

ICS 13.080.10

CCS B 10

NY

# 中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1121.13-202X

## 土壤检测 第 13 部分： 土壤交换性盐基及盐基总量的测定

Soil Testing Part 13: Method for determination of exchangeable bases and total bases of soil

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

(注：征求意见时必须保留这句话。)

XXXX -XX-XX 发布

XXXX -XX-XX 实施

中华人民共和国农业农村部 发布

## 目录

1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 土壤样品采集和制备 .....	1
5 酸性和中性土壤交换性盐基及盐基总量的测定 .....	1
6 石灰性土壤交换性盐基及盐基总量的测定 .....	9
7 检出限与定量限 .....	14
8 质量保证和控制 .....	14
9 试验报告 .....	15
附录 A (资料性) 电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件 .....	16
附录 B (资料性) 待测元素标准溶液质量浓度 .....	17

## 前　　言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部农田建设管理司提出并归口。

本标准主要起草单位：

本标准主要起草人：

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

——NY/T 1121.13-2006于2006年首次发布，NY/T 1615-2008于2008年首次发布，NY/T 295-1995于1995年首次发布，本次为第一次修订。

# 土壤检测 第13部分：土壤交换性盐基及盐基总量的测定

## 1 范围

本文件规定了采用乙酸铵交换法、氯化铵—乙醇交换法测定土壤中交换性盐基及盐基总量的方法。乙酸铵交换法适用于 pH≤7.5 的酸性和中性土壤交换性盐基及盐基总量的测定，氯化铵—乙醇交换法适用于 pH>7.5 的石灰性土壤交换性盐基及盐基总量的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法
- GB/T 27417 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
- GB/T 37885 化学试剂 分类
- NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分：土壤样品的采集、处理和贮存

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 土壤交换性盐基 (exchangeable bases)

土壤胶体吸附的碱金属离子和碱土金属离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ )

### 3.2 土壤交换性盐基总量 (total exchangeable bases)

土壤胶体吸附的碱金属离子和碱土金属离子的总和。

## 4 土壤样品采集和制备

按照 NY/T 1121.1 的相关规定采集、风干、磨碎、贮存土壤样品。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。样品磨碎至过孔径 2 mm 筛。

## 5 酸性和中性土壤交换性盐基及盐基总量的测定

### 5.1 交换性钙、镁、钾、钠的测定 (电感耦合等离子体发射光谱法)

#### 5.1.1 方法原理

土壤样品用 pH 7.0 的 1 mol/L 乙酸铵溶液交换处理, 交换液注入电感耦合等离子体发射光谱仪后, 交换性钙、镁、钾、钠在等离子体火炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。在一定浓度范围内, 其特征谱线强度与元素的浓度成正比, 可以由校准曲线计算出交换性钙、镁、钾、钠离子的浓度。

### 5.1.2 试剂和材料

本试验方法所用试剂和水, 除特殊注明外, 均指符合 GB/T 37885 的分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水。所述溶液如未指明溶剂, 均系水溶液。

5.1.2.1 乙酸铵溶液[ $c$  (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) = 1 mol/L]: 称取 77.08 g 乙酸铵溶于近 1 L 水中。以稀乙酸或 1: 1 氨水调节 pH 至 7.0, 定容至 1 L。

5.1.2.2 钙标准溶液[ $\rho$  (Ca) = 1000 mg/L]: 称取 2.4973 g 经 110 ℃ 烘 4 h 的碳酸钙 (CaCO<sub>3</sub>, 优级纯) 于 50 mL 烧杯中, 加水 10 mL, 边搅拌边滴加盐酸溶液 (体积比 1: 1) 直至碳酸钙全部溶解, 加热除去二氧化碳, 冷却后转入 1000 mL 容量瓶, 用水定容到刻度。也可购买市售有证标准溶液。

5.1.2.3 镁标准贮备液[ $\rho$  (Mg) = 1000 mg/L]: 称取 1.000 g 金属镁 (光谱纯), 加盐酸 (优级纯) 溶液 (体积比 1: 3) 溶解, 用水定容至 1000 mL, 摆匀。也可购买市售有证标准溶液。

5.1.2.4 镁标准溶液[ $\rho$  (Mg) = 100 mg/L]: 吸取 10 mL 镁标准贮备液 (5.1.2.3) 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摆匀, 贮于塑料瓶中。

5.1.2.5 钾标准贮备液[ $\rho$  (K) = 1000 mg/L]: 称取 1.9069 g 经 150 ℃ 烘 2 h 的基准氯化钾 (KCl, 优级纯) 溶于水, 定容至 1000 mL, 贮于塑料瓶中。也可购买市售有证标准溶液。

5.1.2.6 钾标准溶液[ $\rho$  (K) = 100 mg/L]: 吸取 10 mL 钾标准贮备液 (5.1.2.5) 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摆匀, 贮于塑料瓶中。

5.1.2.7 钠标准贮备液[ $\rho$  (Na) = 1000 mg/L]: 称取 2.5422 g 经 150 ℃ 烘 2 h 的基准氯化钠 (NaCl, 优级纯) 溶于水, 定容至 1000 mL, 贮于塑料瓶中。也可购买市售有证标准溶液。

5.1.2.8 钠标准溶液[ $\rho$  (Na) = 100 mg/L]: 吸取 10 mL 钠标准贮备液 (5.1.2.7) 于 100 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度, 摆匀, 贮于塑料瓶中。

5.1.2.9 pH10 缓冲溶液: 称取 67.5 g 氯化铵溶于无二氧化碳水中, 加入新开瓶的 570 mL 浓氨水 ( $\rho$ =0.090 g/mL), 用水稀释至 1 L, 贮存于塑料瓶中, 并注意防止吸收空气中的二氧化碳。

