

第十三章 土壤阳离子交换性能的测定

土壤交换性能是由组成土壤胶体的有机无机胶体表面性质所决定。土壤胶体表面所能吸收的各种交换性阳离子的总量，包括交换性盐基（K、Na、Ca、Mg）和交换性酸（H、Al），称为阳离子交换量。其数值以每100g土壤毫克当量表示（me/100g土）。土壤阳离子交换性能的分析包括土壤交换量、各种交换性阳离子的测定和盐基饱和度、石灰需要量的计算等。

阳离子交换量的大小及交换性阳离子组成等可作为评价土壤保水保肥能力的指标，是改良土壤和合理施肥的重要依据之一，也是土壤肥力的重要指标。同时也是土壤分类的重要根据。

土壤交换性能的测定，是根据离子交换的规律进行的，所用交换剂的种类和浓度因不同土壤和不同交换性项目而各异。因此交换剂的选择实质上就是分析方法的选择。对中性 and 酸性土壤现今较完善的分析方法是1N NH_4OAc 淋洗法，此法可在同一土样中测定交换量，交换性盐基总量，交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等，对于酸性土壤中的交换性钠，含量甚少，可以不测。

石灰性土壤含游离的碳酸钙、镁，是盐基饱和（主要是Ca饱和）的土壤，一般只需作交换量的测定。从土壤分类及肥力方面考虑，必要时也需作交换性阳离子组成的测定。测定石灰性土壤交换量的最大困难，是交换剂对碳酸钙、镁的溶解。由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 始终参与溶液中的交换平衡，阻碍它们被交换完全，因此，交换剂的选择是测定石灰性土壤交换量的重要问题。

石灰性土壤在大气 CO_2 分压下的平衡pH接近于pH8.2，此时，许多交换剂对石灰质的溶解度很低。据研究，用于石灰性土壤的交换剂。以pH8.2 1N NaOAc 较好，pH8.2 BaCl_2 、TEA

(三乙醇胺)其次。 $\text{pH } 7$, $1\text{ N NH}_4\text{OAc}$ 对石灰质溶解太强,一般不适用。但也可先以 $1\text{ N NH}_4\text{Cl}$ 分解石灰,然后再用 $1\text{ N NH}_4\text{OAc}$ 进行交换。另外可用草酸盐沉淀剂及EDTA二钠盐等络合剂作为速测交换剂。

盐碱土都是盐基饱和土壤,主要测定交换量和交换性钠并计算碱化度,作为土壤分类及改良利用的依据。有的盐土含有大量镁盐,成为主要的危害因素,需测定交换性镁。

盐碱土不仅是盐基饱和的土壤,而且如华北、西北一带多数盐碱土既含石灰又含易溶性盐,也有一些还含有石膏,因此在选择交换剂时,应注意避免和减少石灰(及一些土壤中的石膏)的溶解问题。还应先除去易溶性盐。下表是石灰和石膏在几种交换剂中的溶解度。

溶解度表 g/L

溶 剂 物成分	纯 水	$\text{pH } 8.2\ 1\text{ N}$ NaOAc	$\text{pH } 8.2\ 0.4\text{ N NaOAc}-$ 0.1 N NaCl (60%乙醇溶液)
石膏(CaSO_4)	0.209	2.108	0.394
石灰(CaCO_3)	0.105	0.075	0.200

根据溶解度情况看出, $\text{pH } 8.2\ 0.4\text{ N NaOAc}-0.1\text{ N NaCl}$ 的乙醇溶液特别适合于石膏盐土,而 $\text{pH } 8.2\ 1\text{ N NaOAc}$ 则更适于普通石灰性土。由于盐碱土 pH 一般较高,除去测定交换性 Na^+ 、 Mg^{2+} 之外,不适于使用 NH_4^+ 作指示阳离子测定交换量,以免挥发损失带来误差。

第一节 中性、酸性土壤交换量和交换性阳离子的测定

一、交换量的测定

(一) 醋酸铵法

1. 适用范围及本法要点 本法被广泛用于中性及酸性土壤交换量的例行分析，其浸提液尚可用于交换性盐基总量及可交换性阳离子的测定。对石灰性土壤若碳酸钙含量少于1%时，可用醋酸铵淋洗法测定，若碳酸钙含量在1—5%之间，可用100ml 0.5%或1N醋酸浸泡土壤过夜，以除去碳酸盐后，再按本法测定，若碳酸钙含量过高，一般不宜用本法测定。

本法的优点是：醋酸铵与盐基不饱和土壤作用时，所释放出的是弱酸，不致破坏土壤吸收复合体，醋酸铵的缓冲性强，先后交换出来的溶液的pH几乎不变，如测溶液中交换性盐基时，多余的醋酸铵也易被灼烧分解除去。本法的缺点是：对于某些土壤中含有吸附铵离子性能特别强的粘土矿物（如蛭石或黑云母等），铵离子很难被交换出来，且醋酸铵能与部分腐殖质形成可溶性的溶胶而被淋洗出来，使测定结果偏低，相反，对某些富含铁铝的土壤，又因土壤胶体上吸附的过量铵离子不易被酒精洗去，使测定结果略偏高。

本法要点为：用1N NH_4OAc 溶液（pH7.0）反复处理土壤，使土为 NH_4^+ 饱和，过量的 NH_4OAc 用95%乙醇洗去，然后用10%NaCl代换出土壤胶体上的 NH_4^+ ，溶液中的铵，用定氮蒸馏法进行测定，即可计算求得土壤阳离子交换量。

2. 试剂配制

（1）中性1N醋酸铵溶液：取冰醋酸（99.5%）57ml，加蒸馏水稀释至500ml，加69ml浓氨水（ NH_4OH ），再加蒸馏水至约980ml，用 NH_4OH 或HAC调节溶液至pH7.0，然后用蒸馏水稀释到1L。或称化学纯醋酸铵77.09g，用水溶解，定容至近1L，最后调节至pH7.0。

（2）异丙醇99%或乙醇95%。

（3）10%酸化氯化钠溶液：100gNaCl溶于1000ml蒸馏水中，加浓盐酸（比重1.19）约0.4ml，此液酸度约为0.005N。

（4）氯化铵-氢氧化铵缓冲液（pH10），将100ml1N NH_4Cl 与500ml1N NH_4OH 混合。

(5) 铬黑T指示剂: 取0.2g铬黑T溶于50ml 95%乙醇中, 三周内使用。

(6) 纳氏试剂, 溶解45.5gHgI₂和35.0gKI于少量水中, 再称112gKOH也溶解于水中, 将此溶液倒入1L容量瓶中冷却后加水至刻度, 摇匀, 放置数日。用虹吸方法将上层澄清液移入棕色试剂瓶中备用。

(7) 1N NaOH: 称40gNaOH溶于1L水中。

(8) 氨蒸馏法测NH₄⁺所需试剂: 标准酸, 硼酸, 溴甲酚绿-甲基红混合指示剂等配法同全氮测定。

(9) 石英砂: 化学纯。

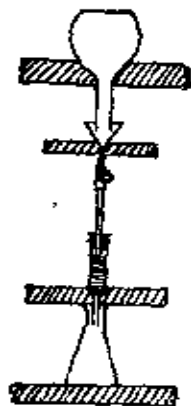


图 13-1 自动淋洗装置

3. 测定步骤 称取4.00—6.00g通过1mm筛孔的风干土样(砂土6g, 粘土4g), 加2—6g石英砂, 混匀。将淋滤管下部塞进干净棉花, 使溶液通过棉塞后滤出速度为15—20滴/分, 然后将样品移入淋滤管。淋滤管下端, 如图13-1接一干净的250ml三角瓶, 稍为振摇淋滤管, 使管内土面平整。用一张直径稍小于淋滤管内径的圆形滤纸放在土面上, 用玻棒轻压滤纸, 以免滤纸上浮土粒冲浑。然后缓缓加入中性1N NH₄OAc, 至液面达淋滤管上端约2—3cm深处为止。

另取250ml容量瓶, 盛中性1N NH₄OAc 200ml左右, 用一张直径稍大于瓶外径的圆形滤纸贴紧瓶口, 使瓶倒立时溶液不流出, 并将倒立瓶口伸入淋滤管, 使瓶口与管内液面接触, 固定容量瓶位置, 用玻棒轻轻拨开瓶口滤纸, 即可保持自动淋洗, 至滤出液无Ca²⁺为止(用白瓷比色板取滤液2滴, 加pH10缓冲液3滴, 铬黑T 1滴, 溶液呈蓝色示无Ca²⁺, 红色示有Ca²⁺), 一般在滤液达150ml左右即可。滤液定容至250ml供交换性盐基的测定。

另取一250ml三角瓶接在淋滤管下, 用99%异丙醇或95%乙

醇淋洗土壤，至滤液中无 NH_4^+ 为止(用纳氏试剂检验)。

最后用干净的250ml容量瓶接在淋滤管下，用酸化的10% NaCl淋洗 NH_4^+ 饱和的土壤，至滤出液无 NH_4^+ 为止(约200—230 ml已足)最后用10% NaCl定容至250ml，摇匀。

吸取淋滤液50ml放入150ml开氏瓶中按普通定氮蒸馏装置图18-1安装好，加入1 N NaOH 2 ml，进行蒸馏，使放出之氮吸收在硼酸中滴定之，同时进行空白试验。蒸馏方法见全氮测定。

4. 结果计算

$$\text{土壤交换量 me/100g土} = \frac{N(V - V_0)}{\text{烘干土重}} \times \frac{250}{50} \times 100$$

式中：N——标准酸的当量浓度；

V——样品滴定时所用去的标准酸体积 (ml)；

V_0 ——空白滴定时所用去的标准酸体积 (ml)。

5. 注释 本法淋滤步骤，若有离心机设备，可采用离心机离心，操作方法可参照氯化铵-醋酸铵法。

(二) 氯化钙-醋酸钠法

1. 适用范围及本法要点 本法除适用于中性、酸性土外，石灰性土壤也适用。方法是用pH 5的1 N NaOAc多次浸提土样，除去可溶性盐分及石灰，土样再用1 N CaCl_2 浸提多次，使成 Ca^{2+} 饱和土壤，多余的 CaCl_2 用80%丙酮洗净，最后再用1 N NaOAc交换出胶体上的 Ca^{2+} ，用EDTA法测定溶液中 Ca^{2+} （如用火焰光度计法测定溶液中 Ca^{2+} ，可改用1 N NH_4OAc 浸提胶体上的 Ca^{2+} ）。求出土壤阳离子交换量。

2. 试剂配制

(1) pH 5 1 N 醋酸钠溶液：称取醋酸钠82g溶于含有28ml冰醋酸的约900ml蒸馏水中，用NaOH或HOAc调至pH为5，最后稀释至1 L。

(2) 中性 1 N 醋酸钠溶液：称取82g醋酸钠溶于约900ml蒸馏水中，用HOAc调节至pH 7，最后定容至1 L。

(3) 中性 1 N 氯化钙溶液：称取 109g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 73g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于约 900ml 无 CO_2 的蒸馏水中，用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 至 7.0，最后定容至 1 L。

(4) 80% 丙酮。

(5) 钙标准溶液：准确称取纯干燥的 CaCO_3 0.5005g 溶于少量 0.2N HCl 中，溶液煮沸以除去 CO_2 ，再稀释定容至 1 L。即为 0.0100N 钙 (Ca)。

(6) pH10 的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 缓冲液：称 5.35g NH_4Cl 溶于 100ml 蒸馏水中，和含有 35ml 浓氨水（比重 0.90）的 500ml 蒸馏水混合，即成。

(7) 铬黑 T 指示剂：称铬黑 T 0.5g 及羟氨盐酸 4.5g 溶于 100ml 甲醇中。

(8) 2% 氰化钠溶液：2 g NaCN 溶于 100ml 水中。

(9) EDTA 标准溶液：称取 2g EDTA 二钠盐溶于 900ml 水中，然后加 50mg $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，用以上配成的钙标准溶液 25ml，按以下测定步骤中 EDTA 滴定 Ca 的方法进行标定，求得准确浓度。

3. 测定步骤 称取通过 1 mm 筛孔的土样 0.5—5 g（以用 Ca 测定交换量时得 0.04—0.2me 为准）放在 100ml 离心管中，加 pH 5.0 的 1 N NaOAc 溶液 50ml 并用旋帚搅拌。在近沸的水浴中消煮土壤悬液 30min 并间歇地搅拌。以每分钟约 2000 转的转速离心悬液 5 min，并倾出上层清液以除去盐分。假如土样为石灰性土壤，则需用 pH 5 的 1 N NaOAc 洗二次，而且沸水浴的 30min 处理亦需重复一次。

将已酸化的土样用中性 1 N NaOAc 离心洗涤二次，并倾出上层清液。土样再用 1 N CaCl_2 溶液同样离心洗涤 5 次，倾去上层清液后，土样中多余的 CaCl_2 用 80% 丙酮离心洗涤（一般 5 次）直至在最后的洗液中用 AgNO_3 试验无 Cl^- 为止。洗净之土样再用中性 1 N NaOAc 溶液洗 5 次以置换出钙（如果以火焰光度计法来测 Ca，则用 1 N NH_4OAc 代替 NaOAc）。收集洗液以备测 Ca。

将置换处理后收集得到的含钙溶液(约250ml)放入500ml三角瓶中,加10ml $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 缓冲液使溶液pH达10,再加10滴铬黑T指示剂,1ml 2% NaCN 。同样准备一份 NaOAc 溶液的对照,用标定过的含 Mg 的EDTA标准溶液(约0.01N)滴定至溶液由葡萄红色转变为鲜明蓝色终点,并将待测液滴定至同样颜色。

4. 结果计算

$$\text{土壤交换量 me/100g土} = \text{EDTA溶液ml} \times N \times \frac{100}{\text{土样重}}$$

(三) 氯化镁-EDTA快速法

1. 适用范围及本法要点 本法只适用于中性、酸性土壤,对含有碳酸盐的土壤,在用0.5N HCl 处理后仍可用此法进行测定。

方法是:用1N MgCl_2 反复处理土壤使成 Mg^{2+} 饱和土壤,再用蒸馏水洗去多余的 MgCl_2 ,将洗净的 Mg^{2+} 饱和土壤用1N NH_4Cl 浸提,浸提液中的 Mg^{2+} 在pH10条件下,用EDTA滴定,即可计算土壤交换量。

2. 试剂配制

(1) 1N氯化镁溶液:称取化学纯 MgCO_3 40g于烧杯中,徐徐注入6N HCl 170ml,当气泡反应停止时,再加1g MgCO_3 ,并搅拌,至加入 MgCO_3 时不发生气泡反应,然后用蒸馏水稀释至1L,必要时经过滤即可备用。

(2) 0.05N EDTA钠盐溶液:称取9.3g纯的EDTA钠盐溶于水,稀释至1L,然后用标准Ca盐或Mg盐校正之。若EDTA为分析纯,则精确称取,于容量瓶中定容后可不用校正。

(3) 铬蓝黑指示剂:0.2%酒精溶液。

(4) 1N氯化铵:称取化学纯 NH_4Cl 53.5g用蒸馏水溶解后,加水定容至1L(调pH6.5)。

(5) 3N NH_4OH 溶液:量取210ml浓氨水(比重0.90),用蒸馏水稀释至1L。

3. 测定步骤 称取2g 1mm土样,加1N MgCl_2 溶液10ml,

搅拌，静置半小时后用倾注法过滤，再用 1 N MgCl_2 溶液 10 ml 浸土，搅拌后静置几分钟使土壤沉降，倾注过滤，反复进行至无 Ca^{2+} 为止（可用醋酸铵法查 Ca^{2+} ）。一般淋洗 5—6 次即可完成。然后用蒸馏水洗涤以除去残余的 MgCl_2 ，洗到无 Cl^- 为止（用 AgNO_3 检查 Cl^- ）。

最后将被 Mg^{2+} 饱和的土壤，再用 $1\text{ N NH}_4\text{Cl}$ 溶液 ($\text{pH} 6.5$) 浸提，淋洗法同前，直至无 Mg^{2+} 反应（在白瓷板上接滤液 2 滴，加 1 滴 $3\text{ N NH}_4\text{OH}$ ，铬蓝黑 1 滴若为蓝色示无 Mg^{2+} ，若为紫红色为有 Mg^{2+} ）。

将滤液定容于 100 ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，从中吸取 20 ml ，加 $3\text{ N NH}_4\text{OH}$ 6 ml ，调节 pH 值为 10 左右，以嗅到氨味为度，加铬蓝黑指示剂 3 滴，然后用标准 EDTA 二钠盐溶液滴定至由酒红色变为纯蓝色或蓝绿色为终点。

4. 结果计算

$$\text{土壤交换量 me/100g 土} = \frac{V_{\text{EDTA}} \times N_{\text{EDTA}}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

二、交换性盐基总量的测定

（一）醋酸铵法

1. 试剂配制

（1） 0.1 N 盐酸。

（2） 0.05 N 氢氧化钠标准溶液。

（3） 0.1% 溴甲酚绿指示剂：称取溴甲酚绿 0.1 g ，溶于 $100\text{ ml}^{120\%}$ 乙醇中。

2. 测定步骤 取交换量中醋酸铵法测定中的已定容至 250 ml 的 NH_4OAc 淋滤液 125 ml ，在瓷蒸发皿中蒸发浓缩，最后在水浴上蒸干。拭干外壁水滴，放入高温电炉，以 $700-800^\circ\text{C}$ 灼烧 15 min （或 500°C 半小时）。此时杯内物应呈白色。取出蒸发皿冷却。然后准确加入 0.1 N HCl 20.0 ml ，小心加热，溶解残渣与驱除 CO_2 。加溴甲酚绿 2—3 滴，用标准 NaOH 滴定，至溶液刚刚

由黄变绿为止。

滴定后的溶液移入100ml容量瓶中，用蒸馏水反复洗净烧杯，洗涤液并入容量瓶，最后加蒸馏水至刻度，摇匀，保留作交换性钙、镁的测定。

另取20.0ml 0.1N HCl，用标准NaOH作空白滴定。

3. 结果计算

$$\text{交换性盐基总量me/100g土} = \frac{(V_1 - V_2)N \times 2}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中：V₁——空白滴定消耗的NaOH毫升数，

V₂——测定液滴定消耗的NaOH毫升数，

N——NaOH的当量浓度，

2——取用量倍数。

(二) 0.05N HCl交换法（快速测定法）

1. 适用范围 本法只适用于中性及酸性土壤。

2. 试剂配制

(1) 0.05N盐酸标准溶液。

(2) 0.05N氢氧化钠标准溶液。

(3) 1%酚酞指示剂。

3. 测定步骤 称取通过1mm筛孔的风干土样5.00—10.00g于250ml三角瓶中，加入100ml 0.05N HCl溶液，塞好塞子，振荡1h，静置过夜，过滤，吸取50ml滤液，加酚酞2—3滴，加热至沸2—3min，趁热用标准NaOH溶液滴定到浅紫红色维持1min为终点。

4. 结果计算

$$\text{交换性盐基总量me/100g土} = \frac{(100 \times N_{\text{HCl}} - 2 \times V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) \times 100}{\text{烘干土样重}}$$

三、交换性钙、镁的测定

(一) 醋酸铵-EDTA容量法

1. 适用范围 EDTA测定钙、镁的工作范围钙为0.5—5.0

ppm, 镁为0.5—3 mg。

2. 试剂配制

(1) pH10缓冲液: 取67.5g NH_4Cl 溶于200ml水中, 加570 ml浓氨水, 用水稀释至1 L, 注意防止 CO_2 的侵入。

(2) EDTA标准溶液 (0.01mol): 取3.720g EDTA二钠盐溶于无 CO_2 的蒸馏水中, 微热溶解, 冷却定容至1 L。用标准 Ca^{2+} 盐或 Mg^{2+} 盐标定之。若试剂为分析纯, 可精确称取定容后不必再标定。此液最好贮于塑料瓶中, 否则浓度易变。

(3) Ca^{2+} 标准液: 准确称取在 105°C 下烘4—6 h的分析纯 CaCO_3 0.5004g, 溶于25ml 0.5N HCl 中, 煮沸除去 CO_2 , 用无 CO_2 蒸馏水洗入500ml容量瓶, 并稀释至刻度。此液浓度为0.0100 M Ca^{2+} 标准液。

(4) 2 N氢氧化钠: 称取 NaOH 80g, 溶于1 L蒸馏水中。

(5) 铬黑T: 同醋酸铵法测交换量中本试剂的配制法。

(6) 钙指示剂 (依来铬蓝黑R, CaKOn): 称取钙指示剂0.02g, 溶于50ml甲醇中, 此液不能放置很久。

(7) 三乙醇胺。

(8) 5 %盐酸羟胺: 称取盐酸羟胺5 g溶于100ml蒸馏水中。

3. 测定步骤 将1 N醋酸铵法测定交换性盐基总量后已定容至100ml的溶液, 吸取四份, 每份20ml, 分别置于小三角瓶中。

取两份测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量: 各加 pH10缓冲液20ml, 使溶液达到pH10 (用广泛pH试纸检查)。再加三乙醇胺1 ml, 盐酸羟胺2 ml, 铬黑T10滴, 摇匀后加热至 40°C 左右。用标准EDTA滴定至溶液由红变为蓝色为止 (V)。同时进行空白试验, 钙、镁总量空白试验所消耗的EDTA毫升数 (V_0)。

另取两份测 Ca^{2+} : 各加2 ml 2 N NaOH , 使溶液达到 pH12 以上。再加上三乙醇胺1 ml, 盐酸羟胺2 ml, 钙指示剂5滴。使溶液加热至 40°C 左右, 用标准EDTA滴定至由红色变为蓝色为止 (V_1)。同时进行空白试验, 钙空白试验所消耗的EDTA毫升数

(V₂)。

4. 结果计算

$$\text{交换性Ca}^{2+}、\text{Mg}^{2+}\text{总量me/100g土} = \frac{M(V - V_0) \times 10 \times 2}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

$$\text{交换性Ca}^{2+}\text{me/100g土} = \frac{M(V_1 - V_2) \times 10 \times 2}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

$$\text{交换性Mg}^{2+}\text{me/100g土} = \text{交换性Ca}^{2+}、\text{Mg}^{2+}\text{总量me/100g土} \\ - \text{交换性Ca}^{2+}\text{me/100g土}$$

式中：10—— $\frac{250}{125} \times \frac{100}{20}$ ；

2——将Ca²⁺，Mg²⁺克分子浓度换算成当量浓度。

(二) 原子吸收光谱法

1. 适用范围 用1N醋酸铵法或EDTA-铵盐快速法测定中性、酸性土壤交换量时所得的提取液，可直接用原子吸收分光光度计法测定交换性钙、镁。但石灰性土壤的提取液不能作盐基组成的测定。工作范围钙为2—20ppm，镁为0.2—2ppm。

土壤提取液中存在着相当量的铝和少量硅和磷，对钙的测定有一定影响，因此应加入锶以消除干扰，据试验，加入800ppm锶已能达此要求。

2. 试剂配制

(1) 钙标准溶液配制：准确称取CaCO₃(GR) 2.497g于小烧杯中，加水10ml，在搅拌下滴加6N HCl溶液直至CaCO₃溶解为止，加热驱除CO₂，冷至室温后转入1000ml容量瓶中，稀释至刻度摇匀，即为1000ppm。吸取此溶液10ml于100ml容量瓶中，用0.005mol EDTA-1N醋酸铵（或1N醋酸铵）溶液定容至刻度即为100ppm钙标准液。

(2) 镁标准溶液配制：准确称取MgSO₄·7H₂O (GR) 10.139g用无离子水溶解，定容至1L，即为1000ppm镁标准液。吸取此标准液5ml于100ml容量瓶中，用0.005mol EDTA-1N醋酸铵（或1N醋酸铵）溶液定容至刻度即为50ppm镁标准溶液。

(3) 钙、镁混合标准溶液系列的配制：于一组50ml容量瓶

中，分别加入100ppm的钙标准液0、0.5、1、2、4、6、8、10ml；再分别加入50ppm的镁标准溶液0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2ml。每瓶各加入5ml3% SrCl₂溶液，用0.005mol EDTA-1N醋酸铵（或1N醋酸铵）定容至刻度，即配成浓度为0、1、2、4、8、12、16、20ppm钙及浓度为0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2ppm镁标准系列溶液。

（4）3%氯化锶溶液，30g分析纯氯化锶（SrCl₂·6H₂O），用无离子水溶解后定容到1L（相当于1000ppm锶的浓度）。

3. 仪器工作条件 利用WFD-Y2型原子吸收分光光度计。

（1）测定钙元素的仪器工作条件：波长：4227Å，狭缝：0.1mm，灯电流：8mA，负高压：0.3kV，燃烧器高度：11mm，空气流量：7.5L/min，乙炔流量：1.5L/min。

（2）测定镁元素的仪器工作条件：波长2852Å，狭缝：0.1mm，灯电流：8mA，负高压：0.3kV，燃烧器高度：7mm，空气流量：7.5L/min，乙炔流量：1.5L/min。

4. 测定步骤 吸取定容于100ml（或250ml）的土壤交换量测定的提取液，测钙时吸取15（或10）ml，测镁时吸取5（或3）ml，于50ml容量瓶中，加5ml3% SrCl₂溶液，用测定阳离子交换量的提取液定容至刻度摇匀，直接在原子吸收分光光度计上进行测定交换性钙、镁。

根据选定的工作条件，调节仪器各部分，开动仪器，预热10—30min，然后开动空气压缩机，并调节空气流量达到一定流量，再开乙炔气体，调节乙炔流量达到规定要求，立即点火再精细调节到选定流量，待火焰稳定后，10min后即可进行测定。首先由低到高浓度的标准溶液系列，然后测定样品待测液。

5. 结果计算

$$\begin{aligned} \text{土壤交换性钙me/100g土} &= \text{溶液中ppm} \times \frac{\text{浸出液体积(ml)}}{\text{烘干土样重}} \\ &\quad \times \frac{1}{\frac{40.08}{2000}} \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\text{土壤交换性镁me/100g土} = \text{溶液中ppm} \times \frac{\text{浸出液体积 (ml)}}{\text{烘干土样重}} \\ \times \frac{1}{\frac{24.305}{2000}} \times 10^{-4}$$

6. 注释

(1) 测定时吸取的提取液量, 应根据其钙、镁实际含量吸取不同数量, 但 3 % SrCl₂ 5 ml 的量及定容试剂应与标准溶液系列一致。

(2) 每当测定一个样品后, 必须用大量去离子水喷洗燃烧系统, 以消除测定误差。

(3) 测定同一批样品时, 所选定的测定条件应尽量一致, 测定过程中如发生变动 (漂移), 应随时校正。

(4) 测定前, 应先开空气压缩机, 待空气稳定后再开乙炔气体; 测定后, 应先关乙炔气体, 后关空气压缩机。切勿颠倒。

(5) 如果待测液元素浓度较高时, 可以稍稍将燃烧器偏转角度, 以提高测定范围, 标准溶液需在同样情况下测定。

(6) 测定条件由于各种型号的仪器略有不同, 因此所定测定条件仅供参考。

四、交换性钾、钠的测定

火焰光度法

1. 适用范围 本法适用于用醋酸铵法和 EDTA-铵盐快速法测定中性和酸性土壤阳离子交换量时所得的提取液直接测定交换性钾、钠。因火焰光度法受 NH₄⁺ 的影响很小, 其工作范围钾为 5—70 ppm、钠为 1—50 ppm。

2. 试剂配制

(1) 钠标准溶液: 准确称取分析纯氯化钠 (105°C 烘 4 h) 2.5421 g, 用 1 N 醋酸铵或 EDTA-醋酸铵溶液定容至 1 L, 即为 1000 ppm 钠标准溶液。再用 1000 ppm 钠标准溶液配成 100 ppm 钠的工作溶液, 然后由 100 ppm 钠的工作溶液稀释成 1、3、5、

10、20、30、50ppm钠标准系列溶液。

(2) 钾标准溶液：准确称取烘干(105°C烘4—6h)的分析纯氯化钾1.9068g溶于1N醋酸铵或EDTA-醋酸铵溶液中，并定容至1L，即含钾为1000ppm。由1000ppm贮备液再用1N醋酸铵或EDTA-醋酸铵溶液稀释成100ppm工作液。然后由100ppm工作液稀释成5、10、20、30、50、70ppm的钾标准系列溶液。

