

应用离子色谱测定土壤及水中的盐分

杨道平 胡纪常

(中国科学院南京土壤研究所)

1975年 Hamish Small 等用离子交换的分离柱、除去洗脱液中电介质基底的抑制柱和电导检测器组成第一台离子色谱仪后,离子色谱在化学分析中的应用已日趋广泛。但是,离子色谱在土壤化学分析中应用的系统研究目前报道不多。Dick, W. A. 等于1979年应用离子色谱法测定了土壤中的硫酸盐和硝酸盐^[1];道氏公司以仪器应用技术资料的方式就硫酸盐离子等的测定作过简单的报道^[2,3]。鉴于分离卤化物、亚硝酸盐、硝酸盐、亚硫酸盐、硫酸盐及其它一些阴离子是离子色谱的主要功能,在双通道的Dionex IC16型离子色谱仪上还可同时作一价或二价阳离子分析,所以,其在土壤及水的盐分分析中的应用将有广泛的前景。本文主要介绍系统的测定土壤及水中盐分的离子色谱法,及其与常规方法的比较结果。

一、仪器和方法

1. 仪器 Dionex IC 16型离子色谱仪。

2. 方法 离子色谱应用于土壤分析,首先取决于仪器本身的功能,即色谱柱的分辨率、分离速度和柱子的负载能力组成的“幻想三角形”及死体积造成的柱外谱带展宽;其次是离子浓度与电导率间的线性范围。

关于“幻想三角形”,Dionex IC 16型上用的是各种定型柱,所以,只需针对样品分析的要选用适当的柱子,并匹配以相应的条件。本工作中采用的仪器条件见表1。

由于离子色谱法无法使 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 分离,并且,经抑制柱消除背景电导时发生下列反应:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{树脂}-\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{树脂}-\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{CO}_3$ 形成的碳酸有二个不易解决的困难,首先是低电导,不易测准;其次是易气化,尤其是达到一定浓度以后而无法测定。所以,只能改用离子排斥色谱法(ICE)测定总碱度。其次,强酸根在图谱最前部作为无效体积峰出现,而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 然后以金属盐的分子形式从分离柱上洗脱而被测定,两者克分子电导值相近,

表1 离子色谱法应用的仪器条件

测定离子	分离柱	预柱	抑制柱	洗脱液	流速 毫升/时	样品环容 积(微升)
阴离子	4×250毫米阴离子分离柱	4×50毫米阴离子预柱	9×100毫米阴离子抑制柱	0.0024M Na_2CO_3 / 0.0030M NaHCO_3	138	100
阴离子	4×250毫米阴离子快速分离柱	4×50毫米阴离子快速预柱	9×100毫米阴离子抑制柱	0.0024M Na_2CO_3 / 0.0030M NaHCO_3	138	100
CO_3^{2-} - HCO_3^-	9×150毫米低pK ICE阴离子分离柱		无	H_2O	55	100
一价阳离子	4×250毫米阳离子分离柱	4×50毫米阳离子预柱	9×100毫米阳离子抑制柱	0.005M HNO_3	92	100
二价阳离子	4×250毫米阳离子分离柱	4×50毫米阳离子预柱	9×100毫米阳离子抑制柱	0.002M $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot$ 2HCl/0.002M HNO_3	115	100

故标准溶液的制备以 ppm 为计量单位。在常量分析中, 峰高与浓度 ppm 不成直线相关, 应按样品浓度范围作系列标准曲线(图 1), 供计算用。

常规化学分析法用《土壤碱化及其防治》一书介绍的盐分分析法^[4], 即 Cl^- 用硝酸银滴定法, SO_4^{2-} 用 EDTA 间接滴定法, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 用酸碱滴定法, Na^+ 和 K^+ 用火焰光度计法, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 用 EDTA 容量法。

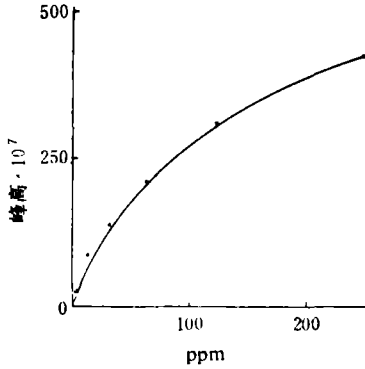


图1 CO_3^{2-} 的标样测定

3. 样品处理 土壤水浸出液、土壤溶液和天然水中一般不含损害色谱柱的物质。对样品的要求主要是清洁度和离子浓度。样品用离心机分离或砂棒抽滤, 以去除粗有机物和土壤胶体悬粒, 避免柱堵塞。

