

土壤阳离子交换量的测定

A. EDTA—乙酸铵盐交换法

1 方法提要

用 $0.005\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 与 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵的混合液作为交换提取剂，在适宜的 pH 条件下（酸性、中性土壤用 pH7.0，石灰性土壤用 pH8.5），与土壤吸收性复合体的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等交换，在瞬间形成解离度很小而稳定性大的络合物，且不会破坏土壤胶体。由于 NH_4^+ 的存在，交换性 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 也能交换完全，形成铵质土。通过使用 95% 乙醇洗去过剩铵盐，以蒸馏法蒸馏，用标准酸溶液滴定氨量，即可计算出土壤阳离子交换量。

2 适用范围

本方法适用于各类土壤中阳离子交换量的测定。

3 主要仪器设备

3.1 电动离心机：转速 $3000\text{r/min} \sim 5000\text{r/min}$ ；

3.2 离心管：100mL；

3.3 定氮仪；

3.4 消化管（与定氮仪配套）。

4 试剂

4.1 $0.005\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 与 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵混合液：称取 77.09g 乙酸铵及 1.461g 乙二醇四乙酸，加水溶解后稀释至 900mL 左右，以 1:1 氨水和稀乙酸调至 pH 至 7.0（用于酸性和中性土壤的提取）或 pH8.5（用于石灰性土壤的提取），转移至 1000mL 容量瓶中，定容；

4.2 95%乙醇（须无铵离子）；

4.3 硼酸溶液 [$\rho(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]：称取 20.00g 硼酸，溶于近 1L 水中。用稀盐酸或稀氢氧化钠调节 pH 至 4.5，转移至 1000mL 容量瓶中，定容。

4.4 氧化镁：将氧化镁在高温电炉中经 600°C 灼烧 0.5h，冷却后贮存于密闭的玻璃瓶中；

4.5 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]：吸取浓盐酸 4.17mL 稀释至 1L，充分摇匀后参照附录 3 用无水碳酸钠进行标定；

4.6 pH10 缓冲溶液：称取氯化铵 33.75g 溶于无 CO₂ 水中，加新开瓶的浓氨水（密度 0.90）285mL，用水稀释至 500mL；

4.7 钙镁混合指示剂：称取 0.5g 酸性铬蓝 K 与 1.0g 萘酚绿 B，加 100g 氯化钠，在玛瑙研钵中充分研磨混匀，贮于棕色瓶中备用；

4.8 甲基红—溴甲酚绿混合指示：称取 0.5g 溴甲酚绿和 0.1g 甲基红于玛瑙研钵中，加入少量 95%乙醇，研磨至指示剂全部溶解后，加 95%乙醇至 100mL；

4.9 纳氏试剂：称取 10.0g 碘化钾溶于 5mL 水中，另称取 3.5g 二氯化汞溶于 20mL 水中（加热溶解），将二氯化汞溶液慢慢地倒入碘化钾溶液中，边加边搅拌，直至出现微红色的少量沉淀为止。然后加 70mL30%氢氧化钾溶液，并搅拌均匀，再滴加二氯化汞溶液至出现红色沉淀为止。搅匀，静置过夜，倾出清液贮于棕色瓶中，放置暗处保存。

5 分析步骤

5.1 称取通过 2mm 孔径筛的风干试样 2g（精确至 0.01g），放入 100mL 离心管中，加入少量 EDTA—乙酸铵混合液，用橡皮头玻璃棒搅拌样品，使成均匀泥浆状，再加混合液使总体积达 80mL 左右，搅拌 1min~2min，然后用 EDTA—乙酸铵混合液洗净橡皮头玻璃棒。

5.2 将离心管成对地放在粗天平两盘上，加入 EDTA—乙酸混合液使之平衡，再对称地放入离心机中，以 3000r/min 转速离心 3min~5min，弃去离心管中清液。如酸性、中性土壤需要测定交换性盐基组成时，则将离心后的清液收集于 100mL 容量瓶中，用混合液提取剂定容至刻度，作为交换性钾、钠、钙、镁的待测液。

5.3 向载有样品的离心管中加入少量 95%乙醇，用橡皮头玻璃棒充分搅拌，使土样成均匀泥浆状，再加 95%乙醇约 60mL，用橡皮头玻璃棒充分搅匀，将离心管成对地放于粗天平两盘上，加乙醇使之平衡，再对称地放入离心机中以 3000r/min 转速离心 3min~5min，弃去乙醇清液，如此反复 3~4 次，洗至无铵离子为止（以纳氏试剂检查）。

5.4 向管内加入少量水，用橡皮头玻璃棒将铵离子饱和土搅拌成糊状，并无损洗入消化管中，洗入体积控制在 60mL 左右。在蒸馏前向消化管内加入 1g 氧化镁，立即将消化管置于定氮仪上。蒸馏前先按仪器使用说明书检查定氮仪，并空蒸 0.5h 洗净管道。