3. 仪器工作条件 因仪器型号与所用燃烧气体不同而异，蔡氏三型火焰光度计的工作条件：空气压力：0.4kg/cm²，石油液化气压力：20mm/水柱。

4. 测定步骤 用测定土壤阳离子交换量的提取液(已定容为100ml或250ml)，直接在火焰光度计上测定。

5. 结果计算

$$\begin{aligned} \text{土壤交换性钠me/100g土} &= \text{溶液中的ppm} \times \frac{\text{待测液总体积(ml)}}{\text{烘干土样重}} \\ &\times \frac{1}{\frac{22.99}{1000}} \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{土壤交换性钾me/100g土} &= \text{溶液中的ppm} \times \frac{\text{待测液总体积(ml)}}{\text{烘干土重}} \\ &\times \frac{1}{\frac{39.098}{1000}} \times 10^{-4} \end{aligned}$$

6. 注释

(1) 用普通玻璃量瓶盛装的提取液不宜久放，以防钾离子和钠离子的改变，可将定容后的待测液贮于塑料瓶中保存。

(2) 测定钾、钠时，可把钾、钠的标准液配在一起，以抵消相互干扰。待测液中钙对钠的影响很大，通常在待测液中钙超过20ppm的含量就有干扰，而随着钙量的增加，整个干扰也随之加大。一般加硫酸铝或氧化铝来抑制钙的激发，而消除钙对钠的干扰。或者采用氢氧化铵和碳酸铵来沉淀钙(pH要达10以上)以消除干扰。多余的氨和碳酸铵不影响测定(标准溶液中也同样加

入之)。

通过实验,待测液中 Ca^{2+} 达400ppm,对钾的测定无影响。待测液中 Fe^{3+} 达200ppm, Mg^{2+} 达100ppm, Al^{3+} 达500ppm对钾和钠的测定无干扰,一般情况下(经过稀释后)土壤中上述元素不会达到这样高的程度。

五、交换性酸和水解性酸的测定

(一) 氯化钾法

1. 适用范围 用1N KCl平衡提取法,测定土壤交换性酸,因其交换作用不够完全,即使乘以经验校正系数,仍有大部分结果偏低,经验证明,改用淋洗法(适用于所有的酸性土壤),相对误差在5%以下。

2. 试剂配制

(1) 0.01N氢氧化钠标准溶液。

(2) 1N氯化钾溶液:称化学纯KCl 74.55g溶于蒸馏水后稀释至1L,此溶液pH应为5.5—6,如不在此范围应用稀盐酸或氢氧化钾溶液调节。

(3) 3.5%氟化钠溶液:称取化学纯氟化钠3.5g加蒸馏水溶解后并稀释至100ml,其pH应为8.3(酚酞指示剂刚显红色)。该溶液贮于塑料瓶或涂石蜡的试剂瓶中。

(4) 0.5%酚酞指示剂。

(5) 1:9盐酸溶液(体积比)。

(6) 10%氢氧化钾溶液。

(7) 1%硫氰化铵水溶液。

3. 测定步骤 称取通过1mm筛孔的风干土样10.00g,放在已铺好滤纸的玻璃漏斗内,用1N KCl溶液少量多次地淋洗土样,滤液承接在250ml的容量瓶中,每一次加入KCl溶液,必须待漏斗中的溶液滤干或接近滤干后再进行。滤液近容量瓶的刻度时,即淋洗完毕,定容摇匀。

吸取滤液100ml于250ml三角瓶中,煮沸5min,赶出二氧

化碳，趁热用0.01N NaOH标准溶液滴定，以酚酞为指示剂，滴到淡红色。根据NaOH的用量 (V_1)，计算交换性酸。

另取一份100ml滤液，煮沸5 min，加0.6ml 3.5%氟化钠溶液，使与滤液中的交换性铝离子形成络合离子 (AlF_6^{3-})。溶液冷却后，再用氢氧化钠标准液滴定 (V_2)。即得交换性氢离子。由两项结果之差，可计算出交换性铝离子的含量。

取少量滤液于试管中，加数滴1:3盐酸酸化，再滴加2—3滴硫氰化铵，检验有无铁存在。如发现有红色出现，则说明有铁离子存在，会影响交换性氢离子及交换性铝离子结果的正确性。应用比色法测定铁后从结果中扣除。

4. 结果计算

$$\text{交换性酸me/100g土} = \frac{V_1 \times N \times \text{取用量倍数}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

用3.5%氟化钠处理的滤液按下式计算出交换性氢离子：

$$\text{交换性氢me/100g土} = \frac{V_2 \times N \times \text{取用量倍数}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

$$\text{交换性铝me/100g土} = \text{交换性酸me/100g土} - \text{交换性氢me/100g土}$$

式中：取用量倍数 = $\frac{250}{100}$ ；

N ——NaOH当量浓度。

5. 注释

(1) 氟化钠的用量不能是固定的0.6ml，应该根据计算来决定。因3.5%NaF约为0.85mol，0.6ml的NaF则为0.51毫克分子，只能络合到 $1/6 \times 0.51 = 0.085$ 毫克分子铝离子，即0.255毫克当量铝离子。这对于交换性铝离子含量在6.3me/100g土以上的样品就不够了，所以应根据下式来估计NaF的用量：

$$3.5\% \text{NaF加入量 (ml)} = \frac{V \times N \times 2}{0.85}$$

式中： V ——滴定交换性酸总量时所用NaOH的毫升数；

N ——NaOH当量浓度。

(2) 根据大量数据证明，本法测得数值仅表示吸附于土壤

无机胶体的交换性氢、铝，它只是潜在酸的一部分，不包括可水解的酸度。若将此数值与交换性盐基相加，往往低于阳离子交换量，特别是对于某些有机质较高的土壤则相差更大，用水解性总酸度加交换性盐基，才能接近阳离子交换量的数值。

(二) 氯化钡-三乙醇胺 (TEA) 法

1. 适用范围 利用弱有机碱三乙醇胺及时中和交换性酸，使测定结果较 1N KCl 作交换剂的交换作用更完全。

2. 试剂配制

(1) 0.5N BaCl₂-0.055N TEA (pH 8.0)：称取 305g BaCl₂·2H₂O 溶于无 CO₂ 蒸馏水中，加浓三乙醇胺 37ml 和 6N HCl 2 ml，用无 CO₂ 蒸馏水稀释至 5000ml。用 HCl 或 TEA 调节 pH 至 8.0 ± 0.1。

(2) 标准酸 (0.2N HCl)：量取 16.5ml 浓 HCl，用蒸馏水稀释至 1 L，用分析纯 Na₂CO₃ 或 Na₂B₄O₇ 标定其浓度。

(3) 溴甲酚绿-甲基红指示剂：取 95% 乙醇 96ml，溶解 0.22g 溴甲酚绿和 0.075g 甲基红，再加 3.5ml 10.1N NaOH。

3. 测定步骤 称取 4.00g 通过 1-mm 筛孔的风干土样，放入 125ml 三角瓶中，加 100ml 0.5N BaCl₂-0.055N TEA 溶液，摇振半分钟，静置过夜。次晨再振荡半分钟。澄清 2 h，移取 50.0ml 清液入另一 125ml 三角瓶内。加 3 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂，用标准酸滴定至粉红色终点 (pH 5.1)。所用酸体积为 V₁。

另取 50.0ml 0.5N BaCl₂-0.055N TEA 溶液，同上法用标准酸进行空白滴定，所用酸体积为 V₂。

4. 结果计算

$$\text{交换性酸 me/100g 土} = \frac{(V_2 - V_1) N \times 2}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

六、活性酸 (pH) 的测定

(一) 混合指示剂比色法

1. 适用范围 本法测定土壤 pH 值精确度较差，pH 误差在

0.5左右，适用于野外速测。

2. 试剂配制

(1) pH 4—8 混合指示剂：称取等量 (0.25g) 的溴甲酚绿、溴甲酚紫及甲酚红三种指示剂，放在玛瑙研钵中，加15ml 0.1N NaOH及 5 ml 蒸馏水，共同研匀。再用蒸馏水稀释至 1 L。此指示剂的pH变色范围如下：

pH	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
颜色	黄	绿黄	黄绿	草绿	灰绿	灰蓝	蓝紫	紫

(2) pH 7—9 混合指示剂：称取等量 (0.25g) 的甲酚红和百里酚蓝（又名 1-甲异丙苯蓝），放在玛瑙研钵中，加0.1N NaOH 11.9ml，共同研匀，待完全溶解后再用蒸馏水稀释至 1 L，其变色范围如下：

pH	7	8	9
颜色	橙黄	橙红	红紫

(3) pH 4—11混合指示剂：称0.2g甲基红，0.4g 溴百里酚蓝，0.8g酚酞，在玛瑙研钵中混合研匀，溶于400ml 95%酒精中，加蒸馏水580ml，再用0.1N NaOH调至pH 7（草绿色），用pH计或标准pH溶液校正，最后定容至 1 L。其变色范围如下：

pH	4	5	6	7	8	9	10	11
颜色	红	橙	黄(稍带绿)	草绿	绿	暗蓝	紫蓝	紫

3. 测定步骤 用骨勺取少量土壤样品，放于白瓷板凹槽中（图13-2），加蒸馏水 1 滴，再加pH混合指示剂 3—5 滴，以能湿润样品而稍有余为宜，用玻棒充分搅拌，稍澄清，倾倒瓷板，观察溶液色度。或者用一小滤纸条吸附有色溶液，与相应的土

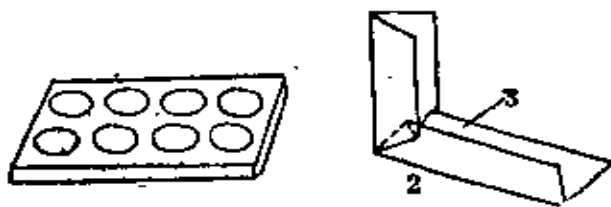


图 13-2 pH简易比色工具

1. 白瓷板 2. 白色蜡纸槽或聚乙烯薄膜 3. 土样及指示剂

壤酸碱度 (pH) 比色卡进行比较, 确定 pH。

也可用宽约 2—3 cm、长约 6—8 cm 的白色石蜡浸纸 (图 13-2) 代替白瓷板。石蜡纸制作方法: 用质量较好的白纸在加热熔化的石蜡中浸过, 干后使用, 石蜡膜尽量薄些。也可用聚乙烯食品袋代替白瓷板, 用时必须在薄膜底层衬上同样大小的白纸。分析时将纸 (或薄膜) 沿其长度对折, 然后再将其一端近 1.2 cm 处折起, 使成直角形的纸槽。取样品少许, 放在折转的纸槽内, 加蒸馏水 1—2 滴, 和 pH 混合指示剂 3 滴, 以能湿润样品而稍有余为准, 然后用手捏动纸槽使其和样品充分作用, 再稍倾斜纸槽, 观察其溶液颜色, 与土壤酸碱度 (pH) 比色卡比较, 确定 pH。

(二) 永久色阶比色法

1. 适用范围 本法也较粗放, 精确度达 0.2 pH 单位, 且很稳定, 适于野外测定。如将标准永久色阶放置暗处时, 可保存数年不变。

2. 试剂配制

(1) pH 混合指示剂: 称取 0.1 g 甲基红于玛瑙研钵中, 加少量无水酒精研细, 配成 100 ml 酒精溶液, 加 7.4 ml 0.05 N NaOH 溶液, 用水稀释到 500 ml, 此为甲基红溶液; 另称取 0.1 g 溴百里酚蓝溶于 52 ml 无水酒精中, 加 3.2 ml 0.05 N NaOH 溶液, 然后用蒸馏水稀释到 250 ml, 此为溴百里酚蓝溶液。将 1 份甲基红溶液和 2 份溴百里酚蓝溶液混合, 存于暗色滴瓶中保存, 即为混合指示剂。

(2) 永久色阶溶液的配制:

①氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液。称取 59.5 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 1% 盐酸溶液中。

②氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液。称取 45.05 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 1% 盐酸溶液中。

③氯化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶液。称取 400 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 1% 盐酸溶液中。

④硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶液。称取200g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1 L 1 % 硫酸中。

表 13-1 pH标准色阶溶液配制

pH	CoCl_2 (ml)	FeCl_3 (ml)	CuCl_2 (ml)	CuSO_4 (ml)	H_2O (ml)
4.0	9.60	0.30	—	—	0.10
4.2	9.15	0.45	—	—	0.40
4.4	8.05	0.65	—	—	1.30
4.6	7.25	0.90	—	—	1.85
4.8	6.05	1.50	—	—	2.45
5.0	5.25	2.80	—	—	1.95
5.2	3.85	4.00	—	—	2.15
5.4	2.60	4.70	—	—	2.70
5.6	1.65	5.55	—	—	2.80
5.8	1.35	5.85	0.05	—	2.75
6.0	1.30	5.50	0.15	—	3.05
6.2	1.40	5.50	0.25	—	2.85
6.4	1.40	5.00	0.40	—	3.20
6.6	1.40	4.20	0.70	—	3.70
6.8	1.90	3.05	1.00	0.40	3.65
7.0	1.90	2.50	1.15	1.05	3.40
7.2	2.10	1.80	1.75	1.10	3.25
7.4	2.20	1.60	1.80	1.90	2.50
7.6	2.20	1.10	2.25	2.20	2.25
7.8	2.20	1.05	2.20	3.10	1.45
8.0	2.20	1.30	2.10	4.00	0.70

按表13-1 比例混合配成pH永久色阶，贮于平底试管（试管大小应相同）中，加塞蜡封保存。

3.测定步骤 取10ml土壤水浸提液（水：土=2.5：1）置于平底试管中（与标准色阶同样大小），滴加12滴混合指示剂，摇匀后即与上述配制好的永久色阶从侧面观察比较，定出pH。

（三）电位测定法

1.适用范围 电位测定法精确度较高，pH误差在0.02左右，适用于室内精确测定pH值。

2. 试剂配制

(1) pH4.01标准缓冲液: 称取在105°C烘过的苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.21g, 用蒸馏水溶解后稀释至1L, 即为pH 4.01、浓度0.05mol的苯二甲酸氢钾溶液。pH与温度的关系见表13-2。

表 13-2 常用pH标准缓冲溶液与温度关系

溶 液	pH		
	12℃	25℃	38℃
0.1000N盐酸		1.085	1.082
0.1mol草酸氢钾($\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)		1.480	1.495
0.01N盐酸—0.09N氯化钾		2.075	2.075
0.03mol酒石酸氢钾		3.567	
0.05mol苯二甲酸氢钾	4.000	4.005	4.020
0.1N醋酸—0.1N醋酸钠	4.650	4.643	4.640
0.01N醋酸—0.01N醋酸钠	4.710	4.701	4.710
0.025mol磷酸二氢钾—0.025mol磷酸氢二钠		6.855	6.835
0.05mol四硼酸钠($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)		9.180	9.070

(2) pH6.87标准缓冲液: 称取在45°C烘过的 KH_2PO_4 3.39g和无水 Na_2HPO_4 3.53g或用带12个结晶水的 Na_2HPO_4 于干燥器中放置二周, 使成为带2个结晶水的 Na_2HPO_4 , 再经130°C烘成无水 Na_2HPO_4 备用, 溶解在蒸馏水中, 定容至1L。

(3) pH9.18标准缓冲液: 称3.80g硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶于蒸馏水中, 定容至1L。此缓冲液容易变化, 应注意保存。

配制标准缓冲液, 必须准确可靠, 配好后应贮存于磨口硬质玻璃瓶或塑料瓶内。

(4) 1N氯化钾溶液: 称取氯化钾74.6g溶于400ml蒸馏水中, 用10%KOH和HCl调节至pH5.5—6.0, 然后稀释至1L。

3. 测定步骤 土壤水浸提液pH(活性酸)的测定: 称取25g

风干土样，置于50ml烧杯中，用量筒加25ml无CO₂蒸馏水，放在磁力搅拌器上搅动1min，使土体充分散开，放置半小时到1h使其澄清（或间歇地搅拌或摇动30min放置平衡30min），此时应避免空气中有氨或挥发性酸，然后将pH玻璃电极的球泡插到下部悬浊液中，并在悬浊液中轻轻摇动，以去除玻璃表面的水膜，使电极电位达到平衡，这对缓冲性弱的土壤和pH较高的土壤特别重要。随后将甘汞电极插到上部清液中，按下读数开关进行pH测定。性能良好的pH玻璃电极与悬液接触数分钟后即可达到稳定读数，但对于缓冲性能弱的土壤，平衡时间可能延长。

上法每测一个样品后要用洗瓶轻轻将pH玻璃电极表面和甘汞电极所粘着的土粒洗去，并用滤纸轻轻将吸附的水吸干，再进行第二个样品的测定，测定5—6个样品后，应用pH标准缓冲液校正一次，并将甘汞电极放在饱和氯化钾溶液中浸泡一下，以维持顶端的氯化钾溶液充分饱和。

土壤的氯化钾盐浸提液pH（潜在酸）的测定：当水浸提液的pH低于7时，用盐浸提液测定土壤pH才有意义。测定方法除将1N KCl溶液代替无CO₂的蒸馏水以外，其他测定步骤均与水浸提液相同。

土壤盐浸提液的pH值较水浸提液的pH值为低。此数据可大致了解土壤交换性酸度的大小和盐基饱和度的高低。

4. 注释

（1）水土比例不同对土壤pH有影响，以1：1的水土比例对酸性土和碱性土均能得到较好的结果。建议碱性土壤可用1：1水土比例，而酸性土壤可用1：1或2.5：1的水土比例。

（2）土壤样品不宜磨得过细，宜用通过18号筛（孔径1mm）的土样进行测定。样品应贮存于密塞瓶中，以免受实验室氨或其他酸类气体的影响。

（3）平衡时间对土壤pH测定有影响，平衡时间过短或放置过久，均能引起误差，应根据具体条件采用统一时间。

(4) 土壤溶液中CO₂含量的多少, 对其pH值高低影响较大, 因此浸提液均用无CO₂的蒸馏水。特别对于碱性土壤和中性土壤。

(5) 测定悬液pH值时, 甘汞电极在悬液的清液中与泥层中所测得的pH值不同, 这差异叫悬液效应。

七、盐基饱和度的计算

$$\text{盐基饱和度}\% = \frac{\text{交换性盐基总量}}{\text{阳离子交换量}} \times 100\%$$

$$\text{盐基饱和度}\% = \frac{\text{交换性盐基总量}}{\text{交换性盐基总量} + \text{水解性酸}} \times 100\%$$

$$\text{盐基饱和度}\% = \frac{\text{交换性}(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na})}{\text{阳离子交换量}} \times 100\%$$

$$\text{盐基饱和度}\% = \frac{\text{阳离子交换量} - \text{水解性酸}}{\text{阳离子交换量}} \times 100\%$$

$$\text{某一盐基成分饱和度}\% = \frac{\text{交换性}(\text{Ca或Mg或K或Na})}{\text{阳离子交换量}} \times 100\%$$

八、石灰需用率的测定及石灰施用量的计算

(一) 石灰需用率的测定

1. 适用范围 用0.2M氯化钙溶液浸提土壤交换性氢、铝离子, 因二价钙离子有较强的交换能力, 故作用较完全。所测得的石灰需用率实际应用于石灰施用量的计算时其用量应除以2。

2. 试剂配制

(1) 0.2M氯化钙溶液: 称取CaCl₂ · 6H₂O 44g溶于水中, 稀释至1L。此溶液必须呈中性, 可先取出一部分, 以pH计或溴百里酚蓝指示剂(pH6.2黄—pH7.6蓝)来测定, 再用0.03N氢氧化钙或0.1N盐酸调节至pH7。然后根据这一部分的用量算出所配溶液的大概用量, 最后校正到pH7。

(2) 0.03N氢氧化钙溶液: 将普通蒸馏水预先在1000ml烧瓶中煮沸15min, 然后用装有苏打石灰管及虹吸管的二孔橡皮塞

塞紧,冷却,即为无CO₂的蒸馏水。另称取纯洁的氧化钙4g溶于200ml无CO₂的蒸馏水中,搅拌后澄清,然后倾泻上部的澄清液于另一1000ml的烧瓶中,即将装有苏打石灰管的橡皮塞移用于此瓶上,用带洗耳球的吸管取此溶液10ml,加中性红指示剂2滴和乙醚4—5滴(防止二氧化碳侵入),再用0.05N盐酸标定。由黄色变为红色即达终点(pH为6.8)。然后,根据吸取氢氧化钙溶液的毫升数及滴定时用去0.05N盐酸的毫升数和它的浓度,即可计算出氢氧化钙的实际浓度。

3.测定步骤 称取通过1mm筛的土壤样品10.00g,放在250ml三角瓶中,加氯化钙溶液40ml,摇动后放置过夜,用滴定管缓缓加入0.03N氢氧化钙溶液,再用pH计测定其酸度至pH 7时,,记下氢氧化钙的用量。

4.结果计算

$$\text{石灰需用率 (CaOme/100g土)} = \frac{N \times V}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中: V——滴定时用去标准氢氧化钙溶液毫升数;

N——标准氢氧化钙溶液的当量浓度;

100——换算成每百克样品中的毫克当量数。

(二)石灰施用量的计算 为了结合我国农业生产的应用,一般用每亩耕作层土壤150,000—175,000kg来计算。有机质含量较多或砂质土壤可能略低于150,000kg,粘土及粘壤土大约是175,000kg。石灰需用率是以中和每亩150,000—175,000kg土壤需CaO的公斤数来计算的,但在实际施用,由于混合不均匀,其施用量只为需用率的一半。

若以阳离子交换量和水解性酸度计算出盐基饱和度,由此来计算石灰施用量也较合理。但在实际上不需要用钙来中和至盐基饱和度100%,当中和盐基饱和度到80%时,土壤酸度已经在pH6.5上下。因此由盐基饱和度计算石灰施用量时,也要乘以80%。

根据以上情况,石灰施用量的计算方法有以下几种:

1. 石灰施用量 (CaO公斤/亩) = 石灰需用率 (CaOme/100g土) $\times 0.028 \times (175,000 \div 100) \times 1/2$

式中: 0.028——每毫克当量氧化钙的克数;

175,000 $\div 100$ ——换算成每亩土壤百公斤数;

1/2——换算的石灰需用率的二分之一, 为实际施用量。

2. 石灰施用量 (CaO公斤/亩) = 阳离子交换量 me/100g土 $\times (80/100 - \text{盐基饱和度}\%) \times 0.028 \times (175,000 \div 100) \times \frac{1}{2}$

式中: 80/100——盐基饱和度达百分之八十为宜;

盐基饱和度%——由 $\frac{\text{阳离子交换量} - \text{交换性酸}}{\text{阳离子交换量}} \times 100$ 而得。

例如: 如果某土壤样品的交换性酸度为 6 me/100g土, 其阳离子交换量为 10 me/100g土时 (即盐基饱和度为 40%), 则:

$$\begin{aligned} \text{石灰施用量 (CaO公斤/亩)} &= 10 \times \left(\frac{80}{100} - \frac{40}{100} \right) \times 0.028 \\ &\times \frac{175,000}{100} \times \frac{1}{2} \\ &= 10 \times \frac{40}{100} \times \frac{28}{1000} \times 1750 \times \frac{1}{2} \\ &= 4 \times 0.028 \times 875 = 98 \text{ 公斤/亩} \end{aligned}$$

(三) 注释 据资料认为: 用 1N 中性 KCl 浸提测出的交换性酸, 只是潜性酸的一部分, 因此在计算盐基饱和度和石灰施用量时建议用水解性酸更合适。可供参考。

第二节 石灰性土壤交换量及 交换性阳离子的测定

一、交换量的测定

(一) 醋酸钠—火焰光度法

1. 适用范围及本法要点 适用于石灰性土壤交换量的测定。用pH8.2 1N NaOAc多次浸提土壤，使成Na⁺饱和土，再用95%乙醇或异丙醇洗净多余的NaOAc，然后以1N NH₄OAc将土壤胶体上的Na⁺交换下来，滤液中的Na⁺用火焰光度计测定，求出土壤交换量。

由于所用浸提液为pH8.2 1N NaOAc，pH较高，能较好地抑制石灰质的溶解，Na⁺也不为粘土晶层所固定，所以不会使蛭石粘土交换量降低，但它对MgCO₃的溶解度较高，故对MgCO₃的土壤，测出的交换性镁往往有一定的正误差(<1me/100g土)。

2. 试剂配制

(1) pH8.2 1N醋酸钠溶液：称取136gCH₃COONa·3H₂O用蒸馏水溶解并稀释至1000ml。此溶液pH为8.2，否则以NaOH或HOAc调节至pH8.2。

(2) 异丙醇(99%)或乙醇(95%)。

(3) pH7 1N NH₄OAc配法同酸性土交换量测定。

(4) 钠标准溶液：配法同交换性钾钠的测定。

3. 测定步骤 称取通过1mm筛孔的风干土样4.00—6.00g，(粘土4g，砂土6g)，置50ml离心管中，加pH8.2 1N NaOAc 33ml，使各管重量一致，塞住管口，振荡5min后离心弃去清液。重复用NaOAc提取四次。然后以同样方法，用异丙醇或乙醇洗涤样品3次。最后一次尽量除尽洗涤液。

将上述土样加1N中性NH₄OAc33ml，振荡5min(必要时用玻棒搅动)，离心，将清液小心倒入100ml容量瓶。按同样方法用NH₄OAc交换洗涤二次。收集的清液最后以NH₄OAc稀释定容至100ml刻度。用火焰光度计测定溶液中Na⁺的浓度，计算为每百克土的毫克当量数。

(操作见交换性钾、钠的测定)

4. 结果计算

$$\text{土壤交换量me/100g土} = \frac{\text{ppmNa} \times V}{\text{烘干土样重} \times 23 \times 1000} \times 100$$

式中: ppmNa——从钠的标准曲线上查得的待测液ppm数;

V——测定时定容的体积;

23——为每毫克当量钠的毫克数;

1000——把微克换算成毫克数;

100——换算成每100g样品中的毫克当量数。

5. 注释 用NaOAc溶液提取土壤四次, 第四次提取下来的钙和镁已很少, 第四次提取液的pH为7.9—8.2表示提取过程已基本完成。

(二) 醋酸钙法

1. 适用范围及本法要点 本法适用于石灰性土壤。土壤样品先用0.25N HCl破坏碳酸盐, 再以0.05N HCl处理至 H^+ 饱和, 多余的HCl用40%乙醇洗去, 然后以1N $Ca(OAc)_2$ 交换出 H^+ , 形成的醋酸用标准碱滴定, 计算土壤的阳离子交换量。本法不用蒸馏即能滴定, 但脱钙手续冗长, 如HCl浓度控制不当, 尚有破坏土壤吸收复合体的危险, 且重现性较差。

2. 试剂配制

(1) 0.5%酚酞指示剂。(2) 40%乙醇溶液。(3) 0.1%溴甲酚绿指示剂。(4) 0.02N NaOH标准溶液。

(5) 0.25N HCl溶液: 浓HCl(比重1.19) 21.0ml加水稀释至1L。

(6) 0.05N HCl溶液: 浓HCl(比重1.19分析纯) 4.2ml, 加水稀释至1L。

(7) 1N醋酸钙溶液(pH8.2): 称88g $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 化学纯溶于水中, 稀释至1L。吸取此1N $Ca(OAc)_2$ 溶液50ml, 加酚酞指示剂2—3滴, 用0.02N NaOH溶液滴至微红色。根据消耗的NaOH溶液毫升数, 计算成每升 $Ca(OAc)_2$ 溶液应加入2N NaOH的量, 配成pH8.2的1N $Ca(OAc)_2$ 溶液。

3. 测定步骤 称取过1mm筛孔的风干土样5.00—10.00g(约含0.5—1me交换性阳离子), 放入100ml离心管中, 以5—10ml 0.05N HCl湿润, 滴加0.25N HCl破坏碳酸盐和溶解石膏, 同

1

时用玻棒不断搅拌，直至不再强烈地发生 CO_2 气泡为止，加足量 $0.05N\text{HCl}$ 浸泡过夜。在粗天平上用 $0.05N\text{HCl}$ 平衡后，以3000转/分转速离心5min，弃去清液。向离心管内加入少量 $0.05N\text{HCl}$ ，以圆球玻棒搅散土块，再加 $0.05N\text{HCl}$ 至总体积约60ml，继续搅拌5min，使呈均匀悬浊液，以少量 $0.05N\text{HCl}$ 冲洗玻棒后取出玻棒，同上在粗天平上平衡后，离心，弃去清液。如此反复处理（约4次）直至溶液中无 Ca^{2+} 为止，此时土样为 H^+ 饱和。

