

ICS 65.020.01

CCS B 04

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1121.16-202X

土壤检测 第16部分： 土壤水溶性盐总量及盐分离子的测定

Soil Testing

Part 16: Method for determination of total water-soluble salt content and salt ions

(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。)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中华人民共和国农业农村部 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 土壤浸出液的制备	1
5 水溶性盐总量的测定	1
5.1 重量法	1
5.2 电导法	2
6 水溶性碳酸根和碳酸氢根的测定	3
7 水溶性氯离子的测定	4
7.1 容量法	4
7.2 电位滴定法	5
7.3 离子色谱法	6
8 水溶性钙、镁离子的测定	6
8.1 EDTA 络合滴定法	6
8.2 原子吸收分光光度法	7
8.3 电感耦合等离子体发射光谱法	8
9 水溶性硫酸根离子的测定	8
9.1 EDTA 间接滴定法	8
9.2 离子色谱法	9
10 水溶性钾、钠离子的测定	9
10.1 火焰光度法	9
10.2 电感耦合等离子体发射光谱法	10
11 离子总量的计算	11
附录 A	12
附录 B	14

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。

本文件代替NY/T 1121.16-2006《土壤检测 第16部分：土壤水溶性盐总量的测定》，与NY/T 1121.16-2006相比，除了结构调整和编辑性改动以外，主要技术变化如下：

——文件题目修改为：NY/T 1121.16-202X《土壤检测 第16部分：土壤水溶性盐总量及盐分离子的测定》；

——保留了水溶性盐总量的测定，增加了水溶性盐分组成离子测定；

——确立了质量法和电导法测定土壤水溶性盐总量；

——增加内容包括：土壤水溶盐8个离子测定，双指示剂-中和滴定法测定碳酸根和碳酸氢根；容量法、电位滴定法和离子色谱法测定氯离子；EDTA间接滴定法和离子色谱法测定硫酸根离子；EDTA络合滴定法、原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法测定钙、镁离子；火焰光度计法和电感耦合等离子体发射光谱法测定钾、钠离子；

——增加了离子色谱法测定氯离子、硫酸根离子；

——增加了电感耦合等离子体发射光谱法测定钙、镁、钾、钠离子。

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：*****

本文件及其所代替的历次版本发布情况为：

——NY/T 1121.3-2006

——NY/T 1121.17-2006

——NY/T 1121.18-2006

——NY/T 3242-2018

——NY/T 1378-2007

土壤检测 第16部分：土壤水溶性盐总量及盐分离子的测定

1 范围

本文件描述了质量法和电导法测定土壤水溶性盐总量；双指示剂-中和滴定法测定水溶性碳酸根和碳酸氢根；容量法、电位滴定法和离子色谱法测定水溶性氯离子；EDTA间接滴定法和离子色谱法测定水溶性硫酸根离子；EDTA络合滴定法、原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法测定水溶性钙、镁离子；火焰光度法和电感耦合等离子体发射光谱法测定水溶性钾、钠离子等的方法。

本文件适用于各类土壤的水溶性盐总量及盐分离子的测定。

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试验方法

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

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 土壤浸出液的制备

4.1 试剂或材料

本文件中所用试剂和溶液的配制，在未注明规格和配制方法时，均应用分析纯。实验室用水应符合GB/T 6682规定的三级水要求。

4.1.1 无二氧化碳的水

将水注入烧瓶中，煮沸10 min，立即用装有钠石灰管的胶塞塞紧，冷却。

4.2 仪器设备

4.2.1 分析天平：分度值0.01 g。

4.2.2 真空泵。

4.2.3 水平往复式振荡器（180±20 r/min）。

4.2.4 布氏漏斗，滤纸直径7 cm，容积为500 mL。

4.2.5 玻璃组合式砂芯抽滤装置，配有0.45 μm的水系微孔滤膜。

4.2.6 常规实验仪器设备。

4.3 操作步骤

称取通过2 mm孔径筛的风干土样50 g（精确至0.01 g），置于500 mL大口塑料瓶中，准确加入250 mL无二氧化碳的水（4.1），盖紧瓶口，摇匀后，在振荡机上以180±20 r/min振荡3 min。振荡后立即抽气过滤（4.2.4），开始滤出的10 mL滤液弃去，以获得清亮的滤液，加塞备用；若最初的滤液呈浑浊状，则须重新抽滤。再将得到的溶液全部倒入砂芯抽滤装置（4.2.5）中抽滤，得到清亮溶液为止。收集滤液备用。

