

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 $0.45 \mu\text{m}$ 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 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 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（ H_2O_2 ）：分析纯。

5.1.2.2 过氧化氢溶液： $\psi(\text{H}_2\text{O}_2) = 15\%$ 。

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 0.000 1 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) 20 mL~50 mL(视含盐量而定,所取体积中含盐 50 mg~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 4 h^[注4],然后移至干燥器中冷却,用分析天平称重(一般冷却 30 min^[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 0.0003 g。

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 25 ml,含盐量<0.5%,则吸取 50 mL 或 100 mL。保持盐分含量在 0.02 g~0.2 g 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 10 mL 2%~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

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

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 50.00 g;

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,导电能力的强弱可用电导率表示。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 0.2 mS/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) 1.4910 g,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)
0.000 5	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

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

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

$$\text{土壤 HCO}_3^- \text{含量} [\text{cmol}(\text{HCO}_3^-)/\text{kg}] = \frac{(V_2 - V_1) \times c}{m \times 10} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{土壤 HCO}_3^- \text{含量} [\text{g/kg}] = \text{土壤 HCO}_3^- \text{含量} [\text{cmol}(\text{HCO}_3^-)/\text{kg}] \times 0.0610 \times 10 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c —1/2 H_2SO_4 标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 —滴定 CO_3^{2-} 所用 1/2 H_2SO_4 标准溶液的体积, mL;

V_2 —滴定 HCO_3^- 所用 1/2 H_2SO_4 标准溶液的体积, 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;

0.0300—(1/2 CO_3^{2-}) 的摩尔质量, kg/mol;

0.0610— HCO_3^- 的摩尔质量, kg/mol。

7 水溶性氯离子的测定

7.1 容量法

7.1.1 方法原理

在 pH 6.5~10.0 的溶液中, 根据分别沉淀的原理, 以铬酸钾(K_2CrO_4)为指示剂, 用硝酸银(AgNO_3)标准溶液滴定氯离子(Cl^-)。在等当点前, 银离子首先与氯离子作用生成氯化银(AgCl)白色沉淀, 而在等当点之后, 银离子与铬酸根作用生成砖红色铬酸银(Ag_2CrO_4)沉淀, 指示达到终点。由所消耗硝酸银标准溶液的量计算出土壤中氯离子(Cl^-)含量。

7.1.2 试剂或材料

7.1.2.1 氯化钠 (NaCl): 基准试剂。

7.1.2.2 硝酸银 (AgNO_3): 分析纯。

7.1.2.3 铬酸钾 (K_2CrO_4): 分析纯。

7.1.2.4 碳酸氢钠 (NaHCO_3): 分析纯。

7.1.2.5 氯离子标准溶液: $\rho(\text{Cl})=1 \text{ mg/mL}$ 。

准确称取 1.6487g 经 270℃~300℃烘干 4h 的氯化钠 (7.2.2.1) 于 100 mL 烧杯中, 用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度, 混匀。亦可直接购买市售有证标准溶液。

7.1.2.4 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.398 g 硝酸银 (7.1.2.1) 于 100 mL 烧杯中, 用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度, 混匀。贮存于棕色瓶中。使用前用氯离子标准溶液 (7.1.2.5) 滴定其准确浓度, 现用现标。

7.1.2.5 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ 。

称取 4.267 g 硝酸银 (7.1.2.1) 于 100 mL 烧杯中, 用水溶解后转移至 25 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度, 混匀。贮存于棕色瓶中。

7.1.2.6 铬酸钾指示剂: $\rho(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 50 \text{ g/L}$ 。

称取 5.0 g K_2CrO_4 (7.1.2.2) 溶于少量水中, 滴加 1 mol/L 硝酸银溶液 (7.1.2.5) 至有砖红色沉淀生成, 放置过夜后, 过滤, 滤液稀释至 100 mL。

7.1.2.7 碳酸氢钠溶液: $c(\text{NaHCO}_3) = 0.02 \text{ mol/L}$ 。

称取 1.7 g 碳酸氢钠(NaHCO_3)溶于水中, 转入 1 L 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度。

7.1.3 仪器设备

7.1.3.1 滴定管 (25 mL)

