第 40 卷 第 5 期
2003 年 9 月

土 壤 学 报
ACTA PEDOLOGICA SINICA

Vol. 40, No. 5
Sep., 2003

土壤表面电荷测定的两种方法之比较*

刘永红 吴金明 董元彦 李学垣
(华中农业大学资源环境学院, 武汉 430070)

摘 要 用返滴定法和 Mehlich 法研究测定了我国不同地带土壤(砖红壤、红壤、黄棕壤、暗棕壤、黑土)无机胶体的表面电荷。结果表明: (1) 两者的测定结果有较大的差异, 其主要的原因是返滴定法和 Mehlich 法分别基于不同的衡量标准, 从不同的侧面反映了土壤表面的电荷性质; (2) 返滴定法与 Mehlich 法各有其优点, 但在具体的测定过程中都有些环节可能需要改进。

关键词 返滴定法, Mehlich 法, 表面电荷, 土壤无机胶体, 地带性土壤
中图分类号 S 153. 2

土壤胶体表面带有负电荷和正电荷, 能够与介质中的离子、质子、电子相互作用, 使得土壤中的各种化学反应主要在土壤胶体与土壤溶液的界面或其相邻的溶液中发生, 土壤胶体所带的表面电荷是土壤具有一系列化学性质的根本原因。因此, 土壤胶体表面电荷的种类、数量、密度和相应的电荷性质, 是反映土壤性质的重要参数。

Schofield 1939 年把土壤胶体的负电荷区分为永久负电荷(负电荷在介质 pH2. 5~ 5. 5 时不随 pH 而变)和可变负电荷(介质的 pH 高于 5. 5 时的负电荷)。Coleman 1959 年用中性盐溶液提取的土壤交换性 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+} 总量粗略地代表土壤的永久负电荷量, 再用 pH8. 2 $BaCl_2$—TEA(三乙醇胺)缓冲溶液提取其交换性 H^+ 以代表其在 pH6~ 8. 2 的可变负电荷量。Mehlich 1960 年将土壤用磷酸盐处理后, 在 pH 8. 2时的 Ba^{2+} 吸附量作为其最大负电荷量; 将 Ca^{2+} 饱和土壤后对磷酸盐的固定量作为土壤的正电荷量, 以上都是用离子吸附法测定土壤胶体的电荷量[1]。Van Racj 和 Peech 1972 年在不同浓度电解质溶液中对土壤进行酸碱滴定, 将一定 pH 时吸附的氢离子量作为该 pH 下土壤的正电荷量, 吸附的氢氧根离子量作为其负电荷量。但这两种离子与土壤表面电荷的关系并不是理想的可逆表面, 以致使滴定过程中土壤所消耗的氢离子大大超过了土壤的表面正电荷。Duguette 和 Hendershot 1993 年提出了用改进参比溶液滴定曲线以校正质子吸附曲线作为改进电位滴定法的途径之一。Schulthess 和 Sparks 提出了土壤表面电荷测定的返滴定法。本文分别用 Mehlich 法和返滴定法测定了我国几种地带性土壤无机胶体的表面电荷, 并对其进行了比较和讨论。

1 材料与方法

1. 1 供试土壤

供试土样的基本性质、土壤无机胶体的氧化铁含量与粘粒矿物组成分别列于表 1。

1. 2 测定方法

土样过 60 目筛, 其基本性质、无机胶体的氧化铁含量与粘粒矿物组成的测定均用常规法[1~3]

1. 2. 1 土壤无机胶体的制备 将除去植物根系和碎石的土样, 在去离子水中浸泡 24 h, 用 H_2O_2 除去土样中的有机质。对石灰性土样, 用 pH5. 0 的醋酸—醋酸钠溶液洗去游离碳酸钙盐, 再将土壤悬液的 pH 值调节为 6. 0~ 6. 5; 对酸性、中性土壤, 则用 0. 5 mol L^{-1} NaOH 溶液, 将土壤悬液 pH 值调节为 7~ 8。最后将以上处理过的土样用超声波分散, 过 0. 045 mm 筛, 用沉降法提取胶体样, 将样品制成 Ca^{2+} 质胶体。

