

滤纸法测定非饱和土壤离子吸附等温线的初步研究*

王 玉 张 平

(西北农林科技大学资源与环境科学系, 陕西杨陵 712100)

摘 要 滤纸法对非饱和土壤溶液离子浓度的变化有较高的敏感性和较好的重现性, 能够用于非饱和土壤离子吸附等温线的测定。滤纸法和乙醇浸提法、离心法有很好的一致性。滤纸法测定的非饱和土壤 NH_4^+ 、 K^+ 离子吸附等温线具有一般吸附等温线的共性, 可用 Freundlich 方程描述, 且达极显著相关水平。在土壤溶液浓度相同的情况下, 液土比增大, 离子固相吸附量增大, Freundlich 方程的 k 值, n 值增大, 说明液土比增大有利于非饱和土壤离子吸附反应进行。

关键词 滤纸, 非饱和土壤, 吸附等温线

中图分类号 S153.61

由于研究非饱和土壤溶质运移的需要, 非饱和土壤离子吸附交换的研究也日益受到人们的重视, 提取非饱和土壤溶液则是其中的关键。饱和泥浆法改变了原有的水分条件, 可产生稀释效应^[1]。压力膜法、离心法、离心取代法、真空抽滤法都需给土样施加外力, 并改变了土壤容重、孔隙分布等物理性状, 影响了原有的固、液相溶质平衡^[2]。其他一些方法因使用滤纸、薄膜、陶土及多孔玻璃纤维等可能吸附或释放一些离子而改变液相成分^[3]。目前在室内常用的是离心法和乙醇提取法^[4], 在野外多用土壤溶液提取器法, 这种类似张力计的装置在土壤水势 $< -80\text{kPa}$ 时不能使用, 而且在吸取土壤溶液时, 陶土管与周围土壤溶液达到平衡需要很长时间^[1]。滤纸法提取土壤溶液, 操作简单, 且适用的水势范围广。田昆等以氧化铁饱和的滤纸为吸附介质测定土壤有效磷^[5], 但有些滤纸可对固液相间离子吸附、解吸产生影响^[3], 因此, 滤纸要作为非饱和土壤溶液的载体, 必须具备以下条件^[2]: (1) 不参与土壤的化学反应, 不吸持和排斥溶液中的离子, 是化学惰性物质; (2) 不改变原有的水分、离子平衡, 即所吸持的溶液量不改变原有的土壤溶液浓度; (3) 适合较大的含水量范围。Snyder *et al.* 利用 Whatman no. 42 滤纸进行了初步研究, 认为 Whatman no. 42 滤纸吸持液可代表非饱和土壤溶液^[2]。

本文采用 Whatman no. 42 滤纸作为非饱和土壤溶液吸持载体测定非饱和土壤离子吸附等温线, 并对滤纸法浸提非饱和土壤溶液的可行性作进一步研究。

* 国家自然科学基金项目(批准号 49901009)资助

收稿日期: 2000-08-19; 收到修改稿日期: 2000-11-10

1 材料与方 法

1.1 土 样

土样为 土(钙积土垫旱耕人为土) 耕层(0~ 20cm), 采于陕西省杨陵(东经 108° 4', 北纬 34° 15', 渭河的第三级阶地上), 为重壤土。土样制备为 Ca 饱和土样(制备方法参照文献[6]), 通过 0. 25mm 筛, 风干备用。