由于离子浓度与电导率间的线性范围的限制, 样品电导率以不高于 300 微姆欧/厘米为宜。可先用普通电导仪测之, 如超过, 应用蒸馏水稀释。阳离子测定中, 尤其是二价阳离子, 高 pH 不但影响保留时间和分辨率, 并且会沉淀碱土金属离子。所以, 应先以盐酸酸化至 pH 小于 4。

二、结果和讨论

离子色谱法测定各离子的图谱见图 2 至图 6。下面对各离子的浓度与峰高间的线性范围方法对比及应用价值进行讨论。

(一) 各离子浓度与峰高间的线性范围

离子色谱法测定的各离子浓度与峰高间的线性范围, 首先取决于离子浓度与电导率间的线性范围。溶液电导是由下列公式决定的: $R = \sigma \frac{l}{A} = \frac{l}{L \cdot A}$ 式中 R 为电阻, l 为导体长度, A 为其截面积, σ 为比阻, L 为比电导。但在实际的电介质溶液中, 不是所有电介质全部电离, 尤其是弱电介质, 随溶液浓度增加, 电离度将趋小; 其次是离子氛的存在而发生互相干扰。所以, 在超过一定浓度以后, 电导率与离子浓度的近似直线关系即受影响而出现弯曲。

线性范围以内, 各组分的峰面积或峰高受当量电导的影响。在标准温度下, 各离子当量电导值是恒定的^[5]。

据对标准样品的测定(图 7, 图 8), 当样品环容积为 100 微升时, 各离子浓度与峰高间的线性范围分别为: Cl^- , 0 至 120 ppm; SO_4^{2-} , 0 至 120 ppm; Na^+ , 0 至 100 ppm; Ca^{2+} , 0 至 15 ppm; Mg^{2+} , 0 至 10 ppm。当样品浓度超过时, 应稀释到线性范围以内。减小样品环容积可增加样品离子浓度与峰高间的线性范围。

(二) 方法比较

由图 2 和图 3 可见, 应用阴离子快速柱测定 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等阴离子不仅得到与普通阴离子柱相近的分辨率, 并缩短了分析时间。因