* 国家自然科学基金重点项目(No. 49831005)资助
收稿日期: 2002- 03- 24; 收到修改稿日期: 2002- 11- 20

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soil samples

样号 Sample No.	土壤类型 Soil type	采样地 Location	氧化铁 Fe_2O_3 ($g\ kg^{-1}$)	有机质 O.M. ($g\ kg^{-1}$)	CEC ($cmol\ kg^{-1}$)	粘土矿物的约略含量 Content of clay minerals (%)
1	砖红壤	广东徐闻	—	7.0	7.15	Kao(95), Gib(5)
3	红壤	江西进贤	51.1	4.4	8.91	Kao(45), 1.4HIM(15), HM(40)
4	黄棕壤	南京	16.9	5.4	16.61	Kao(20), HM(45), Ver(35)
6	暗棕壤	黑龙江带岭林场	10.3	10.2	15.84	Kao(15), HM(45), Ver(40)
7	黑土	哈尔滨哈森公园	11.4	13.6	24.97	Kao(5), HM(40), Ver(30), Mont(25)

注: Kao(kaolinite): 高岭石; HM(hydromica): 水云母; Ver(vermiculite): 蛭石; 1.4HIM(1.4nm intergrade mineral): 1.4nm 过渡矿物; Gib(gibbsite): 三水铝石; Mont(montmorillonite): 蒙脱石

1.2.2 土壤无机胶体可变电荷量的测定

(1) 返滴定法[4]。①土壤无机胶体样的滴定: 称取 1.00 g 待测土壤无机胶体样于 100 ml 烧杯中, 在烧杯中加入 50 ml 0.01 mol L^{-1} $Ca(NO_3)_2$ 溶液, 将其放置于磁力搅拌器上, 搅拌至悬浮液的 pH 值达到恒定。向悬浮液中滴加 0.1 mol L^{-1} HNO_3, 每加 0.1 ml 须平衡 2 min, 直至悬浮液的 pH 值降到 3。再将待测悬浮液平衡 2 min 后, 以 0.005 mol L^{-1} $Ca(OH)_2$ 溶液进行滴定, 滴定速率为 1 ml min^{-1}。记录相应悬浮液的 pH 值, 将悬浮液从 pH= 3, 滴定至 pH= 10。②土壤无机胶体样参比液的滴定: 在进行土壤无机胶体样滴定的同时, 进行参比溶液的返滴定法测定。称取 1.00 g 与上述同样的土壤无机胶体于已知质量的 100 ml 离心管中, 按上述样品测定法, 将参比液的 pH 值调至 pH= 3。然后, 将其离心至液体澄清, 过滤、称重, 再把滤液转移至 100 ml 烧杯中。搅拌滤液, 平衡 10 min, 以①中相同步骤进行滴定。

土壤无机胶体表面可变电荷量的计算:

根据实验①与②分别求得土壤无机胶体样的表面的电荷 $Q_{样}= N_{碱} V_{样}/ W_{样}$, 土壤无机胶体参比的表面电荷 $Q_{参}= N_{碱} V_{参}/ W_{样} \cdot (V_{初}/ V_{悬})$, 求得与 pH 相关的表面可变负电荷量为: $Q_{表面}= Q_{样}- Q_{参}$。

$Q_{样}$: 土壤无机胶体样的表面的电荷　　$Q_{参}$: 土壤无机胶体参比的表面电荷

$N_{碱}$: 滴定液的物质的量浓度(mol L^{-1})　　$V_{样}$: 滴定土壤无机胶体样的碱液的体积(ml)

$W_{样}$: 土壤无机胶体样的质量(g)　　$V_{参}$: 滴定土壤无机胶体参比的碱液的体积(ml)

$V_{初}$: 滴定前溶液的体积(ml)　　$V_{悬}$: 滴定后悬液离心后溶液的体积(ml)

$Q_{表面}$: 土壤无机胶体表面可变电荷量 Q_v($cmol\ kg^{-1}$)