用40%乙醇洗土样3—4次，洗去剩余的 HCl ，最后离心液的pH应为5.4，弃去离心液。

向离心管中加入少量 $1N\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 溶液，用圆头玻棒搅散土块，再加入约50ml $1N\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 溶液继续搅拌5min，平衡后离心，将离心液小心地倾倒入250ml容量瓶中，如此反复操作4次，可将土样所吸附的 H^+ 全部提取到溶液中，最后用 $1N\text{Ca}(\text{OAc})_2$ 定容。

吸取浸出液100ml于200ml三角瓶内，加酚酞指示剂3—5滴，以 $0.02N\text{NaOH}$ 标准溶液滴定至溶液显红色。同时做空白试验。

4. 结果计算

$$\text{土壤交换量me/100g土} = \frac{(V - V_0) \times N \times \text{分取倍数}}{\text{土样重}} \times 100$$

式中： N 和 V —— NaOH 标准溶液的当量浓度和用量（ml）；

V_0 ——空白试验消耗的 NaOH 标准溶液毫升数；

分取倍数—— $250/100 = 2.5$ 。

5. 注释

（1）根据K. K. 盖德洛依茨的研究， $0.05N\text{HCl}$ 基本上不会破坏土壤吸收复合体，仅交换出交换性阳离子。

（2）分析测定过程中，分析室内要严防酸碱气体的污染。

（3）用 $0.25N\text{HCl}$ 处理土样前必须先用 $0.05N\text{HCl}$ 或蒸

糖水湿润土样,然后边搅拌边加入0.25N HCl,以防止局部过酸引起土壤胶体的破坏。在已知碳酸盐总量的情况下,可以定量地加入HCl。如碳酸盐含量过高,可先用0.05N HCl湿润土样后,将HCl的浓度提高到0.5N甚至1N,但必须在搅拌情况下加入,以防局部过酸。

(4) 溶液中有无 Ca^{2+} ,可按照1N NH_4OAc 法中方法检查或用草酸铵检查。

(5) 洗涤过剩HCl时,如发现胶体分散,应提高乙醇浓度。可以用溴甲酚绿指示剂检查pH,或以 AgNO_3 溶液检查至无 Cl^- 存在。

(6) 滴定时应以空白试验的颜色作参比标准,加入酚酞的量应一致,以减小滴定误差。

二、交换性阳离子的测定

石灰性土壤含有游离碳酸钙、镁,是盐基饱和土壤,在一般情况下不需要测定交换性钙、镁,在生产上意义不大。但从土壤分类和肥力方面考虑,有时也须作交换性阳离子的测定,特别是交换性镁、钾和钠。

石灰性土壤中交换性钾、钠的测定方法与酸性土壤相同,用 NH_4OAc 淋洗土壤,用火焰光度计法测定淋洗液中的钾和钠。石灰性土壤中交换性钙、镁的测定关键在于将交换性钙、镁与碳酸钙、碳酸镁分开。在提取交换性钙、镁时,总有一部分碳酸钙、碳酸镁溶解出来。必须对溶解的碳酸盐加以校正才能获得正确的交换性钙、镁的结果。采用的方法是:用1N NaCl溶液淋洗土壤(一般需淋洗六次),测定淋洗液中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$,二者当量之差,即为交换性钙和镁。

下面具体介绍一个测交换性钙、镁总量的方法。

交换性钙、镁总量的测定(П.В.马达诺夫、П.М.伏以金法)

1.适用范围 本法适用于石灰性土壤,倘土壤中有石膏存在

时，应用下法加以补正：将滴定后的溶液，加BaCl₂使SO₄²⁻沉淀，用重量法或容量法测定SO₄²⁻含量，计算为me/100g土，再从交换性（Ca+Mg）测定量中减去。

2. 试剂配制

（1）0.1N碳酸钾溶液：溶解69.1g分析纯K₂CO₃于蒸馏水中，加入6N KOH或NaOH 1 ml，稀释成1 L。NaOH或KOH的加入，可避免KHCO₃的生存。此溶液用苯二甲酸氢钾标定其准确当量浓度。

（2）0.1N盐酸标准溶液。

（3）0.1N氢氧化钠标准溶液。

（4）1%酚酞指示剂。

3. 测定步骤 称取通过1 mm筛孔的风干土样10g于三角瓶中，加入250ml 0.1N K₂CO₃溶液，用塞塞紧，振荡10min，放置过夜。在放置时间内，随时摇动，次日，已达放置24h的时候，进行过滤。

吸取50ml浸提液于另一三角瓶中，加0.1N HCl 50ml（HCl用量必须能中和K₂CO₃而外，并使溶液呈酸性）。倘溶液中腐殖质颜色较深，经加HCl后，一般可使其颜色减退一些。煮沸10min除去CO₂。俟冷，加酚酞指示剂，用标准0.1N NaOH滴定至淡红色终点。倘因溶液有色，可酌情加水稀释后再进行滴定。但切勿用活性碳脱色，活性碳有吸附离子的性能，会使测定结果不准。

4. 结果计算

交换性(Ca+Mg)me/100g土

$$= \frac{(N_1 \times V_1 + N_2 \times V_2 - N_3 \times V_3) \times \frac{250}{50}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中：N₁, V₁——标准K₂CO₃的当量浓度及吸取的待测液毫升数，

N₂, V₂——标准NaOH的当量浓度及滴定所消耗的NaOH

毫升数；

N_3 , V_3 ——加入标准HCl的当量浓度及加入HCl的毫升数。

第三节 盐碱土交换量和交换性钠的测定

一、交换量的测定

(一) 醋酸钠法

1. 适用范围 此法适用于既含石灰又含可溶性盐的盐碱土交换量的测定，但对含石膏土壤并不十分恰当。

2. 试剂配制

(1) 50%乙醇：取95%乙醇（工业用品亦可，但不可含 Na^+ ）520ml，加蒸馏水稀释至1L。

(2) 其他试剂均参见石灰性土壤交换量中醋酸钠法的试剂配制。

3. 测定步骤 称取通过1mm筛孔风干土样5.00g，加50℃左右的50%乙醇数毫升，用倾泻法洗涤样品，反复洗涤后将土样移入离心管中，加热乙醇搅拌离心，检查反复洗至离心后的清液中仅有微量 SO_4^{2-} 为止。说明 Na_2SO_4 已洗净，仅剩 CaSO_4 ，于测定无妨。以下操作与 NaOAc 法测石灰性土壤交换量同。

4. 结果计算

$$\text{土壤交换量 me/100g土} = \frac{\text{ppmNa} \times 100}{\text{烘干土样重} \times 1000 \times 23} \times 100$$

(二) 醋酸钠—氯化钠法

1. 适用范围及方法要点 用 $\text{NaOAc}-\text{NaCl}$ 处理土壤，使土壤呈 Na^+ 饱和状态，省去洗净多余的浸提剂的步骤，用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 直接提取交换性 Na^+ ，浸出液中交换性 Na^+ ，是以总 Na^+ 减去多余浸提剂中水溶性 Na^+ （不包括交换性 Na^+ ）计算而得。本法因省去醇洗过量浸提剂而节省时间，而且也免去了 Na^+ 因醇洗损失而产生的误差，最适合于兼有石膏与石灰的盐土。

2. 试剂配制

(1) pH8.2 0.4N NaOAc-0.1N NaCl 乙醇溶液：称取52gNaOAc·3H₂O和5.8gNaCl溶于1L60%乙醇中。用NaOH调节pH至8.2。

(2) pH7 1N硝酸镁溶液：称取148g Mg(NO₃)₂，用蒸馏水溶解并稀释至2L，用Mg(OH)₂或HNO₃调节至pH7.0。

(3) 钠标准溶液：称取105°C干燥4h的分析纯NaCl 5.8445g，用pH7.0 1N Mg(NO₃)₂溶解并定容至1L。为10⁻¹mol钠标准液。以此用Mg(NO₃)₂溶液逐级稀释，配制10⁻²mol、10⁻³mol、10⁻⁴mol钠标准液。

3. 测定步骤 称取通过1mm筛孔风干土样2.00g，置于20ml离心管中，若含盐很高（测其电导度>2ms/cm），用蒸馏水洗盐一次，然后加入提取剂（pH8.2 0.4N NaOAc-0.1N NaCl乙醇溶液）12ml左右，在0.1g感量的天平上用提取剂调节各管，重量一致，搅拌2—3min，以3000转/分速度离心3—5min，去清液，反复处理4次。最后一次尽量除尽清液。另用pH7 1N Mg(NO₃)₂同上法处理土样，清液收集于50ml容量瓶中，反复3—4次。最后用Mg(NO₃)₂稀释，定容，摇匀。

依先Cl⁻后Na⁺次序用电极法测定溶液中Cl⁻与Na⁺的浓度。取上述待测液20ml于50ml烧杯中，将指示电极和参比电极一齐插入待测液中，电极引线接在离子计的插口上，按仪器操作读取毫伏（mV）值。

Cl⁻的测定方法与Na⁺相同，但参比电极须使用充以0.1N

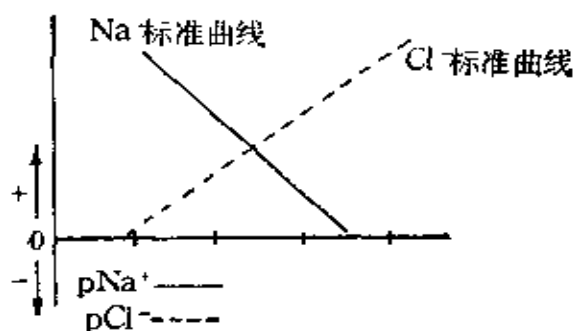


图 13-3 Cl⁻和Na⁺的标准曲线

LiOAc溶液的双盐桥甘汞电极，以免KCl直接外渗干扰Cl⁻的浓度，故此应先测Cl⁻后测Na⁺。

按上述步骤，在相同条件下测制Cl⁻和Na⁺的标准曲线。

4. 结果计算

$$\text{土壤交换量 me/100g土} = \frac{\left[N_{\text{Na}} - N_{\text{Cl}} \left(\frac{N_{\text{Na}}}{N_{\text{Cl}}} \right)_{\text{交换剂}} \right] \times 50}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中: N_{Na} ——待测液中 Na^+ 当量浓度;

N_{Cl} ——待测液中 Cl^- 当量浓度;

$\left(\frac{N_{\text{Na}}}{N_{\text{Cl}}} \right)_{\text{交换剂}}$ ——交换剂中 Na^+ 对 Cl^- 的浓度(N)比值, 配制

时若无准确数量, 使用时应进行测定。

$N_{\text{Cl}} \left(\frac{N_{\text{Na}}}{N_{\text{Cl}}} \right)_{\text{交换剂}}$ ——代表溶液中非交换态 Na^+ 的浓度。

二、交换性钠的测定

(一) 醋酸铵-氢氧化铵(火焰光度法)

1. 适用范围及方法要点 土壤经酒精洗去水溶性盐后, 用 $\text{pH}9$ 的 $\text{NH}_4\text{OAc}-\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液作交换剂, 把土壤胶体上的交换性 Na^+ 交换到溶液中, 用火焰光度计测定。 $\text{pH}9$ 的 $\text{NH}_4\text{OAc}-\text{NH}_4\text{OH}$ 交换剂可抑制 CaCO_3 的溶解, 并避免用火焰光度计测定 Na^+ 时 Ca^{2+} 的干扰。简便快速, 准确性较高, 再现性也较好。

2. 试剂配制

(1) 50%酒精溶液: 用95%工业酒精(酒精中必须无钠存在) 520ml, 用水稀释至1L。

(2) 醋酸铵-氢氧化铵混合溶液: 1N中性醋酸铵溶液用浓氢氧化铵(比重0.90)调节至 $\text{pH}9$ 左右(用 pH 试纸检验)。

(3) 钠标准溶液: 称取分析纯氯化钠(105°C 烘4h) 2.5421g, 以醋酸铵-氢氧化铵淋洗液为溶剂, 定容至1L, 即为1000ppm钠标准溶液, 然后逐级用醋酸铵-氢氧化铵淋洗液稀释成1、3、5、10、20、30、50ppm钠标准溶液。

(4) 10%氯化钡水溶液。

3. 测定步骤 称取通过1mm筛的风干土样5.00g, 放在铺有细孔滤纸的漏斗中, 用 50°C 的50%酒精淋洗样品, 洗去可溶性盐类, 直至有微量硫酸根离子反应为止。弃去滤液, 然后用 $\text{pH}9$ 的

醋酸铵-氢氧化铵溶液淋洗。滤液存于100ml容量瓶中洗至近刻度。用淋洗液定容，充分摇匀。

在火焰光度计上测定容量瓶中钠的含量，记下读数。同时测定以醋酸铵-氢氧化铵溶液稀释配成的1、3、5、10、20、30、50ppm的钠标准系列溶液，分别记下读数，在方格纸上绘制成标准曲线。

4. 结果计算

$$\text{交换性钠me/100g土} = \frac{\text{ppm} \times \text{取用量倍数}}{\text{烘干土重} \times 23 \times 1000} \times 100$$

式中：ppm——从钠标准曲线上查得的待测液ppm数减去空白的ppm数；

23——每毫克当量钠的毫克数；

1000——把微克换算成毫克数；

100——换算成每百克样品中的毫克当量数。

5. 注释

(1) 可溶性盐分必须用温热的酒精(50℃)洗除，否则影响结果。但可溶性盐分很高的土壤不易被50%酒精溶解洗掉，特别是硫酸钠盐易使样品在滤纸上结块，更难洗除，如果遇到这种情况，可将土壤先在小烧杯中用50%的酒精以倾泻法洗几次，再把样品移到漏斗上继续淋洗。

(2) 淋洗的酒精浓度以50%为佳。在这浓度下土壤中可溶性盐呈离子状态溶解于酒精中，不使土壤胶体上吸附性阳离子发生变化。硫酸钠洗完后可能有少量硫酸钙溶解，但不影响结果。

(3) 因硫酸钠是比较难洗的盐类，所以洗至无硫酸根离子时，即可作为可溶性钠盐已全部洗完的标志，也不必再检查氯离子(滨海盐土氯化钠太多者除外)。

(4) 检查硫酸根时应取滤液2—3ml于小试管中，再加等量蒸馏水，使酒精浓度稀释到小于30%，加1:3盐酸酸化后，再用10%氯化钡检查，至有微量混浊为止，此为硫酸钙之硫

酸根。

(5) 在硫酸根离子极少的情况下,以50%酒精淋洗土壤时,可检查有无氯离子存在。其方法为:取少量酒精淋洗液于试管中,加水稀释1倍后加1滴5%铬酸钾溶液,此时溶液呈黄色,然后加0.02N硝酸银1滴,如此时出现棕红色沉淀物(即铬酸银),即表示没有氯离子,如溶液仍现黄色则表示有氯离子存在。

(6) 必须按样品同样操作手续进行空白测定。

(二) 盖德罗依茨法($\text{CaCO}_3\text{-CO}_2$ 浸提——中和滴定法)

1. 适用范围 本法适用于盐碱土(也适用于含石灰的盐碱土)的交换性钠测定,但如样品中含有石膏则不能被酒精洗去,当提取时,石膏被水溶解进入溶液,在蒸干脱钙时,硫酸钙与碳酸钠作用变成碳酸钙沉淀与中性硫酸钠,这就使测定结果偏低,本法结果中也包括交换性钾在内。

2. 试剂配制

(1) 10%碳酸铵溶液:称取 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10g,加蒸馏水溶解后稀释至100ml。

(2) 1:1氢氧化铵溶液。

(3) 0.01N硫酸标准溶液:吸取1N H_2SO_4 10ml放入1L容量瓶中,加蒸馏水稀释定容,然后用硼砂标定其准确当量浓度。

(4) 0.1%甲基橙指示剂(水溶液)。

3. 测定步骤 吸取碳酸钙-二氧化碳制备的待测液50—100ml于瓷蒸发皿中,在水浴上蒸发至近干。加10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液10ml及1:1 NH_4OH 2ml,使溶液中钙离子形成 CaCO_3 沉淀。继续蒸干。用无 CO_2 的热水洗涤残渣,过滤于瓷蒸发皿中,并用少量热水洗涤几次,滤液再加10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和1:1 NH_4OH 再蒸干。如此反复沉淀→蒸干→洗涤处理(一般2—4次),直到加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NH_4OH 溶液时无 CaCO_3 沉淀为止。蒸干滤液,将装残渣之蒸发皿放在130℃烘箱

中烘15min，取出后将皿中残渣用热水溶解，并加蒸馏水至25ml左右。加甲基橙指示剂2滴，用0.01N硫酸标准液滴定，溶液由黄色滴至刚刚转为橙红色终点。记下标准酸用量。

4. 结果计算

$$\text{交换性钠me/100g土} = \frac{(V - V_0) \times N \times \text{分取倍数}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中：V——滴定待测液用去的硫酸标准液毫升数；

N——硫酸标准液当量浓度；

V₀——滴定空白液用去的硫酸标准液毫升数；

100——换算成每百克样品中的毫克当量数；

分取倍数——300/100 = 3。

5. 注释

(1) 若样品中含有石膏会使结果偏低，建议在提取液中同时测定硫酸根含量，以对结果进行校正。

(2) 加入的试剂〔如CaCO₃、(NH₄)₂CO₃等〕中最易含钠，因此必须同时作空白对照，以消除试剂误差。

(三) 石膏法

1. 适用范围及本法要点 本法适用于含石膏及石灰的盐碱土交换性钠的测定，比较快速、简便，也有一定准确性，但由于其结果是由二个大数之差而得，这是产生误差的主要原因。方法是：土壤经乙醇洗去水溶性盐后，用饱和石膏溶液浸提交换出土壤胶体上的Na⁺，用EDTA滴定原浸提剂及浸出液中Ca²⁺的含量，二者差值即可计算出土壤交换性Na⁺量。

2. 试剂配制

(1) 饱和石膏溶液：纯石膏3—4g溶于1L热至40—50℃的水中，经常摇动，放置1天后，过滤，滤液必须澄清。

(2) 0.025mol EDTA标准溶液：准确称9.300gEDTA二钠盐溶于水中，定容至1L。必要时用Zn粒配制标准溶液标定其浓度。

(3) 0.00025mol氯化镁溶液：称取MgCl₂·6H₂O 0.051g

溶于1L水中。

(4) 铬黑T指示剂: 0.5g铬黑T与100g干燥的NaCl共研至极细, 贮于密闭棕色瓶内, 用毕塞紧, 注意防吸湿。

(5) K—B指示剂: 0.5g酸性铬蓝K, 1g萘酚绿B, 与100g干燥的NaCl在研钵中研磨均匀, 贮于暗色瓶中, 密封保存。

(6) 50%乙醇: 95%乙醇520ml, 加水稀释至1L。

(7) 80%乙醇: 95%乙醇840ml, 加水稀释至1L。

(8) 0.1N AgNO₃溶液: 称取17.0g AgNO₃, 溶解于水并稀释至1L。

(9) 氨缓冲液: 称70g NH₄Cl溶于水中, 加入570ml新开瓶的浓氨水(比重0.90, 含NH₃ 25%), 加水稀释至1L。注意防止吸收空气中的CO₂。

3. 测定步骤 称取通过1mm筛子的土样5.00g放入50ml小烧杯中, 加80%乙醇25ml, 搅拌3min, 全部无损地转入小漏斗过滤(用皮头玻棒擦洗小烧杯转入漏斗), 再继续用50%乙醇淋洗土壤至滤液中无Ca²⁺(检查方法: 取少量洗出液, 加2—3滴氨缓冲液和铬黑T或K—B指示剂, 如滤液呈蓝色即表示已无Ca²⁺)及仅含痕量Cl⁻为止(用0.1N AgNO₃检查)。

将洗净盐分的土样连同滤纸放入250ml三角瓶中, 加入100ml饱和石膏溶液, 摇荡3min, 放1—2天, 间歇摇荡5—6次过滤。

吸取20.00ml滤液于150ml三角瓶中, 加入0.00025mol MgCl₂ 5ml, 氨缓冲液5ml和铬黑T(或K—B指示剂)少许, 用0.025mol EDTA标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色终点。

同时吸取原饱和石膏交换剂20.00ml, 用同样操作标定饱和石膏溶液的Ca²⁺浓度。

4. 结果计算

$$\text{土壤交换性钠me/100g土} = \frac{2M(V_{\text{标}} - V_{\text{土}}) \times \text{取用量倍数}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中: V_标——标定交换剂时所用EDTA标准液毫升数;

$V_{\pm}$ ——测定浸出液时所用的EDTA标准液毫升数；

M ——EDTA标准溶液的克分子浓度，折合为 Na^+ 的当量浓度时应乘2，

分取倍数—— $\frac{100}{20} = 5$ 。

三、土壤碱化度的计算

由于盐碱土的交换性盐基中部分钙、镁被交换性钠所取代，致使土壤发生不同程度的碱化现象。一般土壤碱化度超过20%以上为碱土指标。

$$\text{碱化度}\% = \frac{\text{交换性钠me}/100\text{g土}}{\text{交换量me}/100\text{g土}} \times 100$$

第十四章 土壤中可溶性盐分的测定

土壤水溶性盐是盐碱土的一个重要属性，是限制作物生长的一个障碍因素。分析土壤中可溶性盐分的阴、阳离子含量，和由此确定的盐分含量和类型，可以判断土壤的盐渍化状况和盐分动态。以作为盐碱土分类和利用改良的依据。美国农业部盐碱土研究室规定如表14-1。

表 14-1 盐碱土的几项分析指标

	电导率 (ms/cm)	pH	交换性钠占交换量的百分数
盐土	> 4	< 8.5	< 15
盐碱土	> 4	< 8.5	< 15
碱土	< 4	> 8.5	> 15

表 14-2 我国滨海盐土的分级指标

盐分总含量 (%)	盐 土 类 型
0.1—0.2	轻度盐化土
0.2—0.4	中度盐化土
0.4—0.6	强度盐化土
> 0.6	盐土

盐分对作物生长的影响，主要决定于土壤可溶盐分的含量及其组成和不同作物的耐盐程度。就盐分组成而言，苏打盐分（碳酸钠、碳酸氢钠）的危害作用最大，氯化钠次之，氯化物中又以氯化镁的毒害作用较大。硫酸钠相对较轻。

盐分总量通常是盐分中阴、阳离子的总和，通常用水浸液的烘干残渣量，来表示土壤中水溶性物质的总量。而烘干残渣量不仅包括矿质盐分量，尚有可溶性有机质及少量硅、铝等氧化物。故

烘干残渣量一般都高于盐分总量。

土壤可溶性盐分的提取受水土比例的影响很大，一般来讲全盐量随水分的增加而增加。含石膏的土壤用 5 : 1 的水土比例提出来的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 数量是 1 : 1 水土比例的 5 倍。含有碳酸钙的盐碱土， Na^+ 和 HCO_3^- 的浸出量随水分的增加而增加，这是因为 CaCO_3 溶解而产生的 Ca^{2+} 将胶体上的 Na^+ 置换下来的结果。

5 : 1 水土比浸出液中 Na^+ 比 1 : 1 浸出液中大二倍。氯根和硝酸根的浓度因稀释而降低的程度大于稀释倍数，但影响不大，因此土壤可溶性盐分提取时的水土比例不要随便更改，否则分析结果无法对比。通常采用的水土比例为 5 : 1。

表14-3 是 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和总盐量共 9 个项目（pH测定应另取土样）重复一次所需的土样和水量。

表 14 - 3 不同水土比所需土样和水的数量

水 土 比	土样（相当烘干土克数）	水（ml）
1 : 1	100	100
5 : 1	20	100
水饱和土浆法	200—100	约160

第一节 土壤水溶性盐的浸提

一、饱和土浆浸出液的制备

（一）适用范围 土壤饱和含水量时土壤的含水量约为萎蔫系数的四倍或田间持水量的二倍。这样所得到的土壤盐分浓度约为萎蔫点时土壤盐分浓度的四分之一，或田间持水量时盐分浓度的二分之一。用此法提取出的浸出液盐分含量比较接近田间土壤溶液的盐分浓度。适合于电导法测定总盐量。但对成批地全面测定各阴、阳离子的组成有一定困难，因不易得到大量浸出液。对

于粗质地的土壤，因为它们在水分饱和时所含的水分很少，不易过滤，可用加倍饱和法提取。

(二) 试剂配制 0.1% 偏磷酸钠溶液：称取 0.1g(NaPO_3)，溶于 100ml 水中。

(三) 测定步骤 称取 200—1000g 通过 1 mm 筛孔的风干土，放入适当大小的烧杯中，同时放入牛角勺或调刀，称重。一般土壤称取 250g 所得浸出液即可满足各项的测定。

沿烧杯壁缓缓加入煮沸过的冷蒸馏水，先加所需水量的 1/2 或 2/3，不要搅动，使土壤自行湿润，等土壤将水吸完后再加下一次水。当近饱和时用调刀充分搅和。同时可在台面上垫几张纸，将烧杯在纸上轻弹几下，使土壤和水分充分密接，并使土壤密实以赶出所吸附的空气。

水分饱和时，土浆表面会有反光，倾斜烧杯土浆会缓缓流动，用角勺或调刀搅动时则刀迹缓缓愈合，提取角勺或调刀则土浆会迅速滑下。搅和好后，用表面玻璃盖好，静置约 1 h，校正饱和程度，如果土浆变硬或失去光泽应再加少许水分，重新搅和。如果土浆表面出现积水，应再加已知重量的风干土再搅和，静置片刻。

当正好饱和时，再称重。增加的重量即所加水分的数量。从增加的重量和风干土原含有的水分计算出相当烘干土饱和时所含水分。如果用饱和时的土浆直接测定土壤的含水量，前面的称量手续就不必进行。

如果分析一批质地相同的土壤样品，可先测一个土样饱和时的水分含量，其它就可按所测得的水分%直接加水，这样就可以大大节省时间。

平衡时间，如果要用电导仪测总盐量，1 h 即可。如果还测八个离子，则需静置 4 h 或更长时间，以使作用完全。

过滤：用平底瓷漏斗（布氏漏斗）抽气减压过滤（图 14-1）。将漏斗与抽气系统相连接，检查是否漏气。滤纸要选用耐压密实的滤纸，直径大小要与漏斗底部大小一致（一般选用直径 9—11



图 14-1 减压过滤装置
1. 平底漏斗 2. 抽滤瓶

cm漏斗），把滤纸紧贴在漏斗底部，特别是滤纸边缘要与漏斗密接。先缓缓抽气，再将土浆倒入漏斗，加大抽气，过滤完毕时，会听到空气通过漏斗的响声，此时停止抽气。

将所得滤液收集在250ml三角瓶中，每25ml加0.1%偏磷酸钠一滴，贮存备用。

二、1 : 1 水土比浸出液的制备

（一）适用范围 对于分散性很强的碱化土壤或碱土或者很粘重的土壤，因用 5 : 1 水土比浸提盐分时，过滤不易获得清亮滤液，此时可用 1 : 1 水土比浸提法。

（二）试剂配制 0.1%偏磷酸钠溶液(同本节一、试剂配制)。

（三）测定步骤 称取通过 1mm筛孔相当于 100.0g 烘干土的风干土，例如风干土含水量为 3 %时，则需称取 103g 风干土放入 500ml 的三角瓶，加刚沸过的冷蒸馏水 97ml，则水土比为 1 : 1。

盖好瓶塞，在振荡机上振荡 3 min，或者用手剧烈摇动 3 min。

过滤，用直径 9 cm 的瓷漏斗过滤，用密实的滤纸，倾倒土液时应摇混泥浆，在抽气情况下缓缓倾入漏斗中心，当滤纸全部湿润并与漏斗底部完全密接时再倒更多的土液，这样可避免滤液浑浊。如果滤液浑浊应倒回重新过滤，或弃去浊液。