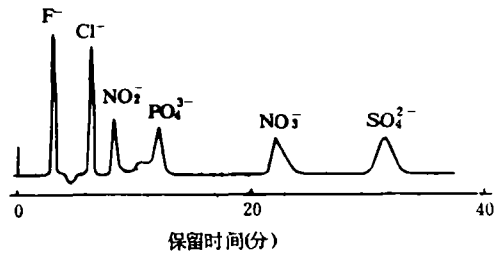


图 2 阴离子柱分离图谱

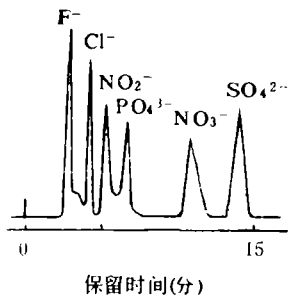


图3 快速阴离子柱分离图谱

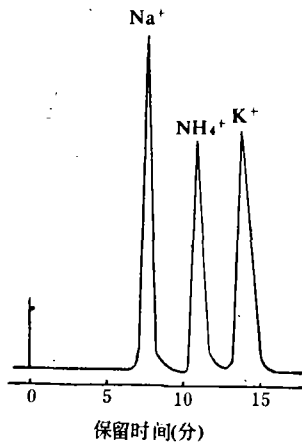


图4 一价阳离子图谱

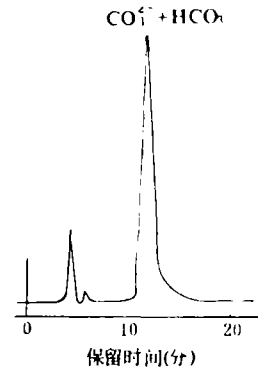


图5 总碱度图谱

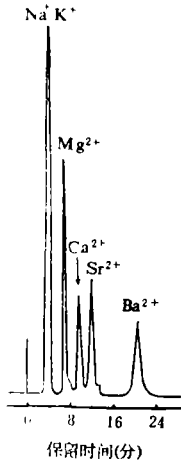


图6 碱土金属离子图谱

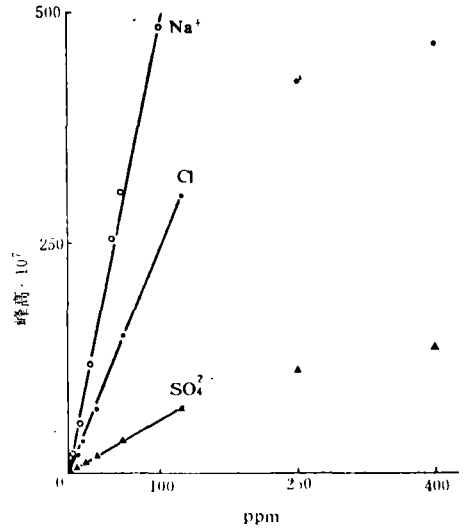


图7 各离子的浓度与峰高间的线性范围

而它有较高的实用价值。下面就离子色谱法与常规方法的分析结果进行讨论。

1. Cl^- : 离子色谱法的图谱(图2,图3)表明, Cl^- 的半峰宽和拖尾峰都很小,可得到很高的分辨率和精度,其下限可达ppb级。据与硝酸银滴定法比较(图9),当样品浓度在线性范围以内时(2—120ppm),二方法的结果相关性极好。当超过该范围时,则色谱法测定结果明显偏低。

硝酸银滴定法除对样品浓度有一定要求外,对pH也有严格的要求。当样品pH大于10.5或小于6.5时,将分别生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Ag_2O 沉淀,而使终点滞后。高量的硫酸盐也会使终点滞后。如0097号样品总碱度高达114ppm,硫酸根离子85ppm,致使滴定终点滞后,使分析结果

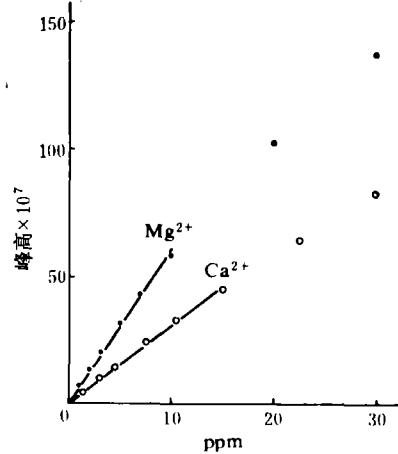


图8 碱土金属离子浓度与峰高间的线性范围

(48ppm)高出色谱法(33ppm)15ppm。而离子色谱法可以克服其它离子的干扰,得到较准确的结果。

2. SO_4^{2-} :在离子色谱图上(图2), SO_4^{2-} 的半峰宽约是 Cl^- 的2.5倍,但仍然有较好的峰形和很高的分辨率。据与EDTA间接滴定法测定结果比较(表2),样品的离子浓度在线性范围以内时,两方法有较好的相关性。但线性方程的b值仅为0.89。当低浓度时,b值低应归因于容量法结果偏高,因为样品中除了 SO_4^{2-} 以

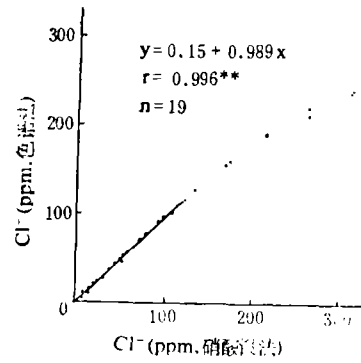


图9 Cl^- 测定方法比较

表2 各离子测定方法的比较

离子	方法		线性方程 $y = a + b x$	相关系数 (r)	样品数	线性范围 (ppm)
	y	x				
SO_4^{2-}	色谱法	EDTA法	$y = 0.17 + 0.89 x$	0.995**	29	2—120
$\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$	色谱法	酸碱滴定法	$y = -2.59 + 1.03 x$	0.988**	9	—
K^+	色谱法	火焰光度计法	$y = 0.25 + 0.997 x$	0.96**	19	—
Mg^{2+}	色谱法	EDTA法	$y = -0.22 + 1.04 x$	0.99**	40	1—10
Ca^{2+}	色谱法	EDTA法	$y = 0.31 + 0.94 x$	0.98**	35	2—15

外,少量的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等也能沉淀 Ba^{2+} ;当浓度高时,b值低应归因于离子色谱法的线性偏移。

3. Na^+ 、 K^+ :土壤及天然水中一价阳离子主要是 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 。盐分测定的对象是 Na^+ 和 K^+ 。经与火焰光度计法比较(表2,图10), Na^+ 浓度在线性范围(7—100ppm)以内时,二方法测定结果的相关系数达极显著水准;超越线性范围时,色谱法结果偏低。而 K^+ 由于在土壤含量较低,都在线性范围以内,所以二方法一致。

4. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} :在土壤盐分分析中,二价离子仅限于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。我们是利用增加洗脱强度,在普通阳离子分离柱上进行的(表1)。与EDTA法相比较,样品中离子浓度在其与峰高呈线性相关的范围内时,两方法测定结果十分一致,相关系数都达到极显著水准(表2)。

