

# 土壤腐殖質与吸收性能速測法

叶炳 楊慧范 郑雅筱 盧啓琼

(中国科学院林業土壤研究所)

为了贯彻多快好省地建設社会主义总路綫的任务,土壤分析野外化是土壤科学工作中重要的课题。目前国内关于土壤溶液及氮、磷、鉀、速效养分測定方面,已有水質測定及土壤养分速測箱的产品,但是关于土壤腐殖質及吸收性能方面尚无合适的快速法,使其野外化。本文为了这个目的,系統地介紹这方面的分析法,其中有的是文献已有的方法,也有是經我們多次試驗制定的。我們認為这些方法都可以野外化。

以下介紹各測定項目的原理与操作手續。

## 一、腐殖質(設計者:郑雅筱、盧啓琼)

1. 原理:用5%NaOH浸提标准土样(这里所謂标准試样,是曾用丘林法測定,有正确的分析結果。)以这种浸提液的颜色作为标准,注入安波瓶中;标明各土样的腐殖質含量,作为比色的标准。用同法处理未知腐殖質的土样;所得的浸提液,与标准土样的浸提液进行比色。

我們曾選擇了东北地区主要土类八种,配制成四种标准比色管:(1)酸性土(白堊土、水稻土、泥炭土、潛育草甸土);(2)黑土(暗色草甸土);(3)棕色森林土;(4)鹽碱土(苏打鹽土、鹽漬化土壤)。如表1。試驗結果如表2。

表1 标准土样腐殖質含量表

土号	土类	腐殖質(%)	土号	土类	腐殖質(%)
8058	酸性土	0.50	9633	棕色森林土	1.08
8057	"	0.90	10434	"	2.07
11877	"	1.67	11150	"	3.08
10736	"	2.20	11445	"	4.02
6913	"	3.08	11286	"	5.06
6895	"	3.95	10439	"	6.12
6931	"	4.95	11161	"	8.78
8004	"	6.05	10411	"	10.04
7017	"	7.69	9769	鹽碱土	0.52
24	"	9.12	9790	"	1.01
10161	黑土	1.07	9848	"	1.99
11893	"	1.92	9802	"	3.19
9754	"	3.07	9821	"	4.04
7	"	4.10	10226	"	4.95
10372	"	5.09			
10387	"	6.08			

表2 比色試驗結果对照表\*

土号	比色法%	丘林法測定%
10735	6.0	6.01
26	0.5	0.55
9789	1.5	1.55
9833	2.0	2.10
9834	4.0	3.98
10217	5.5	5.46
10440	1.0	0.95
4	2.0	2.04
11463	3.0	3.15
10435	2.0	2.07

\* 共做土样一百多个,每次有重复对照,結果很一致;表內所列数据仅为其中一部分。

2. 标准比色液配制法:称取标准試样1克,加5%NaOH 25毫升置于三角瓶中,用小火煮沸15分鐘,加水稀釋成75毫升,搖勻,靜置过夜。

吸取沉清液,注入小安波瓶,作为标准色管,并标记註明用丘林法測定的腐殖質含量%值。

标准試样应选择腐殖質含量由小而大的一个行列。

3. 測定法:称取土样1克,处理与上法相同,取浸提液注入小試管中(与安波瓶大小一致),在比色匣中,与标准色管进行比色,即可讀出腐殖質含量%。

## 二、非碳酸鹽土壤

### 1. 代換性鹽基总量(II. B. 查哈尔基克法)

(1) 原理:用已知濃度与数量的HCl,浸提土样,經過濾,吸取一部分濾液,用标准NaOH液滴定,按差数算出代換性鹽基总量 m.e./100g (m.e./100g表示百克土中毫克当量数)。

