ГОСТ 17.4.4.01—84

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОХРАНА ПРИРОДЫ

ПОЧВЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ КАТИОННОГО ОБМЕНА

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2008

gost.e-ecolog.ru

УДК 502.3:006.354 Группа Т58

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Охрана природы

ПОЧВЫ

Методы определения емкости катионного обмена

ГОСТ 17.4.4.01—84

Nature protection. Soils. Methods for determining the capacity of cation exchange

МКС 13.080.10
ОКСТУ 0017

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 28 апреля 1984 г. № 1503 дата введения установлена

01.04.85

Настоящий стандарт устанавливает методы определения емкости катионного обмена в почвах естественного и нарушенного сложения.

Стандарт применяется при выполнении почвенных, агрохимических и мелиоративных обследований с целью определения качества плодородного слоя естественного сложения, а также для оценки пригодности нарушенного плодородного слоя для землевания малопродуктивных угодий и рекультивируемых земель.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Поступающая на анализ почва должна быть предварительно доведена до воздушно-сухого состояния, измельчена и пропущена через сито с круглыми отверстиями диаметром 1—2 мм. Почву хорошо перемешивают и распределяют по ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Пробу для анализа массой 2,5 г отбирают ложкой или шпателем по методу конверта из пяти разных мест, равномерно расположенных по площади.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Весы лабораторные 2-го класса точности с предельной нагрузкой 200 г и весы лабораторные 3-го класса точности с предельной нагрузкой 500 г по ГОСТ 24104—88*.

Дозаторы ШД-115 и ДАЖ-115 или бюретки и пипетки по ГОСТ 29169—91 и ГОСТ 29252—91, 2-го класса.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями вместимостью 200 $см^3$ или колбы стеклянные конические вместимостью 200 $см^3$ по ГОСТ 25336—82.

Клапан Бунзена по ГОСТ 25336—82.

Колбы мерные по ГОСТ 1770—74, наливные.

Мешалка магнитная для перемешивания раствора при титровании.

Спектрофотометр атомно-абсорбционный и лампа с полым катодом для определения магния.

Стаканы стеклянные по ГОСТ 25336—82.

Ротатор Р-120 для взбалтывания почвенных суспензий с оборотом емкостей на 360 °С, с частотой вращения 30—40 $мин^{-1}$ или встряхиватель с возвратно-поступательным движением с частотой колебаний 75 цикл/мин.

pH-метры — милливольтметры с блоком автоматического титрования, погрешность измерения не более ±0,05 pH (±5 мВ).

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки диаметром 8—10 см по ГОСТ 25336—82.

Фотоэлектроколориметр или другие аналогичные приборы, позволяющие работать при длине волны 535—555 нм.

* С 01.07.2002 введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Переиздание. Август 2008 г.

© Издательство стандартов, 1984
© Стандартинформ, 2008

Бумага фильтровальная по ГОСТ 25336—82.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, раствор с массовой долей 10 %.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Барий уксуснокислый по НТД.

Барий хлористый 2-водный по ГОСТ 4108—72.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79, раствор с массовой долей 5 %.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77.

Кальций хлористый кристаллический 6-водный.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, концентрированная; раствор c ($^1/_2$ H_2SO_4)=0,05 моль/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, концентрированная, разбавленная дистиллированной водой 1:250 и 1:60; раствор с массовой долей 25 %.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75, раствор с массовой долей 10 %.

Магний уксуснокислый 4-водный по НТД.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор c (NaOH)=0,1 моль/дм^3 и раствор c (NaOH)= =2 моль/дм^3.

Окись магния по ГОСТ 4526—75, х. ч.

Соль этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты динатриевая 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73.

Спирт поливиниловый по ГОСТ 10779—78 или желатин по ГОСТ 11293—89.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Стронций хлористый, 6-водный по ГОСТ 4140—74.

Титановый желтый.

Триэтаноламин, разбавленный дистиллированной водой 1:4.

