

前 言

本标准是对 GB/T 7871—1987《森林土壤水溶性盐分分析》的修订。在修订中,对不符合国家法定计量单位标准的单位、不符合全国科学名词审定委员会公布的土壤学名词的名词予以修改;在编写上,按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

本标准测定方法选择依据是:

土壤浸出液的制备。用水浸提土壤中易溶盐时,应力求将易溶盐完全溶解出来,同时又须尽可能使难溶盐(碳酸钙等)和中溶盐(硫酸钙等)不溶解或少溶解,并避免溶出的离子与土壤胶粒吸附的离子发生交换反应,因此应选择适当的土水比例和振荡时间;各种盐类的溶解度不同,因此有可能利用控制水土比例的方法将易溶盐与中溶盐及难溶盐分离开,加水量小的土水比例(如 1:1),给操作带来很多困难,特别难适用于粘重土壤,加水量大的土水的比例(如 1:20),又导致易溶盐总量偏高的结果(特别是硫酸钙和碳酸钙较多的土壤更为显著),在同一土水比例条件下,浸提时间愈长,中溶盐和难溶盐被浸出的可能性愈大,土粒与水溶液之间的离子交换反应亦愈完全,由此产生的误差也愈大,因此,制备土壤浸出液时的土水比例和浸提时间必须统一规定,才能使分析结果可以相互比较,本标准采用国内较通用的 1:5 土水比例和振荡 3 min 的规定。

全盐量的测定。本标准对全盐量的测定采用质量法和电导法;质量法测定全盐结果虽然准确,但造成该法的误差有以下几方面:(1)烘干残渣中通常含有少量硅酸盐胶体和未除尽的有机质,造成正误差;(2)碳酸氢根在加热时将转化为碳酸根,其质量约减轻一半,故必要时应在测得的全盐量(g/kg)上加 $\frac{1}{2}$ HCO_3^- (g/kg) 予以校正;(3)当浸出液中含有大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 时,蒸干后形成吸湿性强的氯化钙和氯化镁,难以烘至恒定质量,同时氯化镁在加热时易水解成碱式盐而减少质量,造成负误差,遇此情况,可在浸出液中预先加 10 g/L 碳酸钠溶液 25.00 mL,然后在 180℃ 下烘干,使氯化钙和氯化镁(硫酸根含量高时,还有钙、镁的硫酸盐)转化为碳酸盐,在计算全盐量时,要从烘干物重量中减去相当于所加入碳酸钠溶液的烘干重量;浸出液中如含有大量硫酸根时,在 105~110℃ 下烘干时所形成的钙、镁硫酸盐的结晶水,不能完全除去,造成正误差,遇此情况应改用 180℃ 烘干至恒定质量。估测全盐量的电导法比质量法简便快速得多,因此在大批样品分析时很有用处,电导法的结果以直接用电导率(mS/cm)表示最为方便,不必换算成全盐量(g/kg),不同组成的盐溶液即使浓度相同,它们的电导率也不同,所以不能从测得的电导率用统一的关系式换算为盐浓度,也就是说,不同地区和不同时期所采集的盐碱土土样,不能使用同一电导率-全盐量(g/kg)回归方程式。用土壤饱和泥浆的电导率来估测土壤全盐量,其结果较接近于田间情况,但目前国内为了避免泥浆损坏电极的铂黑层,多采用 1:5 土水比例的浸出液作电导测定,该浸出液的电导率与土壤全盐量(g/kg)及作物生长关系的指标,近年来不少单位在进行研究和拟订,如新疆农垦总局通过研究,对南疆盐土 1:5 浸出液的电导率与土壤盐渍化等级初步提出的指标是:电导率(mS/cm)小于 1.8 为非盐渍土,1.8~2.0 为可疑,大于 2.0 为盐渍化土。

碳酸根和重碳酸根的测定。在水浸出液中碳酸根与重碳酸根离子实际上不能严格区分开,因为土壤在风干过程中重碳酸根会分解成碳酸根,而在提取过程又因 CO_2 侵入而使碳酸根转化成重碳酸根,二者是相互转化的,因此有人主张只须测定总碱度,目前我们还是将二者分开测定;本标准测定碳酸根和重碳酸根的方法采用双指示剂-中和滴定法,它是目前最通行的方法,也是经典方法,但对于质地粘重、碱度较高或有色的土壤浸出液或水样,终点很难确定,可采用电位滴定法。

氯根的测定。以铬酸钾为指示剂的硝酸银直接滴定法是测定氯离子的好方法,应用较广,方法简单,滴定在中性或微碱性介质中进行,尤适用于盐渍化土壤的氯离子的测定;有色溶液可用电位滴定法。

钙和镁离子的测定。过去的经典法是先使钙离子生成草酸钙沉淀,然后用质量法或容量法进行测定,镁则用磷酸镁铵或 δ -羟基喹啉质量法测定,都有较高的精度,但土壤样品中钙和镁经常同时存在,用上述方法测定钙时,大量镁的存在有干扰作用,测定镁时也不能有钙存在,因此都须事先分离,操作手续繁长,不能满足生产上的需要,故现在已很少应用。目前测定钙和镁的方法是EDTA络合滴定法,该法可以不经分离而同时测定钙、镁含量,符合准确和快速分析的要求,近年来广泛应用的原子吸收分光光度法也是测定钙和镁的好方法。

硫酸根的测定。硫酸根的分析是水溶性盐分中比较麻烦的一个项目,测定它的经典方法是硫酸钡质量法,其准确度虽较高,但操作冗长,所需浸出液较多,且浸出液须绝对清亮,其他方法如联苯胺法、四羟基苯醌法、铬酸钡法等,各有其明显的缺点,如操作繁琐,滴定终点不敏锐,或者需用大量乙醇,硫酸根量少时准确度和精密度较差等;离子交换法虽快速,终点清楚,硫酸根的量也不必估计,但其他阴离子(主要是氯离子)的测定误差将积累于此,树脂的处理也较费事。本标准采用EDTA间接滴定法和硫酸钡比浊法。EDTA间接滴定法操作简单快速,最佳测定范围为 $50\sim 300\ \mu\text{m}/\text{mL}$ 硫酸根,但钡镁混合剂的加入量不易确定,滴定终点较难掌握,钡镁混合剂的用量如果不足,将导致错误的测定结果,故必须在分析前预测样品中硫酸根的大致含量,来确定加入钡镁混合剂的用量,这样才能获得较准确的测定结果;硫酸钡比浊法,适用于硫酸根浓度小于 $40\ \mu\text{m}/\text{mL}$ 待测液的测定,方法手续比EDTA法更为简捷,如严格按照操作规程测定,其结果的再现性及准确度均较好。

钠和钾离子的测定。火焰光度法是直接测定钠和钾离子的最合适的方法,该法快速、灵敏、准确。

离子总量的计算。土壤中水溶盐的离子总量是从阴、阳离子(g/kg)的总和计算得来。在例行分析中,根据工作需要,有时只须测定全盐量,有时尚须了解盐分的组成,在后一情况下,可在测定个别离子后,计算离子总量[8个离子(g/kg)的总和],不必再用质量法测定全盐量,全盐量与离子总量之间的相对偏差通常小于10%,在允许偏差范围之内。

自本标准实施之日起,原GB/T 7871—1987作废。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:北京农业大学土壤及植物营养系。

