

中华人民共和国农业行业标准

中性土壤阳离子交换量和 交换性盐基的测定

NY/T 295—1995

1 主题内容与适用范围

本标准规定了土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定原理、试剂、仪器设备、样品制备、分析步骤和结果表述。

本标准适用于中性土壤阳离子交换量和交换性盐基的测定,也可用于微酸性少含 2:1 型粘土矿物的土壤。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB 7121 土壤中水分的测定方法

3 原理

用 1 mol/L 乙酸铵溶液(pH 7.0)反复处理土壤,使土壤成为铵离子饱和土。过量的乙酸铵用 95% 乙醇洗去,然后加氧化镁,用定氮蒸馏的方法进行蒸馏。蒸馏出的氨用硼酸溶液吸收,以标准酸液滴定,根据铵离子的量计算土壤阳离子交换量。

土壤交换性盐基(钙、镁、钾、钠)是用土壤阳离子交换量测定时所得到的乙酸铵土壤浸提液,在选定工作条件的原子吸收分光光度计上直接测定;但所用钙、镁、钾、钠标准溶液应用乙酸铵溶液配制,以消除基体效应。用土壤浸出液测定钙、镁时,还应加入释放剂锶,以消除铝、磷和硅对钙、镁测定的干扰。

4 试剂

所有试剂除注明者外,均为分析纯;水均指去离子水。

4.1 1 mol/L 乙酸铵溶液(pH 7.0):称取 77.09 g 乙酸铵(GB 1292),用水溶解并稀释至近 1 L。必要时用 1:1 氨水或稀乙酸调节至 pH 7.0,然后定容至 1 L。

4.2 95%乙醇溶液(工业用,必须无铵离子)。

4.3 液体石蜡(化学纯)。

4.4 氧化镁:将氧化镁(HG 3—1294)放入镍蒸发皿内,在 500~600℃ 马福炉中灼烧 30 min,冷却后贮藏在密闭的玻璃器皿中。

4.5 20 g/L 硼酸溶液:20 g 硼酸(GB 628)溶于 1 L 无二氧化碳蒸馏水。

4.6 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂:将 0.066 0 g 甲基红(HG 3—958)和 0.099 0 g 溴甲酚绿(HG 3—1220)置于玛瑙研钵中,加少量 95%乙醇,研磨至指示剂完全溶解为止,最后加 95%乙醇至 100 mL。

4.7 0.025 mol/L 盐酸标准溶液:吸取 2 mL 浓盐酸(GB 622, $\rho_{20}=1.19$ g/mL)用水适量稀释,然后加水定容至 1 L,再用基准无水碳酸钠标定(见 GB 601 第 4.2 条)。

4.8 pH10 缓冲溶液:67.5 g 氯化铵(GB 658)溶于无二氧化碳水中,加入新开瓶中浓氨水(GB 631, $\rho_{20}=0.090$ g/mL)570 mL,用水稀释至 1 L,贮存于塑料瓶中,并注意防止吸收空气中的二氧化碳。

中华人民共和国农业部 1995-11-23 批准

1996-05-01 实施

4.9 K-B 指示剂:0.5 g 酸性铬蓝 K(沪 Q/HG 22—215)和 1.0 g 萘酚绿 B($C_{30}H_{15}N_3Na_3Fe$)与 100 g (经 105℃ 烘干)99.8%氯化钠(GB 1266)一同研细磨匀,越细越好,贮于棕色瓶中。

4.10 纳氏试剂:134 g 氢氧化钾(GB 2303)溶于 460 mL 水中;20 g 碘化钾(GB 1272)溶于 50 mL 水中,加入约 32 g 碘化汞(HG 3—1067),使溶解至饱和状态;然后将两溶液混合即成。

4.11 1 000 mg/L 钙标准贮备液:2.497 2 g 碳酸钙(优级纯,经 110℃ 烘 4 h)溶于 1 mol/L 盐酸溶液中,煮沸赶走二氧化碳,用水洗入 1 L 容量瓶中,定容,贮存于塑料瓶中备用。

4.12 1 000 mg/L 镁标准贮备液:1.658 3 g 氧化镁(优级纯,经 110℃ 烘 4 h)溶于少量 6 mol/L 盐酸溶液中,用水洗入 1 L 容量瓶中,定容,贮存于塑料瓶中备用。

4.13 钙、镁标准混合工作液:分别吸取钙标准贮备液(4.11)2.50 mL 和镁标准贮备液(4.12)0.25 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 1 mol/L 乙酸铵溶液(4.1)定容,此液含钙 50 mg/L,含镁 5 mg/L。