(2) Mehlich 法[1,3]。①pH8.2 时负电荷量($CEC_{8.2}$)和永久负电荷量(CECp)的测定: 取土壤胶样 6 份(每份约 0.5 g)于漏斗中铺平, 盖上滤纸, 用蒸馏水润湿。其中三份用 $BaCl_2$—TEA 缓冲溶液淋洗 4 次, 每次淋洗液用量为 10 ml, 另三份用 0.05 mol L^{-1} HCl 洗 5 次, 每次淋洗液用量为 10 ml。上述处理后的六份样品均再用 0.3 mol L^{-1} $BaCl_2$ 淋洗 5 次, 每次淋洗液用量为 10 ml, 然后用蒸馏水淋洗, 每次蒸馏水 10 ml(淋洗至溶液中检不出 Cl^- 为止)以洗去多余的 Ba^{2+}, 弃去洗液。最后用 0.3 mol L^{-1} $CaCl_2$ 溶液 50 ml 分 5 次淋洗和 40 ml 蒸馏水分 4 次淋洗, 将淋洗液收集于 100 ml 容量瓶中, 用蒸馏水定容; 同时做空白试验。②Ba^{2+} 离子测定: 吸取 10 ml 淋洗液于 50 ml 离心管中, 加 0.5 mol L^{-1} K_2CrO_4 溶液 1 ml 混匀, 在 70~80℃的水浴中加热 20 min, 使之生成沉淀, 冷却至室温后, 在 4 000 r min^{-1} 下离心 10 min, 倾去离心试管中的清液, 并用蒸馏水冲洗管口, 用滤纸吸干管壁上的残留液, 再用蒸馏水洗涤一次, 离心弃去清液, 并将沉淀物在 70~80℃烘箱中烘干。用 1 mol L^{-1} HCl 溶液 5 ml 将沉淀溶解, 摇匀后用分光光度计在 λ= 423 nm 处测定吸光值, 根据标准曲线求出 Ba^{2+} 的浓度。③并根据 Ba^{2+} 浓度计算土壤胶体的 $CEC_{8.2}$ 和 $CECp$, 得到土壤胶体的可变电荷量 $CECv = CEC_{8.2} - CECp$。

2 结果与讨论

常见粘粒矿物阳离子交换量及其对恒负电荷和可变负电荷的贡献见表 2[1,5]。

所选 5 个样品由 Mehlich 法和返滴定法测得的结果分别见表 3 及图 1。

表 2　不同矿物的阳离子交换量及其对永久负电荷量和可变负电荷量的贡献

Table 2　Cation exchange capacity(CEC) of minerals and its contribution to permanent negative charge and variable negative charge

矿物 Minerals	阳离子交换量 CEC ($cmol\ kg^{-1}$)	永久负电荷百分含量 Percentage of permanent negative charge(%)	可变负电荷百分含量 Percentage of variable negative charge(%)
高岭石	3~ 15	25	75
蛭石	100~ 150	100	0
水云母	10~ 40	60	40
蒙脱石	80~ 130	95	5

2.1　返滴定法的结果

由图 1 可知, 用返滴定法测得五种土壤胶体样品的 Q_v 值随 pH 的变化大体上亦是从南到北依次逐渐增大的。

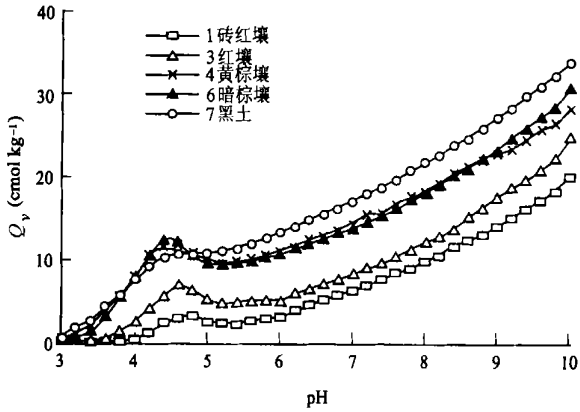

图 1　用返滴定法测得的供试地带性土壤无机胶体表面负电荷量 Q_v 表面随 pH 值变化曲线

Fig 1　Q_v~ pH curves of inorganic colloids of the zonal soil for test by back-titration

有研究[6] 表明, H^+ 与土壤胶体作用后, 有三种去向: 一是转化为表面正电荷, 其大小直接与 Fe_2O_3 含量呈正相关, 且其在可变电荷土壤中对正电荷的贡献较其在恒电荷土壤中对正电荷的贡献大; 二是转化为可溶性铝, 恒电荷土壤中可溶性铝的含量较可变电荷土壤的低; 三是转变为可交换性酸, 恒电荷土壤中 H^+ 变成的可交换性酸量较可变电荷土壤的高。用返滴定法测定供试土壤的表面电荷量时, 是首先将待测土壤胶体用一定浓度的 HNO_3 滴至 pH3, 然后用碱来返滴定, 加入的酸与土壤胶体作用后或多或少都会产生上述三种去向。1 号样和 3 号样为可变电荷土壤, 且 Fe_2O_3 含量较高(见表 1), 2: 1 型粘土矿物的含量较低, 加入的 H^+ 主要转化为表面正电荷, 而转化为可溶性铝和可交换性酸的较少, 所以在返滴定时, 随着 pH 的升高, 这些土壤所消耗的碱量变化较小; 4、6、7 号样为恒电荷土壤, 它们的 Fe_2O_3 含量较小, 加入的 H^+ 主要转化为可溶性铝和可交换性酸, 在返滴定时, 随着 pH 的升高, 消耗的碱量比 1、3 号样消耗的碱量多, 导致 1、3 号样的滴定曲线位于 4、6、7 号样的下方(如图 1 所示)。