本标准主要起草人:周斐德、张万儒、杨光滢、屠星南、张萍。

1 范围

本标准规定了质量法和电导法测定全盐量；双指示剂-中和滴定法测定碳酸根和重碳酸根；硝酸银滴定法测定氯根；EDTA间接滴定法、硫酸钡比浊法、硫酸钡质量法测定硫酸根；EDTA络合滴定法和原子吸收分光光度法测定钙和镁离子；火焰光度法测定钾钠离子等的方法。

本标准适用于森林土壤水溶性盐分分析。

2 土壤浸出液的制备

2.1 方法要点

土壤水溶性盐可按一定的土水比例(通常采用1:5),用平衡法浸出,然后测定浸出液中的全盐量以及 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等8种主要离子的含量(可计算出离子总量)。测定结果均以千克土所含厘摩尔数(cmol/kg)表示。

2.2 主要仪器

台秤(感量0.1g);真空泵;往复式电动振荡机;离心机(4 000 r/min);锥形瓶;布氏漏斗或素瓷滤烛;抽滤瓶;锥形瓶。

2.3 测定步骤

2.3.1 用台秤准确称取通过2 mm筛孔的风干土样50.0 g,放入干燥的500 mL锥形瓶中。用量筒准确加入无二氧化碳的纯水250 mL,加塞,振荡3 min。

2.3.2 按土壤悬浊液是否易滤清的情况,选用下列方法之一过滤,以获得清亮的浸出液,滤液用干燥锥形瓶承接。全部滤完后,将滤液充分摇匀,塞好,供测定用。

2.3.2.1 容易滤清的土壤悬浊液:用滤纸在7 cm直径漏斗上过滤,或用布氏漏斗抽滤,滤斗上用表面皿盖好,以减少蒸发。最初的滤液常呈浑浊状,必须重复过滤至清亮为止。

2.3.2.2 较难滤清的土壤悬浊液:用皱折的双层紧密滤纸在10 cm直径漏斗上反复过滤。碱化的土壤和全盐量很低的粘重土壤悬浊液,可用素瓷滤烛抽滤。如不用抽滤,也可用离心分离,分离出的溶液也必须清晰透明。

注

1 浸出液的土水比例和浸提时间:

用水浸提土壤中易溶盐时,应力求将易溶盐完全溶解出来,同时又须尽可能使难溶盐和中溶盐(碳酸钙、硫酸钙等)不溶解或少溶解,并避免溶出的离子与土壤胶粒吸附的离子发生交换反应。因此应选择适当的土水比例和振荡时间。

各种盐类的溶解度不同,有的相差悬殊,因而有可能利用控制水土比例的方法将易溶盐与中溶盐及难溶盐分离开。采用加水量小的土水比例,较接近于田间实际情况,同时难溶盐和中溶盐被浸出的量也较少。因此有人采用1:2.5,或1:1的土水比例,或采用饱和泥浆浸出液。加水量小的土水比例,给操作带来的困难很大,特别难适用于粘重土壤。于是有人采用加水量的土水比例,如1:5、1:10或1:20等。这样又导致易溶盐总量偏高的结果(特别是含硫酸钙和碳酸钙较多的土壤更为显著)。

在同一土水比例下,浸提的时间愈长,中溶盐和难溶盐被浸出的可能性愈大,土粒与水溶液之间的离子交换反应亦愈完全。由此产生的误差也愈大。前人的研究证明,对于土壤中易溶盐的浸提,一般有2~3 min便足够了。

因此,制备土壤水浸出液时的土水比例和浸提时间必须统一规定,才能使分析结果可以相互比较。本标准现采用国内较通用的1:5土水比例和振荡3 min时间的规定。

- 2 盐分分析的土样,可以用湿土样(同时测定土壤水分换算系数 K_1),也可以通过2 mm筛孔的风干土样(同时测定 K_2)。
- 3 制备浸出液所用的蒸馏水或去离子水,放久后会吸收空气中二氧化碳。用这种水浸提土壤时,将会增加碳酸钙的溶解度,故须加热煮沸,逐尽二氧化碳。冷却后立即使用。此外,蒸馏水或去离子水尚须检查pH值和有无氯离子、钙离子、镁离子。
- 4 新的抽滤管在使用前应先用0.02 mol/L盐酸浸泡2~4 h,用自来水冲洗后,再用水抽洗至无氯离子。使用后,在加压条件下,用毛刷刷洗滤管表面吸附的土粒,然后用水抽洗至无氯离子。
- 5 减压过滤的负压,以81 060~101 325 Pa为宜。抽气过程中,管壁上粘附的土粒过多时,将影响抽滤速度。遇此情况,可取下滤管,用打气球向管内打气加压,使吸附在管壁的粘土呈壳状脱落下来。然后继续抽滤,可加快过滤速度。

3 全盐量的测定

3.1 质量法

3.1.1 方法要点

准确吸取一定量的土壤水浸出液,蒸干除去有机质后,在105~110℃烘箱中烘干、称量,求出全盐量(g/kg)。

3.1.2 试剂

1:1过氧化氢。

3.1.3 主要仪器

分析天平(感量0.000 2 g);水浴;烘箱;玻璃蒸发皿;干燥器;坩埚钳。

3.1.4 测定步骤

3.1.4.1 吸取完全清亮的土壤浸出液50 mL(如用100 mL则分两次加,每次加50 mL),放入已知质量(mL)的玻璃蒸发皿(质量一般不超过20 g)中,在水浴上蒸干。

3.1.4.2 小心地用皮头滴管加入少量10%~15% H_2O_2 ,转动蒸发皿,使与残渣充分接触,继续蒸干。如此重复用过氧化氢处理,至有机质氧化殆尽,残渣呈白色为止。

3.1.4.3 将蒸干残渣在105~110℃恒温箱中烘2 h,在干燥器中冷却约30 min后称量。重复烘、称,直至达到恒定质量(m_2),即前后两次质量之差不大于1 mg。

3.1.5 结果计算

$$\text{土壤全盐量(g/kg)} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 1000 \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——相当于50 mL浸出液(或100 mL)的干土质量,g;

m_1 ——蒸发皿质量,g;

m_2 ——全盐量加蒸发皿质量,g。

3.1.6 允许偏差

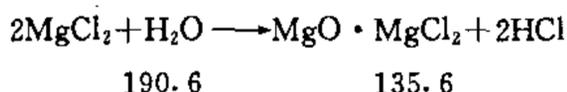
按表1规定。

表1 全盐量(质量法)两次测定的允许偏差

全盐量范围,g/kg	允许相对偏差,%
<0.5	15~20
0.5~2.0	10~15
2.0~5.0	5~10
>5.0	<5

注

- 1 质量法测全盐时,吸出浸出液量应视土壤盐分含量而定,土壤含盐量小于 5.0 g/kg 者,须吸取浸出液 50~100 mL。
- 2 质量法中加过氧化氢除去有机质时,每次加入量只要使残渣湿润即可,以免过氧化氢分解时泡沫过多而使盐分溅失。
- 3 质量法测定全盐量的误差来源还有以下几方面:烘干残渣中通常含有少量硅酸盐胶体和未除尽的有机质,造成正误差。碳酸氢根(HCO_3^-)在加热(蒸发或烘干)时将转化为碳酸根(CO_3^{2-}),其质量约减轻一半,故必要时应在测得的全盐量(g/kg)上加 $\frac{1}{2}\text{HCO}_3^-$,予以校正。当浸出液中含有大量钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})和氯离子(Cl^-)时,蒸发后形成吸湿性强的氯化钙(CaCl_2)和氯化镁(MgCl_2),难以烘至恒定质量;同时,氯化镁在加热时易水解成碱式盐而失去质量,造成负误差:



遇此情况,可在浸出液中预先加入 10 g/L 碳酸钠溶液 25.00 mL,然后在 180℃ 下烘干,使钙和镁的氯化物(硫酸根含量高时,还有钙、镁的硫酸盐)转化为碳酸盐,在计算全盐量时,从烘干物质量中减去相当于所加入碳酸钠溶液的烘干质量。浸出液中如含有大量硫酸根(SO_4^{2-}),在 105~110℃ 下烘干时所形成的钙、镁硫酸盐含有一定量的水合水,因此造成正误差;遇此情况应改用 180℃ 烘干至恒定质量。

- 4 相对偏差(%) = $\frac{\text{测定值} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100$

3.2 电导法

3.2.1 方法要点

土壤中的水溶性盐是强电介质,其水溶液具有导电作用。导电能力的强弱可用电导率表示。在一定的浓度范围内,溶液的含盐量与电导率呈正相关,含盐量愈高,溶液的渗透压愈大,电导率也愈大。土壤浸出液的电导率可用电导仪测定,并直接用电导率的数值来表示土壤含盐量的高低。

3.2.2 试剂

0.02 mol/L 氯化钾标准溶液:称取 1.491 g 氯化钾(分析纯),105℃ 烘 4~6 h,溶于无二氧化碳的水中,定容至 1 L。

3.2.3 主要仪器

电导仪;电导电极(或铂电极)。

3.2.4 测定步骤

- 3.2.4.1 将电导电极引线接到仪器相应的接线柱上。接上电源,打开电源开关。
- 3.2.4.2 电导电极用待测液冲洗几次后插入待测液中,按仪器操作法读取电导数值。
- 3.2.4.3 取出电极,用水冲洗干净,用滤纸吸干,测量待测液的温度。

3.2.5 结果计算

25℃ 时,1:5 土壤水浸出液的电导率按式(2)计算:

$$L = C \cdot f_t \cdot K \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: L ——25℃ 时,1:5 土壤水浸出液的电导率;

C ——测得的电导值;

f_t ——温度校正系数;

K ——电极常数(电导仪上如有补偿装置,不需乘电极常数)。

注

- 1 溶液的电导率不仅与溶液的离子浓度和离子负荷有关,而且受溶液的温度、电导电极常数等因素的影响。温度的影响是:离子电导度随温度而变,对于大多数离子来说,每增加 1℃,电导值约增加 2%,通常需将不同温度下测得的电导值换算成 25℃ 时的电导值。温度校正系数求法如下:

$$f_t = \frac{1}{1 + a(t - t_0)}$$

式中： a ——温度校正值，一般可取 0.02；

t_0 ——25℃；

t ——测定时待测液温度，℃。

2 电极常数 K 值的测定：

电极的铂片面积 A 与间距 L 不一定是标准的，因此必须测定电极常数 K 值。测定的方法是：用电导电极来测量已知电导率的氯化钾标准溶液，即可算出该电极的电极常数 K 值：

$$K = \frac{L}{C}$$

式中： L ——氯化钾标准溶液的电导率；

C ——测得氯化钾标准溶液的电导值；

K ——电导电极常数。

在不同温度时，氯化钾标准溶液的电导率如下表所示。

0.020 0 mol/L 氯化钾标准溶液在不同温度下的电导率表

t_1 ℃	电导率 mS/cm	t_1 ℃	电导率 mS/cm	t_1 ℃	电导率 mS/cm	t_1 ℃	电导率 mS/cm
11	2.043	16	2.294	21	2.553	26	2.819
12	2.093	17	2.345	22	2.606	27	2.873
13	2.142	18	2.397	23	2.659	28	2.927
14	2.193	19	2.449	24	2.712	29	2.981
15	2.243	20	2.501	25	2.765	30	3.096

3 估测全盐量的电导法比质量法简便快速得多，因此在大批样品分析时很有用处。电导法的结果以直接用电导率 (mS/cm 或 μ S/cm) 表示最为方便，不必换算成全盐量 (g/kg)。

用土壤饱和泥浆的电导率来估测土壤全盐量，其结果较接近于田间情况，并已有明确的应用指标。目前国内为了避免泥浆损坏电极的铂黑层，多采用 1:5 土水比例的浸出液作电导测定。该浸出液的电导率与土壤全盐量 (g/kg) 及作物生物关系的指标，近年来不少单位正在进行研究和拟定。如新疆农垦总局通过研究，对南疆盐土 1:5 浸出液的电导率与土壤盐渍化等级初步提出的指标是：电导率 (mS/cm) 小于 1.8 为非盐渍化土，1.8~2.0 为可疑，大于 2.0 为盐渍化土。

4 电导法测定全盐量时，最好用清亮的待测液。若用悬浊液，应先澄清，并在测定时不再搅动，以免损坏电极的铂黑层。

4 碳酸根和重碳酸根的测定

4.1 方法要点

浸出液中同时存在的碳酸根和重碳酸根，可用标准酸分步滴定。第一步在待测液中加入酚酞指示剂，用标准酸滴定至溶液由红色变为不明显的浅红色终点 (pH8.3)，此时中和了碳酸根的一半量。再加入甲基橙指示剂，继续用标准酸滴定至溶液由黄色变至橙红色终点 (pH3.8)，此时溶液中的碳酸根和重碳酸根全部被中和。由标准酸的两步用量分别求出土壤中碳酸根及重碳酸根含量。滴定时标准酸如采用硫酸，则滴定后的溶液可继续测定氯根 (Cl^-)。

4.2 试剂

4.2.1 硫酸标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$]：1.40 mL 浓硫酸 (密度 1.84 g/mL) 加入到 500 mL 去二氧化碳水中，用碳酸钠标定其准确的浓度 (约为 0.10 mol/L)，然后将此溶液准确稀释 5 倍成 0.02 mol/L $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液 (如水质不纯，须在稀释后标定)。

标定：用分析天平称取 3 份 0.030 0 g 无水碳酸钠 (在 180~200℃ 烘干 4~6 h) 分别置于锥形瓶中，用 20~30 mL 煮沸逐去二氧化碳的水使其溶解，加入 1 g/L 甲基橙指示剂 2 滴，用 0.02 mol/L 硫酸标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色为止。记下硫酸的用量 V ，按式 (3) 计算硫酸溶液的浓度 c ：

$$c = \frac{m}{V \times 0.053} \dots\dots\dots(3)$$

式中: c ——硫酸溶液的浓度, mol/L;

m ——无水碳酸钠的质量, g;

0.053——1/2 碳酸钠分子的摩尔质量, g/mmol。

4.2.2 1 g/L 甲基橙指示剂: 0.1 g 甲基橙溶于 100 mL 水中。

4.2.3 10 g/L 酚酞指示剂: 1 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇溶液中。

4.3 主要仪器

酸滴定管(10 mL), 移液管(25 mL), 锥形瓶(150 mL)。

4.4 测定步骤

4.4.1 用移液管吸取浸出液 25.00 mL, 放入 150 mL 锥形瓶中, 加酚酞指示剂 1 滴。如溶液不现粉红色, 表示无碳酸根存在, 应继续测定重碳酸根; 如现红色, 则用 10 mL 滴定管加入硫酸标准溶液, 随滴随摇, 直至粉红色不很明显为止。记录所用硫酸溶液的毫升数 V_1 。

4.4.2 再向溶液中加入甲基橙指示剂 2 滴, 继续用 0.01 mol/L 硫酸标准溶液滴定至溶液刚由黄色突变为橙红色为止。记录此段滴定所用硫酸标准溶液的毫升数 V_2 。

