离子交换树脂联合提取土壤有效养分技术①

杨国江[1]，丁　峰[2]，何江勇[1]，马鄂超[1]

（1 新疆农垦科学院水土所，新疆石河子　832000；2 新疆农业科学院土肥所，乌鲁木齐　830000）

摘　要： 本文详细阐述了离子交换树脂联合提取土壤有效养分的原理和技术方法，提出了一种快速方便的土壤 N、P、K 联合提取方法，可为离子交换树脂提取土壤养分提供借鉴和参考。

关键词： 离子交换树脂；联合提取；土壤有效养分；土壤测试

中图分类号： S151.9+5

离子交换树脂是一种表面带活性基团的高分子有机聚合物，被广泛用于分离、提纯和富集一些元素及离子。近几十年来，在联合提取土壤有效养分、测定土壤养分供应强度、容量和释放速率等方面[1-4]，离子交换树脂显现出传统化学方法所不能比拟的优势[5-6]，具有广阔的应用前景。

1　离子交换树脂的基本性质

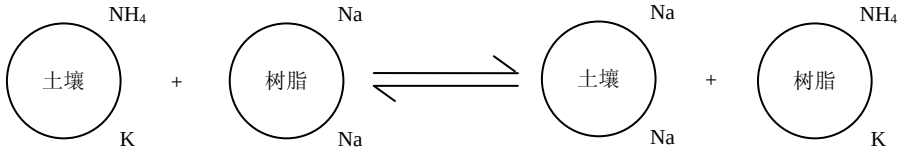
离子交换树脂的种类很多，用于提取土壤养分的离子交换树脂是由苯乙烯和二乙烯苯聚合以后，经进一步处理，引入带可交换离子的基团后，生成的磺酸型阳离子交换树脂和季铵型阴离子交换树脂，在外观上有颗粒型和膜型两种形态。离子交换树脂的化学结构可以被区分为两部分，一部分是具有高分子结构形式的骨架，另一部分是带有可交换离子的活性基团。活性基团上的可交换离子能与电解质溶液中的离子发生离子交换反应，这也是离子交换树脂被用来分离、提纯和富集元素及离子的本质原因。

2　离子交换树脂提取土壤养分的原理

离子交换树脂与土壤发生离子交换的机理，是将离子交换树脂看作是具有胶体型结构的物质，认为它的高分子表面和胶体表面一样具有双电层[7]。紧邻高分子表面的一层离子称为内层离子，其外面是一层与内层离子符号相反的离子层。与胶体的命名法相似，通常我们把和内层离子符号相同的离子称作同离子，符号相反的称作反离子。所以离子交换树脂与土壤发生离子交换的过程就是树脂中原有反离子和土壤中的它种反离子相互交换的过程。这一过程不同于常规化学方法利用一些酸、碱、盐或者是它们的混合物来溶解土壤养分离子的过程，它和土壤的离子交换性过程以及植物根部细胞交换吸附矿质营养的过程都非常相似[8-9,20-21]，因而，这一方法在研究土壤养分的供应强度、释放速率以及养分的生物有效性等方面具有独特的优势。

2.1 阳离子交换树脂提取土壤养分的方法原理

由于离子交换树脂与阳离子的亲和力大小依次为 $Ba^{2+}>Pb^{2+}>Hg^{2+}>Cu^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Ni^{2+}>Cd^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}=Cs^{+}>Rb^{+}>Fe^{2+}>Mg^{2+}=K^{+}>Mn^{2+}>NH_4^{+}>Na^{+}>H^{+}>Li^{+}$[10-11]，因此，预先将阳离子交换树脂转换成$Na^{+}$型（反离子为$Na^{+}$）或者$H^{+}$型（反离子为$H^{+}$），并与土壤悬浊液一起振荡，土壤溶液中的$K^{+}$、$NH_4^{+}$ 等阳离子就可以不断地与树脂Na^{+} 或者H^{+} 进行交换，这一过程也就是离子交换树脂吸附土壤养分的过程，可表示如下：



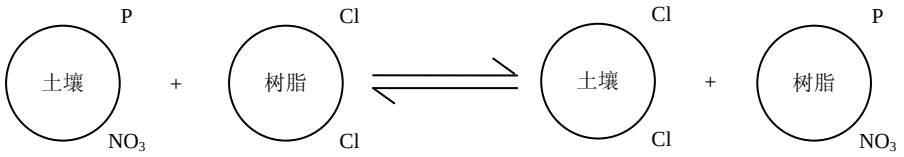
①基金项目：教育部“春晖计划”项目（Z2004-2-65017）和青年基金项目（YQJ2007-13，2007Q05）资助。