除不加试样外，按相同步骤进行空白试验。

5 水溶性盐总量的测定

5.1 重量法

5.1.1 方法原理

取一定量的清亮土壤浸出液，蒸干、用过氧化氢除去有机质后，在105℃~110℃烘干，称重即为土壤水溶性盐总量。

5.1.2 试剂或材料

5.1.2.1 过氧化氢（H₂O₂）：分析纯。

5.1.2.2 过氧化氢溶液： ψ （H₂O₂）=15%。

将30%的过氧化氢（5.1.2.1）与水等体积混合。

5.1.3 仪器设备

5.1.3.1 分析天平：分度值0.0001 g。

5.1.3.2 玻璃蒸发皿（100 mL）。

5.1.3.3 水浴锅。

5.1.3.4 干燥箱。

5.1.3.5 常规实验仪器设备。

5.1.4 操作步骤

准确吸取土壤浸出液(4.3)20mL~50mL(视含盐量而定,所取体积中含盐50mg~200mg为宜^[注5]),放入已知质量的玻璃蒸发皿中。将玻璃蒸发皿于水浴上蒸干(亦可用砂浴^[注1,2])。近干时,如发现有黄褐色物质,应滴加少量15%过氧化氢溶液(5.1.2.2)氧化残渣至白色^[注3]。用滤纸擦干玻璃蒸发皿外部,放入105℃~110℃烘箱中烘4h^[注4],然后移至干燥器中冷却,用分析天平称重(一般冷却30min^[注5])。再重复烘2h,冷却,称重,直至恒重,即前后两次重量之差不大于0.0003g。

注1:吸取待测液的数量,应依盐分的多少而定,如果含盐量>0.5%,则吸取25ml,含盐量<0.5%,则吸取50mL或100mL。保持盐分含量在0.02g~0.2g之间,过多会因某些盐类吸水,不易称至恒重,过少则误差太大。

注2:蒸干时的温度不能过高,否则,因沸腾使溶液遭到损失,特别当接近蒸干时,更应注意。在水浴上蒸干就可避免这种现象。

注3:因可溶性盐分组成比较复杂,在105℃~110℃烘干后,由于钙、镁的化合物吸湿水解,以及钙、镁的硫酸盐中仍含结晶水,因此不能得出较正确的结果。如遇此种情况,可加入10mL2%~4%的碳酸钠溶液,以便在蒸干过程中,使钙、镁的氯化物及硫酸盐都转变为碳酸盐及氯化钠、硫酸钠等,这样蒸干后在150℃~180℃下烘干2h~3h即可称至恒重。所加入的碳酸钠量应从盐分总量中减去。

注4:加过氧化氢去除有机质时,只要达到使残渣湿润即可。这样可以避免由于过氧化氢分解时泡沫过多,使盐分失,因而,必须少量多次地反复处理,直到残渣完全变白为止。但溶液中有铁存在而出现红色氧化铁时,不可误认为是有机质的颜色。

注5:由于盐分在空气中容易吸水,故应在相同的时间和条件下冷却、称重。

5.1.5 结果计算

$$\text{土壤水溶性盐总量, g/kg} = \frac{(m_1 - m_2) \times D \times 1000}{m} \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中:

m_1 —蒸发皿质量,单位为g;

m_2 —蒸发皿与沉淀物的总质量,单位为g;

m —称取风干试样质量,单位为g,本试验为50.00g;

D —分取倍数,浸出液体积/吸取浸出液体积。

平行测定结果以算术平均值表示,保留小数点后一位。

5.2 电导法

5.2.1 方法原理

土壤中的水溶性盐是强电解质,其水溶液具有导电作用,导电能力的强弱用电导率表示。在一定的盐浓度范围内,溶液的含盐量与电导率呈正相关。含盐量愈高,溶液的渗透压愈大,电导率也愈大。土壤中水溶盐可按一定的水土比例制备浸出液后,用电导仪测得25℃时的电导率。这个数值可直接表示土壤含盐量的高低。

5.2.2 试剂或材料

5.2.2.1 实验用水:25℃时的电导率不高于0.2mS/m。

5.2.2.2 氯化钾(KCl):优级纯。

5.2.2.3 氯化钾标准贮备液: $c(\text{KCl}) = 0.02 \text{ mol/L}$

称取经110℃烘干4小时的氯化钾(5.2.2.2)1.4910g,溶于少量水(5.2.2.1)中,转入1L容量瓶中,用水(5.2.2.1)定容。亦可直接购买市售有证标准溶液。

5.2.2.4 氯化钾标准溶液

将氯化钾标准贮备液(5.2.2.2)用水(5.2.2.1)进行稀释,制备成各种浓度的氯化钾标准溶液,临用现配,其浓度和对应电导率(25℃),见表1。

表1 氯化钾标准溶液的浓度和对应的电导率(25℃)