4.5 结果计算

$$\text{土壤 CO}_3^{2-} \text{ 含量 [cmol}(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-})\text{/kg]} = \frac{2V_1 \times c}{m \times 10} \times 1000 \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{土壤 CO}_3^{2-} \text{ 含量 (g/kg)} = \text{CO}_3^{2-} \text{ 含量 [cmol}(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-})\text{/kg]} \times 0.0300 \times 10 \dots\dots(5)$$

$$\text{土壤 HCO}_3^- \text{ 含量 [cmol(HCO}_3^-)\text{/kg]} = \frac{(V_2 - V_1) \times c}{m \times 10} \times 1000 \dots\dots\dots(6)$$

$$\text{土壤 HCO}_3^- \text{ 含量 (g/kg)} = \text{HCO}_3^- \text{ 含量 [cmol(HCO}_3^-)\text{/kg]} \times 0.0610 \times 10 \dots\dots(7)$$

式中: c —— $\frac{1}{2}$ 硫酸标准溶液的浓度, mol/L;

m ——相当于分析时所取浸出液体积的干土质量, g;

0.0300—— $\frac{1}{2}$ 碳酸根的摩尔质量, kg/mol;

0.0610——重碳酸根的摩尔质量, kg/mol。

4.6 允许偏差

按表 2 规定。

表 2 允许偏差

各离子含量的范围 cmol/kg								相对偏差 %
CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
<0.25	<0.5	<0.25	<0.5	<0.25	<0.25	<0.5	<0.5	10~15
0.25~0.5	0.5~1.0	0.25~0.5	0.5~1.0	0.25~0.5	0.25~0.5	0.5~1.0	0.5~1.0	5~10
0.5~2.5	1.0~5.0	0.5~2.5	1.0~5.0	0.5~2.5	0.5~2.5	1.0~5.0	1.0~5.0	3~5
>2.5	>5.0	>2.5	>5.0	>2.5	>2.5	>5.0	>5.0	<3

注

- 1 碳酸根和重碳酸根的测定必须在过滤后立即进行, 不宜放置过夜, 否则由于浸出液吸收或释出二氧化碳而产生误差。滴定碳酸根的等当点 pH 值应为 8.3, 此时酚酞微呈桃红色, 如滴定至完全无色, pH 值已小于 7.7。如果对终点的辨认无把握时, 可以用 pH 值计测定 pH 值来配合判断终点。
- 2 用硫酸标准溶液滴定碳酸根和重碳酸根后的溶液, 可以用来继续滴定氯根, 但应先将此溶液用 0.01 mol/L 碳酸氢钠(约加 2~3 滴)调至 pH≈7 呈纯黄色以后, 方能继续滴定氯根。

5 氯根的测定

5.1 方法要点

根据分别沉淀的原理,用硝酸银(AgNO_3)标准溶液滴定氯离子(Cl^-),以铬酸钾(K_2CrO_4)为指示剂。等当点前生成氯化银白色沉淀,等当点后开始生成砖红色铬酸银(Ag_2CrO_4)沉淀,由所消耗硝酸银标准溶液的量,求得土壤中氯根(Cl^-)含量。溶液的 pH 应在 6.5~10.5 之间。

5.2 试剂

5.2.1 0.04 mol/L 硝酸银标准溶液:6.80 g 硝酸银(AgNO_3 ,分析纯)溶于水,转入 1 L 容量瓶中,稀释到刻度。保存于棕色瓶中,必要时用氯化钠标定其浓度。

5.2.2 0.02 mol/L 碳酸氢钠溶液:1.7 g 碳酸氢钠(NaHCO_3)溶于水中,稀释至 1 L。

5.2.3 50 g/L 铬酸钾指示剂:5 g 铬酸钾(K_2CrO_4)溶于水中,逐滴加入 1 mol/L 硝酸银标准溶液至刚有砖红色沉淀生成为止,放置过夜后,过滤,稀释至 100 mL。

5.3 主要仪器

酸滴定管(25 mL)。

5.4 测定步骤

向上述滴定过碳酸根和重碳酸根的土壤浸出液中逐滴加入 0.02 mol/L 碳酸氢钠(约 3 滴)至溶液刚变为黄色(pH7),加 50 g/L 铬酸钾指示剂 5 滴,用 25 mL 滴定管加入 0.04 mol/L 硝酸银,随滴随摇,直至生成的砖红色沉淀不再消失为止。记录所用硝酸银的毫升数(V)。

如土壤浸出液中氯根含量很高,可减少浸出液的用量,另取一份进行测定。

5.5 结果计算

$$\text{土壤 } \text{Cl}^- \text{ 含量} [\text{cmol}(\text{Cl}^-)/\text{kg}] = \frac{V \times c}{m \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$\text{土壤 } \text{Cl}^- \text{ 含量} (\text{g}/\text{kg}) = \text{Cl}^- \text{ 含量} [\text{cmol}(\text{Cl}^-)/\text{kg}] \times 0.0355 \times 10 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中: c ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

V ——滴定用硝酸银溶液体积, mL;

m ——相当于分析时所取浸出液体积的干土质量, g;

0.0355——氯根的摩尔质量, kg/mol。

5.6 允许偏差

按表 2 规定。

注

1 硝酸银滴定法(莫尔法)测定氯根(Cl^-)时,溶液的 pH 应在 6.5~10.5 之间。铬酸银能溶于酸,故溶液 pH 值不能低于 6.5;若 $\text{pH} > 10$,则会生成氧化银黑色沉淀。所以在滴定前,应用碳酸氢钠溶液调节至 $\text{pH} \approx 7$ 。

2 待测定液如有颜色,可用电位滴定法测定。

6 钙和镁离子的测定

本方法适用于森林土壤水溶性盐分分析中钙和镁离子的测定。

6.1 EDTA 络合滴定法

6.1.1 方法要点

在 $\text{pH} > 12$ 的溶液中, Mg^{2+} 将沉淀为氢氧化镁 [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], 故可用 EDTA 标准溶液直接滴定 Ca^{2+} (以钙红为指示剂), 由 EDTA 标准液的用量可求得钙离子的含量。取另一份浸出液, 调节 pH 至 10 时, 可用 EDTA 标准溶液滴定钙和镁离子的含量(以铬黑 T 为指示剂)。由钙和镁离子含量中减去钙离子量, 即为镁离子量。

6.1.2 试剂

6.1.2.1 0.02 mol/L EDTA 标准溶液:22.32 g EDTA 二钠盐,溶于水中,准确稀释至 3 L,如用 EDTA 配制,则取 17.53 g EDTA,溶于 120 mL 1 mol/L 氢氧化钠中,加无二氧化碳的水,准确稀释至 3 L,贮存于塑料瓶或硬质玻璃瓶中。

上述 EDTA 标准溶液的浓度于必要时,可用锌标准溶液或优级纯碳酸钙配制的钙标准溶液标定。

锌标准溶液的配法:先用 1:5 纯盐酸将锌粒(不是锌粉)表面的氧化锌洗去,继用水充分洗涤,再用乙醇洗几次,最后用乙醚淋洗几次,吹干。准确称取刚处理的锌粒约 0.7 g(准确至 0.000 2 g),溶于稍过量的 1:2 硝酸中,用水准确稀释至 500 mL,计算此锌标准溶液的准确浓度(约为 0.02 mol/L)。标定 EDTA 时,吸取 20.00 mL 锌液,放入 150 mL 锥形瓶中,滴加浓氨水,直到初生成的沉淀又溶尽为止。加入铬黑 T 指示剂少许,用 EDTA 滴定至溶液由酒红色刚变为纯蓝色为止。记下 EDTA 标准液的用量为 V_{EDTA} ,并按式(10)计算 EDTA 标准溶液的准确浓度。

$$c_{EDTA} = \frac{V_{Zn} \times c_{Zn}}{V_{EDTA}} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中: c_{EDTA} ——EDTA 溶液的浓度, mol/L;

