

土壤八大离子测定方法

(钾、钠：火焰光度法 火焰光度计)

(钙、镁：EDTA 滴定法 滴定仪)

(碳酸根、重碳酸根：双指示剂—中和滴定法 滴定仪)

(氯离子：硝酸银滴定法 滴定仪)

(硫酸根：EDTA 间接络合滴定法 滴定仪)

钾和钠的测定——火焰光度法

一、方法原理

K、Na 元素通过火焰燃烧容易激发而放出不同能量的谱线，用火焰光度计测示出来，以确定土壤溶液中的 K、Na 含量。为抵销 K、Na 二者的干扰，可把 K、Na 配成混合标准溶液，而待测液中 Ca 对于 K 干扰不大，但对 Na 影响较大。当 Ca 浓度达 $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 对 K 测定无影响，而 Ca 浓度在 $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时对 Na 就有干扰，可用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 抑制 Ca 的激发减少干扰，其它 Fe^{3+} $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ， Mg^{2+} $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时对 K、Na 测定皆无干扰，在一般情况下（特别是水浸出液）上述元素均未达到此限。

二、仪器

火焰光度计或原子吸收分光光度计。

三、试剂

1. 约 $c=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $1/6 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液：称取 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 34 g 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 34 g 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 66 g 溶于水中，稀释至 1 L。

2. K 标准溶液：称取在 105°C 烘干 4~6 h 的分析纯 KCl 1.9069 g 溶于水中，定容或 1000 mL，则含 Na 为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。吸取此液 100 mL，定容成 1000 mL，则得 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ K 标准液。

3. Na 标准溶液：称取在 105°C 烘干 4~6 h 的分析纯 NaCl 2.542 g 溶于水中，定容或 1000 mL，则含 Na 为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。吸取此液 250 mL 定容成 1000 mL 则得 $250 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Na 标准液。

将 K、Na 两标准溶液按照需要可配成不同浓度和比例的混合标准溶液（如将 K $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 Na $250 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 标准溶液等量混合则得 K $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 Na $125 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液，贮在塑料瓶中备用）。

四、操作步骤

吸取土壤浸出液 10~20 mL，放入 50 mL 量瓶中，加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1 mL，定容。然后，在火焰光度计上测试（每测一个样品都要用水或被测液充分吸洗喷雾系统），记录检流计读数，在标准曲线上查出它们的浓度；也可利用带有回归功能的计算器算出待测液的浓度。

标准曲线的制作。吸取 K、Na 混合标准溶液 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 mL，分别移入 9 个 50 mL 的量瓶中，加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1 mL，定容，则分别含 K 为 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和含 Na 为 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

用上述系列标准溶液，在火焰光度计或原子吸收分光光度计上，用各自的滤光片分别测出 K 和 Na 在检流计上的读数。以检流计读数作为纵坐标。以浓度作为横坐标，在直角坐标纸上绘出 K、Na 的标准曲线；或输入带有回归功能的计算器，求出回归方程。

五、结果计算

$$\text{土壤水溶性 } \text{K}^+, \text{Na}^+ \text{ 含量 } (\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \rho(\text{K}^+, \text{Na}^+) \times 50 \times ts \times 10^{-3} / m$$

式中： $\rho(\text{K}^+, \text{Na}^+)$ ——钾或钠的质量浓度（ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）；

ts ——分取倍数；

50——待测液体积（mL）；

m ——烘干样品质量（g）。

钙和镁的测定——EDTA 滴定法

一、方法原理

EDTA 能与许多金属离子 Mn、Cu、Zn、Ni、Co、Ba、Sr、Ca、Mg、Fe、Al 等起配合反应，形成微离解的无色稳定性配合物。

但在土壤水溶液中除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 外，能与 EDTA 配合的其它金属离子的数量极少，可不考虑。因而可用 EDTA 在 pH 10 时直接测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的数量。

