

用氯化钡缓冲液法测定土壤阳离子交换量*

王虹 崔桂霞

(中国科学院林业土壤研究所)

摘 要

本文推荐用 BaCl_2 缓冲液法测定土壤阳离子交换量。它适用于石灰性土壤和非石灰性的非盐渍土壤和酸性土壤；也可用于测定各种土壤中 $< 2 \mu\text{m}$ 粘粒的阳离子交换量。

土壤阳离子交换性能取决于土壤有机无机复合体的表面性质。土壤胶体表面所吸附的各种阳离子的最大量(包括交换盐基 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和交换酸)称为阳离子交换量。它是评价土壤保肥能力和指导土壤改良,合理施肥的重要依据。测定土壤阳离子交换量的方法很多,目前常用的大致有4种:总和法、氯化铵—醋酸铵法、和EDTA铵盐快速法^[1]。第4种方法适用于中性、酸性和石灰性土壤。但测定时需要蒸馏,既费时又费试剂。本文所推荐的 BaCl_2 缓冲液法则无上述缺点。既可节省大量酒精,又可避免因酒精洗涤 NH_4^+ 所造成的误差。此法适用于石灰性土壤、非石灰性的非盐渍土壤和酸性土壤外,也适用于测定各种土壤中 $< 2 \mu\text{m}$ 粘粒的阳离子交换量^[2]。本法对于用一个酸性土样同时测定阳离子交换量和交换酸度时,可获得更准确的结果^[3]。

一、方法原理

土壤用 BaCl_2 缓冲液处理,使之为钡离子饱和,洗去剩余的 BaCl_2 溶液后,加标准硫酸镁溶液于钡饱和的土壤中,测定土壤在处理前后标准硫酸镁溶液浓度的变化,即可算出阳离子交换量。

二、试剂与仪器

1. 三乙醇胺溶液:量取90毫升三乙醇胺,用蒸馏水稀释至1升,加入140毫升 $2N$ HCl ,稀释至2升,混匀。贮存期间防止吸收 CO_2 。
2. $2N$ BaCl_2 溶液:称取244克 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,用水稀释至1升。
3. BaCl_2 缓冲试剂:将等体积的三乙醇胺溶液与 $2N$ 的 BaCl_2 溶液混合,调节pH至8.1。
4. $0.05N$ MgSO_4 溶液:称取6.2克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用蒸馏水稀释至1升。
5. pH10缓冲液:称取67.5克氯化铵于蒸馏水中,加入570毫升浓氢氧化铵(比重0.9,含 NH_3 25%),加水稀释至1升。
6. $0.02N$ $\text{Na}_2\text{-EDTA}$:称取3.72克 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$,用水稀释至1升。用标准硫酸镁溶液标定其准确浓度。
7. 0.1%铬黑T:称取0.1克铬黑T,与5克盐酸羟胺共溶于100毫升酒精中。
8. 离心机。

*蒙周礼恺研究员审阅,谨致谢意。

三、操作步骤

称取2克通过1毫米筛孔的土样,放入聚乙烯离心管中准确称重(M_1)。若土样系石灰性土壤,加入40毫升 $BaCl_2$ 缓冲液试剂,间歇摇晃1小时,离心3—5分钟(3000rpm)弃去澄清液(非石灰性的非盐渍化土壤,上述步骤可以省略)。再加入80毫升 $BaCl_2$ 缓冲液,摇晃后放置过夜,离心弃去上清液。加入80毫升蒸馏水,摇晃至土块碎裂,再离心,弃去上清液。将离心管及内容物一起称重(M_2),用移液管向离心管中注入40毫升0.05N $MgSO_4$ 溶液,间歇摇晃2小时,离心。将上清液仔细地移入有盖三角瓶中,吸出5毫升溶液,加8滴pH10缓冲溶液和4滴铬黑T指示剂,使成紫色。用标准 Na_2 -EDTA滴定至颜色从红变兰为止(滴定量为 A_1 毫升)。另吸5毫升0.05N $MgSO_4$ 溶液用 Na_2 -EDTA溶液滴定至终点(滴定量为B毫升)。根据两份滴定结果之差计算交换量。

四、注意事项

1. 用 Na_2 -EDTA溶液滴定 $MgSO_4$ 溶液时,需仔细观察终点。当颜色由酒红色变为紫色时,应中止滴定,并不停地摇晃三角瓶,溶液若由紫色变为蓝色,表示已到终点;如溶液不变蓝色,再继续滴加 Na_2 -EDTA溶液,即变为蓝色。