将清亮液收集在 250ml 细口瓶中，每 25ml 加 0.1%

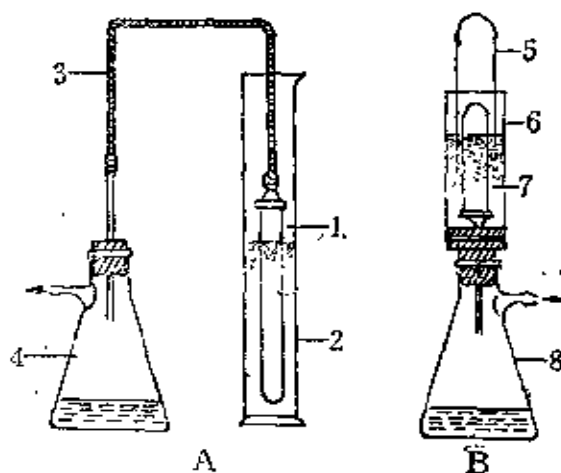


图 14-2 用巴斯德滤菌器抽滤的两种方式

1, 7. 巴斯德滤管 2. 量筒 3. 橡皮管
4, 8. 抽滤瓶 5. 大试管 6. 玻筒

偏磷酸钠一滴，贮存备用。

三、5 : 1 水土比浸出液的制备

(一) 适用范围 5 : 1 水土比浸提法是最常用的方法，它能提取出最大数量的土壤盐分，这对研究盐分在土壤中的运动规律比较合适。同时用少量样品可得到较多滤液。对于难以过滤的碱化度高或全盐量很低、质地粘重的粘土，可用巴氏滤管抽滤。

(二) 仪器装置 巴氏滤管是用不同细度的陶瓷制成；其微孔大小分为6级，号数越大，微孔越小，土壤盐分过滤可用1 G3或1 G4。也有的巴氏滤管微孔的大小分为粗、中、细三级，土壤盐分过滤可用粗或中号。

过滤时可按照图14-2的两种装置之一进行。B图是在巴氏滤管上套一个大试管，使抽滤瓶内经常保持低压以加速过滤。有时因粘土堵塞巴氏滤管的孔隙，使过滤速度减慢，这时可取下巴氏滤管，将管内滤液倾入抽滤瓶内，用打气球向管内打气加压，使吸附压管壁上的粘土呈壳状脱落下来，然后继续抽气过滤。

用过的巴氏滤管需及时洗净，并用蒸馏水抽洗，除去微孔中的盐分，或者将滤管倒装在抽滤瓶内，用水注入管内，向外抽洗以清除巴氏滤管微孔中堵塞的粘粒和盐分，以备下次使用。

对中性盐盐土可用减压过滤装置(图14-1)或用改进的抽滤装置(图14-3)过滤。开始过滤先将三通活塞开向抽滤瓶。如果滤液不清亮时，一直抽到滤液清亮，再将三通活塞开向分液漏斗，并关闭分液漏斗上的活塞。然后将抽滤瓶中

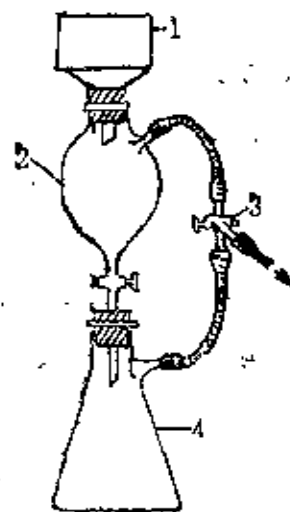


图 14-3 改进的抽滤装置

1. 平底漏斗 2. 分液漏斗
3. 三通活塞 4. 抽滤瓶

浊液倒回重新过滤。

为了多个样品同时过滤，可以将上述的抽滤装置连结在抽气过滤的系统装置上（图14-4）。在抽滤系统中加一个缓冲瓶，以减少水分进入真空泵中。

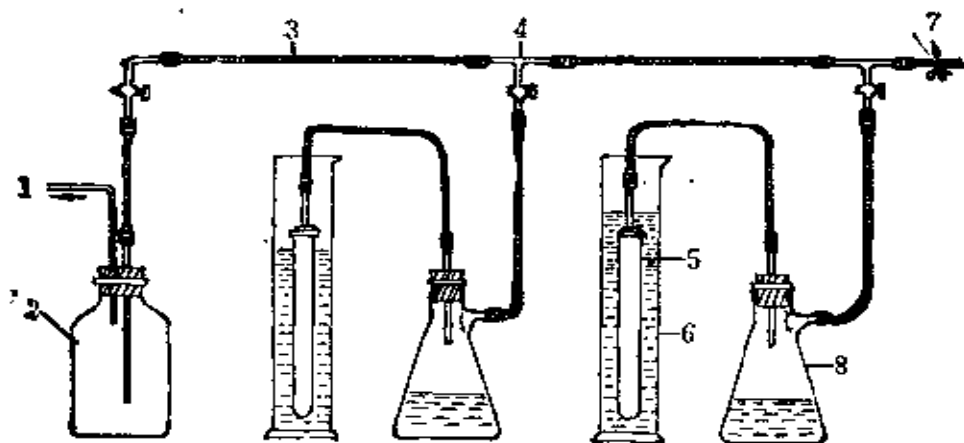


图 14-4 水溶性盐抽气过滤系统装置

1. 真空泵抽气 2. 5000ml 细口瓶 3. 橡皮管 4. T型单支活塞接管
5. 巴氏滤管 6. 量筒 7. 弹簧夹 8. 抽滤瓶

（三）试剂配制 0.1% 偏磷酸钠溶液（同本节一、试剂配制）。

（四）测定步骤 称取通过 1 mm 筛孔的风干土样 20.0g 放入 500ml 三角瓶中，加无 CO₂ 的蒸馏水 100ml。盖好瓶塞，在振荡机上振荡 3 min，或用手振荡 3 min，立即抽气过滤。即先将布氏漏斗与抽气系统相连，铺上与漏斗直径大小一致的紧密滤纸，缓缓抽气，使滤纸与漏斗密贴，先倒少量土液于漏斗中心使滤纸湿润并完全贴实在漏斗底上，再将悬液土浆缓缓倒入，适当加大抽气，直到过滤完毕。如果滤液开始时浑浊，应倒回重新过滤或弃去浊液。将清亮滤液收集备用。

如果遇到碱化土壤、分散性很强的或质地粘重的土壤，难以得到清亮滤液时，最好用素陶瓷中孔吸滤管（巴斯德滤管）减压过滤（图14-2），或用改进的抽滤装置过滤（图14-3）。如用巴氏滤管过滤应加大水土数量。过滤时可把几个吸滤瓶联结一起

(图14-4)。

(五) 注释

①水土比例大小直接影响土壤可溶性盐分的提取，因此浸提的水土比例不要随便更改，否则分析结果无法对比（如果土样含水量大于3%时，所加水分应加以校正）。

②空气中的二氧化碳分压大小与蒸馏水中溶解的二氧化碳都会影响碳酸钙、碳酸镁和硫酸钙的溶解度，相应地影响着水浸出液的盐分数量，因此，必须使用无二氧化碳的蒸馏水来浸提样品。

③土壤可溶性盐分浸提（振荡）时间问题，经验证明，水土作用2 min，即可使土壤中可溶性的氯化物、碳酸盐与硫酸盐等全部溶于水中，如果延长长时间，将有中溶性盐和难溶性盐（硫酸钙和碳酸钙等）进入溶液。因此，建议采用振荡3 min立即过滤的方法，振荡和放置时间越长，对可溶性盐的分析结果误差也越大。过滤时应尽可能快速。

④待测液不能放置过长时间（一般不得超过1天），否则，会影响钙、镁、碳酸根和重碳酸根的测定。

⑤如用电导法测定盐分总量，则在振荡3 min后，放置澄清半小时，即可测定。

四、火棉胶袋渗析法

(一) 适用范围 本法适用于有机质含量和碱性均高的土壤浸出液的制备，因为此类土壤的水浸出液溶有大量有机质，常呈深褐色，无法进行滴定。

(二) 火棉胶袋的制备 市售火棉胶是4%或6%硝化纤维素的乙醇-乙醚溶液（乙醇与乙醚之体积比为1:3或1:1），易燃，用时必须离开火焰。制备火棉胶袋时，将火棉胶倾入大小适当的干三角瓶内（装60g土者可用250ml三角瓶），立即倾侧瓶子，并慢慢地转动，使瓶的内壁全部粘附上一层火棉胶液。进行这一操作时应注意使火棉胶尽可能均匀地分布在瓶壁上。将瓶

子倒置，使火棉胶在空气中晾干，直至乙醚气味完全消失或胶膜不再粘手为止（约需5—10min）。晾干后用水浸洗几次，除去未挥发的乙醇。稍割开瓶内上的薄膜，将水注入薄膜与瓶壁间的空隙内，必要时可运用圆头玻棒，使火棉胶薄膜与瓶壁脱离。将胶袋小心地从瓶中取出，保存在水中，加几滴甲醛防腐。

（三）测定步骤 将火棉胶袋从水中取出，晾干，用线将袋口扎在11cm漏斗的颈上，然后将袋放入500ml广口瓶中。用玻管插在漏斗口内吹气，使胶袋鼓大，以便盛土。将60g土样分次通过漏斗装入袋内，并用100ml水冲洗漏斗壁上的土粒。小心地将胶袋自漏斗上取下，用线扎紧袋口，并向瓶内注入200ml水。盖上瓶塞，压紧悬线使胶袋不致倾倒。渗析约2—3天，每天轻摇2—3次，以促进离子的扩散。待渗析完成后，胶袋内外溶液的盐分浓度达成平衡。这时袋外溶液应清亮无色，即可用来作分析用（在计算浓度时，应把袋内外的水量都计算在内（即水土比为5：1））。

（四）注释 火棉胶膜中未挥发的乙醇残留得愈多，薄膜的多孔性和渗透性愈大。因为当薄膜浸入水中后，乙醇被水置换，硝化纤维素即行肿胀，薄膜就有多孔性的海绵状结构。因此在渗析高度分散的胶体系时，由于所需渗析薄膜要求其有较小的渗透性，故在制备火棉胶薄膜时，当大部分乙醇尚未挥发前，不应将水注入瓶内浸洗。反之，如要求薄膜有较大的渗透性时，则在制备火棉胶薄膜时，可用乙醇先将火棉胶溶液适当稀释。有时由于薄膜已太干，以致渗透性过小，则可把它浸在40%乙醇中，经一定时间，待薄膜微孔肿胀后，再用水浸洗而后使用。

第二节 土壤总盐量的测定

一、土壤泥浆电导法

（一）适用范围 除了盐分低而代换性钠又较多的土壤以外，土壤泥浆法可以得到土壤含盐量的较好的半定量近似值。此

法简便而快速，但不同土壤其含盐量可能相同，但其电阻则可能有相当大的变化，故在用电阻换算为不同质地土壤中的含盐量近似值时，必须注意不同土壤盐分组成的差异（表14-4）。

（二）试剂配制 1%酚酞指示剂，1%酒精溶液。

（三）测定步骤 将土壤样品通过6 mm孔径的筛子，充分混合，弃去砾石和大的碎根。橡胶电阻测定杯（图14-5）中注入蒸馏水至杯的一半（如果土壤比较湿，则少加些水，如果土壤比较干质地比较粘时，则多加些水）。在不断搅动下将土壤逐渐加入杯中，直到泥浆表面既湿润发光、而又粘稠，土表没有自由水出现时为止。轻敲测定杯以驱除气泡，把土壤上部沿杯口削平，然后，将测定杯（拭净外面）放入盐桥的弹性夹子中间。可以在烧杯中将土壤与水混合后再移入测定杯中。应使混合物平衡20 min。

盐桥的闸刀开关放在“关”位置上（“开”位置时为与测定杯串联了100Ω的附加电阻）。然后，将线圈电阻旋钮转到10，将耳机带在耳朵上，按下按钮。某些电桥中用电眼来代替耳机。如听到嗡嗡声，则来回转动分度盘上的电阻旋钮，直到找到最小声音点。如果找不到这一点，则将线圈电阻旋钮转到100，再来回转动分度盘上的电阻旋钮，直到找到最小声音点。也可能需将线圈电阻旋钮转至1000，才能找到这个最小声音点。在找到此点后，读取分度盘上的读数，乘以线圈电阻旋钮所指的刻度，这个乘积即为杯中电阻欧姆值。例如，若分度盘上的读数为1.45，而线圈电阻的因数为100，则杯中的电阻为145Ω。

含有大量可溶盐的土壤的电阻可能在刻度盘的低限以下。此时可通过一个闸刀开关，而使土壤串连一个100Ω的电阻，把闸刀开关放在“开”的位置，将刻度盘调节至最小声音，象上节一样得到的乘积要减去100。用闸刀开关控制100Ω电阻的方法也应用在电桥的检验中，将接土壤杯的接头用铜棒短路，则将开关放在“开”位置时应与电桥的100Ω相平衡。

温度校正：测量土壤悬浮液的温度并校正到15.8℃，以便比

较土壤泥浆的电阻。每偏离15.8°C 1度代表2.49%的电阻变化。电阻 (R) 校正可用表格, 但较麻烦, 可用下式计算更方便。

$$R_{15.8^{\circ}\text{C}} = R_T(T - 15.8) \times 0.0249 + R_T$$

上式中: R_T ——为 $T^{\circ}\text{C}$ 时测得的电阻。

在0—33°C时, 这样得到的近似值与用表格计算得到的结果之差在±2%以内, 40°C以上为±5%以内。

表 14-4 在标准土壤杯中, 土壤泥浆的电阻换算为不同质地的土壤中含盐量的近似值*

15.8°C时土 壤泥浆的电 阻 (Ω)	土 壤 盐 分 (%)							
	以氯化物和硫酸盐为主				含一部分碳酸钠 (酚酞变为红色)			
	砂壤土	壤土	粘壤土	粘土	砂壤土	壤土	粘壤土	粘土
18	3.0	3.0	—	—	—	—	—	—
19	2.4	2.6	3.0	—	—	—	—	—
20	2.2	2.4	2.8	3.0	—	—	—	—
25	1.5	1.7	1.9	2.2	2.9	3.0	3.0	—
30	1.2	1.3	1.4	1.6	2.1	2.2	2.2	3.0
35	1.0	1.1	1.2	1.3	1.3	1.9	1.9	2.6
40	0.86	0.94	1.0	1.1	1.4	1.7	1.7	2.3
50	0.67	0.71	0.77	0.86	1.3	1.4	1.4	1.9
60	0.55	0.59	0.63	0.70	0.37	1.2	1.2	1.6
70	0.48	0.50	0.53	0.59	0.74	0.98	1.0	1.4
80	0.42	0.44	0.47	0.51	0.64	0.86	0.90	1.2
90	0.37	0.39	0.41	0.45	0.56	0.77	0.82	1.1
100	0.33	0.35	0.37	0.39	0.51	0.69	0.75	0.97
120	0.27	0.28	0.29	0.32	0.43	0.57	0.64	0.79
140	0.22	0.23	0.24	0.26	0.38	0.49	0.55	0.66
160	0.20	0.20	0.21	0.22	0.34	0.43	0.49	0.56
180	—	—	—	—	0.31	0.38	0.44	0.49
200	—	—	—	—	0.29	0.34	0.40	0.43
240	—	—	—	—	0.21	0.28	0.34	0.33
300	—	—	—	—	—	0.22	0.28	0.29
380	—	—	—	—	—	—	0.20	0.20

* Davis和Bryan的资料, U. S. D. A. Bur. Soils Bul.61 (1910) ,

从表14-4的氯化物和硫酸盐栏中可以将校正到15.8°C的土壤泥浆电阻转换成土壤含盐量百分率。

如果用1滴酚酞加于土壤或溶液中，若呈淡红色，即pH等于或高于8.3，说明含有一部分碳酸钠，则需应用表14-4的右栏。实际上，对于所有土壤，甚至是pH高于8.3的碱土，用氯化物硫酸盐栏为基础来计算含盐量比用碳酸盐栏更好些。

(四) 注释 盐桥应注意保养，避免受到机械震动和保持清洁。特别是金属接触面要保持清洁、光亮和无油垢。使用后，土壤杯应洗净并干燥之。

二、电 导 法

(一) 适用范围 此法简便、快速，测定后的土壤溶液还可继续测定其他组成，对用水饱和土浆法所得的浸出液比较少数的情况下非常有利。测定的结果直接用电导率 mS/cm 等表示。需要时也可换算成盐分%，但误差在于标准曲线绘制时所用盐溶液的组成与土壤浸出液不一致。

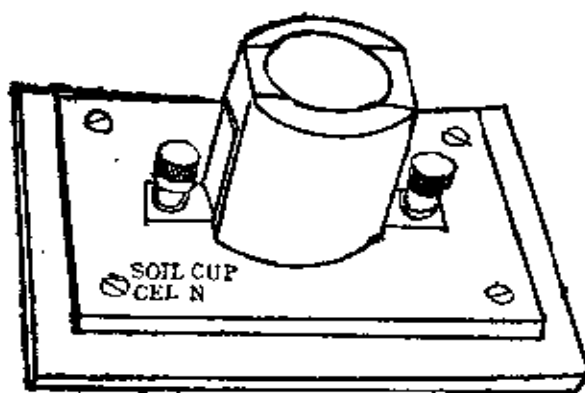


图 14-5 美国土壤局的标准电阻测定杯

(二) 试剂配制

1. 0.0100N氯化钾溶液 称取0.7456g干燥的分析纯KCl溶于刚煮沸过又放冷的蒸馏水中，于25°C时稀释至1L，贮于塑料瓶中备用，这一参比标准溶液在25°C时的电导率为1.4118mS/cm。

2. 0.0200N氯化钾溶液 称取1.4911gKCl，同上法配成1L，其电导率为2.767mS/cm。

(三) 测定步骤 按所用电导仪的说明书，对仪器进行调整、预热、校正以及电极的选择与安装，测量读数等。

1. 电极常数的测定 电导仪所测得的土壤溶液的电导度(S)需换算成电导率(EC)。故在测量样品前需求出电极常数(K)。

其测定方法如下:

吸取与待测液浓度相近的参比标准溶液(0.0100N或0.0200N KCl)30ml盛在洁净的50ml小烧杯中,测定溶液温度,按电导仪说明书测其电导度(S),电导率(EC)为已知,电极常数(K)即可求得:

$$K_{25} = \frac{EC_{25}}{S_{25}}$$

2.土壤浸出液(或水样)电导度的测定 吸取土壤浸出液(或水样)20—30ml,放在50ml的小烧杯中(如果土壤只用电导仪测定总盐量,可称取4g风干土放在25×100mm的试管中,加水20ml,盖紧皮塞,振荡3min,静置澄清后,不必过滤,直接测定)。测量液体的温度。如果一次测一批样品时,应每隔10min测一次液温。在10min内所测样品可用前后两次液温的平均温度。

将电极用待测液淋洗1—2次(如待测液少或不易取出时可用水冲洗,用滤纸吸干),再将电极插入待测液中,使铂片全部浸没在液面下,并尽量插在液体的中心部位。

按电导仪说明书调节电导仪,测定待测液的电导度(S_t),记下读数。每个样品应重读2—3次,以防偶尔出现的误差。每次测完一个试样后,应及时用蒸馏水冲洗电极并用滤纸吸干,以备测定下一个样品时使用。

3.标准曲线的绘制 溶液的电导度不仅与溶液中盐分浓度有关,而且也受盐分组成的影响。为了使测得的电导度的数值能符合土壤溶液中盐分的浓度,就必须先用所测地区含盐分不同的代表性土样若干个(20或更多一些),用残渣烘干法测得总盐量%。再以电导法测其土壤浸出液的电导度,换算成电导率(EC_{25}),在直角坐标纸上,以纵坐标为电导率,横坐标为土壤总盐量%,绘成标准曲线。

(四) 结果计算

$$25^{\circ}\text{C时电导度}(S_{25}) = \text{电导度}(S_t) \times \text{温度校正系数} \cdots \cdots (1)$$

25°C时电导率(EC_{25}) = 电导度(S_{25}) × 电极系数(k) …(2)

(1) 式中 t 是测定电导度时的液温, 把测定时液温下的电导度换算成标准温度(25°C)时的电导度, 其温度校正值可直接从表14-5查得, 然后按(2)式计算25°C时的电导率。

当液温在17—35°C之间时, 液温与标准液温25°C每差1°C则电导率约增减2%, 所以 EC_{25} 也可按下式直接算出:

表 14-5 电阻或电导之温度校正值表 (f_t)

电导25°C = 电导 t × f_t

电阻25°C = $\frac{\text{电阻}t}{f_t}$

温 度 (°C)	校 正 值	温 度 (°C)	校 正 值	温 度 (°C)	校 正 值	温 度 (°C)	校 正 值
3.0	1.709	20.0	1.112	25.0	1.000	30.0	0.907
4.0	1.660	20.2	1.107	25.2	0.996	30.2	0.904
5.0	1.613	20.4	1.102	25.4	0.992	30.4	0.901
6.0	1.569	20.6	1.097	25.6	0.988	30.6	0.897
7.0	1.528	20.8	1.092	25.8	0.983	30.8	0.894
8.0	1.488	21.0	1.087	26.0	0.979	31.0	0.890
9.0	1.448	21.2	1.082	26.2	0.975	31.2	0.887
10.0	1.411	21.4	1.078	26.4	0.971	31.4	0.884
11.0	1.375	21.6	1.073	26.6	0.967	31.6	0.880
12.0	1.341	21.8	1.068	26.8	0.964	31.8	0.877
13.0	1.309	22.0	1.064	27.0	0.960	32.0	0.873
14.0	1.277	22.2	1.060	27.2	0.956	32.2	0.870
15.0	1.247	22.4	1.055	27.4	0.953	32.4	0.867
16.0	1.218	22.6	1.051	27.6	0.950	32.6	0.864
17.0	1.189	22.8	1.047	27.8	0.947	32.8	0.861
18.0	1.163	23.0	1.043	28.0	0.943	33.0	0.858
18.2	1.157	23.2	1.038	28.2	0.940	34.0	0.843
18.4	1.152	23.4	1.034	28.4	0.936	35.0	0.829
18.6	1.147	23.6	1.029	28.6	0.932	36.0	0.815
18.8	1.142	23.8	1.025	28.8	0.929	37.0	0.801
19.0	1.136	24.0	1.020	29.0	0.925	38.0	0.788
19.2	1.131	24.2	1.016	29.2	0.921	39.0	0.775
19.4	1.127	24.4	1.012	29.4	0.918	40.0	0.763
19.6	1.122	24.6	1.008	29.6	0.914	41.0	0.750
19.8	1.117	24.8	1.004	29.8	0.911		

$$\begin{aligned}
 EC_{25} &= EC_t - (t - 25^{\circ}\text{C}) \times 2\% \times EC_t \\
 &= EC_t [1 - (t - 25^{\circ}\text{C}) \times 2\%] \\
 &= kS_t [1 - (t - 25^{\circ}\text{C}) \times 2\%]
 \end{aligned}$$

此 EC_{25} 值在标准曲线上即可查得土壤总盐量%。

第三节 阴离子的测定

一、碳酸根和重碳酸根的测定

(一) 双指示剂滴定法

1. 试剂配制

(1) 0.01N 硫酸标准溶液：取2.8ml 浓 H_2SO_4 (比重1.84)，加水至1L，用标准硼砂溶液标定后准确稀释10倍。

(2) 0.5% 酚酞指示剂 (95% 酒精溶液)。

(3) 0.1% 甲基橙指示剂 (水溶液)。

2. 测定步骤 吸取水浸出液25ml 于150ml 三角瓶中，加酚酞指示剂2滴 (若溶液呈红色)，用标准0.01N 硫酸滴至无色，记下消耗的硫酸体积为 V_1 毫升。若加入酚酞后溶液不显红色，则表示没有 CO_3^{2-} 存在。

于上述三角瓶中再加甲基橙1滴，继续用标准硫酸滴定至溶液由橙黄色变为桔红色即为终点，记下消耗的标准硫酸体积为 V_2 毫升。

3. 结果计算

$$\text{CO}_3^{2-}\text{me}/100\text{g土} = \frac{2 V_1 \times N}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100\%$$

$$\text{CO}_3^{2-}\% = \text{CO}_3^{2-}\text{me}/100\text{g土} \times 0.030$$

$$\text{HCO}_3^-\text{me}/100\text{g土} = \frac{(V_2 - V_1) \times N}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100\%$$

$$\text{HCO}_3^-\% = \text{HCO}_3^-\text{me}/100\text{g土} \times 0.061$$

4. 注释

(1) 因碳酸根与重碳酸根很容易互相转化，故浸出液制备

后应立即进行此项分析。否则,某些土壤浸出液的pH和滴定时消耗的酸量,常因二氧化碳的逸出或吸收等原因而发生变化。

(2) 甲基橙终点不易判断,滴定时可用空白样品作对照,否则易产生主观误差。

(二) 电位滴定法

1. 适用范围 适于如苏打盐土中因有机质较多时溶液带有红棕色时用,此时若用双指示剂法测定土壤中碳酸及重碳酸根,则终点很难判定,可采用电位滴定法以避免此弊病。

2. 试剂配制及仪器

(1) pH缓冲液: pH4.01和6.87标准缓冲溶液〔参照第十三章六土壤活性酸(pH)的测定中电位测定法中该试剂配制〕。

(2) 0.02N硫酸标准溶液,吸取浓 H_2SO_4 5.6ml加水定容至1L,用标准硼砂标定其浓度,并将其准确稀释10倍。

(3) 仪器: 可用ZD-2型自动电位滴定计和DZ-1型自动滴定装置或pHS-2型酸度计,玻璃电极,甘汞电极。

3. 测定步骤 用标准缓冲液校正ZD-2型电位滴定计上pH,并调节好终点pH至8.2。

用吸管吸取浸出液25ml于50ml小烧杯中,将烧杯放在DZ-1型滴定装置上,并向杯中投入一根搅拌棒(长约1.5cm,直径0.3cm的塑料管,管内放长1cm左右的铁丝,塑料管两端在酒精灯下烘熔封好),同时将两电极插入盛浸出液的小烧杯内,打开搅拌器开关自动搅拌,同时进行滴定。滴定自动停止后记录此消耗的硫酸毫升数 V_1 。调节终点pH至3.8。继续滴定至自动停止后记录消耗的硫酸毫升数 V_2 。取出电极用蒸馏水冲洗干净,作下一浸出液滴定。

4. 结果计算

同双指示剂滴定法。

5. 注释 如用ZD-2型自动电位滴定计测定在 ± 0.2 pH范围内都能得到满意结果。

二、氯根的测定

(一) 硝酸银滴定法 (莫尔法)

1. 适用范围 本法应用较广, 方法简便, 滴定须在中性或微碱性介质中进行, 尤其适用于盐渍化土壤的 Cl^- 离子测定。

2. 试剂配制

(1) 5% 铬酸钾指示剂: 铬酸钾 (K_2CrO_4) 5 g 溶于少量水中, 滴加饱和的 AgNO_3 溶液, 直到出现棕红色 Ag_2CrO_4 沉淀为止, 在避光处放置24h, 过滤除去 Ag_2CrO_4 沉淀, 将滤液稀释至100ml, 贮于棕色瓶中备用。

(2) 0.03N 硝酸银标准溶液: 准确称取经 105°C 烘干的AR AgNO_3 5.097g 溶于蒸馏水中, 移入容量瓶后加水定容至1 L, 摇匀, 保存于棕色瓶中。必要时用0.0400N NaCl 标准溶液标定。

(3) 0.0400N 氯化钠标准溶液, 准确称取约 105°C 烘过的AR NaCl 2.338g, 溶于水后再加水定容至1 L。摇匀。

3. 测定步骤 吸取浸出液25ml (或用滴定碳酸盐和重碳酸盐后的溶液继续测定 Cl^-), 用饱和 NaHCO_3 溶液或0.1N H_2SO_4 溶液调至酚酞指示剂红色刚褪去 (即使溶液pH达中性或微碱性)。向溶液中加入5滴 K_2CrO_4 指示剂, 用标准 AgNO_3 滴定至出现棕红色沉淀并不再消失为止。滴定时须剧烈振荡, 以防终点早到。

4. 结果计算

$$\text{土壤中}\text{Cl}^-\text{me}/100\text{g土} = \frac{N \times V}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100\%$$

$$\text{土壤中}\text{Cl}^-\% = \text{土壤中}\text{Cl}^-\text{me}/100\text{g土} \times 0.0355$$

式中: V ——滴定时所消耗 AgNO_3 的体积;

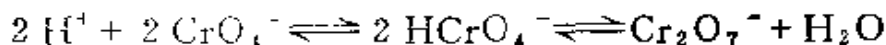
N —— AgNO_3 的当量浓度;

