

前 言

本标准是对 GB/T 7865—1987《森林土壤交换性钙和镁的测定》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。

酸性或中性土壤用 1 mol/L 乙酸铵溶液(pH7.0)交换释放出乙酸,不致破坏土壤吸收复合体,而浸出液中的乙酸铵在蒸干过程中又容易分解除去,因此残余物中的钙、镁适合于用 EDTA 络合滴定法测定。近年来原子吸收分光光度法被广泛应用,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光谱,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,从计数器上读出吸收值,在一定浓度范围内,吸收值与待测液浓度成正相关,因此从测定待测元素的吸收值可求得待测元素浓度。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7865—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:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、杨光滢、屠星南、张萍。

1 范围

本标准规定了采用乙酸铵交换-EDTA 络合滴定法和乙酸铵交换-原子吸收分光光度法测定酸性和中性森林土壤中交换性钙和镁的方法。

本标准适用于酸性和中性森林土壤中交换性钙和镁的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

LY/T 1240—1999 森林土壤交换性酸度的测定

LY/T 1243—1999 森林土壤阳离子交换量的测定

3 1 mol/L 乙酸铵交换-EDTA 络合滴定法

3.1 方法要点

土壤样品用 1 mol/L 乙酸铵溶液(pH7.0)处理后的浸出液,蒸干后用稀盐酸溶解残渣,即可用 EDTA 络合滴定法测定钙、镁。

3.2 试剂

3.2.1 pH10 氨缓冲溶液:67.5 g 氯化铵(化学纯)溶于无二氧化碳的水中,加入新开瓶的浓氨水(化学纯,密度 0.9 g/mL,含氨 250 g/L)570 mL,用水稀释至 1 L,贮于塑料瓶中,并注意防止吸收空气中的二氧化碳。

3.2.2 K-B 指示剂:0.5 g 酸性络蓝 K 和 1.0 g 萘酚绿 B,与 100 g 于 105 C 烘过的氯化钠一同研细磨匀,越细越好,贮于棕色瓶中。

3.2.3 0.010 0 mol/L EDTA 标准溶液:先将乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_10\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,相对分子质量 372.1,分析纯)在 80°C 干燥 2 h,保存于干燥器中。每升溶液中溶解 3.722 5 g EDTA 二钠,贮存于塑料试剂瓶中。

3.2.4 2 mol/L 氢氧化钠溶液:8.0 g 氢氧化钠(化学纯)溶于 100 mL 无二氧化碳的水中。

3.2.5 1:3 盐酸溶液。

3.2.6 1:1 氨水。

3.3 主要仪器

烧杯(200 mL)。

3.4 测定步骤

吸取 1 mol/L 乙酸铵处理土壤的浸出液(LY/T 1243—1999 中 3.4)25.00 mL 两份,分别放入 200 mL 烧杯中,低温蒸干。往蒸干的烧杯内加 3~5 滴 1:3 盐酸溶液,溶解残渣,并加入少量水擦洗烧

杯内壁,加水使溶液总体积控制在 40 mL 左右。

其中一份钙、镁含量的测定:用 1:1 氨水中中和溶液至中性(用 pH 试纸检查),加 pH10 氨缓冲溶液 3.5 mL,再加 K-B 指示剂 0.1 g,用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色,记录消耗的 EDTA 溶液的体积(V_1)。同时做一份空白试验,记录其 EDTA 溶液的体积(V_0)。

另一份作钙的测定:用 2 mol/L 氢氧化钠调节溶液到 pH12,加 0.1 g K-B 指示剂,用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色,消耗 EDTA 溶液的体积为 V_2 。同时做空白试验,记录其消耗 EDTA 溶液的体积(V'_0)。

3.5 结果计算

$$b(\text{Ca, exch}) = \frac{(V_2 - V'_0) \times c \times 2 \times t_s}{m_1 \times K_2 \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$b(\text{Mg, exch}) = \frac{[(V_1 - V_0) - (V_2 - V'_0)] \times c \times 2 \times t_s}{m_1 \times K_2 \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: $b(\text{Ca, exch})$ ——交换性钙含量, $\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}$;

$b(\text{Mg, exch})$ ——交换性镁含量, $\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}$;

V_1 ——滴定钙镁含量用去 EDTA 溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定钙镁含量空白试验用去 EDTA 溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定钙用去 EDTA 溶液的体积, mL;

V'_0 ——滴定钙空白试验用去 EDTA 溶液的体积, mL;

c ——EDTA 标准溶液的浓度折合为 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 或 $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ 的摩尔浓度时须乘 2, mol/L;

t_s ——分取倍数 $\left[t_s = \frac{\text{浸出液体积}(\text{mL})}{\text{吸取浸出液体积}(\text{mL})} = \frac{250}{25} \right]$;

m_1 ——风干土样质量, g;

