

前 言

本标准是对 GB/T 7863—1987《森林土壤阳离子交换量的测定》的修订。在修订中,对不符合国家法定计量单位标准的单位、不符合全国科学名词审定委员会公布的土壤学名词的名词予以修改;在编写上,按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

土壤阳离子交换量常用的测定方法包括:酸性和中性土壤采用乙酸铵交换法,石灰性土壤可试用氯化铵-乙酸铵交换法。乙酸铵交换法测定土壤交换量的优点是:乙酸铵与盐基不饱和土壤作用时,释放出来的是弱酸,不致破坏土壤吸收复合体,乙酸铵的缓冲性强,先后交换出来的溶液的 pH 值几乎不变,如需测定溶液中的交换性阳离子组成时,多余的乙酸铵也容易被灼烧分解,因此此法目前国内外均普遍应用。乙酸铵交换法的缺点是:如土壤中的某些粘土矿物(蛭石或黑云母等)吸附铵离子的能力特别强,很难被蒸馏出来,此外乙酸铵能与部分腐殖质形成溶胶而被淋洗,使测定结果偏低,但对某些富含铁、铝的土壤,又因土壤胶体吸附过量的铵离子,不易被乙醇洗去,使测定结果略偏高。氯化铵-乙酸铵交换法是目前石灰性土壤阳离子交换量测定的较好的方法,测定结果准确、稳定、重现性好,用氯化铵去除样品中的碳酸钙是本法的特点,它不会破坏粘土矿物,并有较快的分析速度,但它也有同乙铵交换法相似的缺点。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7863—1987 作废。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、杨光澄、屠星南、张萍。

森林土壤阳离子交换量的测定

LY/T 1243—1999

Determination of cation exchange capacity in forest soil

1 范围

本标准规定了采用乙酸铵交换法和氯化铵-乙酸铵交换法测定森林土壤阳离子交换量的方法。
本标准适用于森林土壤阳离子交换量的测定。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

LY/T 1245—1999 森林土壤交换性钙和镁的测定

3 1 mol/L 乙酸铵交换法

3.1 方法要点

用 1 mol/L 乙酸铵溶液(pH7.0)反复处理土壤,使土壤成为 NH_4^+ 饱和土。用乙醇洗去多余的乙酸铵后,用水将土壤洗入凯氏瓶中,加固体氧化镁蒸馏。蒸馏出的氨用硼酸溶液吸收,然后用盐酸标准溶液滴定。根据 NH_4^+ 的量计算阳离子交换量。本方法适用于酸性与中性森林土壤中阳离子交换的测定。

3.2 试剂

3.2.1 1 mol/L 乙酸铵溶液(pH7.0):77.09 g 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 化学纯)用水溶解,稀释至近 1 L。如 pH 不在 7.0,则用 1:1 氨水或稀乙酸调节至 pH7.0,然后稀释至 1 L。

3.2.2 乙醇溶液(工业用,必须无 NH_4^+)。

3.2.3 液体石蜡(化学纯)。

3.2.4 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂:0.099 g 溴甲酚绿和 0.066 g 甲基红于玛瑙研钵中,加少量乙醇,研磨至指示剂完全溶解为止,最后加乙醇至 100 mL。

3.2.5 20 g/L 硼酸-指示剂溶液:20 g 硼酸(H_3BO_3 , 化学纯)溶于 1 L 水中。每升硼酸溶液中加入甲基红-溴甲酚绿混合指示剂 20 mL,并用稀酸或稀碱调节至紫红色(葡萄紫色),此时该溶液的 pH 为 4.5。

3.2.6 0.05 mol/L 盐酸标准溶液:每升水中注入 4.5 mL 浓盐酸,充分混匀,用硼砂标定。标定剂硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)必须保存于相对湿度 60%~70%的空气中,以确保硼砂含 10 个水合水,通常可在干燥器的底部放置氯化钠和蔗糖的饱和溶液(并有二者的固体存在),密闭容器中空气的相对湿度即为 60%~70%。

