

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1378—2007

土壤氯离子含量的测定

Determination of Chloride Ion Content in Soil

2007-06-14 发布

2007-09-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 均为资料性附录。

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位：中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、中国农业科学院农业资源与农业区划研究所。

本标准主要起草人：王敏、金轲、陈芳、毛雪飞。

土壤氯离子含量的测定

本标准规定采用电位滴定法和硝酸银滴定法测定土壤中氯离子的含量。

第一篇 电位滴定法

1 范围

本标准规定了土壤中氯离子含量的电位滴定测定方法。

本标准适用于氯离子含量(以 Cl^- 计)在 $1\text{ mg/L} \sim 1\,500\text{ mg/L}$ 的试样溶液(分取用于滴定的试验溶液中氯离子含量为 $0.01\text{ mg} \sim 75\text{ mg}$)。当使用的硝酸银标准溶液浓度小于 0.02 mol/L 时,滴定应在乙醇—水溶液中进行。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

用水浸提土壤中的氯离子,然后在酸性的水或乙醇—水溶液中,以银或银—硫化银电极为测量电极(电极种类的选择参见附录 B),甘汞电极为参比电极,用硝酸银标准滴定溶液滴定,借助电位突跃确定其反应终点。由所消耗的硝酸银标准滴定溶液的量,计算出土壤中氯离子的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的至少三级的水。

4.1 乙醇: $\psi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 95\%$ 。

4.2 硝酸溶液: 2+3。

4.3 氢氧化钠溶液: 200 g/L 。

4.4 硝酸钾饱和溶液。

4.5 氯化钾标准溶液: $c(\text{KCl}) = 0.1\text{ mol/L}$ 。称取 3.728 g 预先在 130°C 下干燥 1 h 的基准氯化钾,置于烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

0.01 mol/L 、 0.005 mol/L 、 0.001 mol/L 或其他浓度的氯化钾标准溶液配制时,可用 0.1 mol/L 氯化钾标准溶液准确稀释至所需浓度。

4.6 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.1\text{ mol/L}$ 。

4.6.1 配制

称取 16.99 g 预先在 105°C 下干燥过 1 h 的硝酸银,置于烧杯中,加水溶解后,移入 1 L 容量瓶中,加 $2 \sim 3$ 滴硝酸溶液防止水解,用水稀释至刻度,混匀。贮存溶液在密闭的棕色玻璃瓶中。

0.01 mol/L 、 0.005 mol/L 、 0.001 mol/L 或其他浓度的硝酸银标准滴定溶液配制时,可用 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液准确稀释至所需浓度。

4.6.2 标定

准确移取 5 mL 或 10 mL 选定浓度的氯化钾标准溶液,置于 50 mL 烧杯中,加 1 滴溴酚蓝指示剂,加 1~2 滴硝酸溶液,使溶液恰呈黄色,再加 15 mL 或 30 mL 乙醇,放入磁力搅拌子。将烧杯置于电磁搅拌器上,开动搅拌器(搅拌速度不宜过快,使溶液不出现明显的漩涡),将测量电极和参比电极插入溶液中,连接好电位计接线,调整电位计零点,校正完毕。记录起始电位值。

用与氯化钾标准溶液浓度相对应的硝酸银标准滴定溶液进行滴定,先加入 4 mL 或 9 mL,再逐次加入一定体积的浓度为 0.01 mol/L、0.005 mol/L、0.001 mol/L 的硝酸银标准滴定溶液,每次加入量为 0.05 mL、0.1 mL 和 0.2 mL(必要时可适当增加),记录每次加入硝酸银标准滴定溶液后的总体积及相对应的电位 E ,计算出连续增加的电位 ΔE_1 和 ΔE_1 之间的差值 ΔE_2 。 ΔE_1 的最大值即为滴定的终点,终点后再继续记录一个电位 E 。记录格式参见附录 C。

标定 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液时,应取 25 mL 氯化钾标准溶液(0.1 mol/L),加入 2 mL 硝酸溶液。在水溶液中进行,其他操作与上述步骤相同。

4.6.3 结果计算

a) 滴定至终点所消耗的硝酸银标准滴定溶液体积(V),单位为毫升(mL),按式(1)计算:

$$V = V_0 + V_1 \frac{b}{B} \quad (1)$$

式中:

V_0 ——电位增量值 ΔE_1 达最大值前所加入硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——电位增量值 ΔE_1 达最大值前最后一次所加入硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

b —— ΔE_2 最后一次正值;

B —— ΔE_2 最后一次正值和第一次负值的绝对值之和。

计算结果保留二位小数。

b) 硝酸银标准滴定溶液的浓度(c_1),单位为摩尔每升(mol/L),按式(2)计算:

$$c_1 = \frac{c_0 V_2}{V} \quad (2)$$

式中:

c_0 ——所取的氯化钾标准溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——所取的氯化钾标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——滴定至终点所消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