5.1.2.10 K—B 指示剂: 称取 0.5 g 酸性铬蓝 K 和 1.0 g 萘酚绿 B 与 100 g 经 105 ℃ 烘干的氯化钠一同研细磨匀, 越细越好, 贮于棕色瓶中。

### 5.1.3 仪器和设备

5.1.3.1 电子天平: 感量 0.01 g。

5.1.3.2 离心管: 100 mL。

5.1.3.3 电动离心机: 转速 3000 r/min—5000 r/min。

5.1.3.4 电感耦合等离子体发射光谱仪。

### 5.1.4 样品前处理

#### 5.1.4.1 样品交换液的制备

称取通过2 mm孔径筛的风干试样2 g（砂土10 g，精确至0.01g），放入100 mL离心管中，加少量1 mol/L乙酸铵溶液（5.1.2.1），用带橡皮头玻棒充分搅拌均匀，然后用乙酸铵溶液（5.1.2.1）洗净橡皮头玻棒，溶液洗入离心管内再加入乙酸铵溶液（5.1.2.1）至总体积约60 mL。放置5 min。将放置在粗天平两盘上的离心管用添加乙酸铵溶液的方法使之平衡，对称放入离心机中，转速3000 r/min，离心5 min。离心后的清液收集在250 mL容量瓶中。如上步骤，用乙酸铵溶液（5.1.2.1）再处理3次，直至交换液中无Ca<sup>2+</sup>反应为止（一般从第三次交换处理后开始检查），最后用1 mol/L乙酸铵溶液定容、混匀、过滤、待用。本步骤所得交换液也可使用土壤阳离子交换量乙酸铵交换法测定得到的交换液代替。

#### 5.1.4.2 钙离子检测

取5 mL交换液于试管中，加1 mL pH 10缓冲溶液（5.1.2.9），再加少许K—B指示剂（5.1.2.10），如呈蓝色，表示无钙离子，如呈紫红色，表示有钙离子。

#### 5.1.4.3 空白试验

除不加土壤样品外，其他步骤操作与5.1.4.1、5.1.4.2相同。

### 5.1.5 交换性钙、镁、钾、钠的测定

5.1.5.1 设定好仪器条件，仪器工作条件参见附录A中表A.1。

#### 5.1.5.2 校准曲线的绘制

分别移取一定体积的单元素标准溶液（5.1.2.2、5.1.2.4、5.1.2.6、5.1.2.8）用乙酸铵溶液（5.1.2.1）进行稀释，参见附录B中表B.1配制校准曲线。曲线浓度范围可以根据样品中待测元素含量多少和仪器灵敏度高低适当调整。由低浓度到高浓度依次进样，以钙、镁、钠、钾质量浓度为横坐标，发射强度值为纵坐标，建立校准曲线。

#### 5.1.5.3 样品的测定

在与建立校准曲线相同的条件下，测定样品交换液（5.1.4.1）中钙、镁、钠、钾的发射强度，由发射强度值在校准曲线上查得目标元素含量。若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，样品需稀释后重新测定或重新配制适合的校准曲线。按照与试样相同的操作步骤和仪器条件测定空白试样。

#### 5.1.6 结果计算与表示

$$\text{交换性钾, cmol (K<sup>+</sup>) /kg} = \frac{[\rho(K) - \rho_0(K)] \times V}{m \times 39.1 \times 10}$$

$$\text{交换性钠, cmol (Na<sup>+</sup>) /kg} = \frac{[\rho(Na) - \rho_0(Na)] \times V}{m \times 23.0 \times 10}$$

$$\text{交换性钙, cmol (1/2Ca<sup>2+</sup>) /kg} = \frac{[\rho(Ca) - \rho_0(Ca)] \times V}{m \times 20.04 \times 10}$$

$$\text{交换性镁, cmol (1/2Mg<sup>2+</sup>) /kg} = \frac{[\rho(Mg) - \rho_0(Mg)] \times V}{m \times 12.16 \times 10}$$

式中：

$\rho$  (Na)、 $\rho$  (K)、 $\rho$  (Ca)、 $\rho$  (Mg) — 分别为交换液中钠离子、钾离子、钙离子、

镁离子的浓度, mg/L;

$\rho_0$  (Na)、 $\rho_0$  (K)、 $\rho_0$  (Ca)、 $\rho_0$  (Mg) — 分别为空白试样中钠离子、钾离子、钙离子、镁离子的浓度, mg/L;

$V$ —交换液定容体积, mL, 此试验为 250 mL;

$m$ —称取试样质量, g;

23.0 和 39.1—分别为  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的摩尔质量, g/mol;

20.04 和 12.16—分别为  $1/2 \text{Ca}^{2+}$  和  $1/2 \text{Mg}^{2+}$  的摩尔质量, g/mol;

10—毫摩尔每千克换算为厘摩尔每千克的换算系数;

平行测定结果以算术平均值表示。结果  $<10 \text{ cmol (+) /kg}$ , 保留 2 位小数; 结果  $\geq 10 \text{ cmol (+) /kg}$ , 保留 3 位有效数字。