浓度/(mol/L)	电导率/(mS/m)
0.0005	7.4

0.001 0	14.7
0.010 0	141
0.020 0	277

5.2.3 仪器设备

5.2.3.1 电导率仪，带有温度自动校正功能。

5.2.3.2 常规实验仪器设备。

5.2.4 操作步骤

根据电导率仪使用说明书和样品浓度，选择对应的氯化钾标准溶液（5.2.2.4）校准仪器。

取土壤浸出液（4.3）30~40 mL，于50mL烧杯中。用少量待测液冲洗电极2~3次，将电极插入待测液中（电极的铂片部分应全部浸没在溶液中），测定溶液的电导率。每个样品测定结束，用水冲洗干净电极，并用滤纸吸干。

5.2.5 结果计算

直接从仪器上读数获得土壤浸出液的电导率值，单位以 mS/m 表示。结果保留三位有效数字。

注：电导率仪可通过设置当前温度，将结果自动校正到25℃下的溶液电导率。

6 水溶性碳酸根和碳酸氢根的测定

6.1 方法原理

浸出液中同时存在的碳酸根和碳酸氢根，可用标准酸分步滴定。第一步在待测液中加入酚酞指示剂，用标准酸滴定至溶液由红色变为不明显的浅红色终点（pH 8.3），此时中和了碳酸根的一半量。再加入甲基橙指示剂，继续用标准酸滴定至溶液由黄色变至橙红色终点（pH 3.8），此时溶液中的碳酸根和碳酸氢根全部被中和。由标准酸的两步用量分别求出土壤中碳酸根及碳酸氢根含量。

6.2 试剂或材料

6.2.1 硫酸(H₂SO₄)，密度 1.84 g/mL。

6.2.2 无水碳酸钠：基准试剂。

6.2.3 无水乙醇 (CH₃OH)：分析纯。

6.2.4 硫酸标准溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

量取 3.0 mL 浓硫酸（6.2.1），缓缓注入 1000 mL 无二氧化碳的水中，冷却摇匀，用无水碳酸钠（6.2.2）标定其准确浓度（约为 0.1 mol/L），临用前将此溶液用无二氧化碳的水准确稀释 5 倍备用。

6.2.5 酚酞指示剂： $\rho(\text{酚酞}) = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇（6.2.3）中。

6.2.6 甲基橙指示剂： $\rho(\text{甲基橙}) = 1 \text{ g/L}$ 。

称取 0.1 g 甲基橙溶于 100 mL 水中。

6.3 仪器设备

6.3.1 滴定管（10 mL）

6.3.2 常规实验仪器设备。

6.4 操作步骤

土壤浸出液制备后应立即进行分析。

吸取土壤浸出液（4.3）25.00 mL，放入 150 mL 三角瓶中，加入酚酞指示剂（6.2.5）1 滴。如溶液不显红色，表示无碳酸根存在；如显红色，在不断摇动下，用硫酸标准溶液（6.2.4）滴定，直至粉红色不很明显（pH 8.3）为止^[注1]。记录所用硫酸标准溶液体积 V_1 。

再向试液中加入甲基橙（6.2.6）指示剂 2 滴，继续用则用硫酸标准溶液（6.2.4）滴定至溶液刚由黄色变为橙红色（pH 3.8）为止。记录此段滴定所用硫酸标准溶液体积 V_2 。

注：滴定碳酸根的等当点 pH 值应为 8.3，此时酚酞微呈桃红色；如滴定至完全无色，pH 值已小于 7.7。如果对终点的辨认无把握时，可以用 pH 值计测定 pH 值来配合判断终点。

6.5 结果计算

$$\text{土壤 CO}_3^{2-} \text{含量} [\text{cmol}(1/2\text{CO}_3^{2-})/\text{kg}] = \frac{2V_1 \times c}{m \times 10} \times D \times 1000 \dots \quad (2)$$

$$\text{土壤 CO}_3^{2-} \text{含量} [\text{g/kg}] = \text{土壤 CO}_3^{2-} \text{含量} [\text{cmol}(1/2\text{CO}_3^{2-})/\text{kg}] \times 0.0300 \times 10 \dots \quad (3)$$