V_{EDTA} ——EDTA 标准液的用量, mL;

V_{Zn} ——锌标准溶液的用量, mL;

c_{Zn} ——锌标准溶液的浓度, mol/L。

6.1.2.2 2 mol/L 氢氧化钠溶液:8 g 氢氧化钠(化学纯)溶于 100 mL 水中。

6.1.2.3 pH10 的氨缓冲溶液:67.5 g 氯化铵(NH_4Cl ,分析纯)溶于水中,加入 570 mL 新开瓶的浓氨水(密度 0.90 g/mL,分析纯),加水稀释至 1 L。注意防止吸收空气中的二氧化碳,最好贮存于塑料瓶中。

6.1.2.4 K-B 指示剂:先将 50 g 硫酸钾研细,再分别将 0.5 g 酸性铬蓝 K 和 1.0 g 萘酚绿 B 研细,将三者混合均匀,贮于暗色瓶,在干燥器中保存。

6.1.2.5 钙红指示剂:0.5 g 钙指示剂[2-羟基-1(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-萘甲酸],与 50 g 烘干的氯化钠共研极细。贮于密闭瓶中,用毕塞紧。

6.1.2.6 铬黑 T 指示剂:0.5 g 铬黑 T 与 100 g 烘干的氯化钠共研至极细。贮于密闭棕色瓶中,用毕塞紧。

6.1.3 主要仪器

同 5.3。

6.1.4 测定步骤

6.1.4.1 吸取 25.00 mL 浸出液放入 150 mL 锥形瓶中,加入 2 mL 2 mol/L 氢氧化钠,摇匀后放置 1 min,随即用玻璃勺加入 K-B 指示剂(或钙指示剂)少许,摇匀后立即用 25 mL 滴定管滴加 0.02 mol/L EDTA 标准溶液,随滴随摇,至溶液由酒红色突变为纯蓝色为终点,记录所用 EDTA 标准溶液的毫升数(V_1)。

6.1.4.2 另取 25.00 mL 浸出液,加 1 mL 氨缓冲液,摇匀后,加 K-B 指示剂(或铬黑 T 指示剂)少许,充分摇匀,立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色突变为纯蓝色为终点,近终点时必须缓慢滴定,充分摇动,记录所用 EDTA 的毫升数(V_2)。

6.1.5 结果计算

$$\text{土壤 } Ca^{2+} \text{ 含量} [cmol(\frac{1}{2}Ca^{2+})/kg] = \frac{c \times V_1 \times 2}{m \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\text{土壤 } Ca^{2+} \text{ 含量}(g/kg) = Ca^{2+} \text{ 含量} [cmol(\frac{1}{2}Ca^{2+})/kg] \times 0.0200 \times 10 \quad \dots\dots\dots(12)$$

$$\text{土壤 } Mg^{2+} \text{ 含量} [cmol(\frac{1}{2}Mg^{2+})/kg] = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 2}{m \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$\text{土壤 Mg}^{2+} \text{ 含量 (g/kg)} = \text{Mg}^{2+} \text{ 含量} \left[\text{cmol} \left(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} \right) / \text{kg} \right] \times 0.0122 \times 10 \dots\dots (14)$$

式中： c ——EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

m ——相当于分析时所取得浸出液体积的干土质量，g；

0.020 0—— $\frac{1}{2}$ 钙离子的摩尔质量，kg/mol；

0.012 2—— $\frac{1}{2}$ 镁离子的摩尔质量，kg/mol；

2——将 mol 换算成 $\text{mol} \left(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} \right)$ 和 $\text{mol} \left(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} \right)$ 。

6.1.6 允许偏差

按表 2 规定。

注

- 1 钙和镁离子测定时，若浸出液中碳酸根或重碳酸根含量较高，加碱后将生成碳酸钙而拖长 EDTA 的滴定终点。遇此情况，应参照浸出液中碳酸根和重碳酸根测定时所消耗的酸量，加入等浓度的 1:4 盐酸使之酸化，并煮沸以逐去二氧化碳。如试液中碳酸根和重碳酸根含量都很少，则可省去酸化、煮沸的操作。
- 2 以钙红为指示剂滴定钙离子时，溶液的 pH 值应维持在 12~14 之间。所用的氢氧化钠中不可含有碳酸钠，以防钙被沉淀为碳酸钙。碱化后应放置 1~2 min，使氢氧化镁沉淀形成，然后再加指示剂滴定，如此可得到清晰的终点。但碱化后也不宜久放，须及时滴定，否则溶液能吸收二氧化碳，使钙离子沉淀为碳酸钙，造成测定误差。
- 3 当镁离子较多时，往往会使测钙离子的结果偏低百分之几，因为氢氧化镁沉淀时会携带掉一些钙离子；被吸附的钙离子在到达滴定变色点后又逐渐进入溶液而自行恢复红色。遇此情况应补加少许 EDTA 标准溶液，并计入 V_2 之中。加入蔗糖能阻止钙离子随氢氧化镁而沉淀，可获得较好的结果。
- 4 土壤浸出液中所含锰、铁、铝、钨等金属离子的浓度很低，一般不必使用掩蔽剂。如果锰离子稍多，它能催化指示剂被空气氧化而使指示剂失效，此时应加盐酸羟胺或抗坏血酸等还原剂防止之。如果铁、铝等稍多，它们能闭塞指示剂，可用三乙醇胺等掩蔽之。
- 5 以铬黑 T 为指示剂滴定钙和镁离子含量时，溶液应准确地维持在 pH10。pH 值太高或太低都会使终点不敏锐，导致结果不准确。所用氨缓冲溶液最好是新配的；如果贮存不当，容易逸失氨气或吸收二氧化碳，也可能溶出玻璃中的碱土金属盐，从而引起测定误差。
- 6 由于 Mg-铬黑 T 螯合物与 EDTA 的反应在室温时不能瞬间完成，故近终点时必须缓慢滴定。如果将滴定溶液加热至 50~60℃ (其他条件相同)，则可以用常速进行滴定。若滴定超过了终点，可以加入已知量的氯化镁溶液 (或以天然硬水代替)，然后再用 EDTA 标准溶液回滴，计算时扣除与氯化镁相当的 EDTA 溶液的毫升数。

6.2 原子吸收分光光度法

6.2.1 方法要点

原子吸收分光光度法是基于光源 (空心阴极灯) 发出具有待测元素的特征谱线的光，通过试样所产生的原子蒸气时，被蒸气中待测元素的基态原子所吸收，透射光进入单色器，经分光后再照射到检测器上，产生直流电讯号，经放大器放大后，就可从读数器 (或记录器) 读出 (或记录) 吸收值。在一定的实验条件下，吸收值与待测元素浓度的关系是服从比尔定律的。因此测定吸收值就可求出待测元素的浓度。

原子吸收分光光度法测定钙和镁离子时所用的谱线波长、灵敏度和工作范围、工作条件如空心阴极灯电流、空气和乙炔的流量和流量比、燃烧器高度、喷雾量、狭缝宽度等须根据仪器型号、待测元素种类和干扰元素存在情况等通过实验测试来选定。