### 5.1.7 关键点和易错点

5.1.7.1 为了确保盐基交换完全, 交换次数不限于 3 次。为了避免盐基的损失, 对每个样品从第 3 次离心后的上清液进行钙检。

5.1.7.2 离心后的分散过程, 可边超声边搅拌, 每 10 秒钟观察分散程度, 直到分散均匀。

5.1.7.3 离心机转速和离心时间可根据土壤类型适当调整, 确保离心后上清液清亮。

## 5.2 交换性钙和镁的测定 (EDTA 络合滴定法)

### 5.2.1 方法原理

取一定量乙酸铵交换液, 蒸干并用稀盐酸溶解残渣后即可用 EDTA 络合滴定法测定交换性钙和镁。

### 5.2.2 试剂和材料

本试验方法所用试剂和水, 除特殊注明外, 均指符合 GB/T 37885 的分析纯试剂和 GB/T6682 中规定的二级水。所述溶液如未指明溶剂, 均系水溶液。

5.2.2.1 EDTA 标准溶液 [ $c (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0.02 \text{ mol/L}$ ]: 称取 EDTA 二钠盐 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) 7.44 g, 溶于无  $\text{CO}_2$  的蒸馏水中, 定容至 1 L, 用基准氧化锌标定。此液贮存于塑料瓶中备用 (配制及标定参照 GB/T 601), 或购买市售有证标准物质。

5.2.2.2 铬黑 T 指示剂: 称取 0.5 g 铬黑 T 与 100 g 氯化钠一起在玛瑙研钵中研磨至极细, 贮于棕色瓶中。

5.2.2.3 氢氧化钠溶液 [ $c (\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ ]: 称取 8.0 g 氢氧化钠溶于 100 mL 去  $\text{CO}_2$  水中。

5.2.2.4 钙—羧酸指示剂: 称取 0.5 g 钙指示剂 [2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-萘甲酸,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ ], 与 50 g 烘干的氯化钠研细混匀, 贮于棕色瓶中。

5.2.2.5 盐酸溶液: 盐酸: 水 (体积比) = 1: 3。

5.2.2.6 氨水溶液: 氨水: 水 (体积比) 1: 1。

5.2.2.7 乙酸铵溶液 [ $c (\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 1 \text{ mol/L}$ ]: 同 5.1.2.1。

5.2.2.8 pH 10 氨缓冲溶液: 同 5.1.2.9。

5.2.2.9 K—B 指示剂: 同 5.1.2.10。

### 5.2.3 仪器和设备

- 5.2.3.1 水浴锅。
- 5.2.3.2 电子天平：同 5.1.3.1。
- 5.2.3.2 离心管：同 5.1.3.2。
- 5.2.3.3 电动离心机：同 5.1.3.3。

#### 5.2.4 分析步骤

吸取经乙酸铵溶液处理的试样交换液（5.1.4.1）50.00 mL 两份，分别放入 200 mL 烧杯内，在水浴上蒸干。冷却后加盐酸溶液（5.2.2.6）2 mL，低温加热溶解残渣，转入 150 mL 三角瓶中，加水使总体积控制在 40 mL 左右。

其中一份用氨水溶液（5.2.2.7）中和至中性（用 pH 试纸检查），加 4 mL pH 10 氨缓冲溶液和 0.1 g 铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准溶液（5.2.2.2）滴定至纯蓝色。记录消耗的 EDTA 溶液毫升数（V<sub>1</sub>）。同时做一份空白试验，记录其消耗的 EDTA 标准溶液的毫升数（V<sub>0</sub>）。

另一份用氢氧化钠溶液（5.2.2.4）调节至溶液 pH 至中性（用 pH 试纸检查），加氢氧化钠溶液（5.2.2.4）3 mL，使其 pH 在 12 以上。加钙—羧酸指示剂（5.2.2.4）0.1 g，用 EDTA 标准溶液（5.2.2.2）滴定至纯蓝色，记录消耗 EDTA 溶液的毫升数（V<sub>2</sub>）。同时做一份空白试验，记录其消耗 EDTA 标准溶液的毫升数（V<sub>0'</sub>）。

#### 5.2.5 结果计算与表示

$$\text{交换性钙, cmol (1/2Ca}^{2+}\text{) /kg} = \frac{(V_2 - V_{0'}) \times c \times 2}{m \times 10} \times D \times 1000$$

$$\text{交换性镁, cmol (1/2Mg}^{2+}\text{) /kg} = \frac{[(V_1 - V_0) - (V_2 - V_{0'})] \times c \times 2}{m \times 10} \times D \times 1000$$

式中：

V<sub>1</sub> 和 V<sub>2</sub>—分别为滴定钙镁总量及钙量消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V<sub>0</sub> 和 V<sub>0'</sub>—分别为滴定钙镁总量及钙量时空白试验消耗 EDTA 标准溶液的体积，mL；

c—EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

D—分取倍数，交换液总体积/吸取液体积，本实验为 250/50=5；

m—风干土试样质量，g；

2—1/2 Ca<sup>2+</sup> 或 1/2 Mg<sup>2+</sup> 和摩尔质量的换算系数；

10—毫摩尔每千克换算为厘摩尔每千克的换算系数；

平行测定结果以算术平均值表示。结果<10 cmol (+) /kg，保留 2 位小数；结果≥10 cmol (+) /kg，保留 3 位有效数字。

### 5.3 交换性钙和镁的测定（原子吸收分光光度法）

#### 5.3.1 方法原理

以乙酸铵为交换剂，交换液中的交换性钙、镁，可直接用原子吸收分光光度法测定。测定时所用的钙、镁标准溶液中要用乙酸铵溶液配制，以消除基体效应，在土壤交换液中加入释放剂锶（Sr），以消除铝、磷和硅对钙测定的干扰。

#### 5.3.2 试剂和材料

本试验方法所用试剂和水，除特殊注明外，均指符合 GB/T 37885 的分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水。所述溶液如未指明溶剂，均系水溶液。

5.3.2.1 氯化锶溶液[ $\rho$  ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) =30 g/L]: 称取氯化锶 ( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 30 g 溶于水，定容至 1 L。