7.3 离子色谱法

按照附录 A 的规定执行。

8 水溶性钙、镁离子的测定

8.1 EDTA 络合滴定法

8.1.1 方法原理

在 pH>12 的溶液中, Mg²⁺沉淀为 Mg(OH)₂, 用 EDTA 标准溶液直接滴定 Ca²⁺, 以钙-羧酸为指示剂, 终点由酒红色变为纯蓝色。由消耗 EDTA 标准溶液所消耗的量计算 Ca²⁺量。在 pH 约为 10 的溶液中, 用 EDTA 标准溶液滴定 Ca²⁺、Mg²⁺的含量, 以铬黑 T 为指示剂, 终点由酒红色变为纯蓝色。由消耗 EDTA 标准溶液的量计算 Ca²⁺、Mg²⁺的含量, 再减去 Ca²⁺量, 即得 Mg²⁺量。

8.1.2 试剂或材料

8.1.2.1 氢氧化钠 (NaOH) : 分析纯。

8.1.2.2 氯化铵 (NH₄Cl) : 分析纯。

8.1.2.4 钙羧酸 (C₂₁H₁₄N₂O₇S) : 分析纯。

8.1.2.5 铬黑 T (C₂₁H₁₂N₃NaO₇S) : 分析纯。

8.1.2.6 氯化钠 (NaCl) : 分析纯。

8.1.2.7 EDTA 二钠盐 (Na₂H₂C₁₀O₈N₂·2H₂O) : 分析纯。

8.1.2.8 氧化锌 (ZnO) : 基准试剂。

8.1.2.9 浓氨水 (NH₃·H₂O) : 密度 0.90 g/mL, 含 NH₃ 25%。

8.1.2.10 盐酸 (HCl) : 分析纯。

8.1.2.11 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ 。

称取 80 g 氢氧化钠 (8.1.2.1) 溶于 1L 水中。

8.1.2.12 pH 10 氨缓冲溶液: 称取 70g 氯化铵 (8.1.2.2) 溶于水中, 加入 570 mL 新开瓶的浓氨水 (8.1.2.9), 加水稀释至 1 升。注意防止吸收空气中的二氧化碳。

8.1.2.13 盐酸溶液 V=1:1。

量取 500 mL 盐酸(8.1.2.10)与 500 mL 水混合均匀。

8.1.2.14 EDTA 标准溶液: $c(\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.72 g EDTA 二钠盐 (8.1.2.7), 用无二氧化碳的水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 稀释定容至刻度, 混匀。用氧化锌(8.1.2.8)按 GB/T 601 的规定标定。此液储于塑料瓶中备用。

8.1.2.15 钙-羧酸指示剂: 称取 0.5g 钙羧酸 (8.1.2.4) 与 50 g 经 105 ℃ 干燥 2 h 的氯化钠 (8.1.2.6) 混匀, 研细。储存于棕色瓶中, 干燥器中贮存。

8.1.2.16 铬黑 T 指示剂: 称取 1.0g 铬黑 T (8.1.2.5) 与 200 g 经 105 ℃ 干燥 2 h 的氯化钠 (8.1.2.6) 混匀, 研细。储存于棕色瓶中, 干燥器中贮存。

8.1.3 仪器设备

8.1.3.1 滴定管

8.1.3.2 常规实验仪器设备。

8.1.4 操作步骤

8.1.4.1 Ca²⁺、Mg²⁺含量的测定

吸取土壤浸出液(4.3)25.00 mL, 放入 150 mL 三角瓶中, 加盐酸溶液(8.1.2.13)2 滴, 煮沸 1 min 去除二氧化碳。冷却后, 加 pH 10 氨缓冲液(8.1.2.12)4 mL, 加铬黑 T 指示剂(8.1.2.16)1 小勺(约 0.1g), 摆匀, 用 EDTA 标准溶液(8.1.2.14)滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。记录消耗 EDTA 标准溶液的体积 V₇。

8.1.4.2 Ca²⁺的测定

另吸取土壤浸出液(4.3)25.00 mL, 加盐酸溶液(8.1.2.13)2 滴, 煮沸 1 min 去除二氧化碳。冷却后, 加氢氧化钠溶液(8.1.2.11)2 mL, 摆匀, 放置 1 min, 加钙-羧酸指示剂(8.1.2.15)1 小勺(约 0.1g), 用 EDTA 标准溶液(8.1.2.14)滴定, 接近终点时须逐滴加入, 充分摇动, 直到溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。记录所耗 EDTA 标准溶液的体积 V₈。

注 1: 以钙红为指示剂滴定 Ca²⁺时, 溶液的 pH 值应维持在 12~14 之间。这时 Mg²⁺已沉淀为 Mg(OH)₂, 不致妨碍 Ca²⁺的滴定。所用的 NaOH 中不可含有 Na₂CO₃, 以防 Ca²⁺被沉淀为 CaCO₃。待测液碱化后不宜久放, 滴定须及时进行, 否则溶液能吸收二氧化碳以至析出 CaCO₃沉淀。