Фенолфталеин спиртовой раствор с массовой долей 1 %.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление буферного раствора хлористого бария

61,0 г хлористого бария 2-водного и 68,0 г уксуснокислого бария растворяют дистиллированной водой в мерной колбе и доводят объем раствора до 1 дм^3. Полученный раствор должен иметь pH 6,5.

3.2. Приготовление раствора уксуснокислого магния c ($Mg(CH_3COO)_2$)= 0,5 моль/дм^3 pH=7,0.

107 г уксуснокислого магния 4-водного растворяют дистиллированной водой в мерной колбе и объем раствора доводят до 1 дм^3. Если pH раствора не равен 7, добавляют раствор с массовой долей уксусной кислоты 10 % или раствор с массовой долей аммиака 10 %.

Раствор уксуснокислого магния c ($Mg(CH_3COO)_2$)=0,25 моль/дм^3, pH=7,0 получают разведением раствора c ($Mg(CH_3COO)_2$)=0,5 моль/дм^3 дистиллированной водой в 2 раза.

Раствор уксуснокислого магния c ($Mg(CH_3COO)_2$)=0,025 моль/дм^3 готовят разведением дистиллированной водой в 10 раз раствора c ($Mg(CH_3COO)_2$)=0,25 моль/дм^3.

3.3. Приготовление раствора хлористого калия c (KCl)=0,5 моль/дм^3.

37,3 г соли KCl растворяют дистиллированной водой в мерной колбе и объем раствора доводят до 1 дм^3.

3.4. Приготовление хлоридно-аммиачного буферного раствора

20 г хлористого аммония растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды, смешивают со 100 см^3 раствора с массовой долей аммиака 25 % и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм^3.

3.5. Приготовление раствора индикатора

0,5 г кислотного хрома темно-синего растворяют в 10 см^3 хлоридно-аммиачного буферного раствора и доводят объем до 100 см^3 этиловым спиртом.

3.6. Приготовление раствора c (трилона $Б$) =0,025 моль/дм^3

9,3 г соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм^3.

3.7. Приготовление раствора с массовой долей титанового желтого 0,05 %

0,5 г реактива растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до 1 дм^3, перемешивают и фильтруют через плотный бумажный фильтр. Раствор хранят в темной склянке.

3.8. Приготовление раствора поливинилового спирта с массовой долей 2 %

20 г поливинилового спирта помещают в коническую колбу, приливают 1 дм^3 дистиллированной воды, закрывают колбу резиновой пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на кипящей бане при периодическом помешивании до полного растворения. Полученный раствор может храниться

в течение месяца. При появлении мути раствор следует профильтровать. Допускается замена раствора поливинилового спирта раствором с массовой долей желатина 0,5 %, приготовленным в день проведения анализа.

3.9. Приготовление раствора хлористого кальция *с* (CaCl)=0,5 моль/дм³

109 г соли $CaCl \cdot 6H_2O$ растворяют в мерной колбе дистиллированной водой и доводят объем раствора до 1 дм³.

3.10. Приготовление окрашивающего реактива

5 см³ раствора хлористого кальция, приготовленного по п. 3.9, разбавляют примерно до 600 см³ дистиллированной водой, прибавляют 12 см³ раствора с массовой долей гидроксиламина 5 %, 25 см³ триэтаноламина, разбавленного дистиллированной водой 1:4, 50 см³ раствора с массовой долей титанового желтого 0,05 % и 5 см³ раствора поливинилового спирта с массовой долей 2 % или 10 см³ раствора с массовой долей желатина 0,5 %. Тщательно перемешивают смесь после прибавления каждого реактива. Затем доводят объем до 1 дм³ дистиллированной водой и опять перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.11. Приготовление основного раствора с массовой концентрацией стронция 20 мг/см³

60,8 г хлористого стронция растворяют в 600 см³ дистиллированной воды, приливают 160 см³ концентрированной соляной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 1 дм³.

3.12. Приготовление рабочего раствора с массовой концентрацией стронция 2,08 мг/см³

Смешивают 500 см³ основного раствора хлористого стронция, приготовленного по п. 3.11, и 4300 см³ дистиллированной воды.