5.3.2.2 乙酸铵溶液 [ $c$  ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) =1 mol/L, pH 7.0]: 同 5.1.2.1。

5.3.2.3 钙标准溶液 [ $\rho$  (Ca) =1000 mg/L]: 同 5.1.2.2。

5.3.2.4 镁标准溶液 [ $\rho$  (Mg) =100 mg/L]: 同 5.1.2.4。

### 5.3.3 仪器和设备

5.3.3.1 原子吸收分光光度计（配置钙和镁空心阴极灯）。

5.3.3.2 电子天平：同 5.1.3.1。

5.3.3.3 离心管：同 5.1.3.2。

5.3.3.4 电动离心机：同 5.1.3.3。

### 5.3.4 分析步骤

吸取经乙酸铵溶液处理的试样交换液（5.1.4.1）20.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，加入氯化锶溶液（5.3.2.1）5.0 mL，用乙酸铵溶液（5.3.2.2）定容。

交换性钙和交换性镁校准曲线的绘制：同 5.1.5.2。以乙酸铵浸提剂调节仪器零点，在原子吸收分光光度计上由低浓度到高浓度依次进样，建立校准曲线。参考谱线 Ca (422.7 nm)、Mg (285.2 nm)。

在与建立校准曲线相同条件下，测定试样交换液（5.1.4.1），按照与试样相同的操作步骤和仪器条件测定实验室空白试样。

### 5.3.5 结果计算与表示

$$\text{交换性钙, cmol (1/2Ca}^{2+}\text{/kg} = \frac{[\rho(\text{Ca}) - \rho_0(\text{Ca})] \times V \times D}{m \times 20.04 \times 10}$$

$$\text{交换性镁, cmol (1/2Mg}^{2+}\text{/kg} = \frac{[\rho(\text{Mg}) - \rho_0(\text{Mg})] \times V \times D}{m \times 12.16 \times 10}$$

式中：

$\rho$  (Ca) 和  $\rho$  (Mg) —查校准曲线或求回归方程而得测定液中钙离子和镁离子的浓度，mg/L；

$\rho_0$  (Ca) 和  $\rho_0$  (Mg) —分别为空白试样中钙离子和镁离子的浓度，mg/L；

$V$ —测定液体积，50mL；

$D$ —分取倍数，交换液总体积/吸取交换液体积=250/20；

$m$ —风干土试样质量，g；

20.04 和 12.16— $1/2 \text{Ca}^{2+}$  和  $1/2 \text{Mg}^{2+}$  的摩尔质量，g/mol；

10—毫摩尔每千克换算为厘摩尔每千克的换算系数；

平行测定结果以算术平均值表示。结果 $<10 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ , 保留2位小数; 结果 $\geq 10 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ , 保留3位有效数字。

## 5.4 交换性钾和钠的测定(火焰光度法)

### 5.4.1 方法原理

以乙酸铵为交换剂, 交换液中的钾和钠可直接在火焰光度计上测定。测定时所用的钾和钠标准溶液要用乙酸铵溶液配制, 以消除基体效应。

### 5.4.2 试剂或材料

本试验方法所用试剂和水, 除特殊注明外, 均指符合GB/T 37885的分析纯试剂和GB/T 6682中规定的二级水, 所述溶液如未指明溶剂, 均系水溶液。

5.4.2.1 乙酸铵溶液[ $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=1 \text{ mol/L}$ , pH 7.0]: 同5.1.2.1。

5.4.2.2 钠标准溶液[ $\rho(\text{Na})=100 \text{ mg/L}$ ]: 同5.1.2.8。

5.4.2.3 钾标准溶液[ $\rho(\text{K})=100 \text{ mg/L}$ ]: 同5.1.2.6。

### 5.4.3 仪器和设备

5.4.3.1 火焰光度计。

5.4.3.2 电子天平: 同5.1.3.1。

5.4.3.3 离心管: 同5.1.3.2。

5.4.3.4 电动离心机: 同5.1.3.3。

### 5.4.4 分析步骤

交换性钾和交换性钠校准曲线的绘制: 同5.1.5.2。以乙酸铵浸提剂调节仪器零点, 在火焰光度计上测定钾、钠混合标准系列溶液的浓度, 建立校准曲线。

在与建立校准曲线相同条件下, 测定试样交换液(5.1.4.1), 从校准曲线上查得该交换液钾和钠离子的浓度。按照与试样相同的操作步骤和仪器条件测定实验室空白试样。

### 5.4.5 结果计算与表示

$$\text{交换性钾, } \text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg} = \frac{[\rho(\text{K}) - \rho_0(\text{K})] \times V}{m \times 39.1 \times 10}$$

$$\text{交换性钠, } \text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg} = \frac{[\rho(\text{Na}) - \rho_0(\text{Na})] \times V}{m \times 23.0 \times 10}$$

式中:

$\rho(\text{Na})$  和  $\rho(\text{K})$  — 分别为交换液中钠离子和钾离子的浓度, mg/L;

$\rho_0(\text{Na})$  和  $\rho_0(\text{K})$  — 分别为空白试样中钠离子和钾离子的浓度, mg/L;

$V$ —交换液定容体积, mL, 此试验为250 mL;

$m$ —称取试样质量, g;

23.0 和 39.1—分别为钠和钾离子的摩尔质量, g/mol;

10—毫摩尔每千克换算为厘摩尔每千克的换算系数；

平行测定结果以算术平均值表示。结果 $<10 \text{ cmol (+) /kg}$ , 保留 2 位小数; 结果 $\geq 10 \text{ cmol (+) /kg}$ , 保留 3 位有效数字。