计算结果保留四位小数。

4.7 溴酚蓝指示剂溶液:1 g/L。称取 0.10 g 溴酚蓝,溶于乙醇,用乙醇稀释至 100 mL。

5 仪器

5.1 分析实验室通常使用的仪器设备。

5.2 电位计:精度为 2 mV,范围 -500 mV ~ +500 mV。

5.3 参比电极:双液接型饱和甘汞电极,内充饱和氯化钾溶液,滴定时外套管内盛饱和硝酸钾溶液和甘汞电极相连接。

5.4 测量电极:银电极或 0.5 mm 银丝(含银 99.9%,与电位计连接时要用屏蔽线)。

当使用的硝酸银标准滴定溶液浓度低于 0.005 mol/L 时,应使用具有硫化银涂层的银电极。制备方法详见附录 A。

5.5 磁力搅拌器:带有外包聚四氟乙烯套的搅拌子。

5.6 微量滴定管:分度值为 0.02 mL 或 0.01 mL。

5.7 振荡器。

6 试样的制备

6.1 风干

新鲜样品应进行风干。将样品平铺在干净的纸上,摊成薄层,于室内阴凉通风处风干,切忌阳光直接暴晒。风干过程中应经常翻动样品,加速其干燥。风干场所应防止酸、碱等气体及灰尘的污染。当土样达到半干状态时,宜及时将大土块捏碎。亦可在不高于 40℃ 条件下干燥土样。

6.2 磨细和过筛

用四分法分取适量风干样品,剔除土壤以外的侵入体,如动植物残体、砖头、石块等,再用圆木棍将土样碾碎,使样品全部通过 2 mm 孔径的试验筛。过筛后的土样应充分混匀,装入玻璃广口瓶、塑料瓶或洁净的土样袋中,备用。储存期间,试样应尽量避免日光、高温、潮湿、酸碱气体等的影响。

7 分析步骤

7.1 试样溶液的制备

准确称取 20.00 g 试样,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 水。加塞或用其他方式封闭瓶口。用振荡器剧烈振荡 5 min,使试样充分分散,然后干过滤。滤液用于测定。

如浸提液还用于碳酸盐等其他项目的测定,则应使用无二氧化碳水浸提,并可适当增加称样量,但应保证样液比为 1+5。

7.2 滴定

用移液管移取适量体积的试样溶液,使氯含量为 0.01 mg~75 mg,置于 50 mL 烧杯中。加 1 滴溴酚蓝指示剂溶液,加 1~2 滴硝酸溶液或氢氧化钠溶液,使溶液恰呈黄色,再加乙醇,使乙醇与所取试样溶液的体积比为 3+1,总体积不大于 40 mL。当所用的硝酸银标准滴定溶液的浓度大于 0.02 mol/L 时,可不加乙醇。以下操作按 4.6.2 中加乙醇以后的规定进行,但不再加入 4 mL(或 9 mL)硝酸银标准滴定溶液。

当试样溶液中氯离子浓度太低,滴定所消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积小于 1 mL 时,可采用标准加入法测定,在计算结果时应当扣除加入的氯化钾标准溶液中的氯所消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积。

7.3 空白试验

除不加试样外,其余分析步骤同样品测定。

8 结果计算

氯离子(Cl^-)含量 w_1 ,以质量分数计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(3)计算:

$$w_1 = \frac{c_2 \cdot (V_3 - V_4) \cdot D_1 \times 0.03545}{m_1} \times 10^6 \quad (3)$$

式中:

V_3 ——滴定所消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白滴定所消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_2 ——硝酸银标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m_1 ——试样质量的数值,单位为克(g);

D_1 ——试样溶液体积与测定时吸取的试样溶液体积之比的数值;

0.03545——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯离子质量。

计算结果保留二位小数,但有效数字应不超过四位。

9 精密度

应符合表 1 的要求。

表 1

氯离子含量 $w(\text{Cl}^-)/(\text{mg/kg})$	在重复条件下获得的两次独立 测定结果的允许差	不同实验室间测定结果的允许差
$w(\text{Cl}^-) \leq 100$	绝对相差 $\leq 10 \text{ mg/kg}$	绝对相差 $\leq 20 \text{ mg/kg}$
$100 < w(\text{Cl}^-) \leq 1\,000$	相对相差 $\leq 5\%$	相对相差 $\leq 10\%$
$w(\text{Cl}^-) > 1\,000$	相对相差 $\leq 3\%$	相对相差 $\leq 5\%$

第二篇 硝酸银滴定法

10 范围

本标准规定了土壤中氯离子含量的硝酸银滴定测定方法。

本标准适用于氯离子含量在 $10 \text{ mg/L} \sim 500 \text{ mg/L}$ 的试样溶液,尤其是盐渍化土壤中氯离子含量的测定。高于此测定范围的试样溶液,可稀释或采用较高浓度的硝酸银标准滴定溶液滴定。

11 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

12 原理

用水浸提土壤中的氯离子,然后在中性至弱碱性范围内($\text{pH } 6.5 \sim 10.5$),以铬酸钾为指示剂,用硝酸银标准滴定溶液滴定试液中的氯离子。由于氯化银的溶解度小于铬酸银的溶解度,在氯离子被完全沉淀出来后,铬酸盐方以铬酸银的形式被沉淀,产生砖红色,指示到达滴定终点。由所消耗的硝酸银标准溶液的量,可求得土壤中氯离子的含量。