4、6、7 号胶体样品为恒电荷土壤, 且 Fe_2O_3 含量较小, 2: 1 型粘土矿物的含量较多, 用一定浓度的 HNO_3 将其滴至 pH 3 后, 加入的 H^+ 主要转化为可溶性铝和可交换性酸, 在返滴定开始时, 随着 pH 的升高(pH 3~ 5), 三者的变化趋势趋于一致; 4、6 号样品都是棕壤, 因此, 它们在滴定的过程中随着 pH 的升

高(pH 5~ 9),二者的变化趋势大体上趋于一致(见图1)。

由返滴定法所得的结果在 pH 4.5~ 5 之间出现一个小峰,其原因是 Q_v 是由 $Q_{样}$ 与 $Q_{参}$ 之差计算所得到的结果[7]。

2.2 Mehlich 法的结果

由表3可见,Mehlich 法测得五种胶体样品的 CEC 8.2、CECv 及 CECp 值大体上是从南到北依次逐渐增大的。

结合表1分析可知,样品1、3是典型的可变电荷土壤,其所含粘土矿物的恒电荷量较低(表2);而4、6、7号样品是典型的恒电荷土壤,所含恒电荷的粘土矿物的种类与含量依次升高。6号样品的水云母含量与4号样持平,但控制恒电荷含量的蛭石(阳离子交换量 100~ 150 cmol kg^{-1}, CECp 占 100%)的含量较4号样的高,所以6号样的 CECp 量比4号样高出一倍;7号样与6号样相比,虽然7号样的蛭石含量减少,但是6号样不含蒙脱石(阳离子交换量 80~ 130 cmol kg^{-1}, CECp 占 95%),而7号样的蒙脱石含量却高达25%,因此,7号样的 CECp 量比6号样高出很多。总的来看,所测定的五个样品的 CECp 值由南向北是依次增大的。

由表1可见,五个样品所含可变电荷矿物高岭石含量由南向北依次减少,分别为95%、75%、20%、15%、5%,但其所能提供的阳离子交换量(CEC)较低(3~ 15 cmol kg^{-1})。而其中所含可变电荷矿物水云母含量有自南向北增加的趋势,分别为0、40%、45%、45%、40%,且其提供的阳离子交换量(CEC)较高岭石大(10~ 40 cmol kg^{-1}),另外,黑土中含有25%的蒙脱石,其阳离子交换量(CEC)为 80~ 130 cmol kg^{-1},因此,其加和的结果是 CEC$_v$值总体趋势是由南向北是依次增大。综合上面对供试土壤 CECp 与 CECv 的变化趋势的分析结果可知,CEC 8.2亦从南向北呈逐渐递增的趋势,其结果如表3所示。

表3 返滴定法测的 **pH$_{8.2}$**处与 **Mehlich** 法测得的供试土壤无机胶体的电荷量

Table 3 Amounts of surface charge of inorganic colloids of the test soils by Mehlich method and at pH$_{8.2}$ by the back-titration method(cmol kg^{-1})

样号	土壤类型	采样地	Mehlich 法 Method of Mehlich			返滴定法(pH$_{8.2}$) Method of Back-titration
			CEC$_P$	CEC$_{8.2}$	CEC$_v$	
1	砖红壤	广东	0.78	0.90	0.12	10.64
3	红壤	江西	1.01	1.69	0.68	12.60
4	棕黄壤	南京	1.26	2.46	1.20	16.62
6	暗棕壤	黑龙江	2.54	3.66	1.12	16.17
7	黑土	哈尔滨	11.10	12.80	1.70	19.66