3.13. Приготовление раствора с массовой концентрацией магния 0,6 мг/см³

0,996 г окиси магния, предварительно доведенной до постоянной массы прокаливанием в муфеле при температуре 500 °С, растворяют в 15 см³ соляной кислоты с массовой долей 25 % и разбавляют примерно до 600 см³ дистиллированной водой. В полученной смеси растворяют 37,3 г хлористого калия и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³.

3.14. Приготовление серии растворов сравнения для атомно-абсорбционного или фотоколориметрического определения магния

В мерные колбы вместимостью 100 см³ наливают раствор с массовой концентрацией магния 0,6 мг/см³ в следующих объемах: 0; 1; 3; 5; 7; 10; 15; 20 см³. До метки доливают раствором хлористого калия, приготовленным по п. 3.3.

3.15. Приготовление рабочих растворов сравнения для атомно-абсорбционного определения магния

Рабочие растворы сравнения готовят в день проведения анализа. Из каждой колбы по п. 3.14 берут по 2 см³ раствора и переносят в сухие колбы или другие технологические емкости, затем добавляют по 48 см³ раствора с массовой концентрацией стронция 2,08 мг/см³.

3.16. Приготовление рабочих растворов сравнения для фотоколориметрического определения магния

Рабочие растворы сравнения готовят в день проведения анализа. Из каждой колбы по п. 3.14 дозатором берут по 2 см³ раствора и переносят в сухие колбы или другие технологические емкости. Приливают по 50 см³ окрашивающего реактива, приготовленного по п. 3.10, и перемешивают. Затем при непрерывном перемешивании раствора приливают в течение 10—15 с из бюретки в каждую колбу по 5 см³ раствора гидроокиси натрия *с* (NaOH)=2 моль/дм³.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Метод Бобко-Аскинази-Алешина в модификации ЦИНАО

4.1.1. Для некарбонатных почв

Навеску почвы для анализа массой 2,50 г взвешивают на лабораторных весах и помещают в химические стаканы вместимостью 50 см³, заливают 25—30 см³ буферного раствора хлористого бария и тщательно перемешивают. Затем полученные суспензии переносят на бумажные фильтры в фильтровальной установке или воронках, тщательно смывая остатки почвы из стаканов на фильтры буферным раствором хлористого бария. Насыщение почвы барием продолжают, приливая к навескам почвы на фильтрах буферный раствор хлористого бария порциями по 10—15 см³. Каждую последующую порцию раствора приливают после того, как полностью отфильтруется предыдущая. Для полного вытеснения катионов из взятой навески почвы и насыщения ее барием расходуют: для легких почв — 150—200 см³, средне- и тяжелосуглинистых — 200—225 см³. Насыщение кислых почв продолжают до тех пор, пока pH фильтрата не станет равным исходному значению pH 6,5.

По окончании насыщения барием пробу почвы на фильтре и фильтр промывают 1 раз дистиллированной водой и оставляют на воздухе на ночь. Подсушенный фильтр с почвой переносят в технологическую емкость, установленную в кассету или в колбу вместимостью 200 см³, дозируют в нее 100 см³ раствора серной кислоты c ($^1/_2H_2SO_4$)=0,05 моль/дм³, взбалтывают содержимое в течение 5 мин и отфильтровывают. Отбирают дозатором по 20 см³ фильтрата в конические колбы или химические стаканы вместимостью 100 см³ и титруют раствором гидроокиси натрия c (NaOH)= =0,1 моль/дм³ до слабо-розовой окраски в присутствии 2 капель фенолфталеина или с помощью блока автоматического титрования до установленного на приборе значения pH—8,3. Затем проводят контрольное титрование 20 см³ исходного раствора серной кислоты c ($^1/_2$ H_2SO_4)=0,05 моль/дм³.