0.0355——每1毫克当量氯离子的克数。

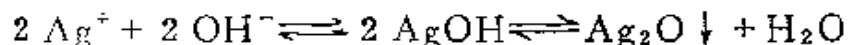
5. 注释

①用铬酸钾做指示剂, K_2CrO_4 的浓度应在0.0025—0.005M之间。且反应只能在中性或微碱性溶液中进行, 即测定溶液应在

0.5—0.7之间。因为在酸性溶液中会发生如下反应：



降低了 CrO_4^{2-} 的浓度，影响 Ag_2CrO_4 沉淀的生成。如在强碱条件下，则会产生如下反应：



影响分析结果。故在滴定前一般须调至 $\text{pH} \approx 7$ 。

②浸出液如有颜色影响滴定终点判断时，可用稀硝酸酸化后的活性炭脱色（最后滤液要用 NaOH 中和）；或者将浸出液蒸干，用过氧化氢去除有机质的颜色，再用蒸馏水溶解后进行测定，或者用电位滴定法测定。

③氯离子含量太高时，因生成白色氯化银沉淀过多而影响终点。如所取浸出液中的 Cl^- 超过2.5mg，此时应酌情减少浸出液吸取量。并于稀释后测定之。

④大量硫酸盐存在会干扰测定，当浸出液中硫酸根离子存在量在32mg以下时，对本测定一般无干扰。

（二）硝酸汞滴定法

1.适用范围 本法和 AgNO_3 法都是测定 Cl^- 离子的好方法，本法的滴定终点明显，灵敏度较高，但需调节溶液酸度，手续较繁。

2.试剂配制

（1）混合指示剂：0.5g二苯吡唑（苯腈腙偶氮苯）与0.05g溴酚蓝混合，溶于100ml95%酒精中。

（2）0.05N硝酸汞标准溶液：称取8.34g分析纯 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 溶于100ml加有1.0—1.5ml浓硝酸的蒸馏水中，最后加水定容至1L，摇匀，用0.0400N NaCl 标准溶液标定（标定方法与滴定浸出液相同）。

（3）0.05N硝酸溶液：量取3.2ml浓 HNO_3 （比重1.42），稀释至1L，摇匀，备用。

3.测定步骤 吸取水浸出液5—25ml（根据 Cl^- 含量，估计在1—2me之内）于150ml三角瓶中，加水稀释至50ml，加混合指示剂10滴，并用0.05N HNO_3 调至溶液呈黄色并多加0.5ml

(pH 3—3.5)。用标准 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 滴至葡萄紫色为止。

4. 结果计算

$$\text{Cl}^- \text{me}/100\text{g土} = \frac{N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} \times V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水土}}{\text{土}} \times 100\%$$

$$\text{Cl}^- \% = \text{Cl}^- \text{me}/100\text{g土} \times 0.0355$$

5. 注释

①此法精确度较 AgNO_3 法高，更适用于少量 Cl^- 的测定，但汞剂有毒，须特别注意。

②浸出液的pH应控制在3.0—3.5范围内，pH高于此范围有负误差，pH低于此范围则产生正误差。

③如浸出液有颜色对终点有干扰，处理方法同 AgNO_3 法。

三、硫酸根的测定

(一) 重量法

1. 适用范围 本法适用于含硫酸根量高时选用，是测硫酸根的标准方法。若硫酸根含量低时，应采用其他方法。此法工作量大，不适于大批样品分析。

2. 试剂配制

(1) 1 : 3 盐酸：1 份浓 HCl 加 3 份蒸馏水混合。

(2) 10% 氯化钡水溶液：称取氯化钡10g溶于水后，加水稀释至100ml。

3. 测定步骤 吸取50—100ml水浸出液于150ml烧杯中，在水浴上蒸干，加5 ml 1 : 3 盐酸处理残渣，再蒸干，并继续加热1—2 h。用2 ml 1 : 3 盐酸和10—30ml热水洗涤，用紧密滤纸过滤，除去二氧化硅，再用热水洗净。

滤出液在烧杯中蒸发至30—40ml，在不断搅拌中趁热滴加10%氯化钡至沉淀完全。在上部清液中再加几滴氯化钡，直至无更多的沉淀生成时，再额外添加2—4 ml氯化钡，继续在水浴上加热15—30min，取下烧杯，放置2 h。用紧密无灰滤纸过滤，烧杯中的沉淀用热水洗2—3次后转入滤纸，再洗至无氯离子，但沉淀

也不宜过多洗涤。

将滤纸包移入已灼烧称至恒重的坩埚中,小心烤干,焦化,灼烧至灰白色。最后在600°C高温炉中灼烧15—20min,然后在干燥器中冷却30min后称重。再将坩埚灼烧15—20min,称量至恒重(两次称重之差小于0.0003g)。

用相同滤纸和试剂同样处理,作空白处理,得空白重量。

4. 结果计算

$$\text{SO}_4^{2-}\% = \frac{[\text{BaSO}_4 \text{重量} - \text{空白重量}] \times 0.4116}{\text{与吸取的浸出液相当的样品重}} \times 100\%$$

$$\text{SO}_4^{2-}\text{me}/100\text{g土} = \text{SO}_4^{2-}\% \div 0.0480$$

式中: 0.4116——BaSO₄换算成SO₄²⁻的系数;

0.048——每1毫克当量硫酸根的克数。

5. 注释

①BaSO₄沉淀应在微酸性溶液中进行,以防止一些阴离子(CO₃²⁻, HCO₃⁻, PO₄³⁻, OH⁻)的共沉淀,并使BaSO₄结晶颗粒增大,但溶液酸度不能太高,以免增加BaSO₄的溶解度,最好控制在0.05N左右。

②BaSO₄沉淀与滤纸共同灰化时,应保证空气充分供应,以免沉淀被滤纸烧成的炭所还原;

BaSO₄ + 4C → BaS + 4CO。故如发生沉淀呈灰色或黑色时,可在冷却后的沉淀中加2—3滴浓硫酸,然后小心加热至三氧化硫白烟不再发生为止,再在600°C温度下灼烧至恒重,灼烧温度不宜过高,以防BaSO₄分解。

(二) 硫酸钡比浊法

1. 适用范围 本法测定SO₄²⁻浓度在2—40ppm范围内,并应尽可能使标准曲线与试样测定的条件保持一致,以减小误差。

2. 试剂配制

(1) 硫酸盐标准溶液: 称取在105°C烘干的K₂SO₄细粉0.4537g,溶于水中,稀释至1000ml。此标准溶液的SO₄²⁻浓度为250ppm。

(2) 固体的氯化钡细末：把 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用玛瑙研钵研细，使其通过0.5m.m.筛孔，小于0.25m.m.筛孔者不用，使 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结晶大小在0.25—0.5m.m.之间，以使 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 作用速度每次一致，以增加比浊的准确度。

(3) 0.25%阿拉伯胶溶液：溶解0.25g阿拉伯胶于100ml水中。

(4) 1 : 1 盐酸溶液：1份浓HCl加1份蒸馏水。

3.测定步骤 吸取浸出液（土：水=1 : 5）10—20ml（视 SO_4^{2-} 含量而定，不得超过1mg SO_4^{2-} ）放入25ml容量瓶中，加6滴1 : 1HCl，摇匀，加1g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 细粒，振荡1min后，立即加入0.25%阿拉伯胶1—2ml（如 SO_4^{2-} 含量<20ppm加1ml，如 SO_4^{2-} 为20—40ppm加2ml）。

把悬浊液定容至25ml，再摇动1min，在50—30min内在分光光度计上比浊（用440nm波长）读取吸收值。如待测液不清亮时，应以待测液作为空白调整零点。

在标准曲线上查出 SO_4^{2-} 浓度，如果 SO_4^{2-} 大于40ppm，应将浸出液稀释后重新测定之。

标准曲线的绘制：取硫酸盐标准溶液0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0ml分别放入9个25ml容量瓶中，用水定容，则 SO_4^{2-} 浓度分别为0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40ppm，按上述步骤进行，读取吸收值，以纵坐标表示吸收值，横坐标表示硫酸根的浓度（ppm），在方格纸上绘成标准曲线。

4. 结果计算

$$\text{土壤中}\text{SO}_4^{2-}(\text{ppm}) = \text{比浊液浓度}(\text{ppm}) \times \frac{25}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{土壤中}\text{SO}_4^{2-}\% = \text{比浊浓度}(\text{ppm}) \times \frac{25}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 10^{-4}$$

$$\text{土壤中SO}_4^{2-}\text{mg}/200\text{g土} = \text{土壤中SO}_4^{2-}\% \times \frac{2000}{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\text{即土壤中SO}_4^{2-}\text{mg}/100\text{g土} = \text{土壤中SO}_4^{2-}\% \div 0.048$$

(三) EDTA容量法

1. 适用范围 此法适用于少量硫酸根的测定，能测出浸出液中硫酸根的范围为1—5 mg。如硫酸根多于5 mg，应酌量减少浸出液的用量并稀释之。

2. 试剂配制

(1) 0.01 mol EDTA标准溶液：溶解3.723 g的EDTA二钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于水中，定容至1 L。其浓度必要时可用锌或钙标准溶液标定之。

(2) 0.02 N 钡镁混合液：称取2.444 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和2.04 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中，定容至1 L，摇匀。此溶液中钡、镁浓度各为0.02 N (即0.01 mol)，每毫升约可沉淀硫酸根1 mg。

(3) pH 10的缓冲液：溶解33.75 g NH_4Cl 于285 ml的浓 NH_4OH 中 (比重0.90，含 NH_3 25%)，加水稀释至500 ml。

(4) 钙、镁混合指示剂：称0.5 g酸性铬蓝K，1 g萘酚绿B和100 g氯化钠在玛瑙研钵中研细混匀，贮于暗色瓶中，密封保存备用。

(5) 铬黑T指示剂：称取铬黑T 0.5 g与100 g干燥的 NaCl 共研至极细，贮于密闭棕色瓶中备用。

(6) 1 : 4 HCl：1份浓HCl加水4份。

3. 测定步骤 吸取10—25 ml浸出液 (视硫酸根量多少而定，使含 SO_4^{2-} 在1—5 mg范围内)于150 ml三角瓶中，加1 : 4 HCl 5—8滴，加热至沸，趁热用10 ml吸管缓慢地加入过量25—100%的钡镁混合液 (一般用5 ml)，使硫酸根沉淀完全，继续微沸5 min，待充分冷却后放置2 h以上。

加pH 10缓冲液3.5 ml，摇匀，再加钙镁混合指示剂 (或铬黑T指示剂) 0.2 g左右，摇匀后立即用EDTA标准溶液滴定至由红色变为蓝色。终点前如颜色太浅，可稍添加一些指示剂。记录所

用EDTA的毫升数为 V_1 。

空白标定：另取与浸出液同体积的蒸馏水（10—25ml）同样加1：4HCl 5—8滴，钡镁混合溶液 5 ml，pH缓冲溶液3.5ml和 钙镁混合指示剂0.2g，用EDTA溶液滴定至蓝色终点，记录EDTA毫升数为 V_2 。

土壤浸出液中钙镁含量的测定：吸取同体积的浸出液10—25ml，加pH10缓冲液3.5ml，和钙镁混合指示剂0.2g，摇匀，用EDTA溶液滴定至蓝色终点，记录所用EDTA毫升数为 V_3 。

4. 结果计算

$$\text{SO}_4^{2-}\text{me}/100\text{g土} = \frac{[V_2 - (V_1 - V_3)]M \times 2}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times 100 \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{SO}_4^{2-}\% = \text{SO}_4^{2-}\text{me}/100\text{g土} \times 0.048$$

式中： M ——EDTA溶液的克分子浓度。

5. 注释

①吸取浸出液量与加钡镁混合液量应适应，即保证溶液中有相当过量的钡，才能使硫酸钡沉淀完全。

②在沸热的酸性溶液中沉淀硫酸钡后，必须充分冷却，陈化，使沉淀作用完全，沉淀颗粒粗大，以免在EDTA滴定时由于硫酸钡沉淀颗粒过细而溶解。沉淀时的溶液酸度不能太高，因硫酸钡沉淀的溶解度随酸度增大而增大，最好控制在0.05N左右。

③测定时溶液体积应在25ml左右，不够者加水稀释，多于25ml应浓缩，以保证沉淀的酸度及滴定时的pH。

④在硫酸根沉淀不多时，不妨碍滴定，沉淀多时，须滤出。

第四节 阳离子的测定

一、钙、镁离子的测定

（一）EDTA容量法

1. 试剂配制

(1) 2N氢氧化钠溶液：称取分析纯NaOH8g溶于无二氧化碳蒸馏水中，稀释至100ml。

(2) 其余试剂均同测定硫酸根EDTA容量法。

2. 测定步骤 吸取浸出液（1：5土水比）二份各25ml，分别放入150ml三角瓶中，加1：1盐酸2滴，充分摇匀，加热至沸2 min，赶出二氧化碳，取下冷却。

其中一份滴定钙镁总量：加pH10缓冲液3.5ml，使溶液达pH10，再加入钙镁混合指示剂（或铬黑T）约0.2g，以EDTA标准溶液滴定至溶液由红色变为蓝色，记录所消耗EDTA的ml数（ V_1 ）。

另一份浸出液加2N NaOH 2ml，使溶液达pH12以上，再加钙、镁混合指示剂（或钙指示剂）0.2g左右，以EDTA标准溶液滴定至溶液由红变蓝，记下读数为 V_2 。

3. 结果计算

$$\text{Ca}^{2+}\text{me}/100\text{g土} = \frac{V_2 \times M \times 2}{\text{吸取浸出液体积}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100\%$$

$$\text{Ca}^{2+}\% = \text{Ca}^{2+}\text{me}/100\text{g土} \times 0.020$$

$$\text{Mg}^{2+}\text{me}/100\text{g土} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 2}{\text{吸取浸出液体积}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100\%$$

$$\text{Mg}^{2+}\% = \text{Mg}^{2+}\text{me}/100\text{g土} \times 0.0122$$

式中： M ——EDTA的克分子浓度；

2 ——将钙或镁的毫克分子量换算成毫克当量；

0.02 ——每一毫克当量钙的克数；

0.0122 ——每一毫克当量镁的克数。

（二）原子吸收光谱法

1. 试剂配制及仪器

(1) 钙标准溶液：准确称取 CaCO_3 （GR）2.497g于小烧杯中，加水10ml，在搅拌下滴加6N HCl溶液直至 CaCO_3 溶解为止，加热驱除 CO_2 ，冷至室温后转入1000ml容量瓶中，稀释至刻度即为1000ppm。再由1000ppm稀释至100ppm工作液。然后用100ppm

工作液配成0、1、2、4、8、16、20ppm钙的标准系列溶液。

(2) 镁标准溶液, 准确称取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (GR) 10.139g用无离子水溶解, (或称0.1000g光谱纯金属镁溶于稀HCl) 用水定容至1L, 即为1000ppm镁的标准溶液。再稀释成100ppm工作液。然后再配成0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2ppm镁的标准系列溶液。

(3) 仪器: 以WFD-Y 2型原子吸收分光光度计为例。

2. 仪器的工作条件

①测定钙元素的仪器工作条件: 波长: 4227Å, 狭缝: 0.1mm, 灯电流: 8mA, 负高压: 0.3kV, 燃烧器高度 11mm, 空气流量: 7.5L/min, 乙炔流量: 1.5L/min。

②测定镁元素的仪器工作条件: 波长2852Å, 狭缝: 0.1mm, 灯电流 8mA, 负高压0.3kV, 燃烧器高度: 7mm, 空气流量 7.5L/min, 乙炔流量1.5L/min。

3. 测定步骤 吸取浸出液50ml(测钙、镁的滤液, 在过滤后应立即加1:1 HCl 1—2滴酸化, 以防钙镁离子发生沉淀) 于小烧杯中, 用原子吸收分光光度计按工作条件测定钙、镁离子。对于一般土壤样品由于水溶性铝硅磷等元素都极少, 因此可不必加入消除干扰的试剂。具体可参看第十三章土壤阳离子交换性能的测定第一节中三、交换性钙镁测定的原子吸收光谱法中有关部分。

4. 结果计算

$$\text{Ca}^{2+} \text{me}/100\text{g土} = \text{溶液中ppm} \times 5 \times 0.00499$$

$$\text{Ca}^{2+} \% = \text{溶液中ppm} \times 5 \times 10^{-4}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{me}/100\text{g土} = \text{溶液中ppm} \times 5 \times 0.00822$$

$$\text{Mg}^{2+} \% = \text{溶液中ppm} \times 5 \times 10^{-4}$$

式中:

5 —— 浸出液的土: 液比例;

0.00499 —— 由钙的ppm换算成me/100g土的换算系数

$$\left(\frac{2000}{40.08} \times 10^{-4} \right);$$

0.00822 —— 由镁的ppm换算成me/100g土的换算系数

$$\left(\frac{2000}{24.305} \times 10^{-4} \right),$$

10^{-4} ——由ppm换算成%。

二、钾、钠离子的测定

(一) 火焰光度法

1. 试剂配制及仪器

(1) 钾、钠混合标准溶液：先分别配制1000ppm Na和K的标准溶液，然后配成混合标准溶液。1000ppm Na标准溶液：称取分析纯NaCl(105°C烘4h)2.5421g，用无离子水溶解并定容至1L。

1000ppm K标准溶液：称取分析纯KCl(105°C烘4—6h)1.9068g溶于无离子水中，定容至1L。

将1000ppm Na和K标准溶液等体积混合，即得500ppm的K，Na混合标准溶液，贮于塑料瓶中。应用时配制成0、1、3、5、10、20、30、50、70ppm的Na、K混合标准系列溶液。

(2) 0.1M $Al_2(SO_4)_3$ 溶液：34g $Al_2(SO_4)_3$ 或66g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 \cdot H_2O$ 溶于1L水中。

(3) 仪器：以蔡氏三型火焰光度计为例。

仪器工作条件：

空气压力：0.4kg/cm²，石油液化气压力：20mm水柱。

2. 测定步骤 吸取浸出液(1:5土液比)50ml，按仪器工作条件调整好仪器，然后可直接用火焰光度计测定滤液中的钾、钠离子，具体参看第十八章土壤阳离子交换性能的测定第一节中四、交换性钾钠的测定(一)火焰光度法的有关部分。

3. 结果计算

$$K^+ me/100g \pm = \text{溶液中} K ppm \times 5 \times 0.00256$$

$$K^+ \% = \text{溶液中} K ppm \times 5 \times 10^{-4}$$

$$Na^+ me/100g \pm = \text{溶液中} Na ppm \times 5 \times 0.00435$$

$$Na^+ \% = \text{溶液中} Na ppm \times 5 \times 10^{-4}$$

式中： 5——浸出液的土液比例；

0.00256——由钾的ppm换算成me/100g土的换算系数；

0.00435——由钠的ppm换算成me/100g土的换算系数；

10^{-4} ——由ppm换算成%。

4. 注释 实验证明钙达400ppm对钾的测定无影响，但对钠来说钙超过20ppm就会有影响，随钙量的增加，正干扰随之加大，为消除其干扰，在测定钠标准系列及浸出液时，每25ml中加0.1mol硫酸铝溶液1ml后再行测定即可。Mg一般不影响Na的测定，除非Mg : Na比率超过100。

(二) 钠电极法

1. 试剂配制及仪器

(1) 2×10^{-1} mol氯化钠标准溶液：准确称取经105℃烘干的NaCl（分析纯）11.690g，溶于蒸馏水或去离子水中，定容至1L，摇匀，备用。用逐级稀释法配成 2×10^{-2} mol, 2×10^{-3} mol, 2×10^{-4} mol的NaCl标准溶液。

(2) 1mol醋酸镁溶液（可加几滴氯仿以防发霉）。

(3) 仪器：用钠离子浓度计（pNa计）或pHS-2型酸度计。

2. 测定步骤

(1) 用pNa计测定时。

定位：将钠电极和甘汞电极插入pNa为3（即 10^{-3} mol NaCl）的标准溶液中，转动定位开关，使指针指在“3”处。

浸出液测定：吸取浸出液和1mol醋酸镁各10ml于50ml烧杯中，插入钠电极及甘汞电极，直接测得pNa值，换算成钠的克离子浓度（ C_{Na^+} ）。

(2) 若用PHS-2型酸度计测定时。

标准曲线制作：分别吸取 2×10^{-4} mol, 2×10^{-3} mol, 2×10^{-2} mol, 2×10^{-1} mol标准NaCl 10ml于50ml烧杯中，再分别加入1mol醋酸镁10ml并混匀，即为1N醋酸镁中含钠量分别为 10^{-4} mol、 10^{-3} mol、 10^{-2} mol、 10^{-1} mol的钠标准溶液。再将钠

电极和甘汞电极插入标准系列溶液中，分别测定毫伏值(mV)。然后再在直角坐标纸上，用纵轴表示毫伏值，横轴表示钠浓度的负对数(pNa)，绘制mV-pNa标准曲线。

浸出液测定：吸取浸出液和1mol醋酸镁各10ml于50ml烧杯中，插入钠电极和甘汞电极，测定毫伏值(mV)，然后在mV-pNa标准曲线上查得相应的pNa值，再换算成钠的克分子浓度(C_{Na^+})。

3. 结果计算

$$Na^+me/100g \pm = \frac{C_{Na^+} \times 2 \times 10^3}{1000} \times \frac{\text{吸取毫升数}}{\text{相当样品重}} \times 100$$

$$Na^+ \% = Na^+me/100g \pm \times 0.023$$

式中： C_{Na^+} ——钠克离子浓度；

2——换算成原浸出液浓度；

10^3 ——换算成毫克分子浓度（即毫克当量）；

1000——换算成每毫升中的毫克当量；

0.023——每毫克当量钠的克数。

4. 注释

①新电极使用前，需用脱脂棉浸稀氨水轻轻擦洗其球部，然后用蒸馏水冲洗后浸泡在 $10^{-2}MNaCl$ 溶液或蒸馏水中12h，即可使用。

②用醋酸镁固定离子强度时，应扣除“空白”溶液的含钠量。

③测定时甘汞电极盐桥中扩散出来的KCl能污染浸出液，可用双液接界甘汞电极（外桥用0.1mol NH_4Cl 溶液）即可避免。

（三）钾的四苯硼钠比浊法

1. 试剂配制

（1）1%四苯硼钠溶液：称取1gNaB(C_6H_5)₄溶于100ml的0.01N NaOH溶液中，贮于棕色瓶中，在室温下可保存三个月。

（2）3%EDTA-甲醛溶液：称取3gEDTA溶于90ml水中，再加37%的甲醛10ml，贮于棕色瓶中备用。

(3) 氯化钾标准溶液:称取烘干的KCl 0.2383g溶于水中,稀释至1 L,其浓度为125ppm的K。

(4) 标准曲线的制作:吸取KCl标准溶液1、2、3、4、5、6 ml分别放入6个25ml容量瓶中,则K⁺浓度分别为5、10、15、20、25、30ppm,按下列测定步骤进行,用440nm的波长比浊读数,以NaB(C₆H₅)₄和3% EDTA-甲醛液作空白调整零点,在直角坐标纸上,以吸收值为纵座标, K的浓度为横座标,绘成标准曲线。

2.测定步骤 吸取土水比为1:5的土壤浸出液10ml在25ml容量瓶中,加水至20ml,加3% EDTA-甲醛溶液1 ml,摇动半分钟,再加1% NaB(C₆H₅)₄ 1 ml,定容成25ml,摇匀,在5—10min内比浊,用440nm波长或蓝色滤光片读数。在标准曲线上查出K⁺的浓度。如待测液不太清亮时应以待测液作为空白调整零点。

3.结果计算

$$\text{土壤中K}^+\% = \text{比浊液中K ppm} \times \frac{25}{V} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 10^{-4}$$

$$\text{土壤中K}^+\text{me/100g土} = \text{土壤中K}^+\% \times \frac{1000}{K}$$

式中: V—所吸取的浸出液毫升数。

Na⁺的计算:

把各个阴离子的me/100g土相加,减去Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺的me/100g土之和,估计算出。

因为阴离子me/100g土之和 = 阳离子me/100g土之和。

所以Na⁺me/100g土 = 阴离子me/100g土 - (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺)me/100g土。

(四) 差减法

(Na⁺ + K⁺)me/100g土 = 阴离子me/100g土 - (Ca²⁺ + Mg²⁺)me/100g土又因土壤可溶性钾钠含量中,绝大部分为钠离子,

所以,

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) \% \approx (\text{Na}^+ + \text{K}^+) \text{ me}/100\text{g土} \times 0.023$$

第五节 土壤中的石膏及石膏需要量的测定

一、土壤中石膏的测定 (电导法)

1. 适用范围 本法适用于石膏含量低的土壤。

2. 试剂配制 丙酮, 分析纯、沸点 $56.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

3. 测定步骤 称取适量的, 通过2 mm筛孔的风干土(如石膏含量小于1.3%时用10g土壤)放在250ml三角瓶中, 加足量的水使石膏溶解。50ml水可溶解 CaSO_4 约0.1g或 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 约0.13g, 约等于1.5me的 CaSO_4 。如测得结果发现石膏含量接近15me/100g土或1.3%时, 应重新用更大一些的水土比例来浸提。

将三角瓶塞好, 在15min内用手振荡6次, 或者在振荡机上振荡半小时。然后用中孔滤纸过滤。吸取滤液20ml(含 CaSO_4 0.1—0.6me)放在50ml的锥形离心管内, 加20ml丙酮, 将液体混合, 静置片刻(5—10min), 使沉淀絮凝。放在离心机上, 用1000倍重力(半径为24cm的离心机, 每分钟2000转)离心3 min, 使悬液澄清, 倾出上部清液, 把离心管口部在滤纸上沥干5 min。再用10ml的丙酮将管壁上的沉淀洗下, 使其分散, 重新离心3min, 倾清、沥干。

最后准确加40ml的蒸馏水塞好, 振荡使其完全溶解, 测定该溶液的电导。将电导度改算成 EC_{25} , 如果以每差 1°C 电导差2%计算, 可用下式计算:

$$\text{EC}_{25} = \text{EC}_t [1 + 0.02(25 - t)] = \text{KSt} [1 + 0.02(25 - t)]$$

4. 结果计算 溶液中石膏含量可参阅International Critical tables中Bower和Huss的数据, 摘引如表14—6。

它们的关系即可由下式近似的表示出来

$$\text{CaSO}_4 \text{ me/L} = \text{EC}_{25} (\text{mS/cm}) \times 12.5$$

表 14-6 土壤中石膏含量与电导率的关系

CaSO ₄ 浓度(me/L)	25℃时电导率(mS/cm)
1	0.121
2	0.226
5	0.500
10	0.900
20	1.584
30.5	2.205

$$\begin{aligned} \text{土壤中CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O me/100g土} &= \frac{\text{me}}{1000} \times 100 \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 2 \\ &\approx 0.2 \times \text{me} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \end{aligned}$$

土壤中CaSO₄·2H₂O%-CaSO₄·2H₂O me/100g土×

$$\begin{aligned} \times \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000} &= 0.2 \times \text{me} \times \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \\ &= 10^{-4} \times \text{me} \times \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \end{aligned}$$

上式中2是测电导时40ml溶液与原先吸取20ml滤液的系数。

或者用电导法测得土水比为1:10的浸出液中总盐me/100g土减去饱和浸出液中总盐的me/100g土,即可认为是CaSO₄·2H₂O的大概含量(me/100g土)。

二、土壤石膏需要量的测定

1. 试剂配制

(1) 饱和的石膏溶液: 加5g化学纯的CaSO₄·2H₂O于1L的蒸馏水中, 搅动1h, 过滤。吸取滤液5ml, 用0.01mol EDTA测定Ca²⁺量A, Ca浓度应该在28—30me/L, 测定Ca²⁺的方法与测定硫酸根的EDTA容量法相同。

(2) 其他试剂同本章用EDTA测定SO₄²⁻所用试剂的配制。

2. 测定步骤 称取5g风干土, 放在250ml三角瓶中, 准

确加入100ml石膏饱和溶液，塞好，间歇振荡10min。然后用干滤纸过滤，吸取滤液5 ml，加MgCl₂标准溶液1 ml，缓冲液1 ml，K—B混合指示剂0.1g（或用铬黑T）。然后用0.01mol EDTA标准溶液滴定至红色变为蓝色终点。记下滴定读数B。