1.2 滤 纸

试验用 Whatman no. 42 滤纸, 用去离子水淋洗多次, 以洗去可能存在的离子, 60℃ 烘干, 备用。

1.3 滤纸放置方法

取 Ca 饱和土样若干份, 分别加一定体积不同浓度的溶液, 调配成土壤溶液浓度不同, 而含水(液)量相同的非饱和土样。土样混匀后装入培养皿中, 密封, 20℃ 放置平衡两天, 使土样中溶液充分平衡。然后将滤纸夹入土层, 一组滤纸有四页, 中间两张为测定页, 外面两张为保护页, 以防土粒粘在测定页上。每皿分上、下放置两组滤纸。试验用培养皿内直径 6cm, Whatman no. 42 滤纸直径 4cm。将每一浓度处理的土样平均分成三份, 先在培养皿底部垫一份土样, 厚度约为 0. 5cm, 放上一组滤纸; 然后加第二份土样, 其上放第二组滤纸, 最后装入第三份土样。装土总厚度约为 1. 5cm, 装土容重约为 $1. 1 \text{ g cm}^{-3}$ 。滤纸法装置示意图见图 1。装毕后将培养皿密封, 一定温度(20℃) 下放置平衡 5 天后, 抽出测定页滤纸, 加一定体积的蒸馏水浸提, 测定待测离子浓度。

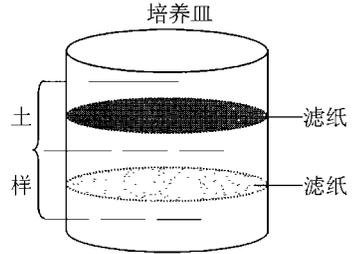


图 1 滤纸法装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the device of the filter paper method

1.4 滤纸法测定自由溶液浓度

分别取低、中、高三种浓度(0. 006, 0. 06, 0. 5mol L⁻¹) 的 NH₄Cl、CaCl₂ 溶液 20ml 放入 6 个干净的培养皿中, 每皿放入三张滤纸, 为三次重复。平衡 5 小时, 用镊子取出, 取出时, 尽量让滤纸上粘附的重力水滴下。用差减法求得滤纸的吸液量(滤纸吸持液), 加 20ml 蒸馏水浸提。同时吸取原始溶液(放入滤纸前的溶液) 和余留溶液(取出滤纸后的溶液) 1ml(与每张滤纸的吸液量相当) 各三份, 为三次重复, 然后加 20ml 蒸馏水。各稀释溶液中的 NH₄⁺、Ca²⁺ 浓度用 ORION 电极测定, ORION 电极测定浓度× 稀释倍数即得相应的原始溶液、滤纸吸持液、余留溶液浓度。每一浓度处理原始溶液、滤纸吸持液、余留溶液三次重复的浓度平均值及统计结果列于表 1。

1.5 滤纸法、乙醇浸提法提取非饱和土壤溶液

取 Ca 饱和 土 80g 若干份, 分别加 0. 02、0. 05、0. 08、0. 12、0. 16、0. 2mol L⁻¹ NH₄Cl 12ml, 再加适量蒸馏水, 配制含水(液)量为 20% 的非饱和土样。每个浓度处理重复三次。20℃ 平衡 5 天后, 取出测定页滤纸, 用差减法求得滤纸的吸液量。加 20ml 蒸馏水浸提 NH₄⁺, 靛酚兰比色法测定^[7]。在取滤纸的同时, 取 4g 左右湿土样, 放入离心管中, 加 30ml 95% 乙醇振荡浸提。离心收集离心液, 用改进的靛酚兰比色法^[8] 测乙醇液中的 NH₄⁺, 测定结果见表 2。

1.6 滤纸法测定非饱和土壤离子吸附等温线

取 Ca 饱和 土 80g 若干份, 分别加 0. 05、0. 075、0. 1、0. 35、1. 0、4. 0mol L⁻¹ NH₄Cl(或 KCl) 溶液, 配制为含水(液)量分别为 10%、15%、20% 的含不同浓度 NH₄Cl、KCl 的非饱和系列土样。按 1. 3 节所述方法将土样和滤纸装入培养皿, 保温 20℃ 放置平衡 5 天, 取出测定页滤纸, 加 30ml 蒸馏水浸提 NH₄⁺、K⁺。同时取 4g 左右湿土样放入离心管中用 30ml 95% 乙醇离心洗涤两次, 弃去离心液, 对于 NH₄Cl 处理的土样, 再用 50ml 1 mol L⁻¹ KCl 振荡 24 小时提取固相 NH₄⁺; 对于 KCl 处理的土样, 再用 1 mol L⁻¹ NH₄OAC 溶液浸