4.1.2. Для карбонатных гипсоеодержащих и засоленных почв

Перед определением емкости катионного обмена необходимо удалить из почвы карбонаты, гипс и легкорастворимые соли. Для этого на лабораторных весах берут навеску почвы 2,50 г, помещают ее в химический стакан вместимостью 50 см³ и обрабатывают раствором соляной кислоты, разбавленной 1:250, сливая отстой на фильтр до исчезновения реакции на кальций в фильтрате с индикатором кислотным хромом темно-синим. Если почва содержит большое количество карбонатов или гипса, навеску вначале обрабатывают 2—3 раза раствором соляной кислоты, разбавленной 1:60, а затем продолжают обработку пробы раствором соляной кислоты, разбавленной 1:250. После этого к пробе почвы приливают 25—30 см³ буферного раствора хлористого бария и пробу почвы полностью переносят на фильтр. Далее проводят насыщение почвы барием и продолжают анализ как указано в п. 4.1.1.

4.2. Экспресс-метод ЦИНАО для карбонатных, гипсосодержащих и засоленных почв с содержанием органического вещества не более 6 %

4.2.1. Обработка почвы

Навеску почвы массой 2,50 г, взвешенную на лабораторных весах, помещают в технологическую емкость, установленную в десятипозиционную кассету, или в колбу. К пробе почвы добавляют 50 см³ раствора уксуснокислого магния c ($Mg(CH_3COO)_2$)=0,25 моль/дм³ с pH 7,0 и взбалтывают на ротаторе или встряхивателе в течение 30 мин. Почвенной суспензии дают отстояться в течение 5 мин и отстоявшийся раствор фильтруют, не перенося частицы почвы на фильтр. К пробе почвы добавляют 50 см³ раствора уксуснокислого магния c ($Mg(COO)_2$)=0,5 моль/дм³ и взбалтывают на ротаторе или встряхивателе в течение 15 мин.

Почвенную суспензию отстаивают 5 мин, после чего раствор над почвой осторожно смывают на фильтр. Затем к почве снова приливают 50 см³ раствора уксуснокислого магния c ($Mg(CH_3COO)_2$) = 0,025 моль/дм³ и интенсивно взбалтывают. Почвенную суспензию осторожно, не допуская потерь почвы, переносят на тот же фильтр. После того, как раствор полностью отфильтруется, остатки почвы из технологической емкости или колб смывают на фильтр дистиллированной водой. По окончании фильтрования почву на фильтре 2 раза промывают дистиллированной водой и оставляют на воздухе на ночь для подсушивания. Общий объем воды, затраченной на промывание почвы от механически задержанных солей магния, должен составить не более 120 см³. Насыщение почвы магнием и промывку почвенных проб дистиллированной водой необходимо выполнить в течение одного дня. На следующий день воронку с фильтром помещают над чистой сухой конической колбой вместимостью 200 см³. Поглощенный магний из пробы почвы вытесняют 100 см³ раствора хлористого калия c (KCl)=0,5 моль/дм³. Раствор хлористого калия приливают на фильтр с почвой в четыре приема порциями по 25 см³. Новую порцию вытесняющего раствора приливают после того, как полностью отфильтруется предыдущая.

В фильтрате определяют содержание магния, которое эквивалентно емкости катионного обмена, комплексонометрическим, фотометрическим или атомно-абсорбционным методом. Анализ сопровождают контрольным определением, проводя его через все этапы, кроме взятия навески почвы.

4.2.2. Комплексонометрическое определение магния

Ко всему объему фильтрата, полученного при вытеснении магния раствором хлористого калия, приливают 2 см³ раствора гидроокиси натрия c (NaOH)=2 моль/дм³ 5—7 капель раствора кислотного хрома темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода розовой окраски раствора в сиреневую. Объем трилона Б, пошедший на первое титрование, не учитывают. Затем раствор

нейтрализуют соляной кислотой c (HCl)=2 моль/дм³ до перехода сиреневой окраски индикатора в розовую, приливают 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магний раствором трилона Б до перехода розовой окраски раствора в синюю.