3. 结果计算

$$\text{土壤吸附Ca}^{2+}\text{量me/100g土} = \frac{(A - B) \times \text{mol} \times 2}{0.25} \times 100$$

式中：A——滴定5 ml石膏饱和溶液需要0.01mol EDTA的毫升数；

B——滴定5 ml土壤滤液需要0.01mol EDTA的毫升数；

mol——EDTA的克分子浓度；

2——将钙或镁的毫摩尔数换算成毫克当量数；

0.25——土样重（g）。

当（A）<（B）时，说明土壤中原含有较多的Ca²⁺和Mg²⁺，那就不需要施用石膏。

$$\text{石膏需要量（斤/亩）} = \frac{(A - B) \times 2 \times M}{0.25} \times \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000} \times 300,000$$

4. 注释

①施入田间石膏并非纯石膏，而含有一定杂质，还应计算出每亩施含杂质的石膏多少。实际上在改良碱土时施入石膏的数量并不一定要理论上计算的那么多。因为在改良土壤时并不需要把土壤胶体上吸附的Na⁺全部代换出来（例如75%），另外本方法中把K饱和程度也包括进去了，而交换性K实质上并不像Na那样会产生不利影响，因此一次施用石膏的数量一般相当于理论计算量的1/2或1/3即可。

②根据北京农业大学1980年土壤农化分析实验（上）所用方法，在土样用饱和石膏浸提前，先用80%乙醇分次淋洗土样，直至无钙及仅含痕量Cl⁻为止。目的在于洗去可溶性盐分中可能存在的可溶性钙镁盐类，从而使测定结果更准确。

第六节 土壤中碳酸钙的测定

土壤中的碳酸盐以 CaCO_3 为主,但也有少量以 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 和水溶性碳酸盐和碳酸氢盐等形态存在。不论其存在形式如何,通常均以 $\text{CaCO}_3\%$ 来表示碳酸盐的含量。有时也以每百克土壤所含 CaCO_3 或 CO_2 的毫克当量数($\text{me}/100\text{g土}$)表示之。

一、气量法

(一) 适用范围 本法虽不及重量法及容量法准确,但比较快速简易,同时具有一定的准确度(绝对误差0.5%)。

(二) 试剂配制

1. 1 : 3 盐酸溶液(化学纯)。
2. 氯化汞粉末(化学纯)。
3. 2.5% 氯化亚锡水溶液: 用时配制。

(三) 测定步骤 称取通过0.5mm筛子的风干土样0.50—10.00g(根据 CaCO_3 含量而定),放入250ml的三角瓶(反应瓶)

中,用蒸馏水湿润样品和瓶壁(如果样品中含有硫化物时,应另加0.5g左右氯化汞粉末)。向固定在橡皮塞上的弯曲小试管中加入10ml的1:3HCl,试管外和底部若沾有酸溶液时应用滤纸擦干(防止在未测定 CO_2 前盐酸滴入三角瓶中)。将带有橡皮塞(其中带有三通活塞,使其与外部空气相通)的小试管,放入三角瓶中,用两指捏住瓶口,塞紧塞子(此时

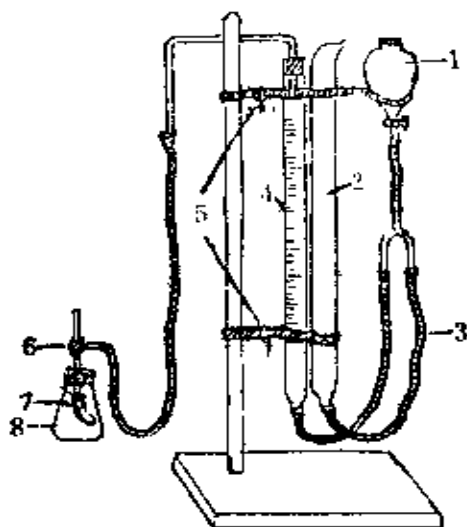


图 14 - 6 碳酸钙气量法测定装置

1. 分液漏斗
2. 水平调量管
3. 橡皮管
4. 气体量管
5. 固定夹
6. 三通活塞
7. 盛盐酸弯管
8. 250ml三角瓶

不能用手直接接触瓶壁)。用分液漏斗中的溶液调节零点或一定刻度,记下读数(第一次读数)。关好三通开关(与外部空气隔绝),用坩埚钳夹住三角瓶颈将其倾斜,使小试管中之HCl分2—3次倒入三角瓶内,防止CO₂发生过于激烈,不使气量管中液体喷出,亦防止样品溅在瓶塞上面引起误差。充分摇动三角瓶约15min,再用分液漏斗调节两管中的液面使之在同一水平面上。然后再摇动三角瓶,当液柱不再移动时,记下第二次读数(摇动和作用时间的长短也要根据碳酸钙的含量多少,温度的高低而定)。将第二次读数减去第一次读数,两次读数之差即V。同时要做空白试验(V₀)。

或者精确称取分析纯CaCO₃ 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4g于250ml三角瓶中,按上面相同测定步骤,分别测得CO₂体积毫升数。然后按CaCO₃克数为横座标,以CO₂毫升数为纵座标,在方格纸上绘制成标准曲线。可根据测得的待测样品CO₂毫升数,在标准曲线上直接查得CaCO₃克数,再换算成CaCO₃含量百分数。

(四) 结果计算

$$\text{CaCO}_3\% = \frac{(V - V_0) \times r \times 2.27}{\text{烘干土样重} \times 10^6} \times 100$$

式中: r——每毫升CO₂微克重,可根据气压和气温在CO₂比重表上查出(附录表十五);

2.27——将CO₂换算成CaCO₃的常数;

10⁶——将CO₂微克换算成克;

100——换算成百分数。

$$\text{或者CaCO}_3\% = \frac{\text{由标准曲线查得CaCO}_3\text{重量(g)}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

(五) 注释

①测定前应先查看气压表和气温表,记下读数,并先将样品进行半定量试验,以确定应称取的样品量,同时也可检查是否有硫化氢气味(如有气味则加氯化汞使其沉淀消除影响)。通常将待测土样0.1g左右,放在瓷板上,加上2—3滴1:3盐酸,看

其发泡程度来估计 CaCO_3 的含量并闻其气味。若加 HCl 后,看不出有明显的 CO_2 气泡发生, CaCO_3 含量在1%以下,应称取样品10g左右;若能明显地看出 CO_2 小气泡又有一定时间性,估计 CaCO_3 含量在1—2%之间,应称取样品5g;若发泡激烈而不持久,其 CaCO_3 含量在2—5%,应称取样品1g;若发泡激烈而且持久,其含量在5%以上,应称取样品0.5g。

②为消除水气压和 CaCO_3 分解热的影响,在待测的三角瓶中用蒸馏水湿润样品及瓶壁和瓶口(瓶口有水则橡皮塞塞紧时不致漏气),使瓶内的水气达到平衡,并使 CaCO_3 的分解热得到缓冲。有时 CaCO_3 含量过高(20%以上),只有冷却至室温再进行读数。

③三角瓶的体积规格要基本一致,特别是瓶口内壁要圆滑,否则不仅操作不便,还会有漏气的可能。

④操作时不要用手直接接触三角瓶壁,只要用三个指头捏住瓶口或瓶颈,塞好瓶塞即可。必要时应带手套将瓶塞塞好,再关闭与外界相通的活塞,以防手的温度使瓶中气体膨胀,影响结果。

⑤两水柱中的溶液要呈酸性(为1N硫酸溶液),以防止吸收 CO_2 ,测定过程中要随时调整两管中液面高度,不要相差太大,防止溶解 CO_2 。

⑥测定之前要严格检查整个系统是否密闭,不能有漏气之处,以免影响结果。检查方法:将三角瓶塞塞好后,再关闭与外界相通的活塞,然后打开分液漏斗的活塞,降低或抬高分液漏斗的溶液,使两水柱的液面形成10ml左右的位差,最后关闭分液漏斗的活塞,经半小时后观察位差有否变化,如果无变化,即无漏气之处;如有变化,须分段检查,找出漏气之处。

⑦为了防止土壤中含有 MnO_2 的干扰,要在50ml 1:3 HCl 中事先加入2.5% SnCl_2 5—6滴,目的是将四价锰还原为二价锰,从而消除氯气的影响。

⑧为防止产生 H_2S 气体(水稻土或沼泽土可能有硫化物),

要加0.5g氯化汞。

⑨分解碳酸钙用的HCl以1:3浓度为宜,若浓度大于1:3时,盐酸易于蒸发,产生气体,使结果偏高;小于1:3时,不仅作用速度缓慢,且使CaCO₃分解不完全,从而使结果偏低。

二、容量法

(一)适用范围 吸收瓶中0.5N NaOH 25ml,最多能吸收0.625g CaCO₃放出之CO₂,故称取之土样含有的CaCO₃应远少于0.625g,一般若土壤CaCO₃含量在5%以上者,称取土样应少于10g。本法有较高的准确度,但其仪器装置较繁。

(二)试剂配制

1. 0.25N盐酸标准溶液;
2. 0.5N氢氧化钠标准溶液;
3. 含氯化亚锡的1N盐酸溶液:吸取8.6ml浓HCl加蒸馏水至100ml,并溶解5g SnCl₂·2H₂O于其中。
4. 1mol BaCl₂溶液:称244g BaCl₂·2H₂O溶于1L无CO₂的蒸馏水中,并调节至酚酞中性。
5. 1%酚酞指示剂:1.0g酚酞溶于100ml 60%乙醇中。
6. 0.04%溴百里酚蓝指示剂, 0.04%酒精溶液。

其他有:浓H₂SO₄, Ag₂SO₄饱和溶液,碱石灰或40%KOH,甘油。

(三)仪器装置 如图14-7。

图14-7中样品瓶为200ml三角瓶, U形管底部装玻璃珠,两边各放一层玻璃棉,两臂内均装过20筛孔的浮石,左臂者用浓Ag₂SO₄饱和,右臂者用新煮过的浓H₂SO₄饱和。溴百里酚蓝指示液仅供指示装置系统内有无CO₂之用,内装1ml 0.04%溴百里酚蓝及10ml水。吸收柱内装直径为4—6mm的玻璃珠。柱与皮塞接触处可用少量甘油润滑,以便调节柱的高度。碱石灰塔也可用装浓KOH的洗气瓶代替以防空气中CO₂侵入。

(四)测定步骤 称取通过0.5mm筛孔的风干土样10g

再打开吸收柱上的塞子，关闭抽气唧门。用无CO₂的水向淋洗柱内注洗5次，再洗柱外和进气管内外，共用水约100ml。加入1 mol BaCl₂15ml以沉淀碳酸盐，再加2滴酚酞指示剂，立即塞好瓶子，防止CO₂侵入。过量的NaOH用0.25N HCl标准溶液回滴。记录所用HCl的毫升数为V_土，其当量浓度为N_{HCl}。另作空白标定，操作完全同上，但不用土样，求得HCl的毫升数为V_标。

(五) 结果计算

$$\text{CaCO}_3\% = \frac{(V_{\text{标}} - V_{\text{土}}) N_{\text{HCl}}}{\text{烘干土样重}} \times 100 \times 0.0500$$

式中：0.05——碳酸钙每毫克当量的克数。

第十五章 土壤矿物成分的全量分析

土壤是由多种岩石和矿物风化而来，在整个成土过程中，这些组成岩石矿物的元素及化学成分，在土体中进行重新分配，分析土壤矿质全量组成的目的，在于了解这些组成元素的迁移和变化，阐明土壤化学性质在成土过程中的演变情况及土壤肥力背景情况及土壤发生发育程度。

对有些土壤只要分析土体样品就可以明显地看出它们的变异，但有时土壤的胶体部分的化学成分更能说明问题。例如，从 $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ ，或 $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的分子比率（即用这些氧化物的分子量分别除它们含量百分数所得的分子数之间的比例）就可以说明土壤矿物的风化程度。这都有助于对土壤类型的划分，土壤区划和土地的合理利用。

土壤矿质全量分析的各元素含量，通常都以氧化物的百分数表示，可以用烘干土为基础的百分含量表示。其百分数中除矿物元素含量外，还包括土壤中的有机质，矿物中的化学结合水、碳酸盐等。

我国土壤类型复杂，现将主要土壤类型表层土壤的化学组成列入表15-1。

第一节 矿物胶体样品的制备

（一）试剂配制

1. H_2O_2 6—10%。
2. 0.2N HCl 250ml浓HCl(比重1.19)用水稀释至15L。

表 15-1 我国几种土壤表层的化学组成 (%)

土壤类型	深度 (cm)	烧失	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	采 样 地 点
灰钙土	7—27	—	60.13	14.16	5.38	—	—	10.27	2.84	—	—	—	新疆巩留
•棕钙土	0—18	4.6	76.13	11.26	3.60	—	—	3.02	1.21	—	—	—	内蒙古伊克昭盟
•栗钙土	0—10	11.55	68.58	13.33	2.98	—	—	9.78	—	—	—	—	辽宁阿鲁科尔沁旗
•黑钙土	5—15	18.05	66.91	17.98	5.91	—	—	1.94	1.77	—	—	—	黑龙江呼伦贝尔盟
黄绵土	2—12	—	58.86	12.48	4.45	0.60	0.09	6.05	2.25	2.12	1.86	—	甘肃子午岭
黑炉土	2—12	—	63.66	12.31	4.62	0.65	0.09	5.35	2.09	2.25	1.86	0.17	陕 北
••坡 土	0—20	—	70.14	16.22	5.91	0.56	0.11	0.27	2.58	2.27	1.03	0.16	陕西武功
•褐 土	5—17	—	70.15	15.12	5.83	0.73	—	1.52	1.77	2.40	1.85	—	山西沁源
黄 壤	0—20	10.89	70.35	10.35	5.29	1.17	0.02	—	0.54	0.78	0.16	—	贵州仁怀
红 壤	0—15	—	69.65	14.01	5.13	0.70	痕迹	痕迹	痕迹	2.70	1.07	0.06	江西省花岗岩母质
铁质砖红壤	0—30	—	34.80	22.79	21.45	2.29	0.19	痕迹	0.47	0.06	0.08	0.17	广东玄武岩母质
风沙土	0—10	—	82.82	5.67	1.90	0.38	0.04	1.99	0.78	2.08	—	0.048	新疆毛乌素沙地
黑毡土	0—9	—	69.13	15.78	5.51	0.82	0.06	1.70	0.32	3.51	2.78	0.25	西藏帕里

* 这几个土壤的组成系以烧干基计算，其他土壤的成分以风干基计算。

** 壤土的组成均以无CaCO₃灼烧土计算。

此表由“中国土壤”中摘录整理。

3. 0.5N $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 称33.5g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 用水溶解后稀释至1L。

4. 0.05N HCl 62.5ml浓HCl用水稀释至15L。

5. 1 : 9 HCl 1份浓HCl与9份水混均。

6. 0.5N NaOH溶液 称20gNaOH(化学纯)用水溶解后稀释至1L, 贮于塑料瓶中备用。

7. 10% NH_4OH 溶液(V/V) 10ml浓 NH_4OH (比重0.9)用水稀至100ml。

8. 1N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 称48g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶于1000ml水中。

(二) 测定步骤

1. 去除有机质 称取过1mm筛孔的风干土样5—10g, 放入250ml的烧杯中, 加6—10% H_2O_2 40ml, 不时搅动土液以分解有机质, 必要时盖好表面皿, 在水浴上加温。在 H_2O_2 氧化有机质时若发生大量气泡, 可滴加异戊醇以防止泡沫溢出烧杯。在有机质含量不太多时, 可以分解完全, 否则须重复进行至完全分解为止。最后将其煮沸以分解剩余的 H_2O_2 。冷却后倾弃去上面清液。

2. 脱钙 含碳酸盐的土样, 在有机质分解后逐次加入0.2N HCl, 每次约10ml, 直至无 CO_2 产生为止。为保证HCl有足够的浓度, 每次加入HCl前, 应先倾去土样上面的清液。碳酸盐含量高的土样, HCl浓度可适当增加。

去除土样中碳酸盐后, 用0.05N HCl冲洗土样至多孔瓷漏斗上减压过滤, 再用0.05N HCl继续淋洗土样, 直至滤液中无 Ca^{2+} 为止。

若为酸性土壤, 且有机质含量又少, 如红壤的B、C层, 上述二步操作可全省略, 将土壤直接进行分散。

3. 分散土壤

方法(1)(适用于微酸性、中性及石灰性土壤): 将土壤洗入500ml的振荡瓶(或普通的三角瓶)使水量达150ml, 而后加入

0.5N $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10ml, 振荡8h, 洗入600—1000ml的高型烧杯中, 在烧杯的外壁距杯底5cm (虹吸管吸嘴的高度) 和15cm处 (虹吸管吸嘴高度5cm + 沉降深度10cm) 各划一条线, 加入悬液并加水至液面正好在15cm, 用带橡皮头的玻璃棒搅拌1—2min, 使悬液上下均匀。搅拌一停止, 立即记下时间, 并将温度计插入悬液中, 另一端悬挂在架子上, 读下温度后, 盖上盖子, 在沉降时间内至少测量3—5次温度, 取其平均值, 然后根据温度查表(表5-6) 得到沉降10cm所需时间。

吸取时掀去盖子, 轻轻移去温度计, 在规定时间的前30s将虹吸管轻轻插入烧杯中(图15-1) 吸取胶体悬液至另一大烧杯中, 此时, 原来的烧杯中尚剩下5cm深的带有土浆的悬液。向盛有土浆的烧杯中加0.5N $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 8ml, 加水至刻度, 搅拌后同上述的手续进行第二次吸取。如此反复, 直至静置规定时间后10cm深处的上部溶液清彻透明为止。

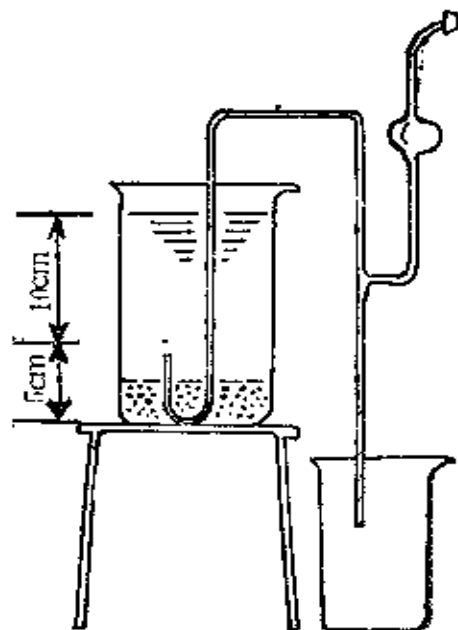


图 15-1 虹吸装置

在盛有吸取出胶体悬液的烧杯中, 滴加1 : 9 HCl, 至粘粒现象凝固现象为止 (不宜过多), 放置澄清, 用虹吸管吸出上部清液弃去, 用蒸馏水 (最好用酒精) 洗至无 Cl^- 。取出阴干一定时间后再烘干研细备用。

方法(2): 加碱研磨—振荡法 (适用于中性及酸性土壤)。

称取过1mm筛孔的土样10g, 放于研钵中, 加蒸馏水约5ml, 放置半小时, 使土壤完全湿润, 然后分数次滴加0.5N NaOH, 并不断用带橡皮头玻璃棒研磨。加入碱的总量大致相当于该土壤的阳离子交换量, 继续研磨, 直至土壤成均匀的粘稠状, 研磨时间约30min。将研磨好的土壤用少量蒸馏水稀释, 搅均, 倾入振荡

瓶或500ml三角瓶中，并将研钵内和橡皮头玻棒上的土壤全部洗入，用1N NaOH调节pH至8.5—9.0。塞紧，振荡4h（时间长些更好）。振荡完后，将悬液移至另一600—1000ml高型烧杯中，用蒸馏水稀释至15cm的刻度处，同方法（1）的**手续吸取胶体悬液并制成样本**备用。

对有机质含量较高的土壤，分散前均需进行去除有机质的处理。

方法（3）（碳酸铵法，适宜于红壤）：称过1mm筛孔的土样5g，用上法除去有机质以后移入600ml高型烧杯中，加25ml 1N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液，盖以表玻璃。在电炉上煮沸10min后，取下表玻璃，继续加热至溶液体积减少一半为止。再加10% NH_4OH 25ml，并用水稀释至250ml，重新煮沸，直至溶液体积减少一半。冷却后通过60—100目筛孔的筛子，收集土壤悬液于600ml的高型烧杯中。在烧杯外10cm高度处作出标记，加10% NH_4OH 10ml，加水至标记高度。用带橡皮头的玻棒搅拌1—2min，停止后立即记下时间并测定悬液温度，根据温度查表（表5-6）得沉降10cm所需时间，用虹吸管在10cm深处将悬液吸入3000ml烧杯中，再加10ml 10% NH_4OH ，并加水至标记处。如此反复分散、搅拌、吸取、冲水直至粘粒完全提完为止。并用方法（1）的**手续将胶粘凝聚洗净烘干制成样品**。

4. 注释

①粘粒全量分析，所需样品约2—3g即够，所以土样称取量可视粘粒含量而定，如粘粒含量在30%以下，可称10g，30—40%时可称8g，大于40%时可称5g。

②最好能静置过夜。

③搅拌悬液应使悬液上下均匀，在停止搅拌前，反方向搅拌数次以阻止悬液继续旋动。

第二节 样品的熔融与提取

一、碳酸钠熔融法

(一) 适用范围 碳酸钠熔融法是广泛应用的经典方法,土壤样品与无水碳酸钠在高温(900°C 左右)下作用时,土壤中的硅、铁、铝、锰、钛、钙、镁、磷、钾、钠等矿质元素均变为可溶态的化合物,用酸处理熔块后的溶液,可作为铁、铝、锰、钛、钙、镁、磷、钾等元素的系统分析之用。

(二) 试剂制备

1. 无水碳酸钠,分析纯,烘干磨碎。

2. 1 : 1 盐酸。

(三) 测定步骤 用分析天平称取通过100目筛子的烘干土(事先在 105°C 烘箱内烘4—8 h)0.5000—1.0000 g,放在铂坩埚中,另用粗天平称取无水碳酸钠4—8 g(约为样品重量的6—8倍)。将铂坩埚放在黑色油光纸上,将碳酸钠的7/8分数次加入铂坩埚中,以短小的圆头玻棒小心搅拌,与土样充分混匀(不得使细土飞扬),然后将坩埚在台面上轻弹几下,使坩埚内混合物密实,再用余下的1/8碳酸钠擦洗玻棒,并均匀平铺在坩埚内混合物表面上,若油光纸上有散失的粉末,应一起倒入坩埚内,盖上坩埚盖。

将坩埚放入高温电炉中,逐渐升温至 $900\text{—}920^{\circ}\text{C}$ 熔融半小时,用铂坩埚钳取出坩埚,趁热观察,如果内容物成凹形,表里均匀一致,中间无气泡和未熔颗粒,表示熔融完全。若有白色原状碳酸钠粉末或其他颗粒物质或中间凹凸不平或出现小孔时,说明没有熔融完全,应继续熔融15—20 min,直到完全熔融为止。

坩埚稍冷后(以不太烫手最好,否则熔块不易取出),盖好坩埚盖,戴上手套趁热轻轻捏动坩埚周围,使熔融物脱离坩埚壁(这一操作要小心,防止熔融物溅出,同时不能用力太大,以免将坩埚捏成皱褶,造成以后使用上的困难)。或者在坩埚未完全

冷却前(80—90℃)，将其下部(相当于高度的1/3)浸入冷水中，使熔融物脱离坩埚壁。然后将熔块倒入有柄瓷蒸发皿或250ml烧杯中，若熔块不易取出或不易取净时，可向坩埚中加冷蒸馏水4—5ml，使水把熔物完全浸没，并高出熔物0.5cm，稍待使水渗入底层再在小火上加热至近沸，使熔块松散分离，但不得沸腾，以防液体溅出。将所有熔块和液体全部倒入蒸发皿或烧杯中。用少量热蒸馏水洗坩埚及盖子，用稀热1:1HCl洗2—3次(每次5ml左右)，洗时应以橡皮头玻棒将坩埚内壁全部擦洗，所有洗液应倒入原蒸发皿中，当倒稀HCl时注意用表面皿把大部蒸发皿口或烧杯口掩盖起来，然后从皿或杯嘴沿壁倒下，以防止溶液随大量CO₂气泡逸出而溅失。

向盖有表面皿的蒸发皿或烧杯中慢慢地加入1:1盐酸20ml(如碳酸钠用量大于4g时，盐酸用量也要相应增加)，使熔块溶解。当发现气泡减弱后再用玻棒压碎结块，使其加速溶解，进行此操作时，仍须尽可能使表玻璃盖住皿或杯口。待熔块完全溶解后，用蒸馏水洗净表面皿或蒸发皿四周内壁。此溶液即可作土壤矿质全量分析用。

若无高温电炉而用喷灯熔融时，则将坩埚放在泥三角上，用文火烧灼5—10min，然后逐渐加高温度至底部成微红色，保持5min后，小心揭盖观察，若内容物已熔融，则再增高温度使坩埚下部呈樱红色(约900℃)当全部熔融物呈流体时，继续灼烧15min，取下冷却如前法处理，若有气泡或熔块表面有凸起，说明没有熔好，应继续灼烧直到完全熔融为止。熔块处理同前。

(四) 注释

①分析土壤胶体只测定Si、Fe、Al时，称样可减为0.2g左右。

②对粘性较重或强盐基性的土壤样品，碳酸钠的用量可略为增高。有机质和还原物质含量很高的土样，必须先用电炉上经600—700℃开盖灼烧进行氧化，否则对铂坩埚有影响。

③搅拌时不能过猛，以免粉末飞扬造成损失。搅拌时特别注意坩埚四周和中间要混匀，否则熔融不易完全，熔块不易取出。

搅拌的玻璃棒头必须圆滑，以免划伤坩埚。

④当熔块底部发现有黑色斑点时，这不仅表示熔融不完全，同时也说明搅拌不均匀应重新称样熔化。若内容物有白色絮状物出现，这并不一定是熔融不完全的象征，而可能是样品含铝较多而产生的现象。如果在添加熔剂，并延长熔融时间后仍不能使之消失，则说明样品中铝的含量确实较高。有人建议放入少量硼砂，即可以消除这种现象。

⑤用稀HCl洗坩埚前应加几滴酒精，以还原高价锰，以防止HCl被氧化成氯气而损害铂坩埚。

⑥加酸时不能过多，以防激烈发泡而使溶液溅出。若用浓HCl溶解熔块，不仅因它作用过猛，而且往往使熔块表面形成一层SiO₂薄膜，从而阻止了熔块的继续溶解。

⑦若用喷灯进行熔融时，不要使铂坩埚全部被火焰包围，不能用还原焰灼烧，只要把熔融物所占的那部分坩埚灼烧成樱红色（900—1000℃左右）就可以了。只有这样才能使坩埚内部保持氧化环境，并且又可避免还原焰与铂坩埚底部接触以保证铂坩埚的安全使用。

二、氢氟酸-高氯酸法

（一）适用范围 本法的优点是酸度小，外加离子少，特别适用于仪器分析测定，但是由于某些难溶性矿物熔融不太完全，特别是铁、铝、锰、钛等元素的测定，目前还存在问题。所以普遍使用的方法仍是碳酸钠熔融法。

（二）试剂配制

1. 60% HClO₄，分析纯。
2. 40% HF，分析纯。
3. 浓HCl（比重1.19），分析纯。

（三）测定步骤 称取经100目筛的土壤样品（已烘干）0.5000g放入铂坩埚中，经测定烧失重后，先加数滴水湿润，然后加入3 ml 60% HClO₄及8 ml 40% HF，在电热板上蒸发至干，

再次加3ml HClO_4 和8 ml HF ,时时摇动观察之,如此时土壤已全部被消化成澄清的溶液,可认为已经消化完全,如果还有未溶物,则应在蒸干后再次加3 ml HClO_4 和8 ml HF ,直至内容物澄清。蒸干后,取下,加入5 ml HClO_4 ,再蒸发至干并最好放在小电炉上强热之,彻底赶跑残余的 HClO_4 。

然后将铂坩埚小心用纱布擦去坩埚外面粘附的灰尘,置于温度已上升到 950°C 的高温炉中灼烧20min左右,取出放在干燥器内冷却约20分钟,即可在精细天平上称重,减重即为 SiO_2 重。