作者简介：杨国江（1978—），男，宁夏隆德人，助理研究员，主要从事平衡施肥和信息农业技术方面研究。E-mail: email2002@126.com

离子交换作用是一个可逆的过程，受质量作用定律支配，阳离子交换树脂吸附的土壤养分离子，用高浓度的 NaCl 溶液或者 HCl 解吸出来即可测定。

2.2　阴离子交换树脂提取土壤养分的方法原理

同理，由于离子交换树脂对阴离子的亲和力大小依次为I^-＞HSO_4^-＞ClO_3^-＞NO_3^-＞Br^-＞CN^-＞HSO_3^-＞BrO_3^-＞NO_2^-＞Cl^-＞HCO_3^-＞IO_3^-＞F^-＞OH^-[10-11]，预先将阴离子交换树脂转换成Cl^- 型（反离子为Cl^-）或者HCO_3^- 型（反离子为HCO_3^-），并与土壤悬浊液一起振荡，树脂即可通过离子交换反应吸附土壤中的NO_3^-、P（$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}、PO_4^{3-}）等阴离子。这一反应可表示如下：



同样，阴离子交换树脂吸附的土壤养分离子，用NaCl溶液或者$NaHCO_3$溶液解吸即可测定。

3　树脂的预处理技术

由于离子交换树脂具有溶胀性[7]，干的树脂在使用以前，要先用水浸泡，使其充分吸水溶胀，然后进行树脂的转型，也就是根据需要将树脂中原有的反离子置换成特定的反离子。一般来说，对树脂亲和力最小的阴、阳离子最适于作反离子[12]。转型以后的树脂应避免频繁的干湿交替而导致树脂的缩胀，多次的胀缩容易使树脂颗粒碎裂而影响其交换性能[7]。

3.1　阴、阳离子交换树脂的转型

在提取土壤有效K、NH_4^+-N时，H^+ 和Na^+ 都可以作为阳离子交换树脂的反离子。但在石灰性土壤中，由于大量Ca^{2+} 的存在会影响树脂对K^+、NH_4^+ 的吸附，而且土壤中的$CaCO_3$还会和树脂上的H^+ 反应生成CO_2而影响树脂的交换能力[10]，因而，用Na^+ 作为树脂的反离子具有更好的通用性，同时还可以避免用H^+ 作反离子时在转型过程中强酸对树脂（尤其是膜型树脂）的腐蚀。

在提取土壤有效P、NO_3^--N时，Cl^- 和HCO_3^- 都可以作为阴离子交换树脂的反离子。但用HCO_3^- 作反离子可在一定程度上模拟植物根系和微生物分泌的CO_2所产生的HCO_3^-，这更接近于植物根系吸收养分的生物化学过程[10,20]，因而使用HCO_3^- 作为树脂的反离子比使用Cl^- 作反离子具有更实际的意义。

综上所述，在联合提取土壤有效N、P、K时，可以用$NaHCO_3$溶液同时处理阴、阳离子交换树脂，一次性地将阴离子交换树脂转化为HCO_3^- 型、阳离子交换树脂转化为Na^+ 型。该法省时省工，在土壤养分的快速提取方面具有重要的现实意义。具体的操作可参考以下方法进行：将阴、阳离子交换树脂用去离子水浸泡 1 天，取出树脂，放入三角瓶中，加 2 倍于树脂体积的 0.5 mol/L的$NaHCO_3$溶液，置于振荡机上振荡 2 h。更换$NaHCO_3$溶液重复振荡 4 次，使阳离子交换树脂转换为Na^+ 型，阴离子交换树脂转换为HCO_3^- 型，最后用去离子水冲洗至中性备用。处理好的树脂如放置时间较长，则需要每隔 3 ~ 5 天换水一次，以防止树脂长霉。

3.2　离子交换树脂的螯合技术

在提取土壤微量元素和重金属元素时，由于它们与土壤固相或有机物或别的配位体结合成稳定的结合态[12]，离子交换树脂不能直接将它们交换出来，需要利用螯合技术来提取这些离子。也就是使用 EDTA 或者 DTPA 等螯合剂对阴离子交换树脂进行饱和，使螯合剂结合在阴离子交换树脂表面，借助 EDTA 或者 DTPA 的螯合作用将微量元素和重金属元素交换出来[13]。饱和阴离子交换树脂所用 EDTA 或者 DTPA 溶液的浓度一般为 0.01 mol/L [3,14]，具体的方法类似于离子交换树脂的转型。