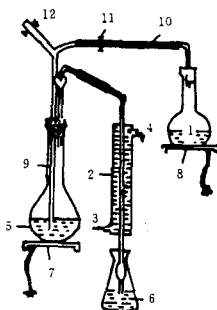
称取 2.3825 g 硼砂溶于水,定容至 250 mL,得 0.05 mol/L 硼砂标准溶液 [$c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0.05 \text{ mol/L}$]。吸取上述溶液 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加 2 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂(或 2 g/L 甲基红指示剂),用配好的 0.05 mol/L 盐酸溶液滴定至溶液变酒红色为终点(甲基红的终点为由黄突变为微红色)。同时做空白试验。盐酸标准溶液的浓度按式(1)计算,取三次标定结果的平均值。

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1 - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

- 式中： c_1 ——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；
 V_1 ——盐酸标准溶液的体积，mL；
 V_0 ——空白试验用去盐酸标准溶液的体积，mL；
 c_2 ——硼砂标准溶液的浓度，mol/L；
 V_2 ——用去硼砂标准溶液的体积，mL。

- 3.2.7 pH10 缓冲溶液：同 LY/T 1245—1999 中 3.2.1。
 3.2.8 K-B 指示剂：同 LY/T 1245—1999 中 3.2.2。
 3.2.9 固体氧化镁：将氧化镁（化学纯）置于镍蒸发器内，在 500～600℃ 高温电炉中灼烧半小时，冷后贮藏在密闭的玻璃器皿内。
 3.2.10 纳氏试剂：134 g 氢氧化钾（KOH，分析纯）溶于 460 mL 水中。20 g 碘化钾（KI，分析纯）溶于 50 mL 水中，加入大约 32 g 碘化汞（HgI₂，分析纯），使溶解至饱和状态。然后将两溶液混合即成。
 3.3 主要仪器

电动离心机（转速 3 000～4 000 r/min），离心管（100 mL），凯氏瓶（150 mL），蒸馏装置（图 1）。



1—蒸气发生器；2—冷凝系统；3—冷凝水进口；4—冷凝水出口；5—凯氏瓶；
 6—吸收瓶；7、8—电炉；9—Y形管；10—橡皮管；11—螺丝夹；12—弹簧夹

图 1 蒸馏装置示意图

3.4 测定步骤

- 3.4.1 称取通过 2 mm 筛孔的风干样 2.0 g，质地较轻的土壤称 5.0 g，放入 100 mL 离心管中，沿离心管壁加入少量 1 mol/L 乙酸铵溶液，用橡皮头玻璃棒搅拌土样，使其成为均匀的泥浆状态。再加 1 mol/L 乙酸铵溶液至总体积约 60 mL，并充分搅拌均匀，然后用 1 mol/L 乙酸铵溶液洗净橡皮头玻璃棒，溶液收入离心管内。
 3.4.2 将离心管成对放在粗天平的两盘上，用乙酸铵溶液使之质量平衡。平衡好的离心管对称地放入离心机中，离心 3～5 min，转速 3 000～4 000 r/min，如不测定交换性盐基，离心后的清液即弃去，如需要测定交换性盐基时，每次离心后的清液收集在 250 mL 容量瓶中，如此用 1 mol/L 乙酸铵溶液处理 3～5 次，直到最后浸出液中无钙离子反应为止。最后用 1 mol/L 乙酸铵溶液定容，用于测定交换性盐基。
 3.4.3 往载土的离心管中加入少量工业用乙醇，用橡皮头玻璃棒搅拌土样，使其成为泥浆状态，再加乙醇约 60 mL，用橡皮头玻璃棒充分搅匀，以便洗去土粒表面多余的乙酸铵，切不可有小土团存在。然后将离心管成对放在粗天平的两盘上，用乙醇溶液使之质量平衡，并对称放入离心机中，离心 3～5 min，转速 3 000～4 000 r/min，弃去乙醇溶液。如此反复用乙醇洗 3～4 次，直至最后一次乙醇溶液中无铵离子