7.1.3.2 常规实验仪器设备。

7.1.4 操作步骤

继续向滴定过碳酸根和碳酸氢根的土壤浸出液 (6.4) 中滴加碳酸氢钠溶液 (7.1.2.7) 约 4 滴, 至变为纯黄色 (pH 约为 7) 或直接吸取土壤浸出液 (4.3) 25.00 mL, 放入 150 mL 三角瓶中, 然后滴加铬酸钾指示剂 (7.1.2.2) 8 滴, 在不断摇动下, 用硝酸银标准溶液 (7.1.2.4) 滴定至出现砖红色沉淀且经摇动不再消失为止, 记录所用硝酸银标准溶液体积 V_3 。

移取 25.00 mL 蒸馏水, 同上法做空白试验, 记录消耗硝酸银标准溶液体积 V_4 。

注 1: 滴定过程中生成的 AgCl 沉淀, 容易吸附 Cl^- , 使溶液中的 Cl^- 浓度降低, 以致未到终点时即过早产生砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀。故滴定时须不断剧烈摇动, 使被吸附的 Cl^- 释出。待测液如有颜色致使滴定终点难以判断时, 可改用电位滴定法 (7.2) 测定。

注 2: 如土壤浸出液中氯离子含量很高, 可减少土壤浸出液 (4.3) 的移取体积。空白试验蒸馏水体积同样品溶液。

7.1.5 结果计算

$$\text{土壤 Cl}^- \text{含量}[\text{cmol}(\text{Cl}^-)/\text{kg}] = \frac{(V_3 - V_4) \times c}{m \times 10} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{土壤 Cl}^- \text{含量}[\text{g/kg}] = \text{土壤 Cl}^- \text{含量}[\text{cmol}(\text{Cl}^-)/\text{kg}] \times 0.0355 \times 10 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

c —硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

V_3 —滴定待测液所用硝酸银标准溶液的体积, mL;

V_4 —滴定空白溶液所用硝酸银标准溶液的体积, 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;

0.0355—Cl⁻的摩尔质量, kg/mol。

7.2 电位滴定法

7.2.1 方法原理

以银电极为指示电极, 用硝酸银标准滴定溶液滴定氯离子, 借助自动电位滴定仪的电位突变确定反应终点, 由消耗的硝酸银标准滴定溶液体积计算氯离子含量。

7.2.2 试剂或材料

7.2.2.1 氯化钠 (NaCl): 基准试剂。

7.2.2.2 硝酸银 (AgNO₃): 分析纯。

7.2.2.3 氯离子标准溶液: (Cl⁻)=1 mg/mL。

准确称取 1.6487g 经 270℃~300℃烘干 4h 的氯化钠 (7.2.2.1) 于 100 mL 烧杯中, 用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度, 混匀。亦可直接购买市售有证标准溶液。

7.2.2.4 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

称取 1.70 g 硝酸银 (7.1.2.2) 于 100 mL 烧杯中, 用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度, 混匀。贮存于棕色瓶中。

7.2.2.5 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.005 \text{ mol/L}$ 。

称取 0.85 g 硝酸银 (7.1.2.2) 于 100 mL 烧杯中, 用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释定容至刻度, 混匀。贮存于棕色瓶中。

7.2.3 仪器设备

7.2.3.1 自动电位滴定仪, 配有银电极。

7.2.3.2 常规实验仪器设备。

7.2.4 操作步骤

7.2.4.1 空白试验

按仪器说明书进行空白值测定。

7.2.4.2 硝酸银溶液的标定

准确吸取 3.0 mL 氯离子标准溶液 (7.2.2.3) 于滴定杯中, 加水至液面没过电极后标定。两次标定值的相对相差应不大于 0.5%。

7.2.4.3 测定

移取一定体积的土壤浸出液 (4.3) 于自动电位滴定仪的滴定杯中, 加水至液面没过电极, 用已标定的硝酸银溶液 (7.2.2.4 或 7.2.2.5) 进行滴定。

7.2.5 结果计算

$$\text{土壤 Cl}^- \text{含量}[\text{cmol}(\text{Cl}^-)/\text{kg}] = \frac{(V_5 - V_6) \times c}{m \times 10} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{土壤 Cl}^- \text{含量}[\text{g/kg}] = \text{土壤 Cl}^- \text{含量}[\text{cmol}(\text{Cl}^-)/\text{kg}] \times 0.0355 \times 10 \dots\dots\dots (8)$$