K_2 ——将风干土样换算为烘干土样的水分换算系数;

10——将 mmol 换算成 cmol 的倍数。

3.6 允许偏差

按 LY/T 1240—1999 中表 1 的规定。

注:乙酸铵浸出液中如有漂浮的枯枝落叶等粗有机质,应先过滤后进行测定。否则这些有机质中的钙、镁经蒸干后加酸溶解时,亦被浸提入溶液中,影响土壤交换性钙、镁的测定结果。

4 1 mol/L 乙酸铵交换-原子吸收分光光度法

4.1 方法要点

以 1 mol/L 乙酸铵为土壤交换剂,用原子吸收分光光度法测定土壤交换性钙、镁时,所用的钙、镁标准溶液中应加入同量的 1 mol/L 乙酸铵溶液,以消除基体效应。此外,在土壤浸出液中,还应加入释放剂锶(Sr),以消除铝、磷和硅对钙测定的干扰。

4.2 试剂

4.2.1 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙标准溶液; 2.497 2 g 碳酸钙(CaCO_3 , 分析纯, 经 110°C 烘 4 h)溶于 1 mol/L 盐酸溶液中,煮沸赶去二氧化碳,用水洗入 1 L 容量瓶中,定容,此标准溶液含钙 0.050 0 $\text{mol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{L}$ 。

4.2.2 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁标准溶液; 1.000 0 g 金属镁(光谱纯)溶于少量 6 mol/L 盐酸溶液中,用水洗入 1 L 容量瓶,定容,此标准溶液含镁 0.083 3 $\text{mol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{L}$ 。

4.2.3 钙、镁标准系列混合溶液(其中含钙 0~24 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 含镁 0~6 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 分别吸取不同量的 10 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙(Ca)和 10 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 镁(Mg)的标准溶液,用 1 mol/L 乙酸铵溶液定容配制含钙

(Ca)1,4,8,12,16,20,24 $\mu\text{g/mL}$ 和镁(Mg)0.5,1,2,3,4,5,6 $\mu\text{g/mL}$ 的混合溶液。各混合液中应先加入 30 g/L 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液,使配制的溶液中含锶(Sr)1 000 $\mu\text{g/mL}$ 。

4.2.4 1 mol/L 乙酸铵溶液(pH7.0);同 LY/T 1243—1999 中 3.2.1。

4.3 主要仪器

原子吸收分光光度计,钙和镁的空心阴极灯。

4.4 测定步骤

吸取 1 mol/L 乙酸铵溶液处理土壤的浸出液(LY/T 1243—1999 中 3.4)20.00 mL 于 25 mL 容量瓶中,加 30 g/L 氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液 2.5 mL,用 1 mol/L 乙酸铵溶液定容。定容后的溶液直接在选定工作条件的原子吸收分光光度计上用 422.7 nm(钙)和 285.2 nm(镁)波长处测定吸收值。在成批样品测定过程中,要按一定时间间隔用标准溶液校正仪器。

先用标准系列溶液在相同条件下测定吸收值,绘制浓度—吸收值工作曲线。

根据待测液中钙、镁的吸收值,分别在工作曲线上查得钙、镁的浓度($\mu\text{g/mL}$)。

4.5 结果计算

$$b(\text{Ca}, \text{exch}) = \frac{c \times V \times t_s}{m_1 \times K_2 \times 200.4 \times 10^3} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$b(\text{Mg}, \text{exch}) = \frac{c \times V \times t_s}{m_1 \times K_2 \times 121.53 \times 10^3} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: $b(\text{Ca}, \text{exch})$ ——交换性钙含量, $\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}$;

$b(\text{Mg}, \text{exch})$ ——交换性镁含量, $\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}$;

c ——从工作曲线上查得测读液的钙(或镁)的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——测读液体积, 25 mL;

t_s ——分取倍数 $[t_s = \frac{\text{浸出液体积(mL)}}{\text{吸取浸出液体积(mL)}} = \frac{250}{20}]$;

m_1 ——风干土样质量, g;

K_2 ——将风干土样换算成烘干土样的水分换算系数;

200.4—— $\frac{1}{2}$ 钙离子(Ca^{2+})的厘摩尔质量, mg/cmol ;

121.53—— $\frac{1}{2}$ 镁离子(Mg^{2+})的厘摩尔质量, mg/cmol 。

4.6 允许偏差

同 3.6。

注

1 土壤浸出液中如有漂浮的枯枝落叶等粗有机质,应先过滤除去,避免阻塞喷雾装置。

2 原子吸收分光光度计测钙、镁的条件,参照仪器说明书。