## 5.5 交换性盐基总量的测定（乙酸铵交换—中和滴定法）

### 5.5.1 方法原理

土样用 pH 7.0 的 1 mol/L 乙酸铵溶液交换处理, 其交换液经蒸干、灼烧, 使  $\text{NH}_4\text{OAc}$  分解逸去, 其他的乙酸盐(交换出来的金属离子组成的盐)转化为碳酸盐或氧化物。残渣溶解于一定量的 0.1 mol/L 盐酸标准溶液中, 过量的盐酸标准溶液以 0.05 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定, 以消耗的盐酸量计算交换性盐基总量。

### 5.5.2 试剂或材料

本试验方法所用试剂和水, 除特殊注明外, 均指符合 GB/T 37885 的分析纯试剂和 GB/T6682 中规定的二级水。所述溶液如未指明溶剂, 均系水溶液。

5.5.2.1 乙酸铵溶液[ $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4)=1 \text{ mol/L}$ ]: 同 5.1.2.1。

5.5.2.2 盐酸标准溶液[ $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ ]: 配制及标定参照 GB/T 601, 也可购买市售有证标准溶液。

5.5.2.3 氢氧化钠标准溶液[ $c(\text{NaOH})=0.05 \text{ mol/L}$ ]: 配制及标定参照 GB/T 601, 也可购买市售有证标准溶液。

5.5.2.4 甲基红指示剂 (1 g/L): 称取 0.1 g 甲基红溶于 100 mL 95% 乙醇中。

### 5.5.3 仪器和设备

5.5.3.1 高温电炉。

5.5.3.2 水浴锅。

5.5.3.3 瓷蒸发皿。

5.5.3.4 电子天平: 同 5.1.3.1。

5.5.3.5 电动离心机: 同 5.1.3.3。

5.5.3.6 离心管: 同 5.1.3.2。

### 5.5.4 分析步骤

吸取经乙酸铵溶液处理的试样交换液(5.1.4.1) 50.00 mL(量取交换液蒸干时可根据其含量适当调整体积), 放入瓷蒸发皿中, 水浴蒸干, 然后将瓷蒸发皿放入 500 °C 高温电炉中灼烧 15 min。取出蒸发皿, 冷却, 准确加入 10.00 mL 盐酸溶液(5.5.2.2), 低温(40 °C 左右)水浴加热 5 min 左右, 用带橡皮头玻璃棒小心擦洗瓷蒸发皿内部, 溶解残余物, 用去  $\text{CO}_2$  水将蒸发皿内残余物全部转入 150 mL 玻璃锥形瓶中, 加 2 滴甲基红指示剂(5.5.2.4), 用氢氧化钠标准溶液(5.5.2.3)滴定至突变为黄色。

按照与试样相同的操作步骤测定实验室空白试样。

### 5.5.5 结果计算与表示

$$\text{交换性盐基总量, cmol (+) /kg} = \frac{c(V_1 - V_2) \times D}{m \times 10} \times 1000$$

式中：

$c$ —氢氧化钠标准溶液浓度, mol/L;

$V_1$ —空白样品消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$V_2$ —土壤样品消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$D$ —分取倍数, 交换液总体积/吸取液体积, 本实验为  $250/50=5$ 。

$m$ —风干土试样质量, g。

平行测定结果以算术平均值表示。结果 $<10\text{ cmol}(+)/\text{kg}$ , 保留2位小数; 结果 $\geq10\text{ cmol}(+)/\text{kg}$ , 保留3位有效数字。

## 6 石灰性土壤交换性盐基及盐基总量的测定

### 6.1 交换性钙、镁、钾、钠的测定(电感耦合等离子体发射光谱法)

#### 6.1.1 方法原理

石灰性土壤中钙、镁、钾、钠除了以水溶盐形态存在外, 还有一部分被土壤胶体吸附, 同时还有大量的游离碳酸钙、碳酸镁等难溶盐。采用乙醇溶液[ $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=70\%$ ]洗去土壤中易溶的氯化物和硫酸盐, 然后用 pH8.5 的氯化铵 [ $c(\text{NH}_4\text{Cl})=0.1\text{ mol/L}$ ]—乙醇溶液[ $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=70\%$ ]进行交换处理, 交换出土壤胶体吸附的钙、镁、钾、钠。较低浓度的氯化铵交换剂可减低其盐效应作用, 较高的 pH 值和较高的乙醇浓度可抑制难溶碳酸盐及石膏的溶解。

将交换液中的乙醇蒸干, 利用硝酸溶液重新溶解, 定容, 制备成待测液。使用等离子体发射光谱仪测定待测液中钙、镁、钾、钠离子含量, 交换性钙、镁、钾、钠离子的总和即为交换性盐基总量。

#### 6.1.2 试剂或材料

本试验方法所用试剂和水, 除特殊注明外, 均指符合 GB/T 37885 的分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水。所述溶液如未指明溶剂, 均系水溶液。

6.1.2.1 乙醇溶液[ $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=70\%$ ]: 量取 737 mL 乙醇溶液[ $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=95\%$ ], 用水稀释至 1000 mL。

6.1.2.2 氯化铵—乙醇交换液, 其成分为氯化铵 [ $c(\text{NH}_4\text{Cl})=0.1\text{ mol/L}$ ]—乙醇溶液(6.1.2.1), pH 8.5: 称取 5.35 g 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶于 950 mL 乙醇溶液(6.1.2.1) 中, 以氨水溶液(体积比 1: 1) 或盐酸溶液(体积比 1: 1) 调节 pH 至 8.5, 再用乙醇溶液(6.1.2.1) 稀释至 1000 mL。