2.3 两种测定方法的比较

表3中返滴定法测得的结果是由图1而得到的,对比表3和图1的结果,可以发现:返滴定法和 Mehlich 法测得的地带性土壤胶体的表面电荷量的结果变化趋势一致,都是由南到北呈逐渐升高的趋势。但是,比较 pH8.2 条件下的 Q_v 值,可见,Mehlich 法测得的表面电荷量比返滴定法测得的结果相应要低,其原因主要是返滴定法和 Mehlich 法是基于不同的衡量标准来求得土壤胶体的电荷量。Mehlich 法是用离子吸附法测定土壤胶体的电荷量;返滴定法是在有一定浓度电解质溶液下对土壤进行酸碱滴定,将一定 pH 时吸附的氢离子量作为该 pH 下土壤的正电荷量,吸附的氢氧根离子量作为其负电荷量。因此这两种结果是分别从不同侧面反映土壤胶体的电荷性质,故变化趋势虽然一致,但数据上确有一些差异。

Mehlich 法是基于离子交换吸附的方法,由实验结果表2可见,它能将获得相应的负电荷量(CEC$_{8.2}$)区分为永久负电荷量(CECp)和可变负电荷量(CECv),较全面地反映了土壤胶样的表面电荷性质。但是其不足之处也是显而易见的:测定的步骤繁琐,每一步都会引进一定的误差,且测定时需要一定的仪

器设备; 测定结果的重现性较差, 而且它是以 pH 8.2 时的 CEC 值来代替胶体的大部分 CEC 值, 不能反映土壤胶体在自然 pH 之下的 CEC 值随 pH 变化的关系, 特别对于偏酸性的土壤体系, 用 pH 8.2 的 CEC 值来代替土壤胶体的大部分 CEC 值误差较大(见表 1 和表 2)。

返滴定法是基于胶体表面吸附 OH^- 或 H^+ 后表面电荷的变化, 能反映 CEC 值随 pH 变化的关系, 较好地解决了离子吸附法中 pH 范围偏窄的问题; 同时在用返滴定法测定的过程中, 操作较简单, 且结果的重现性较好。但是它也有其不足之处: 这种方法假设土壤胶体样的 AEC 小或忽略不计, 并不考虑其中的水解和沉淀反应(实际上这些因素的影响或多或少的存在, 是很难忽略不计的, 这也引起了误差); 由滴定所得的 CEC 值是在一定 pH 条件下的笼统的 CEC 值, 不能区分恒电荷的值与可变电荷的值。

由此可知, 通过离子吸附法(Mehlich 法) 和酸碱滴定法(返滴定法) 测得的可变电荷土壤与恒电荷土壤的表面电荷的结果基本一致, 它们的变化趋势相同。由于这两种方法是基于不同的标准从不同的侧面来反应土壤电荷的不同, 所以其结果(数据) 稍有区别, 因此在实验的测定过程中, 针对其不同的测定要求、不同的体系来选择这两种方法。Mehlich 法和返滴定法在应用过程中各有其优点与不足, 在具体的应用中有一些值得改进的地方, 还有待进一步深入的研究。

参考文献

1. 熊毅, 等. 土壤胶体. 土壤胶体研究法. 北京: 科学出版社, 1985
2. 中国科学院南京土壤研究所主编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978
3. 李学垣, 等著. 土壤化学及实验指导. 北京: 中国农业出版社, 1997
4. Ouquette M, Hendershot W. Soil surface charge evaluation by back-titration: I. Theory and method development. Soil Sci. Soc. Am. J., 1993, 57: 1 222~ 1 228
5. American Society of Agronomy. ASA. Chemistry in the Soil Environment. Special Publication Number 40, 1981. 51~ 54
6. 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等著. 可变电荷的电化学. 北京: 科学出版社, 1996
7. 吴金明, 刘永红, 李学垣, 等. 我国几种地带性土壤无机胶体的表面电荷特性. 土壤学报, 2002, 39(2): 177~ 183

COMPARISON OF TWO METHODS FOR DETERMINING SURFACE CHARGE OF INORGANIC SOIL COLLOIDS

Liu Yong-hong　Wu Jin-ming　Dong Yuan-yan　Li Xue-yuan

(Huazhong Agricultural University, Wuhan　430070, China)

Summary

Surface charge of inorganic colloids in soils(brick red soil, red soil, brown yellow soil, dark brown soil, black soil) distributed in different latitudes of China was studied with the back-titration method and Mehlich method. Results show that: (1) a big difference exists between the two methods, mainly because they are based on different measuring units, but anyway they reflect surface charge of inorganic colloids from different sides; and (2) either has its own advantages. When used for determination of surface charge of inorganic colloids, however, both of them have to be modified in terms of practical procedure in determination.

Key words　Back-titration method, Mehlich method, Surface charge, Inorganic soil colloids, Soils distributed in different latitudes