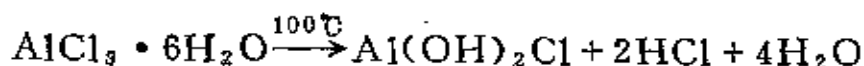
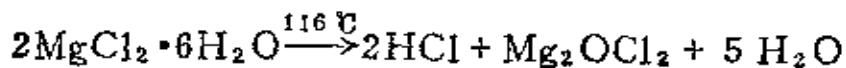
将测 SiO_2 后的铂坩埚中加5 ml HClO_4 ,蒸发至干,再处理一次,至残渣呈白色,然后用热水和2.5ml浓 HCl 溶解,最后定容至100ml,以备测定铁、铝、钛、锰等。

第三节 硅的测定

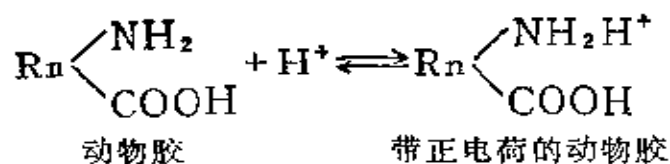
一、重量法

(一) 方法要点 土样经碳酸钠熔融后,用盐酸溶解熔块,用重量法测定溶液中的硅,须先使亲水胶体二氧化硅脱水絮凝析出,然后过滤使与其他元素分离,沉淀经 $900-920^\circ\text{C}$ 灼烧,称重,即得二氧化硅含量。脱水方法介绍三种:

1. HCl 脱水法 用浓 HCl 脱去 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的水,因盐酸是一种挥发酸,它夺取水分的力量很大,容易蒸发,且蒸发后不留任何残渣,且 H^+ 的作用,也有利于 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶体的絮凝作用。但蒸发须在水浴上进行。使温度不超过 100°C ,否则溶液中的 Fe 、 Al 、 Mg 等氯化物就会形成难溶性碱性氯化物,使 SiO_2 的结果偏高。反应如下:



2. 动物胶法 动物胶是一种蛋白质,在酸性介质中带正电,如下反应:



而硅酸是带负电荷的一种亲水性很强的胶体，当在适当的温度（70℃）下，这两种胶体就互相吸引，且正负电性中和，使二氧化硅迅速凝聚，沉淀下来。

· 动物胶凝聚硅酸进行脱硅的条件与盐酸浓度、溶液温度以及动物胶用量有关。有人建议盐酸浓度在 8 N 以上，溶液温度控制在 70℃ 左右为宜，如低于 60℃ 或高于 80℃ 时，均不能使硅酸凝聚完全。脱硅后溶液，测定 FeAl 时须煮沸破除动物胶。

3. HClO₄ 脱水法 利用浓 HCl 和 HClO₄ 进行脱水，所得的二氧化硅，较用 HCl 脱水法所得的含杂质少。

（二）试剂配制

1. HCl 比重 1.19，分析纯。
2. 1 % HCl 取浓 HCl 3ml 稀释至 100ml。
3. 5 % 硫氰化钾溶液 称 5g KSCN 溶于水稀释至 100ml。
4. 70 % 过氯酸，分析纯。
5. 0.5N HCl 取浓 HCl 42ml 用水稀释至 1 L。
6. 1 % 动物胶新鲜溶液：称 1g 动物胶（明胶）溶于 70℃ 的 100ml 水中。

（三）测定步骤

1. 盐酸脱水法 将 Na₂CO₃ 熔融并用盐酸溶解后的溶液（本章第二节一、所得的待测液）在通气橱内沸水浴上蒸干，同时用水冲洗表面皿。用玻棒将残渣压碎，加入浓 HCl 10ml 溶解残渣，并用滴管滴加 HCl 浸湿蒸发皿器壁周围，再蒸干，压碎残渣，最后再加浓 HCl 10ml，稍待片刻（2—3 min）后，加热水 50 ml，在沸水浴上加热 5 min。

趁热以快速无灰滤纸用倾泻法过滤后，每次用 10—15ml 1 % 的热 HCl 洗涤沉淀 3—4 次（每次尽量倾干），然后再将沉淀移在漏斗上，每次加洗液前必须等上次液滴不再下滴再加下一次，

直至无 Fe^{3+} 反应为止（在白瓷色板上接收几滴洗液，加KCN溶液一滴，无红色出现即示洗净）。最后再用热水洗2—3次。

将滤液和洗液在蒸发皿中蒸干，再如上法脱硅一次，加15ml浓HCl脱硅过滤洗涤等。将两次沉淀合并灼烧。

将滤液与洗液承接于250ml容量瓶中，冷却后，定容到250ml，作为铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷等元素的待测液。如果滤液中有絮状物表示脱硅不完全，应重新进行脱硅处理。一般进行两次脱硅即可完全。溶液的盐酸浓度约0.7N。

沉淀连同滤纸包好，放入已经恒重的铂坩埚中，使盖子留一小缝，在四孔电炉（图15-2）上低温进行碳化处理。等到冒烟，揭开盖子，使其充分氧化，但不得着火。等无黑烟冒出时增

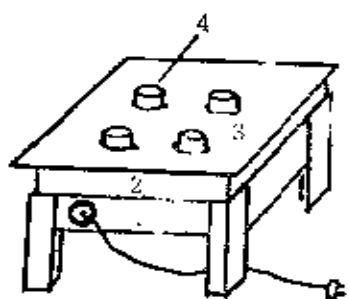


图 15-2 四孔小电炉结构

1.电炉底座用厚铁皮制成（四壁高4.5cm） 2.四面均用石棉板构成（6×8cm） 3.为一具有四孔的石棉板（20×20cm）盖在电炉上 4.放入孔内的坩埚（其底部距炉底0.5cm），炉内（18×18cm）装有1500W炉丝

加炉温进行灰化，使滤纸的碳末全部变成白色或灰白色（ SiO_2 粉末极轻极易被吹失，灼烧时要特别小心）。

将坩埚移入高温电炉中（加盖）经900—920℃灼烧半小时，取出，在干燥器中冷却20min，称重，再灼烧10min，冷却、称重，直至前后二次差0.3mg即为恒重。同时要做空白试验。

2.动物胶法 将用 Na_2CO_3 熔融并用HCl溶解后的溶液（本章第二节一、所得的待测液）在通风橱内水浴上，将杯的1/2—1/3浸入沸水面下蒸发至近干，此时盐分析出，但并未全干，仅成为稠糊状物。加浓HCl 20ml，搅拌后放置过夜，或者在水浴上80—90℃下保温20min（盖上表面皿）。

同时配制1%的新鲜动物胶于烧杯中，同样与待测液一起放入水浴中保温在70℃，然后沿皿嘴加入10ml动物胶，并搅动数次，

在70°C下保持10min,使脱硅达到完全。

趁热以快速无灰滤纸用倾泻法过滤,再用热水或稀酸洗至无 Fe^{3+} 反应为止(作法同上法)。滤液承接于250ml容量瓶中,冷却后用蒸馏水定容,作为系统分析之用。

将漏斗中的沉淀连同滤纸包好,放在已称至恒重的铂坩埚中,低温碳化,增温灰化,高温灼烧至恒重,灰分即为 SiO_2 重量。有关过滤、灰化、灼烧等具体操作参照HCl脱水法进行。

3.高氯酸脱水法 将用 Na_2CO_3 熔融并用HCl溶解后的溶液(本章第二节一、所得的待测液)加10ml 70% HClO_4 ,在蒸发皿上架一玻璃棒做的三角架,上盖以表面皿,将此蒸发皿放入通气橱中的电热板上加热蒸发, HClO_4 溶液要保持微沸并发烟约15—20min,使 SiO_2 脱水。冷却后,加20—30ml热水稀释之,趁热用快速无灰滤纸过滤,用0.5N HCl洗涤沉淀10—12次至无其它盐类为止(用KCNS检查方法同HCl脱水法)。滤液与洗液定容于250ml容量瓶中,作系统分析之用。

沉淀按HCl脱水法中所述之步骤碳化、灰化、灼烧并称至恒重。

(四) 结果计算

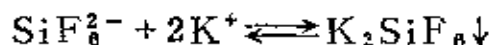
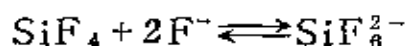
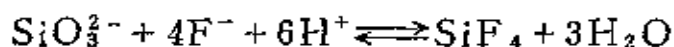
$$\text{SiO}_2\% = \frac{\text{灼烧后坩埚加SiO}_2\text{重} - \text{空坩埚重} - \text{空白重}}{\text{样品烘干重}} \times 100$$

如果有必要的话(沉淀夹有杂质,或更精确测定),可以用滴管沿坩埚壁滴加1—2ml水以湿润 SiO_2 沉淀,防止损失。再加1:2 H_2SO_4 4—5滴,然后小心地加5—7mlHF,在水浴上蒸发至仅残留少量 H_2SO_4 时,在电炉上蒸发至干,出现白烟时,再放入高温电炉灼烧10—15min,冷却、称重,所损失之重即 SiO_2 之重,用此重量改算 $\text{SiO}_2\%$,如果残留的残渣较重,超过3—4mg,应再用少量HF重复处理一次。在装有残渣已称过的坩埚中,加入1g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (或 Na_2CO_3),在喷灯氧化焰上熔融后,将坩埚连同熔块一并放入烧杯,加入25ml 1N HCl,微热使残渣溶解,然后将此溶解好的溶液与分离硅酸后的滤液一起合并

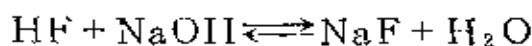
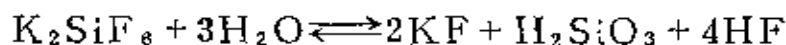
定容。

二、容量法

(一) 方法要点 样品经氢氧化钾熔融分解后, 在强碱性条件下, 二氧化硅即转为可溶性硅酸盐, 在硝酸溶液中, 可溶性硅酸在过量氟离子存在下, 生成氟硅酸钾沉淀。此氟硅酸钾在水中有较大的溶解度, 但如果溶液中有过量的钾离子, 则氟硅酸钾的溶解度即大大降低, 甚至难溶于水, 可过滤得纯净的氟硅酸钾沉淀。反应如下:



氟硅酸钾在水中水解, 生成氢氟酸, 最后以氢氧化钠滴定所生成的氢氟酸, 根据消耗的氢氧化钠, 即可求得二氧化硅的含量。



(二) 试剂配制

1. 浓硝酸 (比重1.42, 分析纯)。
2. 氯化钾 (分析纯固体)。
3. 氢氧化钾 (分析纯固体)。
4. 5%中性氯化钾酒精溶液: 溶解5g分析纯氯化钾于50ml水中, 用酒精稀释至100ml。
5. 15%氟化钾溶液: 将15g氟化钾($\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水, 稀释至100ml, 贮存于塑料瓶中备用。
6. 1%酚酞指示剂: 1%酒精溶液。
7. 0.15N氢氧化钠标准溶液: 称取6g化学纯NaOH溶于无 CO_2 蒸馏水后, 再用无 CO_2 蒸馏水稀释至1L。此液必须标定, 方法为: 准确称取经900°C灼烧1h的分析纯二氧化硅0.0500—0.1000g,

用与样品相同测定步骤进行熔融、沉淀、过滤，最后用以标定氢氧化钠准确浓度。

(三) 测定步骤 称取2g KOH放入镍坩埚内，在通风橱中的四孔小电炉上加热，将水分先蒸发掉，然后开始低温熔融，使氢氧化钾逐渐熔化，待全部熔化后，逐渐加高温度，至镍坩埚内氢氧化钾成微红色，过5min后取下坩埚，冷却后，立即准确称取通过140号筛的烘干土样品0.1500g于氢氧化钾熔融物上面，再在样品上盖2—3粒固体氢氧化钾。然后放在四孔小电炉上熔融，由低温逐渐升高温度，至样品全部熔融后，加高温度至坩埚底部达暗红色（700—750℃），并保持5—10min，即可将坩埚取下。

冷却后，加少许蒸馏水使坩埚内样品熔解（切不可加热水，以免发热沸腾），并将坩埚转动几次，然后将样品倒入250ml塑料烧杯内，用少量蒸馏水洗坩埚，倒入杯内，再盖上表面皿，沿杯边迅速加入浓硝酸15ml。向坩埚内加几滴硝酸，再用少许蒸馏水分数次借助带橡皮头的塑料筷擦洗坩埚与盖子，每次用水约3ml。

向烧杯内加2—3g氯化钾，用带橡皮头的塑料筷搅拌至氯化钾全部溶解，并加蒸馏水使溶液总体积达30ml左右，冷却，加10ml 15%氟化钾溶液，即形成氟硅酸钾沉淀，搅拌后放置5min。

用快速滤纸在塑料漏斗中过滤，滤液用塑料容器承接。用5%中性氯化钾酒精溶液将烧杯内剩余沉淀冲洗3次，每次约2ml，以洗净烧杯，溶液应一并倒入漏斗中，然后再用少量5%氯化钾酒精溶液洗漏斗中沉淀3次，每次都必须待滤液滤干后再进行，要求沉淀物中剩余酸越少越好。

将沉淀连同滤纸放入原塑料烧杯内，并加入10ml 5%中性氯化钾酒精溶液以防沉淀水解，加酚酞指示剂5滴，用塑料筷将滤纸充分捣碎，再用0.15N氢氧化钠溶液边搅边中和滤纸和沉淀物中未洗净的酸（即滴至微红），此氢氧化钠用量不记。烧杯中加入沸水至200ml，然后将烧杯放入盛有沸水的600ml烧杯中，使氟硅酸钾沉淀充分水解，再加入酚酞指示剂5滴，用0.15N标准氢氧化钠溶液滴至微红色出现，记下消耗氢氧化钠溶液毫升

数 (V)。

用同样操作方法作空白试验,记下消耗标准氢氧化钠溶液毫升数 (V₀)。

(四) 结果计算

$$\text{SiO}_2\% = \frac{N \times (V - V_0) \times 0.01502}{\text{样品烘干重}} \times 100$$

式中: N——标准氢氧化钠当量浓度;

0.01502——每毫克当量二氧化硅的克数 (即 $\frac{\text{SiO}_2}{4000}$, 硅为 4 价)。

(五) 注释

①加氟化钾进行沉淀时,总体积必须保持在40ml左右,体积太大其结果易偏低,太小则钾盐易析出,使结果不稳定。

②应小心将硝酸一次倒入塑料杯中,以免胶体硅酸析出。加入硝酸的酸度保持在 3 N 以上,可以降低其他氟化物沉淀的影响 (特别是铝)。

③沉淀氟硅酸钾的温度应低于30°C,夏天应在冷水中冷却。氟化钾用量通常夏天用3g,冬天用2g,用量太多易使结果不稳。

④在加入氟化钾沉淀剂后,要迅速过滤、洗涤、中和,以防氟硅酸钾沉淀水解。

⑤在滴定完毕后,溶液温度不应低于70—75°C,否则终点不易判断,致使测定结果误差太大。滴定终点为微红色,不要过深,否则引起结果偏高。

⑥称样重可根据二氧化硅的大致含量而定,见表15-2。

表 15-2 根据二氧化硅含量百分数来估计称样重

SiO ₂ 含 量	样 品 称 重 (g)
50%以上	0.1—0.15
20—50%	0.2
10—20%	0.2—0.5
10%以下	0.5—1.0

第四节 铁、铝氧化物总量的测定

由溶液中析出铁、铝氧化物的方法有三种：①氢氧化铵法；②醋酸钠法；③吡啶法。对含碳酸盐的土壤，氢氧化铵法比醋酸钠优越，但必须用新鲜的 NH_4OH 沉淀，且避免冗长的过滤时间，以免 CaCO_3 沉淀，且沉淀反复进行至少三次。当溶液中有大量P、Fe和Mn存在时，氢氧化铵法就不适用，可用醋酸钠法。吡啶作为三价氧化物的沉淀剂来说，其作用与氢氧化铵相似，它不仅可使Fe、Al从二价一价的金属离子中完全分离出来，并且可自较大的锰中分离出来，且沉淀下来的三氧化物沉淀，不会吸附其他离子，因此，通常一次沉淀即行。此外，吡啶不与 CO_2 作用形成碳酸盐，因此就没有使 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 从溶液中沉淀下来的危险。

一、氢氧化铵法

(一) 试剂配制

1. 2%硝酸铵溶液 称取化学纯 NH_4NO_3 20g溶于水中，稀释成1L，并用 HNO_3 或 NH_4OH 调节至pH 7。

2. 0.1N硝酸银溶液 称取化学纯 AgNO_3 1.7g溶于水中，定容至100ml，贮于棕色瓶中。

3. 1 : 1 氢氧化铵 1份分析纯浓 NH_4OH 加1份蒸馏水。

4. 1 : 1 盐酸溶液。

5. 0.1%甲基红指示剂 溶解0.1g甲基红于100ml 99%酒精中。

(二) 测定步骤 吸取脱硅后的(系统分析用)滤液(见本章第三节) 50—100ml(视含 R_2O_3 含量而定)，移入200—250ml烧杯中，将溶液加热至近沸，加甲基红指示剂3—4滴，滴加1 : 1的氢氧化铵，边加边搅拌，直到溶液红色褪去黄色出现为止。如沉淀过多不易辨别时，可等沉淀下沉后，再观察上部清液的颜色。

色。或将烧杯上部游离的氨味吹去，再闻一下是否有氨味，若有氨味即表示沉淀完全。

将烧杯中的沉淀物加热煮沸 1—2 min，取下趁热用无灰快速滤纸过滤，在全部过滤期间，液体应始终保持在70—80℃。滤液收集在500—600ml烧杯内。用 2 % 中性 NH_4NO_3 热溶液洗涤烧杯沉淀 1—2 次，将滤纸连沉淀物一起移入原烧杯中，加约 5 ml 1 : 1 HCl 溶解沉淀，并用玻棒搅碎滤纸，加热水 50 ml 左右，再在沸水浴中加热至近沸，如上法进行第二次沉淀过滤，滤液盛于上面滤液杯中。两次过滤后的滤液可作为钙、镁的待测液用。

用 2 % NH_4NO_3 热溶液洗沉淀物至无氯离子反应为止（用 0.1 N AgNO_3 溶液检查），取下滤纸和沉淀物，移入已恒重的铂坩埚中，在电炉上进行灰化、灼烧、称重，直至恒重（步骤同 SiO_2 重量法测定中的灼烧等手续）。

同时用相应的试剂，以及有待测液相同的方法做空白试验。

（三）结果计算

$$\text{R}_2\text{O}_3 \% = \frac{(\text{R}_2\text{O}_3 \text{ 重量加坩埚重} \times \text{取用量倍数})}{\text{空白重量加坩埚重}} \times 100\%$$

样品烘干重

（四）注释

①沉淀将完成时， NH_4OH 须慢慢逐滴加入，否则容易过量，使铝溶解，但如加入 NH_4OH 量不足时，则铁铝沉淀不完全。在过滤时如发现滤液中有白色或黄棕色絮状沉淀，这表示沉淀没有完全，必须重新沉淀。

②煮沸时间不宜超过 2 min，因煮沸目的是增进胶体的凝聚使易于过滤洗涤和赶走多余的氨，同时使铝酸铵水解形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，从而使铝沉淀更为完全。如煮沸时间过长，反而使已凝聚的胶体沉淀重新分散，不利于过滤和洗涤。

③煮沸后应趁热过滤，不宜放置过久，以防止吸收空气中的 CO_2 ，过滤时应特别注意不要间断，应尽可能地保持滤纸上滤液的

一定容积，这样可以使沉淀不致紧贴滤纸，使过滤较快。

④由于供试液中有钙存在，同时反应又为碱性，在沉淀过程中容易吸收空气中的 CO_2 而产生 CaCO_3 增加了 R_2O_3 的重量，因此以 NH_4OH 沉淀时必须沉淀二次，且需尽量快速和一次呵成，尤其是石灰性土壤要尽量缩短过滤过程。所用的 NH_4OH 也必须新鲜配制，以免吸收空气中的 CO_2 ，而使Ca形成 CaCO_3 沉淀。

⑤氯离子的检查方法：承接几滴滤液于白瓷板中，用0.1N AgNO_3 溶液检查，如有白色沉淀，说明仍有氯离子存在，必须继续洗涤，直至无白色反应为止。

二、醋酸钠法

(一) 试剂配制

1. 饱和苏打溶液
2. 5%醋酸 量取4.8ml浓 CH_3COOH ，用水稀释至100ml。
3. 10%醋酸钠溶液 称 CH_3COONa 50g，用水溶解并定容至500ml。
4. 1%醋酸钠溶液 称 CH_3COONa 10g，用水溶解并定容至1 L。
5. 10%盐酸 量23.7ml浓盐酸（比重1.19）加水稀释至100ml。

(二) 测定步骤 吸取脱硅后的(系统分析用)待测液（见本章第三节）50—100ml（视含 R_2O_3 含量而定），移入200—250ml烧杯中，并用电热板蒸发近干，要注意不要使烧杯烧裂。蒸发的目的在于除去过剩的盐酸，不断摇动烧杯使最后数滴 HCl 蒸除。如果盐类飞溅时，应停止蒸发。

将蒸发后析出的盐，用少量蒸馏水（15—20ml）溶解，加热煮沸，滴加饱和苏打溶液边加边搅动直到有碳酸盐存在呈现浑浊为止。用石蕊试纸检查，若已呈碱性反应（弱碱性），则再滴加5% HOAc 数滴，使溶液呈弱酸性（苏打和酸均不应过多）。

在此弱酸性溶液内，加10% NaOAc溶液15—20ml，并充分搅拌。加75—80ml热蒸馏水，加热到沸腾，并保持沸腾30—40s。沸腾时间过长能引起沉淀粘化，不易过滤和三氧化物通过滤纸。取下马上趁热用无灰快速滤纸过滤。用1%热NaOAc溶液洗涤沉淀直至无氯反应为止。过滤和洗涤时，溶液的温度不能低于



图 15-3 热过滤的漏斗

70—80°C，最好用热过滤漏斗(图15-3)。

移去装滤液的烧杯，换上空烧杯，用10%的热HCl溶解沉淀(用硫氰化铵检查溶解是否完全，试液弃去)。加热水至溶液为50ml左右，加热至近沸，加甲基红指

示剂3—4滴，再按氢氧化铵法沉淀三氧化物。洗净沉淀，灰化，灼烧并称重。

(三) 结果计算

$$R_2O_3\% = \frac{(R_2O_3 \text{重量加坩埚重} - \text{空白重量加坩埚重}) \times \text{取用量倍数}}{\text{样品烘干重}} \times 100\%$$

第五节 铁的测定

土壤全铁的测定，通常采用重铬酸钾容量法和邻啡罗啉比色法，其中比色法适用于含铁量较少的测定，近年来也用原子吸收分光光度法。

一、重铬酸钾容量法

(一) 试剂配制

1. 0.0125*N*重铬酸钾标准溶液 准确称取经130°C 烘干的 $K_2Cr_2O_7$ 粉末 (分析纯) 0.6130g于小烧杯中,用少量蒸馏水溶解后无损地移至 1 L容量瓶中定容。

2. 2.5%氯化亚锡溶液 称取2.5g化学纯 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 加7ml 1:1HCl,使之慢慢溶解,而后加蒸馏水至100ml,若有乳白色混浊物出现则须过滤。由于 $SnCl_2$ 易被空气氧化,故一次不宜多配。

3. 5%氯化汞溶液 取5g氯化汞加热溶于80ml蒸馏水中,然后加水定容至100ml。

4. 0.5%二苯胺磺酸钠指示剂 称0.32g二苯胺磺酸钠溶于90ml蒸馏水中,另称0.5g硫酸钠溶于10ml蒸馏水中,使二液混合,搅拌均匀。硫酸钠白色沉淀必须过滤,用其清液,或者可称0.5g二苯胺磺酸钠溶于100ml水中。

5. 硫酸-磷酸混合液 取浓硫酸150ml慢慢注入 500ml 蒸馏水中,冷却后再加150ml浓磷酸,加水稀释至1L。

(二) 测定步骤 吸取脱硅后的 (系统分析用) 滤液 (见本章第三节)。

10—50ml (视铁含量而定) 于250ml三角瓶中,放在电炉上加热近沸,滴加新配的2.5%氯化亚锡溶液使高价铁离子还原成二价铁离子,此时溶液黄色明显退去直至变为极淡绿色或无色,为保证还原作用充分完成再多加 1 滴氯化亚锡,然后塞好瓶塞,置于水槽中冷却至室温。

冷却后依次加入5%氯化汞5ml,硫酸-磷酸混合溶液15ml,二苯胺磺酸钠指示剂 5 滴,摇匀后静置5min,然后立即用标准重铬酸钾溶液滴定。当溶液由绿色变为灰绿色时应减慢滴定速度,直到溶液出现紫色并保持1min之久即为终点。记录所消耗重铬酸钾毫升数*V*。

(三) 结果计算

$$Fe_2O_3 \% = \frac{V \times N \times 0.07985 \times \text{分取倍数}}{\text{样品烘干重}} \times 100\%$$

式中: V ——消耗 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的毫升数,

N —— $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的当量浓度,

0.07985——每毫克当量 Fe_2O_3 的克数。

(四) 注释

①加 $SnCl_2$ 还原时温度不能低于 $70^\circ C$, 否则三价铁还原不完全。 $SnCl_2$ 不宜加得过多, 否则以后加 $HgCl_2$ 时会产生灰色金属汞沉淀或产生过多的白色沉淀, 使溶液混浊影响滴定终点。但 $SnCl_2$ 加得太少时, 使三价铁不能完全被还原成二价铁, 使结果偏低。

② $HgCl_2$ 的量不能加得太少, 否则就不能使 $SnCl_2$ 完全氧化, 这会使以后用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定时, 多余的 $SnCl_2$ 就会消耗一部分 $K_2Cr_2O_7$, 使结果偏高。

③在滴定前溶液应当有少量白色丝状沉淀(氯化亚汞), 这是关键, 否则说明 $SnCl_2$ 不足, 应当重做。

二、邻啡罗啉比色法

(一) 试剂配制

1. 10%盐酸羟胺溶液 称10g固体化学纯盐酸羟胺溶于水中, 定容至100ml。

2. 0.1%邻啡罗啉显色剂 称固体0.1g邻啡罗啉溶于100ml水中, 若不溶可少许加热。

3. 10%醋酸钠溶液 称10g $NaOAc \cdot 3H_2O$ 固体溶于水中, 定容至100ml。

4. 铁标准溶液 准确称取纯铁丝(先用 HCl 洗去表面氧化物)或纯金属铁粉0.1000g溶于稀 HCl 中, 加热溶解之, 冷却后洗入1L容量瓶中, 定容摇匀, 即为100ppm铁标准溶液。吸取此溶液100ml于1000ml容量瓶中, 加6N HCl 10ml, 加水定容至刻度即为10ppm铁标准溶液。

(二) 测定步骤 吸取脱硅后的(系统分析用)待测液(见本章第三节) 1—5 ml, 移入50ml容量瓶中。加少量水冲洗瓶

颈，加入1ml 10%的盐酸羟胺溶液，摇匀后加10%醋酸钠溶液8ml，使溶液pH为5（必要时用酸度计测定pH值，用6N HCl调节至pH 3—5之间），再加0.1%邻啡罗林溶液10ml进行显色、定容、摇匀，半小时后在72型分光光度计上比色，波长选用530nm，读取吸收值。

吸取10ppm铁标准溶液0，5，10，15，20，25ml分别置于6个50ml容量瓶中，加少量水冲洗瓶颈，用与待测液同样处理显色，然后进行比色，读取吸收值，铁的浓度分别为0，1，2，3，4和5 ppm，以吸收值为纵座标，以铁ppm作为横座标，在方格纸上绘制铁的标准曲线，再以待测液的吸收值在标准曲线上查得相应ppm数。

（三）结果计算

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{\text{ppm} \times \text{比色体积} \times \text{取用量倍数} \times 1.43}{\text{样品烘干重} \times 10^6} \times 100\%$$