6.1.2.3 硝酸银溶液 [ $\rho(\text{AgNO}_3)=50\text{ g/L}$ ]: 称取 5.00 g 硝酸银 ( $\text{AgNO}_3$ ) 溶于 100 mL 水, 贮于棕色瓶中。

6.1.2.4 氯化钡溶液 [ $\rho(\text{BaCl}_2)=100\text{ g/L}$ ]: 称取 10.00 g 氯化钡 ( $\text{BaCl}_2$ ) 溶于 100 mL 水中。

6.1.2.5 钙标准溶液 [ $\rho(\text{Ca})=1000\text{ mg/L}$ ]: 同 5.1.2.2。

6.1.2.6 镁标准溶液 [ $\rho(\text{Mg})=100\text{ mg/L}$ ]: 同 5.1.2.4。

6.1.2.7 钾标准溶液 [ $\rho(\text{K})=100\text{ mg/L}$ ]: 同 5.1.2.6。

6.1.2.8 钠标准溶液 [ $\rho(\text{Na})=100\text{ mg/L}$ ]: 同 5.1.2.8。

6.1.2.9 pH10 缓冲溶液：同 5.1.2.9。

6.1.2.10 K—B 指示剂：同 5.1.2.10。

### 6.1.3 仪器和设备

6.1.3.1 振荡机：振荡频率满足 150 r/min—180 r/min。

6.1.3.2 电感耦合等离子光谱仪：同 5.1.3.4。

6.1.3.3 电子天平：同 5.1.3.1。

### 6.1.4 样品前处理

#### 6.1.4.1 样品交换液的制备

称取通过2 mm孔径筛的风干试样5 g（精确到0.01 g），放入250 mL三角瓶中，加50 mL乙醇溶液（6.1.2.1），以150 r/min—180 r/min的振荡频率振荡30 min后，静置过夜。

将土壤转移至放有滤纸的漏斗中，用乙醇溶液（6.1.2.1）30 mL淋洗，待淋洗液滤干，再加入30 mL乙醇溶液继续淋洗，重复数次，至无Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>反应为止（将滤液1 mL承接于小试管中，加硝酸银溶液（6.1.2.3）数滴，如无白色沉淀产生，表示Cl<sup>-</sup>已洗净。另外取一份溶液，再加一滴盐酸溶液（1+1）和几滴氯化钡溶液（6.1.2.4），摇匀，5 min后观察，如无浑浊出现，表示SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>已洗净）。

取出滤纸及土壤，立刻置于250 mL三角瓶中，加100 mL氯化铵—乙醇交换液（6.1.2.2），以150 r/min—180 r/min的振荡频率振荡30 min后，过滤到250 mL容量瓶中，用氯化铵—乙醇交换液（6.1.2.2）继续淋洗，重复数次，直至交换液中无Ca<sup>2+</sup>反应为止（一般从第五次淋洗交换处理后开始检查），定容刻度，摇匀。

#### 6.1.4.2 待测液的制备

吸取交换液（6.1.4.1）50 mL于100 mL 硬质烧杯或蒸发皿中，在通风橱中加热蒸干。冷却后，加入10 mL 5%HNO<sub>3</sub> 溶液，溶解固体残留物，转移至50 mL容量瓶中，再用纯水定容至刻度线，摇匀待测。

#### 6.1.4.3 空白试验

按照与试样相同的操作步骤和仪器条件测定实验室空白试样。

### 6.1.5 交换性钙、镁、钠、钾的测定

6.1.5.1 设置仪器参考测试条件：同 5.1.5.1。

6.1.5.2 校准曲线的绘制：校准曲线的绘制：分别移取一定体积的单元素标准溶液（5.1.2.2、5.1.2.4、5.1.2.6、5.1.2.8）用1%HNO<sub>3</sub>溶液进行稀释，配制校准曲线，参见附录B中表B.1。曲线浓度范围可以根据样品中待测元素含量多少和仪器灵敏度高低适当调整。由低浓度到高浓度依次进样，以钙、镁、钠、钾质量浓度为横坐标，发射强度值为纵坐标，建立校准曲线。

6.1.5.3 样品的测定：将待测液（6.1.4.2）与建立校准曲线相同的条件下，测定试样的发射强度。由发射强度值在校准曲线上查得目标元素含量。样品测量过程中，若样品中待测元素浓度超出校准曲线范围，样品需稀释后重新测定。按照与试样相同的操作步骤和仪器条件测定实验室空白试样。

### 6.1.6 结果计算与表示

土壤交换性钙 ( $\text{Ca}^{2+}$ )、镁 ( $\text{Mg}^{2+}$ )、钾 ( $\text{K}^+$ )、钠 ( $\text{Na}^+$ ) 以质量摩尔分数  $S$  计数值, 以厘摩尔每千克 (cmol/kg) 表示, 按下列公式计算:

$$S (\text{K}^+) = \frac{[\rho(\text{K}) - \rho_0(\text{K})] \times V \times D}{m \times 39.1 \times 10}$$

$$S (\text{Na}^+) = \frac{[\rho(\text{Na}) - \rho_0(\text{Na})] \times V \times D}{m \times 23.0 \times 10}$$

$$S (1/2\text{Ca}^{2+}) = \frac{[\rho(\text{Ca}) - \rho_0(\text{Ca})] \times V \times D}{m \times 20.04 \times 10}$$

$$S (1/2\text{Mg}^{2+}) = \frac{[\rho(\text{Mg}) - \rho_0(\text{Mg})] \times V \times D}{m \times 12.16 \times 10}$$

式中:

$\rho$  (Na)、 $\rho$  (K)、 $\rho$  (Ca)、 $\rho$  (Mg) — 分别为交换液中钠离子、钾离子、钙离子、镁离子的浓度, mg/L;