利用离子色谱法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可以避免其它离子如铁、铝的干扰,亦可避免 Mg^{2+} 在间接测定中的误差而提高分析精度。线性上限低是其主要缺点,因而样品往往要稀释,但据

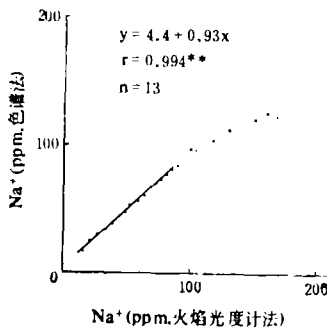


图10 Na^+ 测定方法比较

我们的经验,绝大多数土壤浸提液和天然水样的稀释是和测定 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子同步的。

5. CO_3^{2-} 、 HCO_3^- :图谱(图5)表明,应用离子排斥色谱(ICE)法可以得到很好的总碱度峰形。其与酸碱滴定法的结果比较见表2,由回归方程中的b值与r值可知,两方法测定结果比较一致。

关于总碱度中 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 的分配问题,色谱法本身尚无法解决,但可采用经验分配值。因 CO_3^{2-} 含量与溶液pH成正相关,故可利

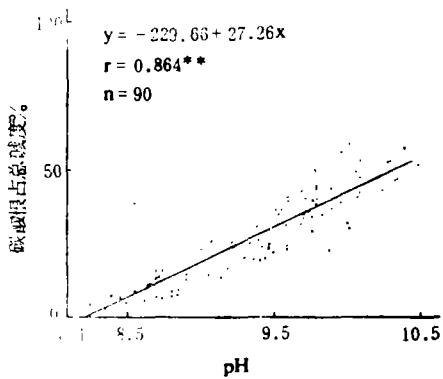


图11 CO_3^{2-} 与pH值的关系

用测得的pH值作数理统计,求得样品中 CO_3^{2-} 占总碱度的重量百分数。我们以样品pH为 x ,以 CO_3^{2-} 占总碱度重量百分数为 y (图11),求得华北平原地区样品中二离子的经验分配率。当样品pH低于8.20时, CO_3^{2-} 消失。

三、小 结

1. 在离子色谱分析中,可溶盐诸离子在一定浓度范围内,其浓度与峰高,成线性相关,但超过一定浓度时,样品应先用蒸馏水稀释。

2. 快速柱能提高阴离子分离速度,并保证分析精度。利用离子排斥色谱(ICE)法可以测定溶液的总碱度,再利用 CO_3^{2-} 与pH的相关性求得 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的含量。

3. 离子色谱法与常规方法相比,表现出良好的一致性。离子色谱法能避免常规法不易解决的干扰,还能测出常规法测定项目以外的离子,如 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等。

4. 应用离子色谱作土壤可溶盐分析及水质分析可简化分析过程,加快速度和提高精度。

参 考 文 献

- [1] Dick, W. A. et al: Ion chromatographic determination of sulfate and nitrate in soils. S.S.S. of A. J., 43(5): 899, 1979.
- [2] Dionex corporation: Ion chromatograph systems application note 1-30.
- [3] Dionex corporation: Ion chromatograph systems technical note 1-10.
- [4] 俞仁培、杨道平、石万普、蔡阿兴: 土壤碱化及其防治, 216—256页, 农业出版社, 1984.
- [5] 于天仁等: 土壤的电化学性质及其研究法, 231—274页, 科学出版社, 1965.
- [6] 中国科学院南京土壤研究所: 土壤理化分析, 199—233页, 上海科学技术出版社, 1978.
- [7] 储亮侨: 离子交换色潜在岩矿分析中的应用, 11—21页, 地质出版社, 1983.

(上接第246页)

较好的效益。处理I和处理II,少耕的比连翻的6年平均亩增产19.7—21.8斤,亩纯收益增加4.54—5.94元。

深松与耙茬相结合的少耕法,既能用地养地兼顾,又能改善耕层构造。深松可加深耕层,熟化土壤,深耕后效可维持二年,耙茬播种是充分利用深松后效和自然形成的“上松下实”的耕层构造,不断地把地下水引上来满足小麦的需水;而连年翻的耕层构造前期疏松,后期紧实。少耕法在轮作周期中的耕层构造有“虚”(深松后虚)有“实”(耙茬后实),有用有养,用中有养,能充分利用深松后效和良好的耕层构造,从而获得比连年翻的产量高。

总之,在暗棕壤条件下,利用现有农机具进行深松(包括平翻深松、搅垅沟松、耙茬沟松)种大豆和耙茬(耙豆茬或耙麦茬)播小麦相结合的少耕法,可以代替连年翻耕。它具有抗旱保墒、增温保苗,低耗高效,增产增收的效益。