4　离子交换树脂联合提取土壤有效氮、磷、钾养分技术

4.1　土壤养分的提取

离子交换树脂提取土壤养分有两种方法：振荡法和埋置法。振荡法是将经过预处理的离子交换树脂和土壤悬浊液一起振荡，让土壤和树脂之间进行离子交换，经过一段时间后取出树脂，用去离子水洗净树脂表面粘附的土壤颗粒后，对树脂吸附的养分进行解吸即可进行测定。埋置法是直接将离子交换树脂埋在土壤中，一段时间以后取出树脂同振荡法一样进行养分的解吸。这两种方法可根据需要灵活采用，就其测定结果的重现性来说，振荡法明显优于埋置法，这可能

是由于在埋置条件下（特别是田间埋置）影响土壤养分释放和运移的因素较多的缘故。

提取土壤养分既可以用颗粒型树脂也可以用膜型树脂，但它们各有优劣。颗粒型树脂具有交换容量大的优点，但它与土壤悬液混合振荡后相互掺杂难于分离，因而一般是装在尼龙网袋中使用（简称树脂袋法），但即便是这样，长时间的振荡和田间埋置仍然会造成土壤颗粒和植物根毛进入树脂袋[15]，清洗这些杂质是一项耗时费工的事。膜型树脂则不存在这样的问题，因而近年来更多的研究是趋向于使用树脂膜[1,3,13-14]，但它存在交换容量小的缺点，不能长时间与土壤进行离子交换。

由于离子交换树脂是通过离子交换反应与土壤交换养分离子的，影响这一过程的因素很多，已有的报道在树脂用量、土样多少、水土比（土壤水分）、提取时间、解吸液的用量以及解吸时间等方面差异很大[1,4-5,13]，目前尚无统一的技术标准。笔者从测土施肥的要求出发[16]，结合离子交换树脂提取土壤养分的特点[17]，以及常规化学分析检测的要求[18]，经试验探索认为：采用 40 mm × 25 mm大小的树脂膜（离子交换树脂膜为上海产 3361BW苯乙烯磺酸型阳膜和 3362BW苯乙烯季胺型阴膜）、10 g土样、100 ml去离子水一起振荡 2 h（埋置法则取 100 g土，埋入树脂后加水至田间持水量，密封放置 3 天），取出树脂用 100 ml的解吸液解吸 1 h，解吸出的各养分含量均在合理的常规化学方法检测范围内（参见 5 离子交换树脂提取土壤养分的影响因素分析与探讨）。

4.2 树脂吸附养分的解吸

由于离子交换反应是可逆的，离子交换树脂吸附的土壤养分，可以用高浓度的反离子解吸出来，类似于树脂的转型，利用 NaCl 溶液可以同时将阴、阳离子交换树脂吸附的养分解吸出来，同时使用 NaCl 溶液还可以避免 pH 值变化对养分测定的影响。具体操作可参考以下方法：将阴、阳离子交换树脂表面的土壤黏粒用去离子水冲洗干净后，放入三角瓶中，加入 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液 100 ml，置于振荡机上振荡 1 h，倾出溶液留待分析测试。

4.3 测定结果的表示

颗粒型树脂：土壤有效养分（μg/g）= 计算出的解吸液养分量/树脂质量

膜型树脂：土壤有效养分（$\mu g/cm^2$）= 计算出的解吸液养分量/树脂面积

4.4 方法的评价

可以通过离子交换树脂提取的养分与常规化学方法、作物吸收的养分的相关性分析，对离子交换树脂提取土壤养分技术进行评价，相关性越好说明该方法在提取土壤有效养分方面越可靠。本项目合作者钱佩源[1]通过大量试验研究表明离子交换树脂在提取土壤有效养分方面是可靠的。

5 离子交换树脂提取土壤养分的影响因素分析与探讨

离子交换树脂一次可以提取多种土壤养分，和常规化学方法相比，减少了工作程序、节约了分析成本、提高了分析效率。建立该方法的技术标准和相应的土壤肥力分级标准，对实施测土配方施肥具有重要的指导意义[13]。但由于离子交换树脂提取的土壤养分是一个相对的含量，不同的提取方法所得的结果不同，这给该技术的应用带来了很大的困难[18-19]。笔者从测土施肥的要求出发[16]，结合离子交换树脂提取土壤养分的特点[17]，以及常规化学分析检测的要求[20]，对影响离子交换树脂联合提取土壤有效N、P、K的解吸液用量、提取时间和解吸时间、土样用量和水土比（或土壤水分）、树脂用量等因素进行综合分析与探讨，并经试验探索，提出了一种快速方便的提取方法。