为止,用甲基红-溴甲酚绿混合指示剂检查铵离子。

3.4.4 洗净多余的铵离子,用水冲洗离心管的外壁,往离心管内加少量水,并搅拌均匀,用水把泥浆洗入150 mL 凯氏瓶中,并用橡皮头玻璃棒擦洗离心管的内壁,使全部土样转入凯氏瓶内,洗入水的体积应控制在50~80 mL。蒸馏前往凯氏瓶内加2 mL 液状石蜡和1 g 氧化镁,立即把凯氏瓶装在蒸馏装置上。

3.4.5 将盛有25 mL 20 g/L 硼酸指示剂吸收液的锥形瓶(250 mL)用缓冲管连接在冷凝管的下端。打开螺丝夹(蒸气发生器内的水要先加热至沸),通入蒸气,随后摇动凯氏瓶内的溶液使其混合均匀。打开凯氏瓶下的电炉,接通冷凝系统的流水。用螺丝夹调节蒸气流速度,使其一致,蒸馏约20 min,馏出液约达80 mL 以后,用甲基红-溴甲酚绿混合指示剂(或纳氏试剂)检查蒸馏是否完全。检查方法:取下缓冲管,在冷凝管下端取几滴馏出液于白瓷比色板的凹孔中,立即往馏出液内加1滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂。若呈紫红色,则表示氨已蒸完,若呈蓝色,需继续蒸馏(如加一滴纳氏试剂,无黄色反应,即表示蒸馏完全)。

3.4.6 将缓冲管连同锥形瓶内的吸收液一起取下,用水冲洗缓冲管的内外壁(洗入锥形瓶内),然后用盐酸标准溶液滴定。同时做空白试验。

3.5 结果计算

$$CEC = \frac{c \times (V - V_0)}{m_1 \times K_2 \times 10} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:CEC——阳离子交换量,cmol(+)/kg;

c——盐酸标准溶液的浓度,mol/L;

V——盐酸标准溶液的用量,mL;

V₀——空白试验盐酸标准溶液的用量,mL;

m₁——风干土样质量,g;

K₂——将风干土换算成烘干土的水分换算系数;

10——将mmol 换算成cmol 的倍数。

3.6 允许偏差

按表1规定。

表1 允许偏差

测定值 cmol(+)/kg	绝对偏差 cmol(+)/kg
>30	>1.5
30~10	1.5~0.5
<10	<0.5

注

1 如没有离心机也可改用淋洗法。

2 检查钙离子的方法:取最后一次乙酸铵浸出液5 mL 放在试管中,加pH10 缓冲液1 mL,加少许K-B 指示剂。如溶液呈蓝色,表示无钙离子;如呈紫红色,表示有钙离子,还要用乙酸铵继续浸提。

4 氯化铵-乙酸铵交换法

4.1 方法要点

土样样品先用1 mol/L 氯化铵溶液加热处理,分解除去土壤中的碳酸钙,然后用1 mol/L 乙酸铵交换法测定阳离子交换量。本方法适用于碳酸钙较少的石灰性森林土壤中阳离子交换量的测定。

4.2 试剂

4.2.1 1 mol/L 氯化铵溶液:53.5 g 氯化铵(NH₄Cl,化学纯)溶于水,稀释至1 L。

4.2.2 其他试剂同 3.2。

4.3 主要仪器

同 3.3。

4.4 测定步骤

称取通过 2 mm 筛孔的风干土样 5.0 g,放入 200 mL 烧杯中,加入 1 mol/L 氯化铵溶液约 50 mL,盖上表面皿,放在电炉上低温煮沸,直到无氨味为止(如烧杯内剩余溶液较少而仍有氨味时,则补加一些 1 mol/L 氯化铵溶液继续煮沸),烧杯内的土样用 1 mol/L 氯化铵溶液洗入 100 mL 离心管中,将离心管放在粗天平两盘上,用 1 mol/L 氯化铵溶液使之质量平衡。平衡好的离心管对称放入离心机中,离心 3~5 min,转速 3 000~4 000 r/min,弃去离心管中的清液。以下操作同 3.4。

4.5 结果计算

同 3.5。

4.6 允许偏差

同 3.6。