注 2: 当 Mg 较多时, 往往会使 Ca 测定结果偏低百分之几, 因为 Mg(OH)₂ 沉淀时会携带一些 Ca, 被吸附的 Ca 在到达变色点后又能逐渐进入溶液而自行恢复红色。遇此情况应补加少许 EDTA 溶液, 并计人 V₁ 中。加入蔗糖能阻止 Ca 随 Mg(OH)₂ 沉淀, 可获得较好的结果。

8.2.2.9 溶解乙炔。

注1：钙离子测定的干扰离子有磷酸根(PO_4^{3-})、硅酸根(SiO_3^{2-})、硫酸根离子(SO_4^{2-})等，可以用释放剂氯化镧溶液消除其影响。氯化镧溶液添加量可根据样品中干扰离子含量适当调整。

8.2.3 仪器设备

8.2.3.1 原子吸收分光光度计，附有空气-乙炔燃烧器及钙、镁空心阴极灯。

8.2.3.2 常规实验室仪器设备。

8.2.4 操作步骤

8.2.4.1 标准曲线的制作

分别吸取 100 mg/L 钙标准溶液(8.2.2.9) 0.00 mL、1.25 mL、2.5 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL、15.0 mL 于七个 50 mL 容量瓶中, 分别加入 2.5 mL 氯化钠溶液(8.2.2.3) 和 5.0 mL 氯化镧溶液(8.2.2.5), 用水定容, 混匀。此标准系列钙的质量浓度分别为 0.00 mg/L、2.5 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L、15.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L。在选定最佳工作条件下, 于波长 422.7 nm 处, 使用贫燃性空气-乙炔火焰, 以钙的质量浓度为 0.00 mg/L 的标准溶液为参比溶液调零, 测定各标准溶液的吸光度值。以各标准溶液钙的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 相应吸光度值为纵坐标, 制作标准曲线。

分别吸取 50 mg/L 镁标准溶液（8.2.2.11）0.00 mL、0.5mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、5.0 mL、7.0 mL 于七个 50 mL 容量瓶中，分别加入 2.5 mL 氯化钠溶液(8.2.2.3)和 5.0 mL 氯化镧溶液(8.2.2.5)或氯化锶溶液 (8.2.2.6)，用水定容，混匀。此标准系列镁的质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.5 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L、7.00 mg/L。在选定最佳工作条件下，于波长 285.2 nm 处，使用贫燃性空气-乙炔火焰，以镁的质量浓度为 0.00 mg/L 的标准溶液为参比溶液调零，测定各标准溶液的吸光度值。以各标准溶液镁的质量浓度 (mg/L) 为横坐标，相应吸光度值为纵坐标，制作标准曲线。

注2：可根据不同仪器灵敏度、待测元素含量调整标准曲线的质量浓度。

8.2.4.2 试样溶液的测定

吸取 5.00~10.00 mL 土壤浸出液（视浸出液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量而定）于 50mL 容量瓶中，分别加入 2.5 mL 氯化钠溶液（8.2.2.3）和 5.0 mL 氯化镧溶液（8.2.2.5），用水定容。与测定标准系列溶液相同的仪器条件下，分别在 422.7 nm (Ca) 及 285.2 nm (Mg) 波长处测定 Ca 和 Mg 的吸收值。与标准系列比较，得到试样溶液中 Ca 和 Mg 的相应质量浓度 (mg/L)

8.2.5 结果计算

$$\text{土壤 Ca}^{2+} \text{含量 [cmol}(\frac{l}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}] = \frac{c_{ca} \times 50}{m \times 10^3 \times 200.4} \times D \times 1000 \dots \dots \dots \quad (13)$$

$$\text{土壤 Mg}^{2+} \text{含量 [cmol}(\frac{l}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}] = \frac{c_{Mg} \times 50}{m \times 10^3 \times 121.5} \times D \times 1000 \dots \dots \dots \quad (15)$$

式中：

c_{C_a} —待测液中钙离子的浓度, mg/L;

c_{Mg} —待测液中镁离子的浓度, mg/L;

50—测定时的体积, mL;

m—称取风干试样质量, 单位为 g, 本试验为 50.00 g;

D—分取倍数，浸出液体积/吸取浸出液体积；

200.4 和 121.5—每厘摩尔钙离子($1/2\text{Ca}^{2+}$)和每厘摩尔镁离子($1/2\text{Mg}^{2+}$)的质量, mg;