13 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的至少三级的水。

13.1 碳酸氢钠(NaHCO_3):粉状。

13.2 氯化钾标准溶液: $c(\text{KCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。准确称取 3.728 g 预先在 130°C 下干燥 1 h 的基准氯化钾,置于烧杯中,加水溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

0.01 mol/L 、 0.005 mol/L 、 0.001 mol/L 或其他浓度的氯化钾标准溶液配制时,可用 0.1 mol/L 氯化钾标准溶液准确稀释至所需浓度。

13.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 或 0.02 mol/L 。准确称取预先在 105°C 下干燥 1 h 的硝酸银(AgNO_3) 1.699 g 或 3.398 g ,用水溶解后,转移至 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮存在密闭的棕色瓶中,即得到 0.01 mol/L 或 0.02 mol/L 的硝酸银标准滴定溶液。必要时以氯化钾标准溶液标定。

13.4 铬酸钾指示剂溶液:50 g/L。称取 5 g 铬酸钾溶于少量水中,滴加 1 mol/L 硝酸银溶液至有砖红色沉淀生成,摇匀。静置 12 h,然后过滤并用水稀释至 100 mL。

13.5 活性炭:粉状。

14 试样的制备

按第 6 章的规定执行。

15 分析步骤

15.1 试样溶液的制备

按 7.1 的规定执行。如果土壤有机质含量高或试样溶液有颜色,可加入 0.5 g 左右的活性炭与试样一并振荡。

15.2 滴定

用移液管吸取 25 mL 试样溶液(若氯离子含量高,可取少量,但应加水至 25 mL),置于 100 mL 锥形瓶中。若试样溶液 pH 在 6.5~10.5,则加入 8 滴铬酸钾指示剂溶液,混匀。若试样溶液的 pH 低于 6.5,则应在试样溶液中先加入 0.2 g~0.5 g 的碳酸氢钠,混匀。在不断搅动下,用硝酸银标准滴定溶液滴定试样溶液至出现砖红色并 0.5 min 内不退色为止。记录硝酸银标准滴定溶液的用量。

15.3 空白试验

除不加试样外,其余分析步骤同样品测定。

16 结果计算

氯离子(Cl^-)含量 w_2 ,以质量分数计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(4)计算:

$$w_2 = \frac{c_3 \cdot (V_5 - V_6) \cdot D_2 \times 0.03545}{m_2} \times 10^6 \quad (4)$$

式中:

V_5 ——试样溶液测定时消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_6 ——空白溶液测定时消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_3 ——硝酸银标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m_2 ——试样质量的数值,单位为克(g);

D_2 ——试样溶液体积与测定时吸取的试样溶液体积之比的数值;

0.03545 ——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯离子质量。

计算结果保留二位小数,但有效数字应不超过四位。

17 精密度

按表 1 的规定执行。

附 录 A
(资料性附录)
银—硫化银电极的制备方法

用金相砂纸(M14)将长为 15 cm~20 cm,直径为 0.5 mm 的银丝打磨光亮,再用乙醇浸泡的脱脂棉擦干净,晾干,浸没于适量的 0.2 mol/L 氯化钠和 0.2 mol/L 硫化钠的等体积混合溶液(温度约为 25℃)中,浸没深度为 3 cm~5 cm,浸没时间为 30 min,取出,用自来水冲洗约 10 min,再用蒸馏水洗净,备用。

所制备的电极,用 0.005 mol/L 硝酸银标准滴定溶液对 0.005 mol/L 氯化钾标准溶液进行标定时,终点电位突越值应大于 60 mV。

附 录 B
(资料性附录)
标准溶液及电极种类的选择

本附录提供了预计所取氯化物(以 Cl^- 计)的含量和建议采用的标准溶液浓度及测量电极的种类,见表 B.1。

表 B.1

所取试液中 Cl^- 的质量浓度/mg/L	选用标准溶液(AgNO_3 和 KCl)的浓度/mol/L	选用测量电极的种类
1~10	0.001	$\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$
10~100	0.005	$\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$
100~250	0.01	$\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{S}$
250~1 500	0.1	Ag

附 录 C
(资料性附录)
试验记录格式举例

表 C.1

硝酸银标准滴定溶液的体积 V/mL	电位 E/mV	$\Delta E_1/\text{mV}$	$\Delta E_2/\text{mV}$
4.80	176	35	+ 37
4.90	211		
5.00	283	72	- 49
5.10	306	23	- 10
5.20	319	13	
5.30	330		

$$V = 4.90 + 0.10 \times 37 / (37 + 49) = 4.94$$

说明:第一、二栏分别记录所加入的硝酸银标准滴定溶液的总容积和对应的电位 E 。第三栏记录连续增加的电位 ΔE_1 ,第四栏记录增加的电位 ΔE_1 之间的差值 ΔE_2 ,此差值有正有负。