式中:

c —硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

V_5 —滴定待测液所用硝酸银标准溶液的体积, mL;

V_6 —滴定空白溶液所用硝酸银标准溶液的体积, 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;

0.0355—Cl⁻的摩尔质量, kg/mol。

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 $\text{pH} > 12$ 的溶液中, Mg^{2+} 沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 用 EDTA 标准溶液直接滴定 Ca^{2+} , 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 Ca^{2+} 量。在 pH 约为 10 的溶液中, 用 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的合量, 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 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的合量, 再减去 Ca^{2+} 量, 即得 Mg^{2+} 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 (NH_4Cl): 分析纯。

8.1.2.4 钙羧酸 ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$): 分析纯。

8.1.2.5 铬黑 T ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$): 分析纯。

8.1.2.6 氯化钠 (NaCl): 分析纯。

8.1.2.7 EDTA 二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 分析纯。

8.1.2.8 氧化锌 (ZnO): 基准试剂。

8.1.2.9 浓氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$): 密度 0.90 g/mL , 含 NH_3 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 1 L 水中。

8.1.2.12 $\text{pH} 10$ 氨缓冲溶液: 称取 70 g 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 L 。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 0.5 g 钙羧酸 (8.1.2.4) 与 50 g 经 105°C 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 1.0 g 铬黑 T (8.1.2.5) 与 200 g 经 105°C 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 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 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 $\text{pH} 10$ 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 0.1 g), 摇匀, 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 V_7 。

8.1.4.2 Ca^{2+} 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 , 摇匀, 放置 1 min , 加钙-羧酸指示剂 (8.1.2.15) 1 小勺 (约 0.1 g), 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 V_8 。

注 1: 以钙红为指示剂滴定 Ca^{2+} 时, 溶液的 pH 值应维持在 $12 \sim 14$ 之间。这时 Mg^{2+} 已沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 不致妨碍 Ca^{2+} 的滴定。所用的 NaOH 中不可含有 Na_2CO_3 , 以防 Ca^{2+} 被沉淀为 CaCO_3 。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 CaCO_3 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 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, 并计入 V_1 中。加入蔗糖能阻止 Ca 随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 可获得较好的结果。

如有大量 Mg 存在时 ($\text{Mg}:\text{Ca} > 5$)，为准确滴定 Ca，则应先加入稍过量的 EDTA，使其与 Ca 形成配位化合物，然后碱化，这样就只有纯 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀而不包藏 Ca。此后再用 CaCl_2 标准溶液回滴过剩的 EDTA，由 EDTA 净用量计算 Ca 量。

注 3：土壤浸出液中所含 Mn、Fe、Al、Ti 等金属离子的浓度很低，一般可不必使用掩蔽剂。如果 Mn^{4+} 稍多，在碱性溶液中指示剂易被氧化褪色，加入盐酸羟胺或抗坏血酸等还原剂可防止其氧化。如果 Fe、Al 等稍多，它们能封闭指示剂，可用三乙醇胺等掩蔽之。

注 4：以铬黑 T 为指示剂滴定 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 含量时，溶液应当准确地维持在 pH 10。pH 值太低或太高都会使终点不敏锐，从而导致结果不准确。

注 5：由于 Mg^{2+} 铬黑 T 螯合物与 EDTA 的反应，在室温下不能瞬间完成，故近终点时必须缓慢滴定，并充分摇动，否则易过终点。如果将滴定溶液加热至 50~60°C（其它条件同上），则可以用常速进行滴定。

8.1.5 结果计算

$$\text{土壤 } \text{Ca}^{2+} \text{ 含量 } [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}] = \frac{V_8 \times c \times 2}{m \times 10} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (9)$$

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

$$\text{土壤 } \text{Mg}^{2+} \text{ 含量 } [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}] = \frac{(V_7 - V_8) \times c \times 2}{m \times 10} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (11)$$

$$\text{土壤 } \text{Mg}^{2+} \text{ 含量 } [\text{g/kg}] = \text{土壤 } \text{Mg}^{2+} \text{ 含量 } [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}] \times 0.0122 \times 10 \dots\dots\dots (12)$$

式中：

c —EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

V_8 —滴定 Ca^{2+} 用 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_7 —滴定 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 含量用 EDTA 标准溶液的体积，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；