待测液中干扰离子的影响必须设法消除，否则会降低灵敏度或造成严重误差，甚至得出错误结果。测钙离子时的干扰离子较多，主要有磷酸根 (PO_4^{3-})、硅酸根 (SiO_3^{2-})、硫酸根 (SO_4^{2-})、其次是铝 (Al)、锰 (Mn)、镁 (Mg)、铜 (Cu) 等。铁 (Fe) 的干扰较小。测镁时干扰较少，仅硅酸根 (SiO_3^{2-}) 和铝 (Al) 有干扰，硫酸根 (SO_4^{2-}) 稍有影响。钙和镁测定时，上述干扰都可以用释放剂氯化镧 (LaCl_3) 或氯化锶 (SrCl_2) (终浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 有效地消除。

6.2.2 试剂

6.2.2.1 氯化镧溶液: 80.2 g 氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯) 溶于水, 定容至 1 L, 此溶液含镧 30 mg/mL。

6.2.2.2 氯化锶溶液: 40.6 g 氯化锶 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯) 溶于水, 定容至 1 L, 此溶液含锶 15 mg/mL。

6.2.2.3 氯化钠溶液: 25.4 g 氯化钠 (NaCl , 优级纯) 溶于水, 定容至 1 L, 此溶液含钠 10 mg/mL。

6.2.2.4 钙标准溶液: 2.498 g 碳酸钙 (CaCO_3 , 优级纯) 加水 10 mL, 在搅拌下滴加 6 mol/L 盐酸溶液, 直至碳酸钙全部溶解。加热逐去二氧化碳, 冷却后转入 1 L 容量瓶中, 用水定容, 此为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙标准溶液。取此标准溶液 25.00 mL, 用水准确稀释至 250 mL, 即为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙标准溶液。

6.2.2.5 镁标准溶液: 10.139 g 硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯) 溶于水, 用水定容至 1 L, 此为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁标准溶液。取此液 5.00 mL, 用水稀释至 100 mL, 即为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁标准溶液。

6.2.3 主要仪器

原子吸收分光光度计。

6.2.4 测定步骤

6.2.4.1 过滤的土壤浸出液应立即酸化(一般 50 mL 溶液中加入 1:4 盐酸 1 滴), 以防止钙和镁离子沉淀。吸取 5.00~10.00 mL 土壤浸出液(视钙和镁离子含量而定)放入 50 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 氯化镧溶液(测定镁离子时可加入氯化锶溶液)、2.5 mL 氯化钠溶液, 用水定容后, 在原子吸收分光光度计上按仪器使用说明书分别在 422.7 nm(钙)及 285.2 nm(镁)波长处, 测定钙和镁离子的吸收值。同时绘制工作曲线, 从曲线上查得该溶液中钙和镁离子的浓度。

6.2.4.2 工作曲线的绘制: 吸取 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙标准溶液 0, 1.25, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0 mL, 分别放入 50 mL 容量瓶中, 各加 5.0 mL 氯化镧溶液和 2.5 mL 氯化钠溶液, 用水定容, 即为 0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙的标准系列溶液。

吸取 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁标准溶液 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0 mL, 分别放入 50 mL 容量瓶中, 各加 5.0 mL 氯化镧(或氯化锶)溶液和 2.5 mL 氯化钠溶液, 用水定容, 即为 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁的标准系列溶液。

将钙和镁标准系列溶液分别在原子吸收分光光度计上测得吸收值, 绘制工作曲线。

6.2.5 结果计算

$$\text{土壤 Ca}^{2+} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}] = \frac{c_{\text{Ca}} \times 50}{m \times 10^3 \times 200.4} \times 1000 \dots\dots(15)$$

$$\text{土壤 Ca}^{2+} \text{ 含量} (\text{g}/\text{kg}) = \text{Ca}^{2+} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}] \times 0.200 \dots\dots(16)$$

$$\text{土壤 Mg}^{2+} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}] = \frac{c_{\text{Mg}} \times 50}{m \times 10^3 \times 121.5} \times 1000 \dots\dots(17)$$

$$\text{土壤 Mg}^{2+} \text{ 含量} (\text{g}/\text{kg}) = \text{Mg}^{2+} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}] \times 0.122 \dots\dots(18)$$

式中: c_{Ca} ——待测液中钙离子的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

c_{Mg} ——待测液中镁离子的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

50——测定时体积, mL;

m ——相当于分析时所取得浸出液体积的干土质量, g;

200.4 和 121.5——每厘摩尔钙离子($\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$)和每厘摩尔镁离子($\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$)的质量, mg;

0.200 和 0.122——每厘摩尔钙离子($\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$)和每厘摩尔镁离子($\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$)的质量, g。

6.2.6 允许偏差

按表 2 规定。

注

- 1 待测液的浓度应稀释到符合该元素的工作范围内。测定钙、镁的灵敏度不一样,必要时分别吸取不同体积的待测液稀释后测定。
- 2 镁离子浓度大于 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时,会使钙离子的测定结果偏低,钠离子、钾离子、硝酸根离子浓度在 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下则均无干扰。

7 硫酸根的测定

7.1 土壤浸出液中硫酸根的预测

7.1.1 试剂

7.1.1.1 50 g/L 氯化钡溶液:5.0 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯)溶于 100 mL 水中。

7.1.1.2 1:1 盐酸溶液:浓盐酸(密度 1.19 g/mL)与水等体积混合。

7.1.2 测定步骤

7.1.2.1 取 5.0 mL 土壤浸出液,放入 2 cm 口径的小试管中,加入 1:1 盐酸 2 滴、5 滴 50 g/L 氯化钡溶液,立即混匀,观察混浊情况,并用线条法与硫酸根标准浊液比浊,估测硫酸根的大致含量。据此按表 3 选择适宜的硫酸根测定方法和测定时应取浸出液的体积,以及 EDTA 方法中钡镁混合剂的用量。

表 3 浸出液中 SO_4^{2-} 预测和测定方法的选择及各法的控制条件

等级	加 BaCl_2 后浑浊情况	SO_4^{2-} 浓度 $\mu\text{g}/\text{mL}$	EDTA 法		用比浊法时 浸出液的处理	适用方法
			应取浸出 液体积 mL	钡镁混合 剂用量 mL		
1	几分钟后微浑浊	10~25	25	5	不需处理	比浊法
2	立即显微浑浊	25~50	25	5	不需处理	比浊法和 EDTA 法
3	立即浑浊	50~100	25	5	需稀释	EDTA 法
4	立即有沉淀	100~200	25	10	需稀释	EDTA 法
5	立即有大量沉淀	>200	10	>5	需大量稀释	EDTA 法或质量法

7.1.2.2 硫酸根标准系列浊液的配制:先配制含硫酸根离子 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液(0.226 8 g 硫酸钾溶于水,定容 250 mL),分别取不同量的硫酸根标准液,用纯水稀释成含硫酸根 10,25,50,100,200,400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准系列溶液。各取 5 mL 按以上手续酸化和显浊即成为标准系列浊液。

7.1.2.3 比浊方法:将未知浊液与浊度相近的标准浊液管并立,一起放在画有粗细线条的卡片前,透过浊液观察线条的相对清晰度,估测未知液中硫酸根的大致含量(表 3)。

7.2 EDTA 间接滴定法

本方法适用于森林土壤水溶性盐分分析中硫酸根(适宜范围为 20~300 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的测定。

7.2.1 方法要点

先用过量的氯化钡将溶液中的硫酸根沉淀完全,过量的钡离子连同浸出液中原有的钙和镁离子,在 pH10 并以铬黑 T 为指示剂的条件下,用 EDTA 标准溶液滴定之。为了终点清晰,应添加一定量的镁离子。由净消耗的钡离子量即可计算硫酸根量。