5.1 解吸液的用量

解吸液中各离子的浓度必须处于合理的常规化学分析检测范围内，这就要求树脂吸附的养分离子足够多，就得使用一定量的树脂在适当的水土比下提取这些离子。因而，解吸液的用量是研究的切入点，并影响着水土比和树脂用量的确定。

解吸液的量要能满足分析测试项目的需要。阴、阳离子交换树脂联合提取土壤有效N、P、K养分时，从常规化学分析检测所需待测液的量来看，NO_3^--N需要 5 ~ 20 ml，NH_4^+-N需要 10 ml，有效P需要 10 ml，有效K约需 10 ml[20]，总共约需待测液 35 ~ 50 ml。考虑到样品移液过程中的消耗和损失，以及留备再次分析测试某一项目等综合来看，100 ml的待测液是必须的，因而，笔者将解吸液的量定为 100 ml。

5.2 提取时间和解吸时间

适时、快速、精准的土壤测试是实施测土施肥的基础，这就要求土壤测试工作要尽可能的快速、方便，因而提取时间不能过长。离子交换树脂吸附的养分量与提取时间呈极显著正相关[1]，适当地缩短提取时间并不影响测定结果的可信度和在测土施肥中的应用价值。但埋置法由于影响养分离子向树脂表面扩散的因素较多，为了减小误差，提高结果的重现性，平衡时间要适当长一些。经笔者试验，振荡法提取时间为 2 h，

埋置法为 72 h较为方便合理。

5.3　树脂用量

由于颗粒型树脂的用量和膜型树脂的面积均参与测定结果的计算，它们的大小实际并不影响最终的结果。但是，树脂的用量影响其表面积的大小，在水土比一定的情况下，表面积大，单位时间吸附的土壤养分多，经解吸后解吸液中各离子浓度就高。因而，为了使比色测定中显色液的颜色足够深，能满足常规化学检测的要求，树脂用量要适当多一些。笔者在对新疆棉田土壤的测试中发现，40 mm × 25 mm的树脂膜较 20 mm × 25 mm的树脂膜更适合于贫瘠土壤的测定。

5.4　水土比和土样用量

对于振荡法提取土壤养分，水土比大，土壤悬液中的养分离子浓度就低，离子交换的速率就小，单位时间内树脂吸附的养分量就少，因而为了提高效率，水土比要小。但是小的水土比又会导致振荡过程中土壤的大量沉淀，使振荡过程不充分。参考常规化学方法，综合来看，将离子交换树脂联合提取土壤养分的水土比设置为 10:1 是较为合理的。另外，为了使树脂在振荡时完全浸没在土壤悬浮液中，较大面积的树脂膜就需要更多的土壤溶液，50 ml 的土壤悬液对 2 片 40 mm × 25 mm 的树脂膜（阴、阳离子交换树脂膜各 1 片）来说显少，100 ml 的溶液才是足够的。由于水土比为 10:1，相应地土样用量则为 10 g。

对于埋置法，由于土壤水分影响着土壤养分的转化、运移和有效性[21]，同时也影响到养分离子向树脂膜的扩散，因而土壤水分的差异对测定结果影响很大。为了合理控制土壤水分对养分提取的影响，缩短提取时间，土壤含水量应保持田间持水量。埋置条件下，养分离子主要靠扩散进行交换，与土样多少关系不大，所需土样以能完全埋住树脂为宜，约需 100 g。

5.5　一种快速方便的提取方法

综合以上分析，经试验探索与验证发现：40 mm × 25 mm 的树脂膜、10 g 土、水土比为 10:1 的条件下，振荡 2 h（埋置法则取 100 g 土，埋入树脂后加水至最大田间持水量，密封放置 3 天），树脂所提取的养分，再用 100 ml 的解吸液解吸 1 h，解吸液中各养分的含量均在合理的常规化学检测范围内。利用该方法对新疆不同肥力土壤进行测定，其结果与常规化学方法间具有极显著相关性（表 1）。该法快速方便，可作为离子交换树脂联合提取土壤有效养分的参考方法。

表 1　离子交换树脂提取的土壤养分与常规化学方法间的相关性(R^2)（n=56）

Table 1 Correlation coefficients between ion exchange resin and conventional tests