0.200 和 0.122—每厘摩尔钙离子($1/2\text{Ca}^{2+}$)和每厘摩尔镁离子($1/2\text{Mg}^{2+}$)的质量, g;

8.3 电感耦合等离子体发射光谱法

按照附录 C 的规定执行。

9 水溶性硫酸根离子的测定

9.1 EDTA 间接滴定法

9.1.1 方法原理

在土壤浸出液中加入钡镁混合液， Ba^{2+} 将溶液中的 SO_4^{2-} 完全沉淀并过量。过量的 Ba^{2+} 和加入的 Mg^{2+} 连同浸出液中原有的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，在 pH10 的条件下，以络黑 T 为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定，由沉淀 SO_4^{2-} 净消耗的 Ba^{2+} 量，计算吸取的浸出液中 SO_4^{2-} 量，添加一定量的 Mg^{2+} ，可使终点清晰，为了防止 BaCO_3 沉淀生成，土壤浸出液必须酸化，同时加热至沸以赶去 CO_2 ，并趁

11 离子总量的计算

11.1 结果计算

$$\text{土壤中水溶性盐离子总量, cmol/kg} = \text{cmol /kg}(1/2 \text{Ca}^{2+} + 1/2 \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+) + \text{cmol /kg}(1/2 \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + 1/2 \text{SO}_4^{2-}) \dots\dots\dots (23)$$

$$\text{土壤中水溶性盐离子总量, g/kg} = \text{Ca}^{2+} \text{ g/kg} + \text{Mg}^{2+} \text{ g/kg} + \text{K}^+ \text{ g/kg} + \text{Na}^+ \text{ g/kg} + \text{CO}_3^{2-} \text{ g/kg} + \text{HCO}_3^- \text{ g/kg} + \text{Cl}^- \text{ g/kg} + \text{SO}_4^{2-} \text{ g/kg} \dots \quad (24)$$

11.2 允许误差

表 2 全盐量与离子总量之间的允许误差

全盐量范围, g kg ⁻¹	< 0.5	0.5 ~ 2	2 ~ 5	> 5
允许误差, %	-25 ~ +20	-20 ~ +15	-15 ~ +10	-10 ~ +15

$$\text{允许误差, \%} = \frac{\text{离子总量 g/kg} - \text{全盐量 g/kg}}{\text{全盐量 g/kg}} \times 100$$

表 3 全盐量两次测定的允许偏差

全盐量范围, g kg ⁻¹	< 0.5	0.5~2	2~5	> 5
允许偏差, %	15~20	10~15	5~10	< 5

表 4 各个离子两次测定的允许偏差

离子含量范围, cmol kg ⁻¹	< 0.5	0.5 ~ 1	1 ~ 5	> 5
允许偏差, %	10 ~ 15	5 ~ 10	3 ~ 5	< 3

附录 A

(规范性)

水溶性氯离子、硫酸根离子的同时测定 离子色谱法

A.1 方法原理

土壤浸出液中的阴离子，经阴离子色谱柱交换分离，抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

A.2 试剂或材料

A.2.1 实验用水：一级水。

A.2.2 氯化钠 (NaCl)：优级纯。

A.2.3 无水硫酸钠 (NaSO₄)：优级纯。

A.2.4 无水硫酸钠 (NaSO₄)：优级纯。

A.2.5 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。

A.2.6 碳酸钠 (Na₂CO₃)：优级纯。

A.2.7 碳酸氢钠 (NaHCO₃)：优级纯。

A.2.8 丙酮 (C₃H₆O)：色谱纯。

A.2.9 氯离子标准贮备液： $\rho(Cl^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.6485 g 经 270℃~300℃ 烘干 4h 的氯化钠 (A.2.2) 溶于适量水中，转入 1000 mL 容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。亦可直接购买市售有证标准溶液。

A.2.10 硫酸根离子标准贮备液： $\rho(SO_4^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.4792 g 经 270℃~300℃ 烘干 4h 的无水硫酸钠 (A.2.3) 溶于适量水中，全部转入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。亦可直接购买市售有证标准溶液。

A.2.11 硫酸根离子和氯离子混合标准使用液： $\rho(SO_4^{2-}, Cl^-) = 200 \text{ mg/L}$ 。

分别移取 20.0 mL 氯离子标准贮备液 (A.2.4)、20.0 mL 硫酸根离子标准贮备液 (A.2.5) 于 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。配制成含有 200 mg/L 的 Cl⁻200 mg/L 的 SO₄²⁻的混合标准使用液。