干扰离子加掩蔽剂消除，待测液中 Mn、Fe、Al 等金属含量多时，可加三乙醇胺掩蔽。1:5 的三乙醇胺溶液 2 mL 能掩蔽 5~10 mg Fe、10 mg Al、4 mg Mn。

当待测液中含有大量 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 时，应预先酸化，加热除去 CO_2 ，否则用 NaOH 溶液调节待测溶液 pH 12 以上时会有 CaCO_3 沉淀形成，用 EDTA 滴定时，由于 CaCO_3 逐渐离解而使滴定终点拖长。

当单独测定 Ca 时，如果待测液含 Mg^{2+} 超过 Ca^{2+} 的 5 倍，用 EDTA 滴 Ca^{2+} 时应先稍加过量的 EDTA，使 Ca^{2+} 先和 EDTA 配合，防止碱化时形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀对 Ca^{2+} 吸附。最后再用 CaCl_2 标准溶液回滴过量 EDTA。

单独测定 Ca 时，使用的指示剂有紫尿酸铵，钙指示剂 (NN) 或酸性铬蓝 K 等。测定 Ca、Mg 含量时使用的指示剂有铬黑 T，酸性铬蓝 K 等。

二、主要仪器

电磁搅拌器、10 mL 半微量滴定管

三、试剂

1. $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液：溶解氢氧化钠 40 g 于水中，稀释至 250 mL，贮于塑料瓶中，备用。

2. 铬黑 T 指示剂：溶解铬黑 T 0.2 g 于 50 mL 甲醇中，贮于棕色瓶中备用，此液每月配制 1 次，或者溶解铬黑 T 0.2 g 于 50 mL 二乙醇胺中，贮于棕色瓶。

这样配制的溶液比较稳定,可用数月。或者称铬黑 T 0.5 g 与干燥分析纯 NaCl 100 g 共同研细,贮于棕色瓶中,用毕即刻盖好,可长期使用。

3. 酸性铬蓝 K 萘酚绿 B 混和指示剂 (K-B 指示剂): 称取酸性铬蓝 K 0.5 g 和萘酚绿 B 1 g 与干燥分析纯 NaCl 100 g 共同研磨成细粉,贮于棕色瓶中或塑料瓶中,用毕即刻盖好。可长期使用。或者称取酸性铬蓝 K 0.1 g, 萘酚绿 B 0.2 g, 溶于 50 mL 水中备用,此液每月配制 1 次。

4. 浓 HCl (化学纯, $\rho=1.19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。

5. 1:1HCl (化学纯)。取 1 份盐酸加 1 份水。

6. pH 10 缓冲溶液: 称取氯化铵 (化学纯) 67.5 g 溶于无二氧化碳的水中,加入新开瓶的浓氨水 (化学纯, 密度 $0.9 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 含氨 25 %) 570 mL, 用水稀释至 1 L, 贮于塑料瓶中, 并注意防止吸收空气中的二氧化碳。

7. $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ca}$ 标准溶液: 准确称取在 105°C 下烘 4~6 h 的分析纯 CaCO_3 0.5004 g。溶于 25 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 中, 煮沸除去 CO_2 , 再用无 CO_2 蒸馏水洗入 500 mL 量瓶, 并定容至刻度。

8. $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 标准溶液: 取 EDTA 二钠盐 3.720 g 溶于无二氧化碳的蒸馏水中, 微热溶解, 冷却定容至 1000 mL。用标准 Ca^{2+} 溶液标定, 贮于塑料瓶中, 备用。

四、操作步骤

1. 钙的测定: 吸取土壤浸出液或水样 10~20 mL (含 Ca 0.02~0.2 mol) 放在 150 mL 烧杯中, 加 1:1 HCl 2 滴, 加热 1 min, 除去 CO_2 , 冷却, 将烧杯放在磁搅拌器上, 杯下垫一张白纸, 以便观察颜色变化。

给此液中加 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 3 滴中和 HCl, 然后每 5 mL 待测液再加 1 滴 NaOH 和适量 K—B 指示剂, 搅动以便形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。