提固相 K^+ 。 NH_4^+ 用 ORION 氨气敏电极测定, K^+ 、 Ca^{2+} 用日立 180-80 型原子分光光度计测定。滤纸法测定的不同含水量非饱和土壤离子吸附等温线见图 2 和图 3。

1.7 离心法提取非饱和土壤溶液

为了对滤纸法与离心机法提取非饱和土壤溶液进行比较, 将 1.6 节中含水(液)量为 20% 的实验所剩土样, 装入专用离心管(离心管底部有专门收集离心液的底室), 放入日立 CR21 型高速恒温离心机中, 在离心力为 10 巴($9700r\ min^{-1}$)下离心 2 小时, 一部分土壤溶液在离心力作用下进入离心管底部的底室, 即得土壤溶液。由于 KCl 、 NH_4Cl 两处理土壤液相中都有被交换下来的 Ca^{2+} , 为了方便, 使用液相 Ca^{2+} 的浓度对两种方法进行比较。 Ca^{2+} 用日立 180-80 型原子分光光度计测定。滤纸吸持液和高速离心液中 Ca^{2+} 的浓度列于表 3。

1.8 平衡法测定饱和土壤离子吸附等温线

为了比较饱和土壤与非饱和土壤离子吸附, 利用平衡法测定液土比(Solution/soil ratio, SSR)为 5:1、20:1 时饱和土壤 NH_4^+ 、 K^+ 吸附等温线。称取 Ca 饱和土土样 8 000g、2 000g 若干份, 放入离心管中, 分别加 0.05、0.075、0.1、0.35、1.0、4.0 $mol\ L^{-1}$ NH_4Cl (或 KCl) 溶液 40ml, 得 5:1、20:1 两个液土比系列。20℃ 振荡 24 小时, 离心分离得液相。土样用 40ml 95% 乙醇离心洗涤 2 次后, 对于 NH_4Cl 处理的土样, 再用 50ml $1\ mol\ L^{-1}$ KCl 振荡 24 小时提取固相 NH_4^+ ; 对于 KCl 处理的土样, 再用 $1\ mol\ L^{-1}$ NH_4OAc 溶液浸提固相 K^+ 。 NH_4^+ 用 ORION 氨气敏电极测定, K^+ 、 Ca^{2+} 用日立 180-80 型原子分光光度计测定。

2 结果与分析

2.1 滤纸对自由溶液浓度的影响

滤纸对自由溶液影响, 可从放入滤纸前后溶液浓度的变化分析, 滤纸吸持液、原始溶液和余留溶液浓度测定结果列于表 1。应用零值假设, 对滤纸吸持液、原始溶液和余留溶液浓度进行差异显著性检验(表 1)。从统计分析结果可知, F 值均小于 $F_{0.05}$, 零值假设成立, 说明三种浓度水平下, 放入滤纸前后的原始溶液、余留溶液和滤纸吸持液浓度之间没有明显差异。从变异系数看, 在供试浓度范围内, 滤纸吸持液、原始溶液和余留溶液 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 浓度的 $C.V$ 数值较小。因此, 可以认为滤纸吸持溶液浓度可用来反映原始溶液

表 1 原始溶液、滤纸吸持液、余留溶液中 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 离子浓度三次重复平均值和统计结果

Table 1 Average concentration of NH_4^+ 、 Ca^{2+} in original, filter paper extracting, and residual solutions and statistic results

