

F-HZ-DZ-TR-0029

土壤—阳离子交换量的测定—乙酸铵交换法

1 范围

本方法适用于酸性和中性土壤阳离子交换量的测定。

2 原理

土壤的阳离子交换性能，是指土壤溶液中的阳离子与土壤固相阳离子之间所进行的交换作用，它是由土壤胶体表面性质所决定。土壤胶体是土壤中粘土矿物和腐殖酸以及相互结合形成的复杂有机矿质复合体，其吸收的阳离子包括钾、钠、钙、镁、铵、氢、铝等。土壤交换性能对植物营养和施肥有较大作用，它能调节土壤溶液的浓度，保持土壤溶液成分的多样性和平衡性，还可保持养分免于被雨水淋失。土壤阳离子交换性能分析包括阳离子交换量、交换性阳离子和盐基饱和度等。阳离子交换量是指土壤胶体所吸附的各种阳离子的总量，常作为评价土壤保肥能力的指标，是土壤缓冲性能的主要来源，是改良土壤和合理施肥的重要依据，它反映土壤的负电荷总量和表征土壤的化学性质。用中性乙酸铵溶液反复处理土壤，使土壤成为铵饱和的土，再用 95%乙醇洗去多余的乙酸铵后，用水将土样洗入凯氏瓶中，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，根据铵的量计算土壤阳离子交换量。

3 试剂

3.1 乙酸铵溶液：1mol/L，称取 77.09g 乙酸铵，用水溶解，加水稀释至近 1000mL，用氢氧化铵（1+1）或稀乙酸调节至 pH7.0，然后加水稀释至 1000mL。

3.2 乙醇（950mL/L）。

3.3 液体石蜡。

3.4 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂：称取 0.099g 溴甲酚绿和 0.066g 甲基红置于玛瑙研钵中，加少量乙醇（950mL/L），研磨至指示剂完全溶解为止，最后加乙醇（950mL/L）至 100mL。

3.5 硼酸指示剂溶液：称取 20g 硼酸，溶于 1000mL 水中。每 1000mL 硼酸溶液中加入 20mL 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，并用稀酸或稀碱溶液调节至紫红色（葡萄酒色），此时溶液的 pH 为 4.5。

3.6 盐酸标准溶液：0.05mol/L，每 1000mL 水中加入 4.5mL 盐酸（ ρ 1.19g/mL），混匀。

标定：称取 2.3825g 硼砂（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ），精确至 0.0001g，加水溶解后稀释至 250mL，得 0.0500mol/L 硼砂标准溶液。吸取 25.00mL 硼砂标准溶液置于 250mL 锥形瓶中，加 2 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，用盐酸标准溶液滴定至溶液呈酒红色为终点。同时做空白试验。盐酸标准溶液的浓度按下式计算：

$$C = \frac{C_1 \times V_1}{V_2 - V_0}$$

式中：

C——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

C_1 ——硼砂标准溶液浓度，mol/L；

V_1 ——硼砂标准溶液体积，mL；

V_2 ——盐酸标准溶液用量，mL；

V_0 ——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，mL。

3.7 缓冲溶液：称取 67.5g 氯化铵，溶于无二氧化碳水中，加入新开瓶的氢氧化铵（ ρ 0.90g/mL）570mL，用无二氧化碳水稀释至 1000mL，贮于塑料瓶中，并注意防止吸入空气中的二氧化碳，

缓冲溶液 pH10。

3.8 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂：称取 0.5g 酸性铬蓝 K 和 1.0g 萘酚绿 B，与 100g 于 105℃ 烘过的氯化钠相互研细磨匀，贮于棕色瓶中。

3.9 氧化镁：将固体氧化镁在 500℃~600℃ 高温炉中灼烧 30min，冷却后贮存在密闭的玻璃瓶中。

3.10 纳氏试剂：称取 134g 氢氧化钾，溶于 460mL 水中。称取 20g 碘化钾，溶于 50mL 水中，加入 3g 碘化汞，使其溶解至饱和状态。然后将两溶液合并即成。

注：标定用硼砂必须保存于相对湿度 60%~70% 的空气中，以确保硼砂含有 10 个结晶水。通常可在干燥器的底部放置氯化钠和蔗糖的饱和溶液（有两者的固体存在），此时干燥器中空气的相对湿度即为 60%~70%。