用 EDTA 标准溶液滴定, 其终点由紫红色至蓝绿色。当接近终点时, 应放慢滴定速度, 5~10 s 加 1 滴。如果无磁搅拌器时应充分搅动, 谨防滴定过量, 否则将会得不到准确终点。记下 EDTA 用量 (V_1)。

2. Ca、Mg 含量的测定: 吸取土壤浸出液或水样 10~20 mL (每份含 Ca 和

Mg 0.01~0.1 mol) 放在 250 mL 的三角瓶中, 加 1:1 HCl 2 滴摇动, 加热至沸用 EDTA 标准溶液滴定, 终点颜色由深红色到天蓝色, 如加 KB 指示剂则终点颜色由紫红变成蓝绿色, 消耗 EDTA 量 (V_2)。

五、结果计算

$$\text{土壤水溶性钙}(1/2\text{Ca})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times V_1 \times 2 \times ts}{m} \times 100$$

$$\text{土壤水溶性钙}(\text{Ca})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times V_1 \times ts \times 0.040}{m} \times 1000$$

$$\text{土壤水溶性镁}(1/2\text{Mg})\text{含量}(\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times (V_2 - V_1) \times 2 \times ts}{m} \times 100$$

$$\text{土壤水溶性镁}(\text{Mg})\text{含量}(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times (V_2 - V_1) \times ts \times 0.0244}{m} \times 1000$$

式中: V_1 ——滴定 Ca^{2+} 时所用的 EDTA 体积 (mL);

V_2 ——滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量时所用的 EDTA 体积 (mL);

$c(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准溶液的浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);

ts ——分取倍数;

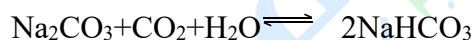
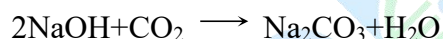
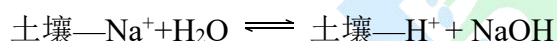
m ——烘干土壤样品的质量 (g)。

碳酸根和重碳酸根的测定——双指示剂—中和滴定法

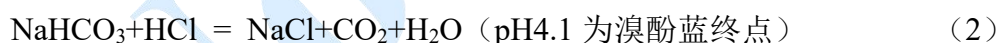
一、方法原理

在盐土中常有大量 HCO_3^- ，而在盐碱土或碱土中不仅有 HCO_3^- ，也有 CO_3^{2-} 。在盐碱土或碱土中 OH^- 很少发现，但在地下水或受污染的河水中会有 OH^- 存在。

在盐土或盐碱土中由于淋洗作用而使 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 在土壤下层形成 CaCO_3 和 MgCO_3 或者 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀，致使土壤上层 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 减少， $\text{Na}^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比值增大，土壤胶体对 Na^+ 的另附增多，这样就会导致碱土的形成，同时土壤中就会出现 CO_3^{2-} 。这是因为土壤胶体吸附的钠水解形成 NaOH ，而 NaOH 又吸收土壤空气中的 CO_2 形成 Na_2CO_3 之故。因而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 是盐碱土和碱土中的重要成分。



土壤水浸出液的碱度主要决定于碱金属和碱土金属的碳酸盐及重碳酸盐。溶液中同时存在碳酸根和重碳酸根时，可以应用双指示剂进行滴定。



由标准酸的两步用量可分别求得土壤中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的含量。滴定时标准酸如果采用 H_2SO_4 ，则滴定后的溶液可以继续测定 Cl^- 的含量。对于质地粘重，碱度较高或有机质含量高的土壤，会使溶液带有黄棕色，终点很难确定，可采用电位滴定法（即采用电位计指示滴定终点）。

二、试剂

1. $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 酚酞指示剂：称取酚酞指示剂 0.5 g，溶于 100 mL $600 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙醇中。

2. $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 溴酚蓝（Bromophenol blue）指示剂：称取溴酚蓝 0.1 g 在少量 950