7.2.2 试剂

7.2.2.1 1:4 盐酸溶液:10 mL 浓盐酸(密度 1.19 g/mL)与 40 mL 水混合均匀。

7.2.2.2 pH10 氨缓冲液:同 6.1.2.3。

7.2.2.3 0.02 mol/L EDTA 标准溶液:同 6.1.2.1。

7.2.2.4 钡镁混合剂:1.22 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和 1.02 g 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水,稀释至 500 mL,此溶液中钡与镁离子的浓度各为 0.01 mol/L,每毫升约可沉淀硫酸根 1 000 μg 。

7.2.2.5 铬黑 T 指示剂:同 6.1.2.6。

7.2.2.6 K-B 指示剂:先将 50 g 氯化钠研细,再分别将 0.5 g 酸性铬蓝 K 和 1.0 g 萘酚绿 B 研细,将三者混合均匀,贮于暗色瓶,在干燥器中保存。

7.2.3 主要仪器

电炉;其他同 5.3。

7.2.4 测定步骤

7.2.4.1 根据预测的结果,吸取 10.00~25.00 mL 浸出液,放入 150 mL 锥形瓶中。(如浸出液取量较少,应用水稀释至约 25 mL),加入 8 滴 1:4 盐酸,加热至沸。按表 3 中规定用量,准确加入一定量的钡镁混合剂,记下所加入的毫升数(钡镁混合剂应过量 50%~100%,使硫酸钡沉淀后,溶液中钡离子浓度达 0.002 5 mol/L 以上)。继续微沸 5 min,冷却后放置 2 h(或放置过夜)。

7.2.4.2 在此液中加入 2 mL 氨缓冲液,摇匀,再加入少许 K-B 指示剂,充分摇匀,立即用 EDTA 滴定至红色突变为纯蓝色为止。终点前如颜色太浅,可稍添加一些指示剂。记录所用 EDTA 标准溶液的毫升数 V_3 。

7.2.4.3 另取约 25 mL 纯水,加 8 滴 1:4 盐酸和与上述同体积的钡镁混合剂。再加 2 mL 氨缓冲液和指示剂少许,同样用 EDTA 溶液滴定。记录所用 EDTA 溶液的毫升数 V_4 。

7.2.5 结果计算

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})/\text{kg}] = \frac{2c \times (V_2 + V_4 - V_3)}{m \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots(19)$$

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量} (\text{g}/\text{kg}) = \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})/\text{kg}] \times 0.0480 \times 10 \quad \dots\dots(20)$$

式中: c ——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——测钙和镁离子含量时所用 EDTA 标准溶液的体积, mL;

m ——相当于分析时所取浸出液体积的干土质量, g;

0.0480—— $\frac{1}{2}$ 硫酸根的摩尔质量, kg/mol;

2——将 mol 换算成 $\text{mol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})$ 。

7.2.6 允许偏差

按表 2 规定。

注

1 用 EDTA 法测定硫酸根时沉淀剂钡离子的用量至少应超过理论计算需用量的 50%~100%。如果加入钡镁合剂的量不足时,将得到完全错误的结果。故在分析样品时须先用简单方法预测浸出液中硫酸根的大致含量后,根据预测值来确定钡镁合剂的正确用量。

2 土壤浸出液中钙和镁离子多而硫酸根很少时,用 EDTA 法很难准确测定硫酸根。因为在此法中,硫酸根的量是由两个大数值之差求算的,如果这个差数很小,它的相对误差往往较大。有人提出溶液中有较多钙和镁离子存在时,应先用离子交换树脂除去,然后再用 EDTA 法测定硫酸根。

7.3 硫酸钡比浊法

本方法适用于森林土壤水溶性盐分分析中硫酸根(小于 40 $\mu\text{g}/\text{mL}$)的测定。

7.3.1 方法要点

在一定条件下,向试液中加入氯化钡(BaCl_2)晶粒,使与硫酸根形成的硫酸钡(BaSO_4)沉淀分散成较稳定的悬浊液,用比色计或比浊计测定其浊度(吸收值)。同时绘制工作曲线,由未知浊液的浊度查曲线,即可求得硫酸根浓度。比浊法适用于硫酸根浓度小于 40 mg/L 的试液中硫酸根的测定。

7.3.2 试剂

7.3.2.1 硫酸根标准溶液:0.1814 g 硫酸钾(分析纯,110 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h)溶于水,定容至 1 L。此溶液含硫酸根 0.1 mg/mL。

7.3.2.2 稳定剂:75.0 g 氯化钠(分析纯)溶于 300 mL 水中,加入 30 mL 浓盐酸和 100 mL 无水乙醇,再加入 50 mL 甘油,充分混合均匀。

7.3.2.3 氯化钡晶粒:将氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯)结晶磨细过筛,取粒度为 0.25~0.5 mm 之间的晶粒备用。

7.3.3 主要仪器

量勺(容量 0.3 cm^3 ,盛 1.0 g 氯化钡);光电比色计(或分光光度计或比浊计)。

7.3.4 测定步骤

7.3.4.1 根据预测结果,吸取 25.00 mL 土壤浸出液(硫酸根浓度在 40 mg/L 以上者,应减少用量,并用纯水准确稀释至 25.00 mL),放入 50 mL 锥形瓶中。准确加入 1.0 mL 稳定剂和 1.0 g 氯化钡晶粒(可用量勺量取),立即转动锥形瓶至晶粒溶完为止。将上述浊液在 15 min 内于 420 nm 或 480 nm 处进行比浊(比浊前须逐个摇匀浊液)。用同一土壤浸出液(25 mL 中加 1 mL 稳定剂,不加氯化钡),调节比色(浊)计吸收值“0”点,或测读吸收值后在土样浊液吸收值中减去之,从工作曲线上查得比浊液中的硫酸根含量(mg/25 mL)。记录测定时的室温。

7.3.4.2 工作曲线的绘制:分别吸取含硫酸根 0.1 mg/mL 的标准溶液 0,1,2,4,6,8,10 mL,分别放入 25 mL 容量瓶中,用水准确稀释至 25.00 mL,即成含硫酸根 0,0.1,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 mg/25 mL 的标准系列溶液。按上述与待测液相同的步骤,加 1 mL 稳定剂和 1 g 氯化钡晶粒显浊和测读吸收值后绘制工作曲线。

测定土样和绘制工作曲线时,必须严格按照规定的沉淀和比浊条件操作,以免产生较大的误差。

7.3.5 结果计算

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量(g/kg)} = \frac{m_1}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(21)$$

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量}[\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})/\text{kg}] = \frac{\text{SO}_4^{2-} \text{ 含量(g/kg)}}{0.0480 \times 10} \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中: m_1 ——由工作曲线查得 25 mL 浸出液中的硫酸根含量,mg;

m ——相当于分析时所取浸出液体积的干土质量,mg;

0.0480—— $\frac{1}{2}$ 硫酸根的摩尔质量,kg/mol。

7.3.6 允许偏差

按表 2 规定。

注

1 浊液放置的时间应当一致,以减小误差。

2 每批土样测定时都应重新绘制工作曲线,在测读 20~30 个样品吸收值后,应取 1、2 个合适浓度(接近待测液中硫酸根浓度)的硫酸根标准溶液检验工作曲线的可靠性。