2. 间歇摇晃可根据情况而定,大约每隔10分钟摇晃1次,每次大约1分钟(手摇)。

五、计算

考虑到离心过的土壤用水洗后残留体积的影响,土样的滴定量(A_1)应作如下的校正:

校正后滴定量(A_2) = $A_1(40 \div M_2 - M_1) / 40$ 毫升

阳离子交换量 = $(B - A_2) \times 40 \div 5 \times 0.02 \times 100 \div 2 = 8(B - A_2)$ 毫克当量/100克土

式中: B为滴定 $MgSO_4$ 溶液所消耗 Na_2 -EDTA的毫升数; A_2 为滴定经 $MgSO_4$ 处理的土壤溶液所消耗的 Na_2 -EDTA毫升数(A_1 的校正值); $40 \div 5$ 为分取倍数; 0.02为当量浓度。

表1 两种方法测定的阳离子
交换量(毫克当量/100克土)

试样编号	土壤类型	采样深度(厘米)	EDTA铵盐法(参比法)	$BaCl_2$ 缓冲液法
1	辽宁千山棕壤	9—24	12.6	13.5
2	辽宁千山棕壤	24—40	10.0	9.9
3	辽宁千山棕壤	0—9	21.4	22.6
4	辽宁千山棕壤	9—29	18.3	19.5
5	江西红壤	0—20	10.8	9.2
6	江西红壤	0—20	11.0	10.3
7	长沙红壤	0—20	9.1	8.9
8	长沙红壤	0—20	8.8	9.3
9	灰钙土	0—20	11.7	13.0
10	粟钙土	0—20	12.3	18.9
11	黑钙土	0—20	34.5	35.8
12	苏打盐土	0—20	19.4	19.4
13	粟钙土	0—20	18.8	22.7

六、实验结果与讨论

1. 为了检验本方法的可行性和准确性,分别用本方法与参比方法(EDTA铵盐快速法)对辽宁千山地区棕壤,新疆新源地区石灰性土壤和江西及湖南地区旱地红壤进行了阳离子交换量的测定。结果列于表1和表2。

由上述两表可见:(1) $BaCl_2$ 缓冲液法与参比方法EDTA铵盐法的测定结果极为接近,表明 $BaCl_2$ 缓冲液法具有较高的准确性;(2) $BaCl_2$ 缓冲液法即使用于阳离子交换量相差较大的土壤,它们的标准差都很小,变异系数都在5.77%以下。

2. 用钡离子做指示阳离子不易使土壤分散。钡又是一种外来离子,不致因淋洗过

表 2

BaCl₂缓冲液法测定三种土壤阳离子交换量的变异系数

土壤及试样编号	阳离子交换量(毫克当量/100克土)		标准差	变异系数 (%)
	测定值	平均值		
黑钙土(11)	36.8, 36.8, 33.4, 35.1, 36.4, 36.8, 35.1, 34.2, 35.9, 35.9, 35.9, 35.9, 36.8	35.8	±1.25	3.49
辽宁千山棕壤 (1)	12.7, 13.5, 13.5, 13.5, 14.3, 11.9, 14.3, 14.3, 13.5	13.5	±0.78	5.77
长沙红壤(7)	9.0, 9.0, 8.6, 8.6, 8.6, 8.6, 8.2, 9.4, 8.6, 9.9, 10.0	8.9	±0.48	5.40

程中矿物的溶解作用而造成误差。

3. 用pH8.1BaCl₂缓冲液作为石灰性土壤的交换剂时,其最大的优点在于Ba²⁺可在石灰表面形成BaCO₃沉淀包裹着石灰矿粒,避免后者进一步溶解,从而有利于降低溶液中Ca²⁺浓度,使交换作用更加完全^[4]。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所:土壤理化分析。第174页。上海科学出版社,1978。
- [2] B. W. Avery and C. L. Bascomb, Soil survey laboratory methods, pp. 24-25, Adlard & Son Ltd Bartholmew Press, Harpenden, England. 1974.
- [3] C. A. Black, et al., Methods of soil analysis. Part 2, pp. 891-901. American Society of Agronomy, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, U. S. A., 1965.
- [4] 南京农学院:土壤农化分析。第110页,农业出版社,1980。

(上接第47页)

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著,土壤和植物中微量元素分析方法。200页,科学出版社,1979。
- [2] 环境污染分析方法编辑组编,环境污染分析方法,47页,科学出版社,1980。
- [3] 中国科学院南京土壤研究所主编,中国土壤。第三篇,科学出版社,1980。
- [4] J. J. Mcaughey, N. J. Smlth, Anal. Chim. Acta, 156,129-137,1984。