A.2.12 氢氧化钾溶液：c(KOH)=100 mmol/L。

称取 5.611g 氢氧化钾(A.2.5)，加水至 1000 mL，混匀。也可使用自动淋洗液发生器 OH 型制备(梯度色谱条件用)。

A.2.13 碳酸盐淋洗液(5.0 mmol/L Na₂CO₃+2.0 mmol/L NaHCO₃+4%丙酮)。

称取 0.530g 碳酸钠(A.2.6)，0.168g 碳酸氢钠(A.2.7)，移取 40 mL 丙酮(A.2.8)，加水至 1000 mL，超声混匀(等度色谱条件用)。

A.3 仪器设备

A.3.1 离子色谱仪带电导检测器。

A.3.2 水性滤膜针头滤器：0.22 μm。

A.4 操作步骤

A.4.1 离子色谱分析参考条件 1

A.4.1.1 色谱柱：氢氧化物选择性，可兼容梯度洗脱的高容量阴离子交换柱。

A.4.1.2 柱温箱温度：30℃

A.4.1.3 抑制剂：连续自动再生膜阴离子抑制器，或等效抑制装置。

A.4.1.4 检测器：电导检测器，检测池温度 35℃。

A.4.1.5 淋洗液：氢氧化钾溶液(A.2.12)，梯度淋洗。淋洗液 OH 浓度变化梯度程序见表 5：

表 5 淋洗梯度程序

时间/ (min)	OH ⁻ 浓度/ (mmol/L)
0	9
10	9
15	20
18	20
20	9
25	9

A.4.1.6 淋洗液流速：1.0 mL/min。

A.4.1.7 进样体积: 25 uL, 可根据测试溶液中被测离子含量进行调整。

A.4.2 离子色谱分析参考条件 2

A.4.2.1 色谱柱: 碳酸盐选择性, 阴离子交换柱。

A.4.2.2 柱温箱温度: 40℃

A.4.2.3 抑制器: 自动再生阴离子抑制器, 或等效抑制装置。

A.4.2.4 检测器: 电导检测器, 检测池温度 35℃

A.4.2.5 淋洗液: 碳酸盐淋洗液(5.6), 等度淋洗。

A.4.2.6 淋洗液流速: 0.7mL/min。

A.4.2.7 进样体积: 20 uL, 可根据样品中被测离子含量进行调整。

A.4.3 标准曲线的绘制

分别准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL 混合标准使用液(A.2.11)置于一组 100 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至标线, 混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列 0、1、2、5、10、20 mg/L 的混合标液。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪, 记录峰面积(或峰高)。以各离子的质量浓度为横坐标, 峰面积(或峰高)为纵坐标, 绘制标准曲线。

A.4.4 试样的测定

将土壤浸提液(4.3)过 0.22 μm 的水系滤膜(A.3.2)于 2 mL 进样小瓶中备用。

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和步骤, 将试样注入离子色谱仪测定阴离子浓度, 以保留时间定性, 仪器响应值定量。

注: 若测定结果超出标准曲线范围, 应将样品用实验用水稀释处理后重新测定; 可预先稀释 50 至 100 倍后试进样, 再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析, 同时记录样品稀释倍数(f)。

A.4.5 空白试验

按照与试样的测定相同的色谱条件和步骤, 将空白试样注入离子色谱仪测定阴离子浓度, 以保留时间定性, 仪器响应值定量。

A.5 结果计算

$$\text{土壤 } \text{Cl}^-, \text{ g/kg} = \frac{c_{\text{Cl}} \times V \times f}{m \times 1000} \dots \quad (\text{A.1})$$

$$\text{土壤 } \text{Cl}^- \text{ 含量} [\text{cmol(Cl}^-)/\text{kg}] = \text{土壤 } \text{Cl}^- \text{ 含量} [\text{g/kg}] / 0.0355 / 10 \dots \quad (\text{A.2})$$

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-}, \text{ g/kg} = \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}} \times V \times f}{m \times 1000} \dots \quad (\text{A.3})$$

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})/\text{kg}] = \text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} [\text{g/kg}] / 0.0480 / 10 \dots \quad (\text{A.4})$$

式中:

c_{Cl} —待测液中氯离子的浓度, mg/L;

$c_{\text{SO}_4^{2-}}$ —待测液中硫酸根离子的浓度, mg/L;

m —称取风干试样质量, 单位为 g, 本试验为 50.00 g;

V —浸提液体积, mL;

f —稀释倍数;

0.0355— Cl^- 的摩尔质量, kg/mol;

0.0480— SO_4^{2-} 的摩尔质量, kg/mol。

A.6 允许误差

见 11.2。

附录 B

(规范性)