4.14 1 000 mg/L 钾标准贮备液:1.906 8 g 氯化钾(优级纯,经 105℃ 烘 4 h)溶于水,定容至 1 L。

4.15 1 000 mg/L 钠标准贮备液:2.542 1 g 氯化钠(基准试剂,经 105℃ 烘 4 h)溶于水,定容至 1 L。

4.16 钾、钠标准混合工作液:分别吸取钾标准贮备液(4.14)和钠标准贮备液(4.15)各 2.5 mL 用 1 mol/L 乙酸铵溶液(4.1)定容至 50 mL,此溶液含钾和钠各 50 mg/L。

4.17 90 g/L 氯化锶溶液:称取 90 g 氯化锶,加水溶解后,再稀释至 1 L,摇匀(此液含锶约 30 000 mg/L)。

5 仪器设备

5.1 土壤筛:孔径 1 mm。

5.2 离心管:100 mL。

5.3 天平:感量 0.1,0.000 1 g。

5.4 电动离心机:转速 3 000~4 000 r/min。

5.5 火焰光度计。

5.6 原子吸收分光光度计。

6 阳离子交换量的测定和计算

6.1 测定步骤

6.1.1 称取通过 1 mm 筛孔(5.1)的风干土样 2.00 g,质地较轻的土壤称 5.00 g,放入 100 mL 离心管(5.2)中,沿壁加入少量 1 mol/L 乙酸铵溶液(4.1),用橡皮头玻璃棒搅拌土样,使其成为均匀的泥浆状态;再加乙酸铵溶液至总体积约 60 mL,并充分搅拌均匀,然后用乙酸铵溶液洗净橡皮玻璃棒,溶液收入离心管内。

6.1.2 将离心管(5.2)成对放在粗天平(5.3)的两个托盘上,用乙酸铵溶液(4.1)使之质量平衡。平衡好的离心管对称放入电动离心机(5.4)中,离心 3~5 min,转速 3 000~4 000 r/min。每次离心后的清液收集在 250 mL 容量瓶中,如此用乙酸铵溶液处理 2~3 次,直到浸出液中无钙离子反应为止(检查钙离子:取浸出液 5 mL,放在试管中,加 pH10 缓冲溶液(4.8)1 mL,再加少许 K-B 指示剂(4.9),如呈蓝色,表示无钙离子;如呈紫红色,表示有钙离子)。最后用乙酸铵溶液定容,保留离心清液 B 用于测定交换性盐基。

6.1.3 往载上的离心管中加入少量 95% 的乙醇(4.2),用橡皮头玻璃棒搅拌土样,使其成为泥浆状态,再加乙醇约 60 mL,用橡皮头玻璃棒充分搅拌均匀,以便洗去土粒表面多余的乙酸铵,切不可有小土团存在。然后将离心管成对放在粗天平的两个托盘上,用乙醇使之质量平衡,并对称放入离心机中,离心 3~5 min,转速 3 000~40 000 r/min,弃去乙醇溶液。如此反复用乙醇洗 2~3 次,直至最后一次乙醇清液中无铵离子为止(检查铵离子:取乙醇清液一滴,放在白瓷比色板中,立即加一滴纳氏试剂(4.10),如无黄色,表示无铵离子)。

6.1.4 洗去多余的铵离子后,先用水冲洗离心管外壁,再往离心管中加入少量水,并搅拌成糊状,再用水将泥浆洗入凯氏瓶中,并用橡皮头玻璃棒擦洗离心管内壁,使全部土样转入凯氏瓶中,洗入水的体积应控制在 50~80 mL。蒸馏前在凯氏瓶内加入数滴液体石蜡(4.3)和 1 g 左右氧化镁(4.4)。立即把凯氏瓶装上蒸馏装置上。

6.1.5 将盛有 20 mL 的 20 g/L 硼酸溶液(4.5)和 3 滴混合指示剂(4.6)的接收瓶,放入蒸馏装置中进行蒸馏;待蒸馏体积达到 80 mL 后,取下接收瓶,用 0.025 mol/L 盐酸标准溶液(4.7)滴定,并记录用量。

每份土样作不少于两次的平行测定。同时做空白试验。

6.2 分析结果的表述

6.2.1 计算方法和公式

土壤阳离子交换量以 $\text{cmol/kg}(+)$ 表示,按烘干土重计算,由式(1)给出:

$$\text{土壤阳离子交换量} = \frac{c \times (V - V_0)}{m \times (1 - H)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

V ——盐酸标准溶液的消耗体积, mL;

V_0 ——空白试验盐酸标准溶液的消耗体积, mL;

m ——风干土样的质量, g;

H ——风干土样的含水分率。

用平行测定结果的算术平均值表示,保留小数点后两位。

6.2.2 重复性

两次测定结果的允许差,当测定值在 30 cmol/kg 以上时,其相对相差不得大于 3%;在 10~30 cmol/kg 时,不得大于 5%;小于 10 cmol/kg 时,不得大于 10%。

