铵法
飞 沙 土	8.5	0.67	8.62	5.47	5.81
青 沙 土	8.6	0.54	8.70	5.12	5.12
沙 土	8.2	0.57	8.67	5.45	5.61
瓦 碱	8.4	0.56	14.20	11.85	11.92
漏 风 淤	9.1	0.49	16.10	19.44	20.09
漏 风 淤	8.3	1.88	15.30	19.60	20.19

从表 6 中可以看出，应用 EDTA 铵盐测定石灰性土壤交换量，可省去先用氯化铵溶液加热处理破坏碳酸钙的手续，并且只须一次交换处理土壤样品，方法快速、简便。尽管有时土壤中含有较多量的石灰，应用 EDTA 铵盐交换剂(pH 8.5)测定石灰性土壤的交换量，亦能获得较为满意的结果。在试验本方法的过程中，发现交换性钠含量较高的土壤，应用 EDTA 铵盐交换剂(pH 8.5)一次提取，测得的土壤交换量结果偏低。这是因为土壤复合体上吸附着的钠离子较多，EDTA 与钠的络合常数 k 值很小，络合物极不稳定。如遇这类土壤样品，须用 EDTA 铵盐交换剂 (pH 8.5)处理 2—3 次，才能使土壤复合体上的阳离子交换完全，这也是本法测定土壤交换量的不足之处。

应用 EDTA 铵盐交换剂 (pH 7.0) 测定土壤交换量时，被分离出来的浸提液。对于酸性、中性土壤来讲，同时可以测定土壤的盐基组成。关于 EDTA 铵盐法的盐基组成测定，以后另行介绍。

二、仪 器 与 试 剂

1. 离心机一台，4×100毫升，4000转/分。
2. 定氮仪。
3. EDTA 铵盐交换剂：称取醋酸铵 77.09 克和 EDTA (乙二胺 四乙酸) 1.462 克，溶于 1 升蒸馏水中，用醋酸、氢氧化铵调节交换剂的酸度 (pH 7.0 适用于酸性、中性土壤，pH 8.5 适用石灰性土壤)。
4. 钠氏试剂：称氢氧化钾 134 克溶于 400 毫升蒸馏水中，为第一溶液。称碘化钾 20 克溶于 50 毫升蒸馏水中，加碘化汞使溶液呈饱和状态 (大约 32 克)，为第二溶液。将上述两溶液混和即成钠氏试剂。
5. 混合指示剂：先用 95% 酒精 (三级) 分别配 0.1% 甲基红和 0.1% 溴甲酚绿，然后取甲基红 1 份，溴甲酚绿 5 份，混合。
6. 95% 酒精 (工业用)。
7. 0.0200N 盐酸标准液：取浓盐酸 (比重 1.19) 1.64 毫升，用蒸馏水稀释至 1 升，再用标准碱或硼砂校正浓度。
8. 2% 的硼酸溶液：称取 20 克硼酸，用热蒸馏水 (约 60°C) 溶解，冷却后稀释至 1 升，最后用稀酸或稀碱加混合指示剂调至滴定终点，一般是微红色。
9. 氧化镁 (用前在高温电炉 600°C 灼烧两小时)。

10. 液状石蜡或固体石蜡(三级)。

以上试剂除已注明纯度外,其余都是二级试剂。

三、分 析 方 法

1. 用百分之一天平称取通过60孔筛的风干土1—2克,小心放入100毫升离心管中。

2. 沿着离心管壁加入少量 EDTA 铵盐交换剂约 1 毫升,用圆头橡皮玻璃棒充分搅拌,使土壤样品与交换剂混合,再加交换剂 70—80 毫升,约搅拌 1 分钟,然后用交换剂洗净圆头橡皮玻璃棒。将盛样品的离心管放在粗天平上平衡(以交换剂平衡),平衡好的离心管,对称放入离心机内离心 2—3 分钟,转速 2500—3000 转/分,弃去离心管中的清液(若测定盐基组成时,将上述清液收集在 100 毫升容量瓶中,以交换剂定容,石灰性土壤除外)。酸性或中性的土壤样品用 pH 7.0 0.005M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合液为交换剂,石灰性土壤用 pH 8.5 0.005M EDTA 与 1M NH₄Ac 混合液为交换剂。

3. 用 95% 酒精洗去离心管内土壤样品中多余的铵离子,洗涤方法同上。酒精液用量每次不宜超过 60 毫升,洗至无铵离子(检查铵离子的方法:取洗过土壤样品的酒精液 1 滴,放入白瓷板的凹槽内,加 1 滴纳氏试剂,无黄色即可。同时与 95% 酒精液相对照),一般洗三次。

4. 将载土壤样品的离心管口向下,用水冲洗去离心管外壁沾附的铵离子。然后往离心管内放少量水约 1 毫升,用圆头橡皮玻璃棒搅拌成糊状,用水洗入 150 毫升开氏瓶内(总体积约 80—100 毫升)待蒸馏。

5. 土壤样品蒸馏前,往开氏瓶内加 2 毫升液状石蜡,1 克氧化镁,通气蒸馏,以 250 毫升三角瓶做接收瓶,瓶内加 2% 硼酸 25 毫升三滴混合指示剂,蒸馏的方法同全氮的蒸馏手续一样。

6. 接收液用标准 0.0200N 盐酸溶液滴定,滴至溶液呈微红色,记下消耗盐酸液的毫升数为 V;在蒸馏样品的同时做 1 份空白对照,空白接收液同样用标准的 0.0200N 盐酸溶液滴定,终点同上,记下消耗盐酸液的毫升数为 V₁。

四、结 果 计 算

$$\text{土壤交换量(毫克当量/100克土)} = \frac{(V - V_1) \times N}{W} \times 100$$

V — 土壤样品消耗盐酸的毫升数

V₁ — 对照空白消耗盐酸的毫升数

N — 盐酸的当量浓度

W — 土壤样品重(克)

100 — 换算成 100 克土壤样品重

参 考 文 献

[1] P. J. Viro, Soil Sci., 79, 459—65, 1955.

[2] F. J. 韦尔切著(刘福官译),乙二胺四乙酸在分析化学中的应用,6—12页,科学出版社,1965.

[3] A. B. 彼坚布尔斯基著(陈家坊等合译),农业化学分析,78页,科学出版社,1955.