$\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙醇中研磨溶解，然后用乙醇稀释至 100 mL。

3. $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 标准溶液：量取的浓 H_2SO_4 (比重 1.84) 2.8 mL 加水至 1 L，将此溶液再稀释 10 倍，再用标准硼砂标定其准确浓度。

三、操作步骤

吸取两份 10~20 mL 土水比为 1:5 的土壤浸出液，放入 100 mL 的烧杯中。

把烧杯放在磁搅拌器上开始搅拌，或用其他方式搅拌，加酚酞指示剂 1~2 滴（每 10 mL 加指示剂 1 滴），如果有紫红色出现，即表示有碳酸盐存在，用 H_2SO_4 标准溶液滴定至浅红色刚一消失即为终点，记录所用 H_2SO_4 溶液的 mL 数 (V_1)。

溶液中再加入溴酚蓝指示剂 1~2 滴（每 5 mL 加指示剂 1 滴）。在搅拌中继续用标准 H_2SO_4 溶液滴定至蓝紫色刚褪去即为终点，记录加溴酚蓝指示剂后滴定所用 H_2SO_4 标准溶液的 mL 数 (V_2)。

四、结果计算

$$\text{土壤中水溶性 } \text{CO}_3^{2-} \text{ 含量} (\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{2V_1 \times c \times ts}{m} \times 100$$

$$\text{CO}_3^{2-} (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = 1/2 \text{CO}_3^{2-} (\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.300$$

$$\text{土壤中水溶性 } \text{HCO}_3^- \text{ 含量} (\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times ts}{m} \times 100$$

$$\text{HCO}_3^- (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{HCO}_3^- (\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.610$$

式中： V_1 ——酚酞指示剂达终点时消耗的 H_2SO_4 mL 数，此时碳酸盐只是半中和，故 $2 \times V_1$ ；

V_2 ——溴酚蓝为指示剂达终点时消耗的 H_2SO_4 体积 (mL)；

c —— $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)；

ts ——分取倍数；

m ——烘干土样质量 (g)；

0.0300 和 0.0610——分别为 $1/2 \text{CO}_3^{2-}$ 和 HCO_3^- 的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

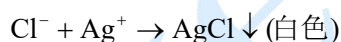
氯离子的测定——硝酸银滴定法

一、方法原理

土壤中普遍都含有 Cl^- ，它的来源有许多方面，但在盐碱土中它的来源主要是含氯矿物的风化、地下水的供给、海水浸漫等方面。由于 Cl^- 在盐土中含量很高，有时高达水溶性总盐量的 80% 以上，所以常被用来表示盐土的盐化程度，作为盐土分类和改良的主要参考指标。因而盐土分析中 Cl^- 是必须测定的项目之一，甚至有些情况下只测定 Cl^- 就可判断盐化程度。

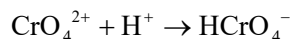
以二苯卡贝肼为指示剂的硝酸汞滴定法和以 K_2CrO_4 为指示剂的硝酸银滴定法（莫尔法），都是测定 Cl^- 的离子的好方法。前者滴定终点明显，灵敏度较高，但需调节溶液酸度，手续较繁。后者简便快速，应用较广，滴定在中性或微酸性介质中进行，尤其适用于盐渍化土壤中 Cl^- 测定，待测液如有颜色可用电位滴定法。氯离子选择性电极法也被广泛使用。

用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- 是以 K_2CrO_4 为指示剂，其反应如下：

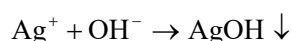


AgCl 和 Ag_2CrO_4 虽然都是沉淀，但在室温下， AgCl 的溶解度 ($1.5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 小于 Ag_2CrO_4 的溶解度 ($2.5 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)，所以当溶液中加入 AgNO_3 时， Cl^- 首先与 Ag^+ 作用形成白色 AgCl 沉淀，当溶液中 Cl^- 全被 Ag^+ 沉淀后，则 Ag^+ 就与 K_2CrO_4 指示剂作用，形成棕红色的 Ag_2CrO_4 沉淀，此时即达终点。