7 交换性钙和镁的测定和计算

7.1 测定步骤

7.1.1 工作曲线绘制

准确吸取钙、镁标准混合工作液(4.13)0.1, 3, 5 mL 于 4 个 50 mL 容量瓶中,用乙酸铵溶液定容,配制成含钙 0.1, 3, 5 $\mu\text{g/mL}$ 和含镁 0.00, 0.10, 0.30, 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列混合液。定容前应先加入 90 g/L 氯化锶溶液(4.17)5 mL,使配成的钙、镁标准系列混合液含锶 3 000 mg/L 。在选定工作条件的原子吸收分光光度计上,以 0 $\mu\text{g/mL}$ 钙、镁标准混合工作液调节仪器吸光度到零点,在 422.7 nm(钙)和 285.2 nm(镁)波长处,由低到高浓度分别测定钙与镁的吸光度。根据测定值分别绘制钙、镁工作曲线或计算回归方程。

7.1.2 测定

吸取由测定土壤阳离子交换量得到的离心清液 B 数毫升(视含量而定)于 50 mL 容量瓶中,加 90 g/L 氯化锶溶液(4.17)5 mL,用乙酸铵溶液定容。然后在选定的同一工作条件的原子吸收分光光度计上,用标准系列溶液中的钙、镁浓度为零的溶液调节仪器零点后,分别测定钙、镁待测液的吸光度,由工作曲线查出或用直线回归方程计算出测定液中钙和镁的浓度。

7.1.3 另称取土样按 GB 7121 测定土壤水分含量。

7.2 分析结果的表述

7.2.1 计算方法和公式

土壤交换性钙(镁)以 $\text{cmol/kg} \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} (\text{Mg}^{2+})$ 表示,按烘干土重计算,由式(2)、(3)给出:

$$\text{交换性钙}(\text{cmol/kg } \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = \frac{c \times V \times t}{m \times M_1 \times 1\,000 \times (1-H)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{交换性镁}(\text{cmol/kg } \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) = \frac{c \times V \times t}{m \times M_2 \times 1\,000 \times (1-H)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——由工作曲线查得测定液的钙(或镁)浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——测定液体积, 50 mL;

t ——分取倍数, $t = \frac{\text{浸出液体积}(\text{mL})}{\text{吸取浸出液体积}(\text{mL})}$;

m ——风干土样质量, g;

H ——风干土样的含水分率;

M_1 ——($\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$)的摩尔质量, 为 20.04 g/mol;

M_2 ——($\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$)的摩尔质量, 为 12.15 g/mol;

1 000——将微克换算成毫克的除数。

7.2.2 重复性

见 6.2.2。

8 交换性钾和钠的测定和计算

8.1 测定步骤

8.1.1 工作曲线绘制

准确吸取钾、钠标准混合工作液(4.16)0.1, 3, 5 mL 于 4 个 50 mL 容量瓶中, 用乙酸铵(4.1)定容, 配制成含钾和钠各为 0.1, 3, 5 $\mu\text{g/mL}$ 的标准系列混合液。直接在选定工作条件的火焰光度计上, 以 0 $\mu\text{g/mL}$ 钾、钠标准混合工作液调节仪器零点, 在 766.5 nm(钾)和 589.0 nm(钠)波长处, 由低到高浓度分别测定其仪器显示值。根据显示值分别绘制钾、钠工作曲线或计算回归方程。

8.1.2 测定

使用由测定土壤阳离子交换量得到的离心清液 B, 直接在选定的同一工作条件的火焰光度计上, 用标准系列溶液中的钾、钠浓度为零的溶液调节仪器零点后, 分别测定钾、钠待测液的仪器显示值。由工作曲线查出或用直线回归方程计算出测定液的钾和钠的浓度。

8.1.3 另称取土样按 GB 7121 测定土壤水分含量。

8.2 分析结果的表述

8.2.1 计算方法和公式

土壤交换性钾(钠)以 $\text{cmol/kgK}^+(\text{Na}^+)$ 表示, 按烘干土重计算, 由式(4)、(5)给出:

$$\text{交换性钾}(\text{cmol/kgK}^+) = \frac{c \times V}{m \times M_3 \times 1\,000 \times (1-H)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{交换性钠}(\text{cmol/kgNa}^+) = \frac{c \times V}{m \times M_4 \times 1\,000 \times (1-H)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: c ——由工作曲线查得测定液的钾(或钠)浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——测定液的体积, 250 mL;

m ——风干土样质量, g;

H ——风干土样的含水分率;

M_3 —— K^+ 的摩尔质量, 为 39.1 g/mol;

M_4 —— Na^+ 的摩尔质量, 为 23.0 g/mol;

1 000——将微克换算成毫克的除数。

8.2.2 重复性

见 6.2.2。

附加说明：

本标准由中华人民共和国农业部提出。

本标准由全国农业分析标准化技术委员会归口。

本标准由陕西省农科院黄土高原农业测试中心负责起草。

本标准主要起草人李鸿恩、段敏、温瑞云、关勤农。