4 仪器

4.1 电动离心机，转速 3000r/min~4000r/min。

4.2 离心管，100mL。

4.3 凯氏瓶，150mL。

4.4 蒸馏装置（图 1）。

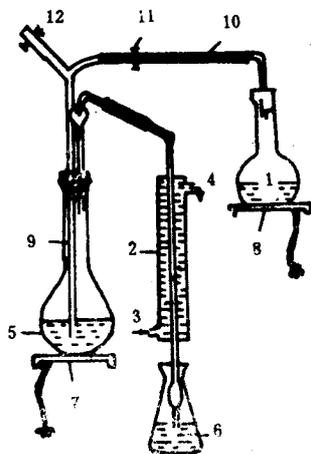


图 1 蒸馏装置图

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

5 试样制备

风干粉末土样，粒度小于 2mm，称样测定时，另称取一份试样测定吸附水，最后换算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 称取通过 2mm 筛孔的风干土样 2.00g（精确至 0.01g）置于 100mL 离心管中（质地轻的土样称取 5.00g，精确至 0.01g），沿离心管壁加入少量 1mol/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。再加入 1mol/L 乙酸铵溶液至总体积约 60mL，并充分搅拌均匀，然后用 1mol/L 乙酸铵溶液洗净橡皮头玻璃棒，洗液收入离心管内。

6.2 将离心管成对放在架盘天平的两盘上，用 1mol/L 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 3min~5min，转速 3000r/min~4000r/min。如不测定交换性盐基时，每次离心后的清液即可弃去；如需测定交换性盐基时，每次离心后的清液收集在 250mL 容量瓶中，如此用 1mol/L 乙酸铵溶液处理 3 次~5 次，直到最后浸出液中无钙离子反应为止。收集的浸出液最后用 1mol/L 乙酸铵溶液定容，作测定交换性盐基用。

6.3 向盛土的离心管中加入少量乙醇（950mL/L），用橡皮头玻璃棒搅拌土样，使其成为泥浆状态。再加入乙醇（950mL/L）至总体积约 60mL，并充分搅拌均匀，以便洗去土粒表面多余的乙酸铵溶液，切不可有小土团存在。然后将离心管成对放在架盘天平的两盘上，用乙醇（950mL/L）使之质量平衡。平衡好的离心管对称地放入离心机中，离心 3min~5min，转速 3000r/min~4000r/min，弃去乙醇溶液。如此反应用乙醇（950mL/L）洗涤 3 次~4 次，直至最后一次乙醇溶液中无铵离子为止（用纳氏试剂检查无黄色反应）。

6.4 洗净多余的铵离子后，用水冲洗离心管的外壁，向离心管内加入少量水，并搅拌成糊状，用水将泥浆洗入 150mL 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，洗涤水的体积应控制在 50mL~80mL。蒸馏前向凯氏瓶内加 2mL 液体石蜡和 1g 氧化镁，立即将凯氏瓶安放在蒸馏装置上。

6.5 将盛有 25mL 硼酸指示剂溶液的 250mL 锥形瓶，用缓冲管连接在冷凝管的下端。打开螺丝夹，通入蒸气（蒸气发生器内的水要先加热至沸），随后摇动凯氏瓶内的溶液使其混合均匀。开启凯氏瓶下的电炉，接通冷凝系统的流水。用螺丝夹调节蒸气流速，使流速保持一致，蒸馏约 20min，待馏出液约达到 80mL 后，用纳氏试剂检查蒸馏是否完全（纳氏试剂无黄色反

应)。

6.6 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(洗液洗入锥形瓶内)。然后加入 2 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂,用盐酸标准溶液滴定至溶液呈酒红色为终点。同时做空白试验。

注 1: 本法也可改用过滤洗涤法代替离心机离心法操作。

注 2: 检查浸出液中的钙离子,可取最后一次乙酸铵浸出液 5mL 置于试管中,加 1mL pH10 缓冲溶液,再加少许酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂。如浸出液呈蓝色,表示无钙离子;如呈紫红色,表示有钙离子,还须用乙酸铵溶液继续浸提。

7 结果计算

按下式计算土壤阳离子交换量:

$$CEC = \frac{C \times (V - V_0)}{m \times K \times 10} \times 1000$$

式中:

CEC——阳离子交换量, c mol/kg;

C ——盐酸标准溶液浓度, mol/L;

V ——盐酸标准溶液用量, mL;

V_0 ——空白试验盐酸标准溶液用量, mL;

m ——风干土样质量, g;

K ——风干土样换算成烘干土样的水分换算系数;

10—— m mol 换算成 c mol 倍数。

8 允许差

样品进行两份平行测定,取其算术平均值,取一位小数。两份平行测定结果允许差按表 1 规定。

表 1 阳离子交换量测定允许差

阳离子交换量 c mol/kg	允许差 c mol/kg
>30	>1.5
10~30	0.5~1.5
<10	<0.5

9 参考文献

- [1] LY/T 1243-1999. 森林土壤阳离子交换量的测定。
- [2] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社. 1996, 25.
- [3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社. 1999, 22.