7.4 硫酸钡质量法

本方法适用于森林土壤水溶性盐分分析中硫酸根(含量较高)的测定。

7.4.1 方法要点

在一定条件下用钡离子使浸出液中硫酸根生成纯净、结晶粗大的硫酸钡沉淀,过滤,洗净,烘干,灼烧,称其质量,计算土壤中硫酸根含量。

7.4.2 试剂

7.4.2.1 50 g/L 氯化钡溶液:同 7.1.1.1。

7.4.2.2 0.1 mol/L 硝酸银溶液:1.7 g 硝酸银(AgNO_3 ,分析纯)溶于 100 mL 水中,贮于棕色瓶中。

7.4.3 主要仪器

电炉;水浴;喷灯;高湿电炉(马福炉);分析天平(感量 0.000 2 g);坩埚钳等。

7.4.4 测定步骤

7.4.4.1 吸取完全清亮的土壤浸出液 100.0 mL(含硫酸根应在 20 mg 以上,最好有 100 mg。硫酸根浓度在 10 mg 以下者,应酌量多取浸出液并蒸发浓缩),放入 250 mL 烧杯中,加 3 mL 1:3 盐酸,加热近沸。逐滴加入 5% 氯化钡溶液(预热至约 80℃),随加随搅拌,加至硫酸钡沉淀完全,即在上部清液中再加几滴氯化钡溶液时,看不到有更多沉淀生成为止。此时再添加约 5 mL 氯化钡溶液(氯化钡以过量 50%~100% 为宜,总用量一般不超过 15 mL)。

7.4.4.2 将烧杯和内容物放在沸水浴上加热 3 h,取下,放置过夜。用倾泻法在紧密的无灰定量滤纸上过滤,杯中沉淀用热水洗 2~3 次,然后转入滤纸,继续洗至无氯离子为止(用 0.1 mol/L 硝酸银溶液检查最后的洗涤液),但沉淀不宜过多地洗涤。

7.4.4.3 沉淀用滤纸包好后放入事先已灼烧至恒定质量的瓷坩埚中,烘干,小心地在通气状况下灰化滤纸,再移入 800℃ 高温电炉中灼烧 15 min(沉淀灼烧后应为白色)。取出稍冷后,在干燥器中冷却约 30 min,称量,再同上灼烧,称量,至恒定质量(两次质量之差不超过 0.5 mg)为止。

7.4.5 结果计算

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量(g/kg)} = \frac{m_1 \times 0.4116}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量}[\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})/\text{kg}] = \frac{\text{SO}_4^{2-} \text{ 含量(g/kg)}}{0.0480 \times 10} \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中: m_1 ——硫酸钡的质量, g;

m ——相当于分析时所取浸出液体积的干土质量, g;

0.4116——硫酸钡换算成硫酸根(SO_4^{2-})的系数;

0.0480—— $\frac{1}{2}$ 硫酸根的摩尔质量, kg/mol。

7.4.6 允许偏差:

按表 2 规定。

8 钠和钾离子的测定

本方法适用于森林土壤水溶性盐分分析中钠和钾离子的测定。采用火焰光度法。

8.1 方法要点

待测液在火焰光度计上,用压缩空气喷成雾状,并与乙炔(或煤气)及其他可燃气体混合燃烧。溶液中的钠、钾离子在火焰高温激发下,辐射出钠、钾元素的特征光谱,用滤光片分离选择后,经光电池或光电倍增管,把光能转换为电能,放大后用微电流表(检流计)量电流的大小,在一定的测定条件下,光电流的大小与溶液里该元素的含量成正相关。从钠、钾标准溶液浓度和相应的检流计读数所作工作曲线中,即可查出待测液的钠、钾深度,然后计算样品的钠、钾含量。

8.2 试剂

8.2.1 钠、钾混合标准溶液:

钠标准溶液:2.5430 g 氯化钠(分析纯,105℃烘 4~6 h)溶于水,定容至 1 L,此为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 钠标准溶液。

钾标准溶液:1.9069 g 氯化钾(分析纯,105℃烘 4~6 h)溶于水,定容至 1 L,此为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 钾标准溶液。

将上述 1000 $\mu\text{g/mL}$ 氯化钠和氯化钾标准溶液等体积混合,摇匀即成 500 $\mu\text{g/mL}$ 钠、钾混合标准溶液。贮于塑料瓶中。

8.2.2 0.1 mol/L 硫酸铝溶液:34 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$,分析纯]或 66 g 硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中,稀释至 1 L。

8.3 主要仪器

火焰光度计。

8.4 测定步骤

8.4.1 吸取 5.00~10.00 mL 土壤浸出液(视钠、钾含量而定),放入 25 mL 容量瓶中,加入 1 mL 0.1 mol/L 硫酸铝溶液,用水准确稀释至 25.00 mL,摇匀。将此液倒入烧杯(50 mL)中。

8.4.2 将上述待测液在火焰光度计上,按仪器使用说明书分别进行钠和钾离子测定,记下读数。从工作曲线上查得该溶液中钠和钾离子的浓度。

8.4.3 工作曲线的绘制:将 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钠和钾混合标准溶液 1 份,加 3 份水,准确稀释成 125 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钠、钾标准溶液。吸取 125 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钠、钾标准液 0,1,2,3,4,5,6,8,10 mL,分别放入 25.0 mL 容量瓶中,各加 1 mL 0.1 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,用水准确稀释至 25.00 mL,即成为含钠和钾各为 0,5,10,15,20,25,30,40,50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准系列溶液。在火焰光度计上(与土壤浸出液测定的同时)分别测得钠、钾标准系列溶液在检流计上的读数。以此读数为纵坐标,浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标,绘制工作曲线。

8.5 结果计算

$$\text{土壤 Na}^+ \text{ 含量}[\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}] = \frac{c_{\text{Na}} \times 25}{m \times 10^3 \times 230} \times 1000 \dots\dots\dots(25)$$

$$\text{土壤 Na}^+ \text{ 含量}(\text{g}/\text{kg}) = \text{Na}^+ \text{ 含量}[\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}] \times 0.230 \dots\dots\dots(26)$$

$$\text{土壤 K}^+ \text{ 含量}[\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}] = \frac{c_{\text{K}} \times 25}{m \times 10^3 \times 390} \times 1000 \dots\dots\dots(27)$$

$$\text{土壤 K}^+ \text{ 含量}(\text{g}/\text{kg}) = \text{K}^+ \text{ 含量}[\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}] \times 0.390 \dots\dots\dots(28)$$

式中:

c_{Na} ——待测液中钠离子浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

c_{K} ——待测液中钾离子浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

25——测定体积,mL;

m ——相当于分析时所取浸出液体积的干土质量,g;

390 和 230——每厘摩尔 K^+ 和 Na^+ 的质量,mg;

0.390 和 0.230——每厘摩尔钠离子和钾离子的质量,g。

8.6 允许偏差

按表 2 规定。

9 离子总量的计算

9.1 结果计算

$$\text{土壤中水溶性盐离子总量}[\text{cmol}(\text{e}^- + \text{p}^+)/\text{kg}] =$$

$$\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})/\text{kg} +$$

$$\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+} + \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+)/\text{kg} \dots\dots\dots(29)$$

$$\text{土壤中水溶性盐离子总量}(\text{g}/\text{kg}) =$$

$$(\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})(\text{g}/\text{kg}) +$$

$$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+)(\text{g}/\text{kg}) \dots\dots\dots(30)$$

9.2 允许偏差

按表 4 规定。

表 4 全盐量(质量法)与离子总量之间的允许偏差

全盐量范围,g/kg	相对偏差,%
0.5~2.0	20~15
2.0~5.0	15~10
>5.0	10~5