离子 Ion	原始溶液平均浓度 Average concentration in original solution ($mol\ L^{-1}$)	滤纸吸持液平均浓度 Average concentration in filter paper extracting solution ($mol\ L^{-1}$)	余留溶液平均浓度 Average concentration in residual solution ($mol\ L^{-1}$)	F	$C.V$ (%)
NH_4^+	0.475 8	0.474 4	0.425 9	1.93	6.8
	0.062 83	0.063 2	0.065 05	2.98	3.1
	0.006 902	0.006 279	0.006 117	4.09	6.2
Ca^{2+}	0.471 3	0.487 0	0.491 2	2.61	2.1
	0.052 19	0.052 05	0.052 39	0.292	1.7
	0.005 502	0.005 724	0.005 680	0.898	4.3

注: $F_{0.05} = 9.28$ ($n_1 = 3, n_2 = 3$)。

的浓度, 滤纸法测定结果可较好反映自由溶液离子浓度真实情况。

2.2 滤纸法测定非饱和土壤溶液浓度的敏感性和重现性

滤纸法提取不同浓度的非饱和土壤溶液, 测定结果见表 2。重复间的变异系数在 20% 以内, 即认为重现性比较好^[2]。从统计分析结果可知, 各浓度处理重复间的变异系数都小于 20%, 除 0.02mol L^{-1} 浓度处理重复间变异较大 (13.47%) 外, 其他各浓度处理重复间的变异系数都小于 10%, 说明滤纸法重现性较好。此外, 经方差分析可知, 滤纸吸持液重复之间的 $F_{\text{重复}}(0.122)$ 小于 $F_{0.05}(9.01)$, 说明滤纸吸持液重复之间差异不显著, 亦表明滤纸法有较好的重现性。不同浓度处理间 $F_{\text{处理}}(469.77^{**})$ 大于 $F_{0.01}(28.24)$, 说明在含水(液)量 20% 时, 处理浓度相差在 $0.03\sim 0.04\text{mol L}^{-1}$ 范围内, 滤纸法测定结果可以反映不同浓度处理间的差异, 即滤纸法不但有较好的重现性, 而且对浓度变化的敏感性也较高。

2.3 滤纸法和乙醇浸提法比较

乙醇浸提法测定非饱和土壤溶液浓度结果和重复间的变异系数列于表 2。不同浓度处理的 $F_{\text{处理}}(277.6^{**})$ 大于 $F_{0.01}(28.24)$, 而重复之间的 $F_{\text{重复}}(1.162)$ 小于 $F_{0.05}(9.01)$, 因此, 乙醇浸提法可反映非饱和土壤不同浓度处理间的差异, 对处理浓度变化的敏感性较高, 除 0.02mol L^{-1} 浓度处理外亦有较好的重现性。

以各浓度处理的滤纸法和乙醇浸提法测定结果作为两次重复, 对不同浓度处理的乙醇浸提液浓度平均值和滤纸浸提液浓度平均值进行 F 检验, 两种方法之间的 $F_{\text{重复}}$ 值为 1.085 小于 $F_{0.05}(19.30)$, 说明滤纸吸持液与乙醇浸提液浓度之间的差异不显著。这也证实了滤纸法的可行性, 且从表 2 统计结果比较可知, 滤纸法更具优越性。

表 2 滤纸法和乙醇浸提法测定的非饱和土壤溶液 NH_4^+ 浓度和统计结果

Table 2 NH_4^+ concentration determined with filter paper and ethyl alcohol extracting methods and statistic results