4.2.3. Атомно-абсорбционное определение магния

Магний определяют на атомно-абсорбционном спектрофотометре при повороте наконечника горелки на 30 ° относительно луча света лампы с полным катодом по аналитической линии 285,2 нм. В технологические емкости помещают по 2 см³ фильтрата, полученного при обработке пробы почвы раствором хлористого калия, добавляют к нему 48 см³ раствора с массовой концентрацией стронция 2,08 мг/см³ и перемешивают. Затем рабочие растворы сравнения, приготовленные по п. 3.15, и анализируемые растворы вводят в воздушно-пропан-бутановое или воздушно-ацетиленовое пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и записывают показания прибора.

4.2.4. Фотометрическое определение магния

В конические колбы вместимостью 100 см³ отбирают по 2 см³ фильтрата, полученного при обработке пробы почвы раствором хлористого калия. Приливают по 50 см³ окрашивающего реактива, приготовленного по п. 3.10, и перемешивают. Затем при непрерывном перемешивании раствора в течение 10—15 с приливают из бюретки в каждую емкость по 5 см³ раствора гидроокиси натрия c (NaOH)=2 моль/дм³. Оптическую плотность рабочих растворов сравнения, приготовленных по п. 3.16, и анализируемых растворов измеряют: при использовании поливинилового спирта не ранее чем через 5 мин и не позднее чем через 2 ч после прибавления раствора гидроокиси натрия; при использовании желатина не ранее чем через 10 мин и не позднее чем через 1 ч после прибавления гидроокиси натрия, так как стабильность окрашивания в этом случае сохраняется в течение 1 ч. Оптическую плотность измеряют относительно нулевого раствора, содержащего все компоненты, кроме магния, в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см при длине волны 535—555 нм. Нулевой раствор сравнения в кювете прибора заменяют на свежеприготовленный каждые 2 ч при использовании поливинилового спирта, а при использовании желатина — через 1 ч.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Метод Бобко-Аскинази-Алешина в модификации ЦИНАО

Емкость катионного обмена (EKO) в мг·экв/100 г почвы вычисляют по формуле

$$EKO = \frac{(V - V_1) \cdot C \cdot V_2 \cdot 100}{V_3 \cdot m},$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на контрольное титрование 20 см³ серной кислоты, см³;

V_1 — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование 20 см³ фильтрата, полученного при вытеснении Ba^{2+} серной кислотой, см³;

C — молярная концентрация раствора гидроокиси натрия, моль/дм³;

V_2 — объем серной кислоты, взятый для вытеснения поглощенного почвой бария, см³;

m — масса навески воздушно-сухой почвы, г;

V_3 — объем фильтрата, взятый для титрования, см³;

100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

5.2. Экспресс-метод ЦИНАО

5.2.1. Комплексонометрическое определение

Емкость катионного обмена (EKO) в мг·экв/100 г почвы вычисляют по формуле

$$EKO = \frac{(V - V_1) \cdot C \cdot 2 \cdot 100}{m},$$

где V — объем трилона Б, израсходованный на титрование магния, см³;

V_1 — объем трилона Б, израсходованный на контрольное определение, см³;

C — молярная концентрация раствора трилона Б, моль/дм³;

2 — коэффициент перевода в мг·экв;

100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;

m — масса воздушно-сухой почвы, г.

5.2.2. Атомно-абсорбционное и фотометрическое определения

Для этих определений строят градуировочные графики. При построении графика по оси ординат откладывают значения измеренных оптических плотностей в растворах сравнения, приготовленных по п. 3.15 или по п. 3.16, а по оси абсцисс — соответствующие количества магния в пересчете на мг-экв на 100 г почвы: 0, 2, 6, 10, 14, 20, 30, 40. Градуировочные графики строят в день анализа так, чтобы усредняющая линия проходила как можно ближе к точкам, полученным в результате единичного измерения растворов сравнения. Содержание магния в анализируемых растворах, эквивалентное емкости катионного обмена, находят по графику и вычитают из полученного значения результат контрольного определения.

5.3. За окончательный результат анализа, выполненного любым из приведенных методов, принимают результат единичного определения. Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца или от среднеарифметического повторных определений при оперативном контроле воспроизводимости измерений в одной пробе с доверительной вероятностью P=0,95 не должны превышать 20 %.

gost.e-ecolog.ru