$\rho_0$  (Na)、 $\rho_0$  (K)、 $\rho_0$  (Ca)、 $\rho_0$  (Mg) — 分别为空白试样中钠离子、钾离子、钙离子、镁离子的浓度, mg/L;

$V$ —交换液定容体积, mL, 此试验为 250 mL;

$m$ —称取试样质量, g;

23.0 和 39.1—分别为  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的摩尔质量, g/mol;

20.04 和 12.16—分别为  $1/2\text{Ca}^{2+}$  和  $1/2\text{Mg}^{2+}$  的摩尔质量, g/mol;

$D$ —分取倍数, 交换液总体积/吸取液体积, 本实验为  $250/25=10$ 。

10—毫摩尔每千克换算为厘摩尔每千克的换算系数;

平行测定结果以算术平均值表示。结果  $< 10 \text{ cmol (+) /kg}$ , 保留 2 位小数; 结果  $\geq 10 \text{ cmol (+) /kg}$ , 保留 3 位有效数字。

### 6.1.7 关键点和易错点

6.1.7.1 实验中使用到乙醇溶液, 容器的标签如用马克记号笔书写, 需要书写多遍, 防止记号笔迹被溶解。

6.1.7.2 溶液淋洗过程中, 在确保实验数据准确的前提下, 选用较大尺寸滤纸(建议Φ15 cm)以缩短淋洗时间。

6.1.7.3 掌握每次倒入滤纸中溶液高度与滤斗口的安全距离, 并等滤尽后, 再次倒入交换液。

6.1.7.4 将滤纸和土壤完全转移至玻璃锥形瓶内, 避免滤纸包裹土壤导致交换结果偏低。

6.1.7.5 蒸干交换液中乙醇的处理过程中, 加热温度不宜过高, 根据加热设备调试温度, 烘干时防止盐分溅出。

### 6.2 交换性钙、镁的测定(原子吸收分光光度法)

#### 6.2.1 方法原理

将制备好的待测溶液在原子吸收计上测定交换液中钙、镁的含量。

## 6.2.2 试剂或材料

本试验方法所用试剂和水，除特殊注明外，均指符合 GB/T 37885 的分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水。所述溶液如未指明溶剂，均系水溶液。

6.2.2.1 钙标准溶液[ $\rho$  (Ca) =1000 mg/L]: 同 5.1.2.2。

6.2.2.2 镁标准溶液[ $\rho$  (Mg) =100 mg/L]: 同 5.1.2.4。

## 6.2.3 仪器和设备

6.2.3.1 振荡机: 振荡频率满足 150 r/min—180 r/min。

6.2.3.2 原子吸收分光光度计: 同 5.3.3.1。

6.2.3.3 电子天平: 同 5.1.3.1。

## 6.2.4 分析步骤

将制备好的待测溶液(6.1.4.2)，以 1%HNO<sub>3</sub>溶液调节仪器零点，直接在原子吸收分光光度计上与校准曲线同条件测定，参考谱线 Ca (422.7 nm)、Mg (285.2 nm)。

交换性钙和交换性镁校准曲线的绘制: 同 5.1.5.2。

按照与试样相同的操作步骤和仪器条件测定实验室空白试样。

## 6.2.5 结果计算与表示

土壤交换性盐钙(Ca<sup>2+</sup>)、镁(Mg<sup>2+</sup>)以质量摩尔分数S计数值，以厘摩尔每千克(cmol/kg)表示，按下列公式计算：

$$S \text{ (1/2Ca}^{2+}) = \frac{[\rho(\text{Ca}) - \rho_0(\text{Ca})] \times V \times D}{m \times 20.04 \times 10}$$

$$S \text{ (1/2Mg}^{2+}) = \frac{[\rho(\text{Mg}) - \rho_0(\text{Mg})] \times V \times D}{m \times 12.16 \times 10}$$

式中：

$\rho$  (Ca)、 $\rho$  (Mg) — 分别为交换液中钙离子、镁离子的浓度，mg/L；

$\rho_0$  (Ca)、 $\rho_0$  (Mg) — 分别为空白试样中钙离子、镁离子的浓度，mg/L；

V—交换液定容体积，mL，此试验为 250 mL；

m—称取试样质量，g；

20.04 和 12.16—分别为 1/2 Ca<sup>2+</sup>和 1/2 Mg<sup>2+</sup>的摩尔质量，g/mol；

D—分取倍数，交换液总体积/吸取液体积，本实验为 250/25=10。

10—毫摩尔每千克换算为厘摩尔每千克的换算系数；

平行测定结果以算术平均值表示。结果<10 cmol (+)/kg，保留 2 位小数；结果≥10 cmol (+)/kg，保留 3 位有效数字。

## 6.3 交换性钾、钠的测定（火焰光度法）

### 6.3.1 方法原理

将制备好的待测溶液在火焰光度计上测定交换液中钾、钠的含量。

### 6.3.2 试剂或材料

本试验方法所用试剂和水，除特殊注明外，均指符合 GB/T 37885 的分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水，所述溶液如未指明溶剂，均系水溶液。