方法 Method	重复 Repeat	不同 NH_4Cl 浓度处理 Concentration treatments (mol L^{-1})					
		0.02	0.05	0.08	0.12	0.16	0.2
滤纸法	1	0.003 385	0.006 282	0.011 547	0.021 33	0.027 19	0.039 58
	2	0.003 0	0.006 328	0.011 588	0.020 3	0.028 64	0.038 0
	3	0.002 58	0.007 34	0.011 26	0.021 64	0.029 72	0.038 28
	平均	0.002 988	0.006 450	0.011 47	0.021 10	0.028 76	0.038 62
	C.V%	13.47	8.99	1.56	3.34	4.45	2.18
乙醇浸提法	1	0.003 301	0.007 705	0.013 57	0.026 86	0.035 67	0.046 67
	2	0.001 4	0.005 581	0.013 35	0.022 45	0.031 51	0.045 6
	3	0.001 71	0.005 693	0.015 52	0.024 90	0.031 44	0.044 3
	平均	0.002 137	0.006 326	0.014 15	0.024 75	0.032 87	0.045 52
	C.V%	47.73	18.83	8.44	8.93	7.37	2.61

注: $F_{0.05} = 9.01(n_1 = 5, n_2 = 3)$, $F_{0.01} = 28.24(n_1 = 5, n_2 = 3)$, $F_{0.05} = 19.30(n_1 = 5, n_2 = 2)$ 。

2.4 滤纸法与离心法比较

滤纸法与离心法所得含水量 20% 非饱和土壤溶液 Ca^{2+} 离子浓度见表 3。对相同浓度 NH_4Cl , KCl 处理的非饱和土壤, 滤纸法与离心法所得非饱和土壤溶液 Ca^{2+} 浓度的 C.V 可以反映两种方法间的差异, 由表 3 可知, 相同浓度 NH_4Cl , KCl 处理的非饱和土壤, 滤纸法

与离心法所得非饱和土壤溶液 Ca^{2+} 浓度的 $C.V$ 都小于 20%, 且两种方法之间的 $F_{\text{重复}}$ 值 (0.268, 2.75) 都小于 $F_{0.05}$ (19.30), 说明两种方法都能反映处理内的一致性, 且两种方法之间也有较好的一致性。两种方法不同浓度处理间的 $F_{\text{处理}}$ 值 (173.3^{**}, 511.95^{**}) 均达极显著水平, 说明两种方法能反映不同浓度处理之间离子浓度的差异。两种方法所得 Ca^{2+} 离子浓度之间呈极显著正相关, 且斜率接近 1。

$$f_N = 0.01097 + 0.9653c_N \quad (r = 0.9888^{**})$$

$$f_K = 0.01431 + 0.9647c_K \quad (r = 0.9966^{**})$$

其中, f_N 为 NH_4Cl 处理滤纸吸持液 Ca^{2+} 离子浓度, c_N 为 NH_4Cl 处理离心液 Ca^{2+} 离子浓度, f_K 为 KCl 处理滤纸吸持液 Ca^{2+} 离子浓度, c_K 为 KCl 处理离心液 Ca^{2+} 离子浓度。

表 3 滤纸法和离心法测定的含水量 20% 非饱和土壤溶液 Ca^{2+} 浓度和统计结果

Table 3 Ca^{2+} concentration of filter paper and centrifugal extracting solutions of unsaturated soils with 20% water content and statistic results

方法 Method		不同 NH_4Cl 或 KCl 浓度处理 (mol L^{-1}) Concentration treatments					
		0.05	0.075	0.1	0.35	1.0	4.0
NH_4Cl 处理	滤纸法	0.01856	0.03766	0.05884	0.09464	0.1908	0.2741
	离心机法	0.0208	0.04473	0.07107	0.01013	0.2210	0.2581
KCl 处理	滤纸法	0.01545	0.03002	0.05176	0.1008	0.1792	0.2152
	离心机法	0.02512	0.04289	0.06442	0.1162	0.1964	0.2124
$C.V\%$		14.3	16.97	13.34	8.77	8.95	12.88

注: $F_{0.05} = 19.30 (n_1 = 5, n_2 = 2)$ 。

综上所述, 滤纸法不仅本身具有较好的重现性和敏感性, 而且与常用的乙醇浸提法、离心法所得结果具有一致性。这些均证实了滤纸法研究非饱和土壤离子吸附交换的可行性, 且该方法简单易行, 利于田间应用, 是一种有效的非饱和土壤离子吸附交换研究途径。