用 AgNO_3 滴定 Cl^- 时应在中性溶液中进行，因为在酸性环境中会发生如下反应：



因而降低了 K_2CrO_4 指示剂的灵敏性，如果在碱性环境中则：



而 AgOH 饱和溶液中的 Ag^+ 浓度比 Ag_2CrO_4 饱和液中的小，所以 AgOH 将先于 Ag_2CrO_4 沉淀出来，因此，虽达 Cl^- 到达滴定终点而无棕红色沉淀出现，这

样就会影响 Cl^- 的测定。所以用测定 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 以后的溶液进行 Cl^- 的测定比较合适。在黄色光下滴定，终点更易辨别。

如果从苏打盐中提出的浸出液颜色发暗不易辨别终点颜色变化时，可用电位滴定法代替。

二、试剂

1. $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬酸钾指示剂：溶解 K_2CrO_4 5 g 于大约 75 mL 水中，滴加饱和的 AgNO_3 溶液，直至出现棕红色 Ag_2CrO_4 沉淀为止，避光放置 24 h，倾清或过滤除去 Ag_2CrO_4 沉淀，半清液稀释至 100 mL，贮在棕色瓶中，备用。

2. $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银标准溶液：将 105°C 烘干的 AgNO_3 4.2468 g 于溶解于水中，稀释至 1 L。必要时用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液标定其准确浓度。

三、操作步骤

用滴定碳酸盐和重碳酸盐以后的溶液继续滴定 Cl^- 。如果不用这个溶液，可另取两份土壤浸出液，用饱和 NaHCO_3 溶液或 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液调至酚酞指示剂红色褪去。

每 5 mL 溶液加 K_2CrO_4 指示剂 1 滴，在磁搅拌器上，用 AgNO_3 标准溶液滴定。无磁搅拌器时，滴加 AgNO_3 时应随时搅拌或摇动，直至刚好出现棕红色沉淀不再消失为止。

四、结果计算

$$\text{土壤中Cl}^- \text{含量}(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{c \times V \times ts}{m} \times 100$$

$$\text{土壤中Cl}^- \text{的含量}(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) = \text{Cl}^-(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.3545$$

式中： V ——消耗 AgNO_3 标准液体积 (mL)；

c —— AgNO_3 摩尔浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)；

0.03545—— Cl^- 的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

硫酸根的测定——EDTA 间接络合滴定法

一、方法原理

在干旱地区的盐土中易溶性盐往往以硫酸盐为主。硫酸根分析是水溶性盐分析中比较麻烦的一个项目。经典方法是硫酸钡沉淀称重法，但由于手续繁琐而妨碍了它的广泛使用。近几十年来，滴定方法的发展，特别是 EDTA 滴定方法的出现有取代重量法之势。硫酸钡比浊测定 SO_4^{2-} 虽然快速方便，但易受沉淀条件的影响，结果准确性差。硫酸—联苯胺比浊法虽然精度差，但作为野外快速测定硫酸根还是比较方便的。用铬酸钡测定 SO_4^{2-} ，可以用硫代硫酸钠滴定法，也可以用 CrO_4^{2-} 比色法，前者比较麻烦，后者较快速，但精确度较差。四羟基醌（二钠盐）可以快速测 SO_4^{2-} ，四羟基醌（二钠盐）是一种 Ba^{2+} 的指示剂，在一定条件下，四羟基醌与溶液中的 Ba^{2+} 形成红色络合物。所以可用 BaCl_2 滴定来测定 SO_4^{2-} 。

用过量氯化钡将溶液中的硫酸根完全沉淀。为了防止 BaCO_3 沉淀的产生，在加入 BaCl_2 溶液之前，待测液必须酸化，同时加热至沸以赶出 CO_2 ，趁热加入 BaCl_2 溶液以促进 BaSO_4 沉淀形成较大颗粒。