水溶性钾、钙、钠、镁的同时测定 电感耦合等离子体发射光谱法

B.1 方法原理

试样溶液中的元素在电感耦合等离子（ICP）光源中原子化并激发至高能态，处于高能态的原子跃迁至基态时产生具有特征波长的电磁辐射，辐射强度与原子浓度成正比，从而测得试样中的相应元素的含量。

B.2 试剂或材料

- B.2.1 钙标准储备液： $\rho(\text{Ca}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。同 8.2.2.8。
- B.2.2 镁标准储备液： $\rho(\text{Mg}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。同 8.2.2.10。
- B.2.3 钠标准储备液： $\rho(\text{Na}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。同 10.1.2.4。
- B.2.4 钾标准储备液： $\rho(\text{K}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。同 10.1.2.5。
- B.2.5 混合标准使用液： $\rho(\text{K}^+、\text{Na}^+、\text{Ca}^{2+}、\text{Mg}^{2+}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

分别移取 10.00 mL 钙、镁、钾和钠离子标准储备液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，贮于聚乙烯瓶中。

- B.2.7 氩气（Ar）：氩气（≥99.995%）或液氩。

B.3 仪器设备

- B.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

B.4 操作步骤

B.4.1 标准曲线的制作

分别准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL 混合标准使用液（B.2.5）置于一组 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列 0、1、2、5、10、20 mg/L 的混合标液。

测定前，根据待测元素性质和仪器性能，进行氩气流量、观测高度、射频发生器功率、积分时间等测量条件优化。然后用等离子体发射光谱仪在波长 317.933 nm（钙），波长 285.213 nm（镁），波长 589.59 nm（钠），波长 766.491 nm（钾）测定各标准溶液各元素的辐射强度。以各标准溶液待测元素的质量浓度（mg/L）为横坐标，相应的辐射强度为纵坐标，制作标准曲线。

注：可根据不同仪器灵敏度调整标准曲线的质量浓度。

B.4.2 试样溶液的测定

试样溶液直接（或适当稀释后），在与测定标准系列溶液相同的条件下，测得各元素的辐射强度，与标准系列比较，得到试样溶液中各元素的相应质量浓度（mg/L）。

B.4.3 空白试验

除不加试样外，其他步骤同试样溶液的测定。

B.5 结果计算

$$\text{土壤 Ca}^{2+} \text{含量} [\text{g/kg}] = \frac{c_{Ca} \times V \times f}{m \times 1000} \dots \quad (\text{B.2})$$

$$\text{土壤 Ca}^{2+} \text{含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}] = \text{土壤 Ca}^{2+} \text{含量} [\text{g/kg}] / 0.0200 / 10 \dots \quad (\text{B.3})$$

$$\text{土壤 Mg}^{2+} \text{含量} [\text{g/kg}] = \frac{c_{Mg} \times V \times f}{m \times 1000} \dots \quad (\text{B.4})$$

$$\text{土壤 Mg}^{2+} \text{含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}] = \text{土壤 Mg}^{2+} \text{含量} [\text{g/kg}] / 0.0122 / 10 \dots \quad (\text{B.5})$$

$$\text{土壤 Na}^+ \text{含量} [\text{g/kg}] = \frac{c_{Na} \times V \times f}{m \times 1000} \dots \quad (\text{B.6})$$

$$\text{土壤 Na}^+ \text{含量} [\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}] = \text{土壤 Na}^+ \text{含量} [\text{g/kg}] / 0.0230 / 10 \dots \quad (\text{B.7})$$

$$\text{土壤 K}^+ \text{含量} [\text{g/kg}] = \frac{c_K \times V \times f}{m \times 1000} \dots \quad (\text{B.8})$$

$$\text{土壤 K}^+ \text{含量} [\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}] = \text{土壤 K}^+ \text{含量} [\text{g/kg}] / 0.0390 / 10 \dots \quad (\text{B.9})$$

式中：

c_{Ca} —待测液中钙离子的浓度，mg/L；

c_{Mg} —待测液中镁离子的浓度，mg/L；

c_{Na} —待测液中钠离子的浓度，mg/L；

c_K —待测液中钾离子的浓度, mg/L;
 m —称取风干试样质量, 单位为 g, 本试验为 50.00 g;

V —浸提液体积, mL;

f —稀释倍数;

0.0200--- $\frac{1}{2}$ Ca²⁺的摩尔质量, kg/mol;

0.0122--- $\frac{1}{2}$ Mg²⁺的摩尔质量, kg/mol;

0.0230---Na⁺的摩尔质量, kg/mol;

0.0390---K⁺的摩尔质量, kg/mol;

B.6 允许误差

见 11.2。