2.5 滤纸法测定的非饱和土壤离子吸附等温线特点

滤纸法所得三种含水(液)量 20%, 15%, 10% 条件下非饱和土壤 K^+ 、 NH_4^+ 吸附等温线见图 2 和图 3。随着平衡液 NH_4^+ 、 K^+ 离子浓度增大, NH_4^+ 、 K^+ 固相吸附量增大, 显示非饱和土壤离子吸附等温线具有一般吸附等温线的共性。比较三种非饱和供试含水(液)量吸附等温线可知, 在相同平衡液浓度下, NH_4^+ 、 K^+ 固相吸附量均呈现 20% > 15% > 10% 的规律性变化, 即液土比增大, 吸附量增大, 表明在非饱和条件下, 液土比增大有利于非饱和土壤离子吸附反应进行, 这与饱和条件下液土比对土壤离子吸附反应的影响相一致⁽¹⁾。

用 Freundlich 方程对三种含液量下非饱和土壤 K^+ 、 NH_4^+ 离子吸附等温线进行拟合(表 4)。可见不同处理非饱和土壤 K^+ 、 NH_4^+ 离子吸附等温线 Freundlich 方程拟合相关系数 r 值均达极相关显著水平。吸附容量 (k) 以及表征吸附强度的 n 值均随液土比增大而增大。

① (1) 王玉. 土壤离子吸附交换和运移相关因素定量关系研究. 西北农业大学博士论文, 1999, 27~37。

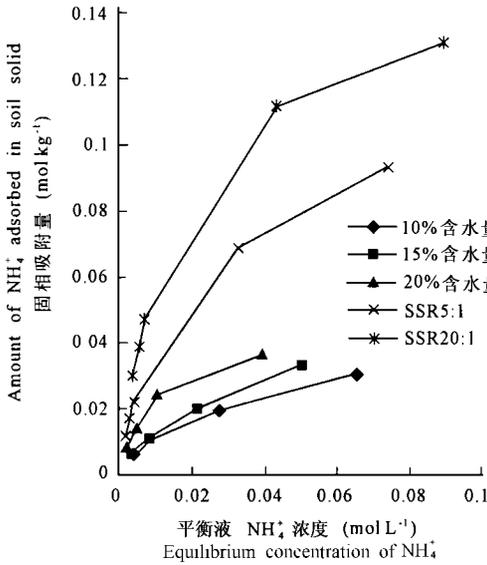
图 2 饱和、非饱和土壤 NH_4^+ 吸附等温线

Fig. 2 NH_4^+ adsorption isotherms in saturated and Unsaturated soils

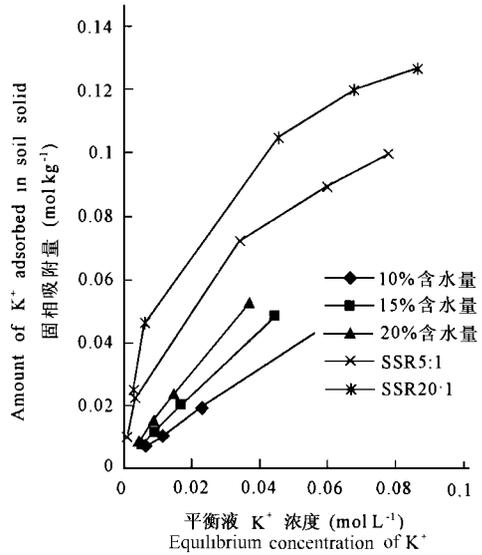
图 3 饱和、非饱和土壤 K^+ 吸附等温线

Fig. 3 K^+ adsorption isotherms in saturated and Unsaturated soils

表 4 不同含水量非饱和土壤离子吸附等温线 Freundlich 方程拟合结果

Table 4 Fitted parameters of Freundlich equation in ion adsorption isotherms in unsaturated soil with different water contents