0.0200— $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔质量，kg/mol；

0.0122— $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ 的摩尔质量，kg/mol；

2—将 mol 换算成 $\text{mol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ 和 $\text{mol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})$ 。

8.2 原子吸收分光光度法

8.2.1 方法原理

试样溶液中的钙或镁以一定量的铜盐作释放剂，在贫燃性空气-乙炔焰中原子化，所产生的原子蒸气吸收从空心阴极灯射出特征波长光，吸光度值与一定浓度范围内的钙或镁含量成正比。

8.2.2 试剂或材料

8.2.2.1 氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。

8.2.2.2 氯化钠 (NaCl)：优级纯。

8.2.2.3 碳酸钙 (CaCO_3)：优级纯。

8.2.2.4 金属镁 (Mg)：光谱纯。

8.2.2.5 盐酸 (HCl)：分析纯。

8.2.2.6 氯化钠溶液： $\rho(\text{NaCl}) = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 25.4 g 氯化钠(8.2.2.2)溶于水，定容至 1 L。

8.2.2.7 氯化镧溶液： $\rho(\text{La}) = 50 \text{ g/L}$ 。

称取 13.4 g 氯化镧溶于 100 mL 水中。

8.2.2.8 钙标准储备液： $\rho(\text{Ca}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.4972 g（精确到 0.0001 g）经 110°C 烘干 4h 的碳酸钙（8.2.2.3），于 20 mL 水中，加入 10 mL 盐酸（8.2.2.5）至完全溶解，煮沸除去 CO_2 ，冷却后用水定容至 1 L。亦可直接购买市售有证标准溶液。

8.2.2.9 钙标准溶液： $\rho(\text{Ca}) = 100 \text{ mg/L}$ 。吸取钙标准储备液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 盐酸溶液，用水定容，混匀。亦可直接购买市售有证标准溶液。

8.2.2.10 镁标准储备液： $\rho(\text{Mg}) = 1\,000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.0000 g（精确到 0.0001 g）金属镁(8.2.2.4)，加入 30 mL 水，缓慢加入 30 mL 盐酸（8.2.5）至完全溶解，煮沸，冷却后用水定容至 1 L。可直接购买市售有证标准溶液。

8.2.2.11 镁标准溶液： $\rho(\text{Mg}) = 50 \text{ mg/L}$ 。吸取镁标准储备液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 盐酸溶液，用水定容，混匀。亦可直接购买市售有证标准溶液。

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、0.5 mL、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 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。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

$$\text{土壤 } \text{Ca}^{2+} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}] = \frac{c_{\text{Ca}} \times 50}{m \times 10^3 \times 200.4} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (13)$$

$$\text{土壤 } \text{Ca}^{2+} \text{ 含量} [\text{g/kg}] = \text{土壤 } \text{Ca}^{2+} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})/\text{kg}] \times 0.200 \dots\dots\dots (14)$$

$$\text{土壤 } \text{Mg}^{2+} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}] = \frac{c_{\text{Mg}} \times 50}{m \times 10^3 \times 121.5} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{土壤 } \text{Mg}^{2+} \text{ 含量} [\text{g/kg}] = \text{土壤 } \text{Mg}^{2+} \text{ 含量} [\text{cmol}(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+})/\text{kg}] \times 0.122 \dots\dots\dots (16)$$

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；

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，同时加热至沸以赶走 CO_2 ，并趁

热加入钡镁混合液，以促进 BaSO_4 沉淀熟化。吸取的土壤浸出液中 SO_4^{2-} 量的适宜范围约为 0.5 mg~10.0 mg，如 SO_4^{2-} 浓度过大，应减少浸出液的用量。

9.1.2 试剂或材料

9.1.2.1 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。

9.1.2.2 氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。

9.1.2.3 pH 10 氨缓冲溶液：同 8.1.2.12。

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

9.1.2.5 钡镁合剂：称取 1.22g 氯化钡 (9.1.2.1) 和 1.02g 氯化镁 (9.1.2.2) 溶于水，稀释至 500 mL。此溶液中 Ba^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度各为 0.01 mol/L，每 1 mL 约可沉淀 SO_4^{2-} 1 mg。