6.3.2.1 钾标准溶液 [ $\rho$  (K) = 100 mg/L]: 同 5.1.2.6。

6.3.2.2 钠标准溶液 [ $\rho$  (Na) = 100 mg/L]: 同 5.1.2.8。

### 6.3.3 仪器和设备

6.3.3.1 火焰光度计。

6.3.3.2 电子天平：同 5.1.3.1。

### 6.3.4 分析步骤

将制备好的待测溶液（6.1.4.2），以，1%HNO<sub>3</sub>溶液调节仪器零点，直接在火焰光度计上与校准曲线同条件测定。

交换性钾和交换性钠校准曲线的绘制：同 5.1.5.2。

按照与试样相同的操作步骤和仪器条件测定实验室空白试样。

### 6.3.5 结果计算与表示

土壤交换性盐钾 (K<sup>+</sup>)、钠 (Na<sup>+</sup>) 以质量摩尔分数 S 计数值，以厘摩尔每千克 (cmol/kg) 表示，按下列公式计算：

$$S \text{ (K<sup>+</sup>)} = \frac{[\rho(K) - \rho_0(K)] \times V \times D}{m \times 39.1 \times 10}$$

$$S \text{ (Na<sup>+</sup>)} = \frac{[\rho(Na) - \rho_0(Na)] \times V \times D}{m \times 23.0 \times 10}$$

式中：

$\rho$  (Na)、 $\rho$  (K) — 分别为交换液中钠离子、钾离子、钙离子、镁离子的浓度，mg/L；

$\rho_0$  (Na)、 $\rho_0$  (K) — 分别为空白试样中钠离子、钾离子、钙离子、镁离子的浓度，mg/L；

V—交换液定容体积，mL，此试验为 250 mL；

m—称取试样质量，g；

23.0 和 39.1—分别为 Na<sup>+</sup> 和 K<sup>+</sup> 的摩尔质量，g/mol；

D—分取倍数，交换液总体积/吸取液体积，本实验为 250/25=10。

10—毫摩尔每千克换算为厘摩尔每千克的换算系数；

平行测定结果以算术平均值表示。结果 < 10 cmol (+) /kg，保留 2 位小数；结果 ≥ 10 cmol (+) /kg，保留 3 位有效数字。

### 6.4 交换性盐基总量的计算

交换性钙、镁、钾、钠的总和即为交换性盐基总量

$$S = S(1/2\text{Ca}^{2+}) + S(1/2\text{Mg}^{2+}) + S(\text{K}^+) + S(\text{Na}^+)$$

式中：

$S$ —交换性盐基总量，cmol/kg；

$S(1/2\text{Ca}^{2+})$ 、 $S(1/2\text{Mg}^{2+})$ 、 $S(\text{K}^+)$ 、 $S(\text{Na}^+)$ —分别为土壤交换性钙、交换性镁、交换性钾、交换性钠含量，cmol/kg。

## 7 检出限与定量限

按照GB/T 27417方法进行计算。酸性和中性土壤称样量2.00 g、石灰性土壤称样量5.00 g，定容体积250 mL时，电感耦合等离子体发射光谱法测定交换性盐基的检出限和定量限见表1。

表1 方法检出限与定量限

适用范围	项目	检出限	定量限
		cmol/kg	cmol/kg
酸性和中性土壤	交换性钙	0.122	0.225
	交换性镁	0.044	0.065
	交换性钠	0.079	0.207
	交换钾	0.023	0.060
石灰性土壤	交换性钙	0.136	0.310
	交换性镁	0.027	0.050
	交换性钠	0.118	0.296
	交换性钾	0.044	0.078

## 8 质量保证和控制

### 8.1 空白试验

每批样品至少做2个实验室空白试样，其测定结果应低于方法检出限。

### 8.2 校准

每次分析应建立校准曲线，其相关系数应大于0.999，至少包括5个浓度点（包括零浓度点），各浓度点回算浓度相对偏差应在±10%范围内。每20个样品或每批次（当样品数量少于20个时）样品，应分析一个校准曲线中间浓度点，其测定结果与配制浓度的相对偏差应在±10%范围内，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

### 8.3 正确度

每20个样品或每批次（当样品数量少于20个时）样品，至少分析一个土壤有证标准物质，其测定结果与证书给出的标准值相差不应超过1.5倍不确定度，否则应重新测定。不得

使用加标回收的方法控制正确度。

#### 8.4 精密度

每批次样品至少按 5% 的比例进行平行双样测定，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样。

交换性盐基总量、交换性钙、交换性镁、交换性钾平行测定结果的相对相差不大于 10%，交换性钠平行测定结果的相对相差不大于 30%。

不同实验室测定的交换性钙、交换性镁、交换性钾和交换性盐基总量结果相对相差不大于 20%，不同实验室测定的交换性钠结果相对相差不大于 40%。

### 9 试验报告

试验报告至少包含以下内容：

- 报告的唯一标别编号；
- 本文件编号；
- 样品信息；
- 结果；
- 实验日期。

### 附录 A

(资料性)

**电感耦合等离子体发射光谱仪参考工作条件**

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书要求优化测试条件。仪器分析参数推荐以下条件，见表 A.1。

**表 A.1 仪器参考工作条件**

仪器参数	参数设置
RF 功率 (kW)	1.15
观察方式	水平、垂直或水平垂直交替使用
载气流量 (L/min)	0.7
辅助气流量 (L/min)	1.0
冷却气流量 (L/min)	12.0
测定谱线 (nm)	钙 (317.933 nm)、镁 (280.270 nm)、钾 (766.491 nm)、钠 (589.592 nm)，

注：可根据仪器灵敏度和试样中待测元素含量多少选择最适的测定谱线。

## 附录 B

## (资料性)

## 待测元素标准溶液质量浓度

元素标准溶液系列质量浓度见表B.1。

## B.1 元素标准溶液系列质量浓度

序号	元素	标准系列质量浓度 (mg/L)					
		系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6
1	Ca	0.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0
2	Mg	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
3	Na	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
4	K	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

注：标准溶液系列的配制可根据试样中待测元素含量多少和仪器灵敏度高低适当调整。

---