离子 Ion	含水(液)量 Water content (%)	Freundlich 方程 Freundlich equation		
		k	n	r
NH_4^+	10	0.122 0	1.920	0.998 7**
	15	0.134 7	1.973	0.997 3**
	20	0.157 7	2.205	0.987 0**
K^+	10	0.247 7	1.501	0.982 9**
	15	0.274 3	1.580	0.979 8**
	20	0.378 9	1.681	0.918 8**

注: q : mol kg^{-1} , c : mol L^{-1} 。

平衡法测定的液土比为 5:1、20:1 条件下的 NH_4^+ 、 K^+ 吸附等温线示于图 2、3, 由图可知: 在相同平衡液浓度下, 液土比大, 固相上吸附的离子数量大。饱和土壤与非饱和土壤离子吸附等温线相比, 固相吸附量均随其平衡液浓度增大而增大。但在相同平衡液浓度下, 饱和土壤离子吸附量明显大于非饱和土壤固相吸附量。同时, 在饱和土壤(液土比 5:1、20:1) 接近最大吸附量的平衡液浓度范围内, 非饱和土壤吸附量还远未达到饱和吸附的程度, 证实非饱和土壤离子吸附作用没有饱和土壤离子吸附作用大。在土壤非饱和条件下, 只有提高非饱和土壤平衡液浓度, 才可使固相吸附量接近饱和吸附程度。

致 谢 本研究得到波多黎各大学 Snyder V A 先生, 爱达荷州立大学李广潮博士以及史竹叶副研

究员的支持和帮助,谨表感谢。

参 考 文 献

1. 李韵珠,李保国. 土壤溶质运移. 北京: 科学出版社, 1998
2. Snyder V A, Martinez G A, Vazquez M, *et al.* Absorbent method for measuring solute activities in unsaturated soils: thermodynamics and preliminary experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1995, 59: 1524~ 1531
3. Mubarak A, Olsen A. Immiscible displacement of the soil solution by centrifugation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1976, 40: 329~ 331
4. 奈 P H, 廷克 P B(夏荣基,周文家译[英]). 溶质在土壤—根系统中的运动. 北京: 科学出版社, 1985. 68~ 69
5. 田昆, Partap Khanna. 氧化铁饱和滤纸用于森林土壤有效磷测定的研究. *土壤学报*, 1998, 35(3): 419~ 422
6. 王玉, 张一平. 土不同粒级 K^+ 吸附研究. *土壤学报*, 2001, 38(2): 241~ 247
7. 关松荫. 土壤酶及其研究法. 北京: 农业出版社, 1986. 296~ 297
8. 王玉, 汪立刚, 张一平. 乙醇样品中 NH_4^+ 靛酚兰比色法测定的改进. *西北农业大学学报*, 2000(3): 104~ 106

DETERMINATION OF ION ADSORPTION ISOTHERMS OF UNSATURATED SOIL WITH FILTER PAPER METHOD

Wang Yu Zhang Yiping

(*Department of Natural Resources and Environmental Sciences, Northwest Science & Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100 China*)

Summary

The filter paper method discussed in this paper shows good sensitivity and reproducibility to unsaturated soil solution concentration changes, so it can be used to obtain ion adsorption isotherms in unsaturated soils. It is also quite concordance with the centrifugal method and the ethyl alcohol extracting method. NH_4^+ 、 K^+ adsorption isotherms in unsaturated soil obtained with the filter paper method possess ordinary characteristics of ion adsorption isotherms, and can be significantly fitted by Freundlich equation. With a certain equilibrium concentration, the adsorbed amount in solid phase and fitted parameters (k , n) of Freundlich equation increase with increasing solution/soil ratio, indicating that increasing solution/soil ratio can promote ion adsorption reaction in unsaturated soil.

Key words Filter paper, Ion adsorption isotherms, Unsaturated soil