9.1.2.6 盐酸溶液 $V=1:1$ ：同 8.1.2.13。

9.1.2.7 铬黑 T 指示剂：同 8.1.2.16。

9.1.3 仪器设备

9.1.3.1 滴定管

9.1.3.2 常规实验仪器设备。

9.1.4 操作步骤

吸取土壤浸出液 25.00 mL (4.3) 于 150 mL 三角瓶中，加入盐酸溶液 (9.1.2.6) 2 滴，加热至沸。趁热用 10.00 mL 移液管缓慢地准确加入过量 25~100% 的钡镁合剂 (9.1.2.5)，使 SO_4^{2-} 沉淀完全。记录所用钡镁合剂的毫升数。继续保持溶液微沸 3 min，放置 2 小时后。加入 pH 10 氨缓冲液 (9.1.2.3) 5 mL，摇匀，再加入铬黑 T 指示剂 1 小勺 (约 0.1 g)。摇匀后，立即用 0.02 mol/L EDTA 标准溶液 (9.1.2.4) 滴定至溶液由酒红色突变为纯蓝色。记录所用 EDTA 溶液的毫升数为 V_9 。

取与以上所吸待测液同量的蒸馏水于 150 mL 三角瓶中，以下操作与上述待测液测定相同。记录消耗 EDTA 标准溶液的体积 V_{10} 。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定：同 8.1.4.1。

注 1：此法测定 SO_4^{2-} 时，试液中的 SO_4^{2-} 浓度不宜大于 300 mg/L。若 SO_4^{2-} 多于 8 mg 时，应酌量减少土壤浸出液的用量并稀释之。

注 2：沉淀 SO_4^{2-} 时加入的钡镁合剂必须适当过量 (过量 25~100%)，以维持溶液中剩余的 Ba^{2+} 达到一定浓度，使 SO_4^{2-} 沉淀完全，一般非硫酸盐盐土的耕层土壤样品加入 10 mL 即已足够。在热沸的酸性溶液中徐徐进行 BaSO_4 的沉淀和陈化，可使沉淀颗粒粗大，降低其溶度，以免在以后 EDTA 滴定时溶解。溶液沸热后二氧化碳亦已逐尽，以后不致生成 BaCO_3 、 CaCO_3 等沉淀。

9.1.5 结果计算

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量 } [\text{cmol } (\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) / \text{kg}] = \frac{(V_{10} + V_7 - V_9) \times c \times 2}{m \times 10} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (17)$$

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量 } [\text{g/kg}] = \text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 含量 } [\text{cmol } (\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) / \text{kg}] \times 0.0480 \times 10 \dots\dots\dots (18)$$

式中：

c —EDTA 标准溶液的浓度，mol/L；

V_7 —滴定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量所用 EDTA 标准溶液的体积，mL；

V_{10} —空白试验消耗 EDTA 标准溶液体积，mL；

V_9 —滴定待测液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及与 SO_4^{2-} 作用后剩余钡镁混合液中 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 所消耗 EDTA 标准溶液体积的体积，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；

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

2—将 mol 换算成 $\text{mol}(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-})$ 。

9.2 离子色谱法

按照附录 A 的规定执行。

10 水溶性钾、钠离子的测定

10.1 火焰光度法

10.1.1 方法原理

试样溶液中的钾和钠原子被火焰的热能所激发，当被激发的电子从较高能级跃迁到较低能级时，放出一定的能量而产生固定波长的谱线，通过光电系统对辐射光能的测量，从而测得试样中的钾和

钠含量。

10.1.2 试剂或材料

10.1.2.1 氯化钠(NaCl)：优级纯。

10.1.2.2 氯化钾(KCl)：优级纯。

10.1.2.3 硫酸铝[Al₂(SO₄)₃]：分析纯。

10.1.2.4 钠标准储备液： $\rho(\text{Na}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.5421 g (精确到 0.0001 g) 于 500~600℃灼烧至恒重的氯化钠(10.1.2.1)，用水溶解并定容至 1 L。亦可直接购买市售有证标准溶液。

10.1.2.5 钾标准储备液： $\rho(\text{K}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.9067 g (精确到 0.0001 g) 于 500~600℃灼烧至恒重的氯化钾(10.1.2.2)，用水溶解并定容至 1 L。亦可直接购买市售有证标准溶液。