5.5 向盛有 25mL 20g · L⁻¹ 硼酸吸收液的三角瓶内加入 2 滴甲基红—溴甲酚绿指示剂，将三角瓶置于冷凝器的承接管下，管口插入硼酸溶液中，开始蒸馏。蒸馏约 8min 后，检查蒸馏是否完全。检查时可取下三角瓶，在冷凝器的承接管下端取 1 滴馏出液于白色瓷板上，加纳氏试剂 1 滴，如无黄色，表示蒸馏已完全，否则应继续蒸馏，直至蒸馏完全为止。将三角瓶取下，用少量蒸馏水冲洗承接管的末端，洗液收入三角瓶内，以盐酸标准溶液滴定，同时做空白试验。（具体操作按定氮仪使用说明书规定）。

6 结果计算

$$\text{阳离子交换量, } c \text{ mol}(+) \cdot \text{kg}^{-1} = \frac{c \cdot (V - V_0)}{m \times 10} \times 1000$$

式中:

c ——盐酸标准溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V ——滴定样品待测液所耗盐酸标准溶液量, mL ;

V_0 ——空白滴定耗盐酸标准溶液量, mL ;

m ——风干试样质量, g ;

10——将 m mol 换算成 c mol 的倍数;

1000——换算成每 kg 中的 c mol 。

平行测定结果用算术平均值表示, 保留小数点后一位。

7 精密度

平行测定结果允许相差:

测定值, $c \text{ mol/kg}$	允许绝对相差, $c \text{ mol/kg}$
> 50	≤ 5.0
$50 \sim 30$	$2.5 \sim 1.5$
$30 \sim 10$	$1.5 \sim 0.5$
< 10	≤ 0.5

8 注释

- 1) 含盐分和碱化度高的土壤, 因 Na^+ 较多, 易与 EDTA 形成稳定常数极小的 EDTA 二钠盐, 一次提取交换不完全, 所以需要提取 2~3 次方可。
- 2) 蒸馏时使用氧化镁而不用氢氧化钠, 因后者碱性强, 能水解土壤中部分有机氮素成铵态氮, 致使结果偏高。
- 3) 检查钙离子的方法: 取澄清液 20mL 左右, 放入三角瓶中, 加 pH10 缓冲液 3.5mL, 摇匀, 再加数滴钙镁指示剂混合, 如呈蓝色, 表示无钙离子, 如呈紫红色, 表示有钙离子存在。
- 4) 95%乙醇必须预先做铵离子检验, 需无铵离子。
- 5) 用过的乙醇可用蒸馏法回收后重复使用。

B. 乙酸铵交换法

1 方法提要

用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 中性乙酸铵溶液反复处理土壤，使土壤为 NH_4^+ 饱和。过量的乙酸铵用乙醇洗除，加入氧化镁蒸馏。蒸馏出的氨被硼酸溶液吸收，通过盐酸标准溶液滴定氨量后，计算土壤阳离子交换量。

2 适用范围

本方法适用于中性、酸性土壤中阳离子交换量的测定。

3 主要仪器设备

3.1 电动离心机：转速 $3000\text{ r/min} \sim 5000\text{ r/min}$ ；

3.2 离心管：100mL；

3.3 定氮仪；

3.4 滴定装置；

3.5 消化管（与定氮仪配套）。

4 试剂

4.1 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液：称取 77.09g 乙酸铵溶于近 1L 水中。以稀乙酸或 1:1 氨水调节 pH 至 7.0，转移入 1000mL 容量瓶中，定容；

4.2 95%乙醇（须无铵离子）；

4.3 硼酸溶液 [$\rho(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$]：称取 20.00g 硼酸，溶于近 1L 水中。用稀盐酸或稀氢氧化钠调节 pH 至 4.5，转移入 1000mL 容量瓶中，定容；

4.4 氧化镁：将氧化镁在高温电炉中经 600°C 灼烧 0.5h，冷却后贮存于密闭的玻璃瓶中；

4.5 盐酸标准溶液 [$c(\text{HCl}) = 0.05\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$]：吸取浓盐酸 4.17mL 加水稀释至 1L，充分摇匀后用无水碳酸钠进行标定；

4.6 pH10 缓冲溶液：称取氯化铵 33.75g 溶于无 CO_2 水中，加新开瓶的浓氨水（密度 0.90）285mL，用水稀释至 500mL；

4.7 钙镁混合指示剂：称取 0.5g 酸性铬蓝 K 与 1.0g 萘酚绿 B，加 100g 氯化钠，在玛瑙研钵中充分研磨混匀，贮于棕色瓶中备用；

4.8 甲基红—溴甲酚绿混合指示剂：称取 0.5g 溴甲酚绿和 0.1g 甲基红于玛瑙研钵中，加入少量 95%乙醇，研磨至指示剂全部溶解后，加 95%乙醇至 100mL；