过量 Ba^{2+} 连同待测液中原有的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，在 pH 10 时，以铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准液滴定。为了使终点明显，应添加一定量的镁。从加入钡镁所消耗 EDTA 的量（用空白标定求得）和同体积待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所消耗的 EDTA 的量之和减去待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及与 SO_4^{2-} 作用后剩余钡及镁所消耗的 EDTA 量，即为消耗于沉淀 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 量，从而可求出 SO_4^{2-} 量。如果待测溶液中 SO_4^{2-} 浓度过大，则应减少用量。

二、试剂

1. 钡镁混合液：称 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （化学纯）2.44 g 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （化学纯）2.04 g 溶于水中，稀释至 1 L，此溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度各为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，每 mL 约可沉淀 SO_4^{2-} 1 mg。

2. HCl（1:4）溶液：一份浓盐酸（HCl， $\rho \approx 1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，化学纯）与四份水

混合。

3. 0.01 mol·L⁻¹EDTA 二钠盐标准溶液：取 EDTA 二钠盐 3.720 g 溶于无 CO₂ 的蒸馏水中，微热溶解，冷却定容至 1000 mL。用标准 Ca²⁺溶液标定，方法同滴定 Ca²⁺。此液贮于塑料瓶中备用。

4. pH10 的缓冲溶液：称取氯化铵（NH₄Cl，分析纯）33.75 g 溶于 150 mL 水中，加氨水 285 mL，用水稀释至 500 mL。

5. 铬黑 T 指示剂和 K-B 指示剂（同 1.15.4）。

三、操作步骤

1. 吸取 25.00 mL 土水比为 1:5 的土壤浸出液于 150 mL 三角瓶中，加 HCl（1:4）5 滴，加热至沸，趁热用移液管缓缓地准确加入过量 25~100%的钡镁混合液（5~10 mL）^{（注 1）}继续煮沸 5 min，然后放置 2 h 以上。

加 pH 10 缓冲溶液 5 mL，加铬黑 T 指示剂 1~2 滴，或 K-B 指示剂 1 小勺（约 0.1 g），摇匀。用 EDTA 标准溶液滴定由酒红色变为纯蓝色。如果终点前颜色太浅，可补加一些指示剂，记录 EDTA 标准溶液的体积（V₁）。

2. 空白标定。取 25mL 水，加入 HCl（1:4）5 滴，钡镁混合液 5 或 10mL（用量与上述待测液相同），pH10 缓冲溶液 5mL 和铬黑 T 指示剂 1~2 滴或 K-B 指示剂 1 小勺（约 0.1 g），摇匀后，用 EDTA 标准溶液滴定由酒红色变为纯蓝色，记录 EDTA 溶液的体积（V₂）。

3. 土壤浸出液中钙镁含量的测定（如土壤中 Ca²⁺、Mg²⁺已知，可免去此步骤）。

吸取上述土壤浸出液相同体积（测定见 1.15.4 操作步骤 2），记录 EDTA 溶液的用量（V₃）。

四、结果计算

$$\text{土壤中水溶性 } 1/2\text{SO}_4^{2-} \text{ 的含量 (cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times (V_2 + V_3 - V_1) \times ts \times 2}{m} \times 100$$

$$\text{土壤水溶性 SO}_4^{2-} \text{ 含量 (g} \cdot \text{kg}^{-1}) = 1/2 \text{ SO}_4^{2-} \text{ (cmol} \cdot \text{kg}^{-1}) \times 0.480$$

式中：

V_1 ——待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 SO_4^{2-} 作用后剩余钡镁剂所消耗的总

EDTA 溶液的体积 (mL)；

V_2 ——钡镁剂（空白标定）所消耗的 EDTA 溶液的体积 (mL)；

V_3 ——同体积待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所消耗的 EDTA 溶液的体积 (mL)；

c ——EDTA 标准溶液的摩尔浓度 ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)；

0.0480—— $1/2 \text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)；

m ——烘干土样质量 (g)。

参考文献

鲍士旦主编. 土壤农化分析 (第三版). 北京：中国农业出版社，2000：178~200.