10.1.2.6 Na⁺、K⁺混合标准液： $\rho(\text{Na}, \text{K}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

将 1000 mg/L Na⁺和 K⁺标准溶液(10.1.2.4 和 10.1.2.5)准确的等体积混合，贮于聚乙烯瓶中。

10.1.2.7 Na⁺、K⁺混合标准液： $\rho(\text{Na}, \text{K}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

移取 20 mL 500 mg/mL Na⁺和 K⁺标准溶液(10.1.2.4)于 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至刻度，混匀，贮于聚乙烯瓶中。

10.1.2.8 硫酸铝溶液： $c[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 34g 硫酸铝(10.1.2.1)溶于 1 升水中。

10.1.2.9 液化石油气。

10.1.3 仪器设备

10.1.3.1 火焰光度计。

10.1.4 分析步骤

10.1.4.1 标准曲线的制作

准确吸取 100mg/L Na⁺、K⁺标准溶液(10.1.2.7) 0.00、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 mL，分别放入 50mL 容量瓶中。各加入 2 mL 1 mol/L 硫酸铝溶液(10.1.2.8)，用水定容，即得 0、5、10、20、30、40、50mg/L Na⁺和 K⁺标准系列溶液。在与土壤浸出液测定的同时，分别在火焰光度计上测得 Na⁺、K⁺标准系列溶液的读数(检流计)。以各标准溶液钠、钾的质量浓度(mg/L)为横坐标，相应读数为纵坐标，制作标准曲线。

注：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。

10.1.4.2 试样溶液的测定

吸取土壤浸出液(4.3) 5.00~10.00 mL (视 Na⁺、K⁺含量而定)于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mol/L 硫酸铝溶液(10.1.2.8)，用水定容，摇匀。将此液在火焰光度计上，与测定标准系列溶液相同的仪器条件下，分别进行 Na⁺和 K⁺测定，记录读数。从工作曲线上查得该液中 Na⁺和 K⁺的含量。

10.1.5 结果计算

$$\text{土壤 Na}^+ \text{含量} [\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}] = \frac{c_{\text{Na}} \times 50}{m \times 10^3 \times 230} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (19)$$

$$\text{土壤 Na}^+ \text{含量} [\text{g/kg}] = \text{土壤 Na}^+ \text{含量} [\text{cmol}(\text{Na}^+)/\text{kg}] \times 0.230 \dots\dots\dots (20)$$

$$\text{土壤 K}^+ \text{含量} [\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}] = \frac{c_{\text{K}} \times 50}{m \times 10^3 \times 390} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (21)$$

$$\text{土壤 K}^+ \text{含量} [\text{g/kg}] = \text{土壤 K}^+ \text{含量} [\text{cmol}(\text{K}^+)/\text{kg}] \times 0.390 \dots\dots\dots (22)$$

式中：

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；

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；

230 和 390—每厘摩尔钠离子(Na⁺)和每厘摩尔钾离子(K⁺)的质量，mg；

0.230 和 0.390—每厘摩尔钠离子(Na⁺)和每厘摩尔钾离子(K⁺)的质量，g；

10.2 电感耦合等离子体发射光谱法

按照附录 B 的规定执行。

11 离子总量的计算

11.1 结果计算

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

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

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： $\rho(\text{Cl}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

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： $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

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： $\rho(\text{SO}_4^{2-}、\text{Cl}^-) = 200 \text{ mg/L}$ 。

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： $c(\text{KOH}) = 100 \text{ mmol/L}$ 。

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 抑制器：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 μL ，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：0.7 mL/min。

A.4.2.7 进样体积：20 μL ，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

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

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

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

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

式中：

c_{Cl} —待测液中氯离子的浓度，mg/L；

c_{SO_4} —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体 (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: $\rho(\text{Ca}) = 1\,000\text{ mg/L}$ 。同 8.2.2.8。

B.2.2 镁标准储备液: $\rho(\text{Mg}) = 1\,000\text{ mg/L}$ 。同 8.2.2.10。

B.2.3 钠标准储备液: $\rho(\text{Na}) = 1\,000\text{ mg/L}$ 。同 10.1.2.4。

B.2.4 钾标准储备液: $\rho(\text{K}) = 1\,000\text{ mg/L}$ 。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 ($\geq 99.995\%$) 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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--- $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 的摩尔质量, kg/mol;

0.0122--- $\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$ 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。