式中：ppm——从铁标准曲线查得铁的浓度；

1.43——由铁换算成三氧化二铁的常数。

（四）注释

①吸取待测液的量应根据含铁量而定，尤其是土壤胶体样品不宜多取（可根据脱硅后的系统分析待测液的黄色深浅而定）。

②本法关键是所加的试剂不能颠倒加入，必须是先加还原剂，然后加缓冲液，最后加显色剂，另外所加的试剂量应随比色体积的增减而增减。

③干扰物质的限制：五氧化二磷20μg/ml，氟化物500μg/ml以下，没有干扰，少量氯化物和硫酸盐没有干扰。如有相当量的高氯酸盐，则生成高氯酸邻位二氮菲，发生干扰。

三、原子吸收分光光度法

（一）试剂配制

1. 铁标准溶液 将1.000g光谱纯金属铁溶解于60ml 1:1盐酸中，加入少量硝酸氧化后，用去离子水准确地稀释到1L（此

液盐酸浓度为0.1N)，即得1000ppm铁的标准溶液。

2.铁标准系列溶液 将上述1000ppm铁标准溶液准确稀释成0—25ppm铁标准系列。同时分别加入盐酸、氯化钠和氯化锶溶液，使其浓度分别为0.1N、0.3%和1000ppm（以锶表示），并保持与待测液的条件一致，用去离子水稀释定容即成。此标准系列溶液必须隔一定时间重新配制，以防污染引起测定误差。

也可用钙、镁、铁的混合标准系列溶液代替，其配法如下，镁的范围为0—7.0ppm，钙的范围为0—30ppm，铁的范围为0—25ppm。按此范围分成各点进行混合配制。同时分别加入盐酸、氯化钠和氯化锶溶液，使其分别相当于0.1N、0.3%和1000ppm（以锶表示）的浓度，用去离子水稀释定容即成。此混合标准系列溶液必须隔一定时间重新配制。

3. 3%氯化锶溶液 称取30g分析纯 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加去离子水溶解后，再稀释定容至1L，摇匀（此液含锶大约为10000ppm）。

（二）比色测定溶液的准备 铁的比色测定，一般取本章第三节所制备的脱硅后的系统分析待测液，由于此溶液中盐酸的浓度约为0.75N，钠离子浓度约为3%，在此情况下，对于一般土壤样品，仅铝、磷和高含量的钛对铁的测定有干扰，当加入1000ppm浓度的锶（以氯化锶形式加入）时，即能消除干扰。大量钠离子存在对测定有一定影响，但通过稀释和在标准溶液中加入相应的氯化钠和盐酸时，即能消除干扰。吸取脱硅后的待测液5ml于50ml容量瓶中，加3%氯化锶溶液5ml，用纯去离子水稀释定容至刻度（使比色液中锶的含量为1000ppm）摇匀后用铁的标准溶液系列同时进行测定。

（三）测定条件 辐射源（空心阴极灯）灯电流9mA；比色波长2483Å；灯高：0.4mm；单色光器狭缝：0.05mm；光电倍增管电压-720V；空气流量：12L/min；燃气（乙炔）流量：2.0L/min。

（四）测定步骤 根据选定条件调节仪器各部分，开动仪器，预热10—30min，然后开动空气压缩机，并调节空气达到一

定流量，待火焰稳定后，10min后即可进行测定。首先测定由低到高浓度的标准溶液系列，然后测定样品待测液。测定后应先关乙炔气体，后关空气压缩机，切勿颠倒。

(五) 结果计算 参照铁的邻啡罗啉比色法。

(六) 注释

①根据铁的实际含量，吸取不同的毫升数分别稀释测定，但其中氯化钠、盐酸和氯化锶的加入量应尽量与标准溶液系列一致。如用HF-HClO₄法消化后的待测液测定，同样应注意与标准系列溶液一致。

②每当测定一个样品后，必须用大量去离子水喷洗燃烧系统，以消除测定误差。

③测定同一批样品时，所选定的测定条件应尽量一致，测定过程中如发生变动（漂移），应随时校正。

④测定前，应先开空气压缩机，待空气稳定后再开乙炔气体，测定后，应先关乙炔气体，后关空气压缩机，切勿颠倒。

⑤如果待测液元素浓度较高时，可以稍稍将燃烧器偏转角度，以提高测定范围，标准溶液须在同样情况下测定。

⑥测定条件由于各种型号的仪器略有不同，因此文中所列测定条件仅供测定时参考。

第六节 铝的测定

一、差减法

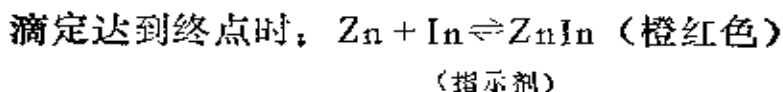
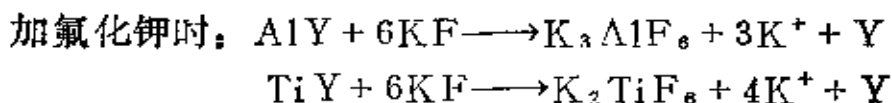
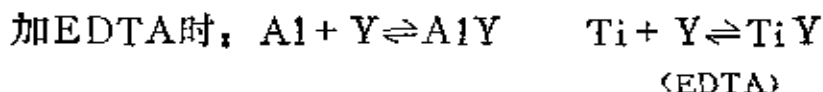
$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \text{R}_2\text{O}_3\% - (\text{Fe}_2\text{O}_3\% + \text{TiO}_2\% + \text{P}_2\text{O}_5\%)$$

所得的Al₂O₃%结果往往不太准确，因为上面三种成分的所有误差都集中在Al₂O₃%中了。

二、氟化钾取代EDTA容量法

(一) 方法原理 在待测液中加入过量的EDTA，在pH6的条件下加热煮沸，EDTA即与铁、铝、钛等元素络合，用锌盐回滴

过量的EDTA。再加入氟化钾进行煮沸,则氟化钾将与铝、钛络合的EDTA取代到溶液中来,再用锌盐滴定释放出来的EDTA。因在pH6条件下氟化钾取代络合的选择性很强,除与铝、钛外,其他金属不能作用,故测得结果为铝、钛含量,只须减去钛量即得铝量。反应如下:



(二) 试剂配制

1. 2%二甲酚橙指示剂 称2g二甲酚橙溶于100ml蒸馏水中。

2. pH6醋酸-醋酸铵缓冲溶液 将60g醋酸铵与2ml冰醋酸溶于水后,定容到1L。必要时可用稀醋酸和稀氢氧化铵调节pH(可用酸度计调测)。

3. 0.015mol 醋酸锌标准溶液 称取3.3g醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 加冰醋酸1—2滴,定容到1L(必要时过滤),用下述方法进行标定。

(1) 取0.0150mol EDTA标准溶液10ml,加1滴二甲酚橙指示剂,用1:1氢氧化铵调到紫色,再用2%盐酸调到黄色,加pH6缓冲溶液5ml,用待标定的醋酸锌溶液滴定到微紫色,计算其浓度。

(2) 取含0.005g三氧化二铝标准溶液,用与待测液的同样测定步骤进行标定,计算出每毫升醋酸锌相当于三氧化二铝克数(即表示滴定度)。

4. 三氧化二铝标准溶液 准确称取经700°C灼烧过的三氧化二铝0.2500g,放入加有3g无水碳酸钠的铂坩埚中,搅拌均匀,在高温电炉中经1000°C熔融1h,取出稍冷,小心捏动坩埚四壁,使

熔块与坩埚分离。然后将熔块移入烧杯中,并加少量水,再加30ml浓盐酸溶解熔块,待溶液清亮后移入250ml容量瓶中定容,摇匀,该溶液即为每毫升中含三氧化二铝1mg。

5. 0.0150M EDTA标准溶液 称取分析纯EDTA二钠盐5.580g,用无二氧化碳蒸馏水溶解,定容到1L。此液若精确称取可不必标定。如欲标定可用标准钙或镁盐标定。

6. 0.1%对硝基酚指示剂 0.1g对硝基酚溶于100ml水中。

(三) 测定步骤 吸取上述脱硅后的(系统分析用)待测液(见第三节)20ml,移入250ml三角瓶中,煮沸1—2min,以破坏动物胶。然后加0.0150mol EDTA标准溶液25ml,加水70ml,加热80—90°C,再加0.1%对硝基酚指示剂3滴,用1:1氢氧化铵调至黄色,然后再用1N盐酸调到无色,加pH6缓冲溶液12ml,放沸水浴中煮10min,冷却,再加二甲酚橙指示剂6滴,用醋酸锌标准溶液滴定到刚变红紫色(此次滴定不必记用量)。加20%氟化钾溶液10ml,摇匀,再在沸水浴上加热煮5min,冷却至室温,补加二甲酚橙指示剂6滴,再用醋酸锌标准溶液滴定至刚变红紫色,记下醋酸锌溶液用量。

(四) 结果计算

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \left(\frac{M \times V \times 0.05098}{W} \times 100 \right) - (\text{TiO}_2\% \times 0.6381)$$

式中: M ——醋酸锌克分子浓度;

V ——滴定时消耗标准醋酸锌的毫升数;

W ——滴定时吸取待测液毫升数相当的样品重;

0.05098——每1毫克分子量相当三氧化二铝的点数;

0.6381——将二氧化钛量换算为相当于三氧化二铝量的换算因数。

(五) 注释

①两次锌盐滴定终点的颜色应一致。

②被滴定的溶液在电炉上煮沸时,因容易喷溅,故应在水浴

上煮沸。

③三氧化二铝试剂在酸溶液中不易溶解，必须用无水碳酸钠熔融，但在熔融时温度低了不易熔好。同时三氧化铝吸水性能极强，故必须经烧去吸湿水后才能称重。

④用三氧化二铝标定醋酸锌溶液的作用，在于校正系统分析中的误差，使分析结果更切合土壤中铝的实际含量。

三、氟电极电位滴定法

(一) 适用范围 用此法测定铝有一定准确度，干扰较少，测铝范围为0.05—3.0mg/25ml。测定时控制溶液pH至3.8。

(二) 试剂配制及仪器

1. 0.08mol标准氟溶液 将优级纯氟化钠于120℃烘2h，称取3.360g溶于水，定容到1L，贮存于塑料瓶中。

2. 0.04mol标准铝溶液 称取高纯铝箔(99.95%)1.0792g溶于少量盐酸中，稀释至1L。

3. 离子强度和pH缓冲溶液 称取8.16g分析纯醋酸钠($\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和14.4g分析纯氯化钠溶液于水中，加入17.3ml冰醋酸(分析纯)，稀释至1L。此溶液pH为3.8，离子强度约为0.3。

上述试剂均需用去离子水配制，一般蒸馏水中常含有氟。

仪器：氟离子电极(测氟线性下限 $1 \times 10^{-6}\text{molF}$)；UJ-25型电位差计；pNa计；pH计及甘汞电极；加热式磁力搅拌器。

(三) 测定步骤 预定终点电位：吸取接近于待测液中铝含量的铝标准液1份，并加入样品空白待测液1份，于100ml烧杯中，用pH计测量溶液pH，以1N氢氧化钠或1N盐酸调pH至3.5—4.0，加入5ml离子强度和pH缓冲液，稀至25ml。连接电极系统成工作状态，使用2ml微量滴定管以0.08mol氟标准液滴定铝，速度应控制在0.05—0.1ml/min，温度控制在20—25℃，如低于20℃，可使用加热式磁力搅拌器加热，或用恒温水浴控

制温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。整个滴定需在搅拌情况下进行，以氟克分数为铝量二倍作为滴定终点（铝量在 $0.05\text{--}3.0\text{mg}/25\text{ml}$ 时，以二倍氟量作为滴定终点，此时测得的终点电位约为 237mV ）平衡 1 min ，测得电位为终点电位。

样品分析：吸取第三节中脱硅后的（系统分析用的）待测液 5 ml （样品含 Al_2O_3 若在 10% 左右，此时含铝约 1 mg ）于 100ml 烧杯中，加入少量水，调节 pH 至 $3.5\text{--}4.0$ ，再加入 5 ml 缓冲液，稀至 25ml ，按上述操作滴定至终点电位。作连续测定时，必须充分洗涤指示电极，并用滤纸吸干，方能作第二份样品测定。

（四）结果计算

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{M \times V \times 0.027 \times \text{取用量倍数}}{2} \times 1.89 \times 100$$

样品烘干重

式中： M ——氟标准溶液克分子浓度；

V ——消耗氟标准溶液毫升数；

0.027 ——每毫克分子铝的克数；

1.89 ——将铝换算成三氧化二铝；

2 ——氟克分子浓度换算成铝克分子浓度的倍数。

（五）注释

①预定终点电位一般需重复做 $2\text{--}3$ 份，第一份常高于第二、第三份，以避免系统误差。

②指示电极必须充分洗涤。

第十六章 土壤中还原性物质及 活性硅铁铝锰的测定

土壤的氧化还原状况影响到土壤的理化特性及其上的植物生长情况。应用不同氧化剂在一定条件下可分别测定还原性物质总量和活性还原物质。

在酸性土壤中含有一定数量的活性铁、铝、锰和硅，它们的含量对土壤的理化特性、发生性状、磷肥肥效、养分的淋失及作物生长等均有一定影响。活性铁、铝、锰、硅主要在热带、亚热带土壤中及由其发育的水稻土中含量较高，在长期渍水的水稻土中，大量亚铁(Fe^{2+})与二价锰(Mn^{2+})的存在，对水稻土的理化性状及水稻的生长等均有影响。

第一节 土壤还原性物质的测定

一、还原性物质总量的测定

[$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸提— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定法]

(一) 适用范围 土壤还原性物质用 0.1mol/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液浸提，浸出液在高温($95-100^\circ\text{C}$)条件下能被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化者，统称为还原性物质总量。

本法适用于新鲜土样，特别是还原性土壤。室内淹水培育的土样也同样适用。

(二) 试剂配制

1. 0.1mol/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 ($\text{pH} 2.5$) 溶解 66.6g [Al_2

(SO_4)₃·18H₂O]或34.2g硫酸铝[$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]于适量水中,加水定容至1L。由于市售的硫酸铝试剂含有不同量的杂质,所以0.1mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的pH可变动在1.5—1.9。需用NaOH调节到pH2.5。另外需做空白试验,检验试剂中的还原性物质的含量。

2. 0.0200N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 称取0.9806g经过120°C烘2—3h的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (二级纯)溶于水中,定容到1L。

3. 邻菲罗啉试剂 同第八章四、中的试剂配制。

4. 1 : 1 H_2SO_4 溶液。

5. 0.02N FeSO_4 溶液 称取5.56g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (三级纯)或7.84g(NH_4)₂ $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于30ml 6N H_2SO_4 中,加水定容到1L。

(三) 测定步骤 待测液制备:称取相当于约10.00g干土的新鲜土样于三角瓶中,加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 浸提剂200.0ml,摇匀,放置5min后用干滤纸过滤,并立即进行测定。

吸取浸出液5.00—25.00ml(视土壤中还原性物质的多少而定),置于150ml三角瓶中,加0.0200N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液20ml和1 : 1 H_2SO_4 5ml,加水使总体积约为50ml。瓶口加盖小漏斗,在95°C以上水浴上加热20min。加热后的溶液颜色仍应是橙黄或绿黄色;如果以绿色为主,则应弃去,另吸取较少浸出液重做。冷却后,加邻菲罗啉指示剂2滴,用0.02N FeSO_4 溶液滴定,溶液由黄色经过绿色突变到棕红色为终点。同时进行空白标定。

(四) 结果计算

$$\text{还原性物质总量}_{\text{me}/100\text{g土}} = \frac{(1 - \frac{b}{a}) N_{\text{cr}} V_{\text{cr}} \times \text{分取倍数}}{W} \times 100.$$

式中: a——空白标定时消耗 FeSO_4 溶液的毫升数;

b——试液滴定时消耗 FeSO_4 溶液毫升数;

N_{Cr} 和 V_{Cr} —— $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液的当量浓度和加入的毫升数；

W ——新鲜土样相当于风干土的重量(g)；

分取倍数——浸出液毫升数/吸取浸出液毫升数。

两次平行测定结果允许差为0.05—0.10me/100g土。

(五) 注释 吸取的浸出液中还原性物质太多时， $Cr_2O_7^{2-}$ 将全被还原成 Cr^{3+} ，溶液明显呈绿色。这表明 $K_2Cr_2O_7$ 的用量不足，氧化不完全，结果可能偏低。只有在 $K_2Cr_2O_7$ 足量时，溶液才呈橙黄色（滴定时 $FeSO_4$ 用量不应小于空白标定时用量的三分之一）。否则应弃去，减少浸出液的吸取量重作。

二、活性还原物质的测定

[$Al_2(SO_4)_3$ 浸提— $KMnO_4$ 滴定法]

(一) 方法原理及适用范围 用0.1mol $Al_2(SO_4)_3$ 浸提的浸出液，在室温下用 $KMnO_4$ 标准溶液滴定，其消耗量相当于活性还原物质的量。适用范围同还原性物质总量。

(二) 试剂配制

1. 0.02N $KMnO_4$ 标准溶液 称0.64g $KMnO_4$ 放在2L烧杯中，加1L水使之溶解。上盖表面皿，加热近沸，维持1h（或在室温下放置2—3d），并及时补充蒸发掉的水分。冷却后用大的砂芯漏斗或在石棉垫的平板漏斗上过滤，滤液贮存于棕色试剂瓶中，用0.0200N $Na_2C_2O_4$ 标准溶液标定。

2. 0.0200N $Na_2C_2O_4$ 标准溶液 称1.340g经110°C烘2—3h的草酸钠（ $Na_2C_2O_4$ 二级纯）溶于水中，定容至1L。

(三) 测定步骤 吸取本节一、中0.1mol $Al_2(SO_4)_3$ 的浸出液25.00ml置于100ml三角瓶中，加入1:1 H_2SO_4 2ml，在室温下用 $KMnO_4$ 标准溶液进行滴定，至溶液呈微红色，并维持半分钟不褪为止。各个样品测定时的滴定速度应尽可能一致，一般以掌握在2—5min内滴定为宜。在还原性物质较多时，滴

定过程中溶液会由于 Fe^{3+} 增多而呈黄色,可加少量 H_3PO_4 掩蔽,使成无色 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ 络离子,使终点易于观察。同时作空白试验。

(四) 结果计算

$$\text{活性还原物质me/100g土} = \frac{N(V - V_0) \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

式中: N 和 V —— KMnO_4 标准溶液的当量浓度和滴定时消耗的毫升数;

V_0 ——空白试验消耗的 KMnO_4 毫升数;

W 和分取倍数同还原性物质总量的结果计算。

两次平行测定结果允许差为0.05—0.10me/100g土。

(五) 注释 因 KMnO_4 溶液的浓度易于改变,故测定前必须用草酸钠标准溶液进行标定:吸取10.00ml 0.0200N $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液于200ml三角瓶中,加水至80ml左右,投入几颗玻璃珠,再加5ml 1:3 H_2SO_4 酸化,加热煮沸2 min,取下稍冷,趁势(70—80°C)用 KMnO_4 溶液滴定至微红色在30s内不褪为终点。

第二节 酸性土壤中活性硅的测定(硅钼蓝比色法)

(一) 方法原理 用酸性草酸-草酸铵溶液提取土壤中活性氧化物,能使氢氧化铁、氢氧化铝、二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和氧化锰($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)凝胶进入提取液,而并不损坏土壤矿物质部分。

溶液中的硅酸盐及可溶的胶体二氧化硅,在0.65N酸性溶液中,与钼酸铵生成可溶性的黄色硅钼杂多酸,被硫酸亚铁铵还原剂还原成硅钼蓝,蓝色深浅在一定范围内与硅的含量成正比关系。磷酸根对本法测定有干扰,可加草酸以络合掩蔽。

(二) 试剂配制

1. 酸性草酸-草酸铵浸提液 称31.52g草酸和62.1g草酸铵

溶于2.5L蒸馏水中，此液的pH为3.2。

2. 5%钼酸铵溶液 称取5g钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于82ml60℃的蒸馏水中，慢慢加入18ml6N硫酸溶液。

3. 1N盐酸溶液 取8.3ml浓盐酸稀释到100ml。

4. 0.1N盐酸溶液 用1N盐酸溶液稀释10倍。

5. 2,6-二硝基酚指示剂 0.2g指示剂溶于100ml水中。

6. 4%草酸溶液 4g草酸加水溶解后稀释至100ml。

7. 3%硫酸亚铁铵还原剂 3g硫酸亚铁铵用6N硫酸溶解，再用其稀释至100ml，过滤。

8. 二氧化硅标准溶液 称取分析纯二氧化硅0.1000g于铂坩埚中，加入无水碳酸钠0.8g，拌匀后在表面盖上0.2g碳酸钠，然后将坩埚放入高温电炉中，加热至920℃，熔融15min后取出稍冷将熔块移至盛有50ml水的瓷蒸发皿中，加热使其溶解，移入500ml容量瓶中稀释至刻度，摇匀后立即倒入塑料瓶中贮存，此溶液每毫升含二氧化硅200μg (200ppm)。

(三) 测定步骤 待测液的制备：称1.00g通过60号筛的风干样品于150ml三角瓶中，加50ml酸性草酸-草酸铵溶液，振荡1h，过滤，滤干后将滤纸和样品放回原三角瓶中，再加50ml酸性草酸-草酸铵溶液，再振荡1h，过滤，将两次滤液混匀，即为分别测定硅、铁、铝、锰的待测液。

吸取待测液5—10ml于50ml容量瓶中，加2,6-二硝基酚指示剂2滴，用0.1N盐酸调节至淡黄色，加入5%钼酸铵溶液2.5ml，摇匀，放置5—20min后，再加4%草酸溶液5ml，3%硫酸亚铁铵还原剂5ml，稀释至刻度，摇匀。15min后在光电比色计上以红色滤光板进行比色，或用72型分光光度计比色，选用波长为660nm，读取透光度（或吸收值）。 蝶

二氧化硅标准曲线的绘制：吸取每毫升含二氧化硅200μg标准溶液25ml于100ml容量瓶中，加2,6-二硝基酚指示剂2滴，用1N HCl中和至淡黄色，充分摇动排出CO₂，然后加水稀释至刻

度。此溶液每毫升含 SiO_2 $50\mu\text{g}$ (为 50ppm) ,吸取此液 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0ml, 分别加入到50ml容量瓶中 (在定容后浓度分别为0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0ppm) ,按上述测定步骤进行比色测定, 分别读取透光度 (或吸收值) 以溶液的ppm值为横座标,透光度为纵座标在半对数纸上绘制标准曲线 (若用吸收值应用方格纸绘制标准曲线) 。

(四) 结果计算

$$\text{SiO}_2\text{mg}/100\text{g土} = \frac{\text{ppm} \times \text{比色体积} \times \text{分取倍数}}{\text{样品重} \times 10^3} \times 100$$

式中: ppm——从标准曲线上查得的 SiO_2 ppm数;

10^3 ——将微克换算成毫克。

(五) 注释 若待测液中有有机质的颜色很深时, 就不能进行 SiO_2 的测定, 必须经适当稀释后进行。

第三节 酸性土壤中活性铝的测定

(氟化钾取代EDTA容量法)

(一) 方法原理 见第十五章第六节同法。

(二) 试剂配制 见第十五章第六节同法中的试剂配制。

(三) 测定步骤 吸取测硅的待测液20—50ml于100ml高型烧杯中, 加入2ml浓 HNO_3 , 放在电热板上低温消化蒸干 (近干时反应激烈, 可适当降低温度, 以免溶液溅出) 。待干后将烧杯移至电炉上灼烧, 用 HNO_3 将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 充分氧化, 再加2ml浓 HNO_3 , 如上法进行消化。如土壤有机质过多, 棕黑色不易去除时, 可加0.5ml浓 H_2SO_4 和2—3滴60% HClO_4 进行消化, 直至蒸干时呈灰白色为止。

加1ml 1N HCl 溶解残渣 (消化完毕后应立即进行溶解, 以免氧化物老化而不易溶解) , 加约10ml蒸馏水, 再用1:1 NH_4OH 和1N HCl 调节pH。

以下操作，结果计算和注意事项同土壤矿质全量分析中铝的氟化钾取代EDTA容量法。结果计算时以每百克土的毫克数表示。

第四节 酸性土壤中活性铁的测定

(邻菲罗啉比色法)

(一) 方法原理 以盐酸羟胺为还原剂，在pH2-9的范围内，二价铁与邻菲罗啉生成橙红色的络合物 $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ ，颜色稳定数日不变，可进行比色测定。

(二) 试剂配制

(1) 酸性草酸-草酸铵浸提液 参照本章第二节活性硅的测定中该试剂的配制。

(2) 其他试剂参照第十五章第五节铁的邻菲罗啉比色法中试剂配制。

(三) 测定步骤 吸取一定量测定活性硅制备的待测液于50ml容量瓶中(视含铁量多少而定，约吸2—10ml，应含铁0.06—0.2mg)，具体测定步骤见第十五章第五节铁的邻菲罗啉比色法，结果计算以每百克土中的毫克数表示。

(四) 注释 测铁时，用邻菲罗啉显色后，须放4h后才能比色。

第五节 酸性土壤中活性锰的测定

一、过硫酸铵比色法

(一) 方法原理 在硫酸溶液中,以硝酸银为接触剂,用过硫酸铵将锰氧化成高锰酸比色。

(二) 试剂配制

1. 硫酸-磷酸混合液 将100ml浓硫酸徐徐加入100ml蒸馏水中,冷却后再加入100ml浓磷酸。

2. 0.2%硝酸银溶液 2g分析纯硝酸银溶于蒸馏水中,加浓硝酸6ml,以水稀释到1L。

3. 15%过硫酸铵溶液 随用随配,冬天可用1—2d。

4. 锰标准溶液 准确称取纯电解锰(金属锰)0.5000g溶于稀硝酸中,煮沸除去氧化氮,稀释至1L即为500ppm的锰,再从中吸取50ml定容至1L,即为25ppm锰标准溶液。

(三) 测定步骤 吸取测硅时制备的待测液10—20ml于50ml容量瓶中,加硫酸-磷酸混合液2.5ml,0.2%硝酸银10ml,补加10ml蒸馏水及15%过硫酸铵溶液10ml,放在沸水浴中煮沸30min,使草酸和草酸盐还原物质完全氧化分解,冷却、定容到刻度。摇匀,并以浸提液同时作空白,在72型光电分光光度计上比色(用2cm比色槽,波长530nm),读取吸收值。即可在标准曲线上,查得锰的ppm值。

锰标准曲线的绘制:分别吸取25ppm锰标准溶液0, 2, 6, 10, 14, 18ml于6个50ml容量瓶中,加入相应的10—20ml酸性草酸-草酸铵浸提液用与待测液同样方法显色,比色,分别读取吸收值(锰的浓度为0, 1, 3, 5, 7, 9 ppm)。以ppm值为横坐标,吸收值为纵坐标,在方格纸上绘成标准曲线。

(四) 结果计算

$$\text{MnOmg/100g土} = \frac{\text{ppm} \times \text{取用量倍数} \times 1.29}{\text{样品重} \times 10^3} \times 100$$

注意事项:

测锰时要用过硫酸铵作氧化剂,不能用高碘酸钾,因为过量的高碘酸钾会使比色溶液形成黄色,影响测定。

二、活性铁、锰的原子吸收光谱法

(一) 试剂配制

1. 锰标准溶液 准确称取1.0000g光谱纯的金属锰,溶解于少量HNO₃中,在水浴上蒸干后,加入5 ml HCl,再蒸干,加数滴盐酸和水溶解,用去离子水准确稀释定容到1L,即为1000ppm锰标准溶液。

2. 铁标准溶液 参照本书第十五章土壤矿物成分全量分析铁的原子吸收分光光度法中试剂配制。

将上述1000ppm铁(Fe)和锰(Mn)的标准溶液,用草酸-草酸铵浸提液分别稀释成0—25ppm铁标准系列溶液和0—10ppm锰标准系列溶液。

取待测液原液或用草酸-草酸铵浸提液适当稀释后的待测液作为比色溶液,在原子吸收分光光度计上分别测定铁和锰。

铁的测定条件和测定方法,结果计算等参照本书第十五章土壤矿物组成的全量分析铁的原子吸收分光光度法。

锰的测定条件:辐射源(空心阴极灯电流):10mA;比色波长:2794.8Å;灯高:0.4mm;单色光器狭缝:0.05mm;光电倍增管电压:~720V;空气流量:12L/min;燃气(乙炔)流量:1.5L/min。

锰的测定方法结果计算参照铁的原子吸收分光光度法。

铁和锰的结果计算均以每百克土的毫克数表示。