4.9 纳氏试剂：称取 10.0g 碘化钾溶于 5mL 水中，另称取 3.5g 二氯化汞溶于 20mL 水中（加热溶解），将二氯化汞溶液慢慢地倒入碘化钾溶液中，边加边搅拌，直至出现微红色的少量沉淀为止。然后加 70mL 30% 氢氧化钾溶液，并搅拌均匀，再滴加二氯化汞溶液至出现红色

沉淀为止。搅匀，静置过夜，倾出清液贮于棕色瓶中，放置暗处保存。

5 分析步骤

5.1 称取通过 2mm 孔径筛的风干试样 2g（精确至 0.01g），放入 100mL 离心管中，加入少量 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液，用带橡皮头玻璃棒搅拌样品，使成均匀泥浆状，再加 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液至总体积约 60mL，充分搅拌，然后用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液洗净橡皮头玻璃棒与离心管壁，将溶液收入离心管内。

5.2 将离心管成对地放在粗天平两盘上，加入乙酸铵溶液使之平衡，再对称地放入离心机中离心 3min~5min，转速 3000r/min 左右，弃去离心管中清液，如此反复 3~5 次，直至检查提取液中无钙离子存在为止。如酸性、中性土壤需要测定交换性盐基组成时，则将离心后的清液收集于 250mL 容量瓶中，用乙酸铵溶液定容至刻度，作为交换性钾、钠、钙、镁的待测液。

5.3 向载有样品的离心管中加入少量 95%乙醇，用橡皮头玻璃棒充分搅拌，使土样成均匀泥浆状，再加 95%乙醇约 60mL，用橡皮头玻璃棒充分搅匀，将离心管成对地放于粗天平两盘上，加乙醇使之平衡，再对称地放入离心机中离心 3min~5min，转速 3000r/min，弃去乙醇清液，如此反复 3~4 次，洗至无铵离子为止（以纳氏试剂检查）。

5.4 向管内加入少量水，用橡皮头玻璃棒将铵离子饱和土搅拌成糊状，并无损洗入消化管中，洗入体积控制在 60mL 左右。在蒸馏前向消化管内加入 1g 氧化镁，立即将消化管置于定氮仪上。蒸馏前先按仪器使用说明书检查定氮仪，并空蒸 0.5h 洗净管道。

5.5 向盛有 25mL $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼酸吸收液的三角瓶内加入 2 滴甲基红—溴甲酚绿指示剂，将三角瓶置于冷凝器的承接管下，管口插入硼酸溶液中，开始蒸馏。蒸馏约 8min 后，检查蒸馏是否完全。检查时可取下三角瓶，在冷凝器的承接管下端取 1 滴馏出液于白色瓷板上，加纳氏试剂 1 滴，如无黄色，表示蒸馏已完全，否则应继续蒸馏，直至蒸馏完全为止。将三角瓶取下，用少量蒸馏水冲洗承接管的末端，洗液收入三角瓶内，以盐酸标准溶液滴定，同时做空白试验。（具体操作按定氮仪使用说明书规定）。

6 结果计算

$$\text{阳离子交换量, } c \text{ mol}(+) \cdot \text{kg}^{-1} = \frac{c \cdot (V - V_0)}{m \times 10} \times 1000$$

式中：

c——盐酸标准溶液浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

V ——滴定样品待测液所耗盐酸标准溶液量，mL；

V_0 ——空白滴定耗盐酸标准溶液量，mL；

m ——风干试样质量，g；

10——将 m mol 换算成 c mol 的倍数；

1000——换算成每 kg 中的 $cmol$ ；

平行测定结果用算术平均值表示，保留小数点后一位。

7 精密度

平行测定结果允许相差：

测定值， $c \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	允许差， $c \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
> 50	≤ 5.0
$50 \sim 30$	$2.5 \sim 1.5$
$30 \sim 10$	$1.5 \sim 0.5$
< 10	≤ 0.5

8 注释

- 1) 用乙醇洗剩余的铵离子时，一般三次即可，但洗个别样品时可能出现混浊现象，应增大离心机转速，使其澄清。
- 2) 蒸馏时使用氧化镁而不用氢氧化钠，因后者碱性强，能水解土壤中部分有机氮素成铵态氮，致使结果偏高。
- 3) 检查钙离子的方法：取澄清液 20mL 左右，放入三角瓶中，加 pH10 缓冲液 3.5mL，摇匀，再加数滴钙镁指示剂混合，如呈蓝色，表示无钙离子，如呈紫红色，表示有钙离子存在。
- 4) 95%乙醇必须预先做铵离子检验，需无铵离子。
- 5) 用过的乙醇可用蒸馏法回收后重复使用。