测定方法	NO_3^--N	NH_4^+-N	速效 P	速效 K
树脂膜振荡法	0.797***	0.758***	0.694***	0.778***
树脂膜埋置法	0.534***	0.621***	0.643***	0.637***

注：***显著性在 p＜0.001 水平。

参考文献：

[1] 钱佩源, Jeff JS. 离子交换树脂膜原位提取土壤有效性养分的探讨. 植物营养与肥料学报, 1996, 2(4): 1−9

[2] 张奇春, 王光火. 应用离子交换树脂球研究温度对水稻土养分释放动态的影响. 中国水稻科学, 2003, 17(4): 365−368

[3] 刘兆辉, 聂燕, 李缙杨, 江丽华, 宋国菡. 离子交换树脂膜埋置法测定土壤中的有效养分. 土壤学报, 2000, 37(3): 424−427

[4] Skogley EO, Goergitis SJ, Yang JE, Schaff BE. The phytoavailability soil test-PST. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1990, 21: 1229−1243

[5] Cooperband LR, Logan TJ. Measuring in situ changes in labile soil phosphorus with anion-exchange membranes. Soil Sci. Soc. Am. J., 1994, 58: 105−114

[6] Skogley EO. In Soil testing: Prospects for Improving Nutrient Recommendations. Madison, Wisconsin: SSSA Special Publication, 1994: 87−201

[7] 杨铁金. 分析样品预处理及分离技术. 北京: 化学工业出版社, 2000: 107−141

[8] Yang JE, Skogley EO. Diffusion kinetics of multinutrient accumulation by mixed-bed ion exchange resins. Soil Sci. Soc. Am. J., 1992, 56: 408−414

[9] Yang JE, Skogley EO, Schaff BE. Nutrient flux to mixed-bed ion exchange resin:Temperature effects. Soil Sci. Soc. AM. J., 1991, 55: 762−767

[10] 钱佩源. 离子交换树脂及其在农业和环境科学研究中的应用. 植物营养与肥料学报, 1995, 1(2): 1−10

[11] Tejowulan YH, Schoenau JJ, Bettany JR. Use of Ion Exchange Resins in Soil and Plant Testing for Micronutrient Availability. University of Saskatchewan, Canada: Proceedings of the Soils and Crops, 1994: 255−267

[12] Qian P, Schoenau JJ. 离子交换树脂膜在农业和环境研究中的最新进展. 植物营养与肥料学报, 2000, 6(3): 334−344

[13] 李贵宝, 张福锁, 曹一平. 离子交换树脂膜在土壤植物营养研究中的应用. 膜科学与技术, 1998, 18(4): 8−12

[14] 刘兆辉, 聂燕, 李缙杨, 江丽华. 国产和进口阴离子交换树脂膜埋置法测定土壤中的微量元素. 土壤通报, 2000, 31(4): 171−174

[15] 刘婷琳, 李贵宝. 膜型树脂在土壤养分测试中的应用进展. 土壤与环境, 2001, 10(2): 161−164

[16] 黄德明. 十年来我国测土施肥的进展. 植物营养与肥料学报, 2003, 9(4): 495−499

[17] 钱佩源. 离子交换树脂技术与测土施肥. 中国农业科技导报, 1993, 1(3): 117−118

[18] 程明芳. 离子交换树脂在土壤养分测试中的应用及有待解决的问题. 土壤肥料, 1996 (2): 43−44

[19] 门玉英, 贺立源. 离子交换树脂在土壤养分测试中的研究进展. 中国土壤与肥料, 2007(3): 4−8

[20] 鲍士旦. 土壤农化分析. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 39−113

[21] 潘瑞炽, 董愚得. 植物生理学. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 45−51

Technology of Unite Extracting Available Nutrients in Soil Using Ion Exchange Resin

YANG Guo-jiang[1], DING Feng[2], HE Jiang-yong[1], MA E-chao[1]

(1 *Institute of Irrigation and Soil & Fertilizer Research, XinJiang Academy of Agriculture Reclamation Science, Shihezi, Xinjiang* 832000, *China*;

2 *Institute of Soil and Fertilizer Research, XinJiang Academy of Agriculture Science, Urumqi* 830000, *China*)

Abstract: This paper discussed the principle and technology of unite extracting available nutrients in soil by using ion exchange resin in detail, and brought forward a sort of fast and advantageous unite extracting methods on nitrogen, phosphor and potassium in soil. It can offer a reference for extracting nutrients by using ion exchange resin.

Key words: Ion exchange resin, Unite extracting, Available nutrients in soil, Soil testing