(2) 操作手續:称取土样5克,加0.1N HCl(标准液)25毫升,搖动5分鐘,靜置过夜。過濾,棄去最初部分濾液,吸取中間部分濾液10毫升,加甲基紅指示剂一滴,溶液呈紅色,酒精灯上煮沸片刻,逐去CO<sub>2</sub>。用0.05N NaOH 滴定至黄色为終点。結果計算如下式:

$$50 \times (10A - xB) = \text{代換性鹽基总量 m.e./100g}$$

A——HCl 准确濃度“N”

$\alpha$ —NaOH 滴定量(毫升)

$B$ —NaOH 准确浓度“ $N$ ”

### 2. 代换性 Ca 与 Mg (设计者: 叶炳、楊慧范)

(1) 原理: 根据 K. K. 盖德洛以兹法, 用 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH}=6.5$ ) 浸提土壤中代换性 Ca 与 Mg, 而后在浸提液用 EDTA 鈉鹽滴定 Ca 与 Mg 总量, 及单独滴定 Ca 或 Mg 可按差数算出。

EDTA 鈉鹽也称脱里隆-B(Трилон-В), 学名为乙二胺四乙酸二鈉, 它与二价阳离子结合成络合物。Ca 与 EDTA 形成的络合物稳定系数较 Mg 为高。测定 Ca 与 Mg 总量时, 用铬蓝黑指示剂, 此指示剂与 Mg 能形成红色络合物, 但稳定系数不如 EDTA, 因此当 EDTA 滴定时就夺取了铬蓝黑络合物中的 Mg, 使铬蓝黑显示它本身的蓝绿色( $\text{pH}>10$ ), 作为滴定终点。单独测定 Ca 时用紫脲酸胺为指示剂, 形成紫脲酸胺与 Ca 的红色络合物, 但其稳定系数也不如 EDTA, 因而在 EDTA 滴定至终点时, 紫脲酸胺络合物中的 Ca 被 EDTA 所夺取, 显示出紫脲酸胺本身的紫色( $\text{pH}>12$ )。

(2) 操作手續: 称取平均土样 2 克, 加 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  10 毫升, 經攪拌后, 靜置片刻, 俟土漿沉降, 用傾注法過濾; 而后再加 1N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 同法处理, 直至濾液无 Ca。試 Ca 法, 可用黑色磁板加 2 滴 0.5N  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 滴下濾液与其混合, 倘无白色沉淀示已无 Ca。一般情况, 浸提 6—7 次即可, 然后稀釋成 100 毫升。

倘土样中代换性 Ca 与 Mg 含量較少, 应多称土样:

(a) 从濾液中吸取 20 毫升, 加 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  10 毫升, 又加铬蓝黑指示剂 2 滴, 用 EDTA 鈉鹽 0.05N 标准液滴定至蓝绿色(或純藍色)为终点。此为 Ca 与 Mg 的总量。

(b) 吸取另外一分濾液 20 毫升, 加 2N  $\text{NaOH}$  10 毫升; 倘此时  $\text{pH}$  在 12 以下(用万能  $\text{pH}$  試紙), 应追加  $\text{NaOH}$  2—5 毫升。而后加紫脲酸胺指示剂(固体)約 0.2 克, 用 EDTA 鈉鹽标准液滴定至紫色为终点。终点的判別, 可用蒸餾水加  $\text{NaOH}$  后, 加紫脲酸胺所显现的紫色为标准。

結果計算如下式:

$$\text{代换性 } \text{Ca}^{++}\text{m.e./100 g} = \frac{ml(b) \times N \times 5 \times 100}{2}$$

$$\text{代换性 } \text{Mg}^{++}\text{m.e./100 g} = \frac{[ml(a) - ml(b)] \times N \times 5 \times 100}{2}$$

$N$ —EDTA 鈉鹽浓度

$ml(a)$ —第一次滴定(Ca+Mg)时所消耗的 EDTA 标准液毫升数

$ml(b)$ —第二次滴定(Ca)时所消耗的 EDTA 标准液毫升数

表 3 快速法与 K. K. 盖德洛以兹法  
測定結果比較\*

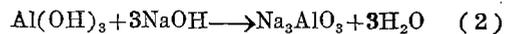
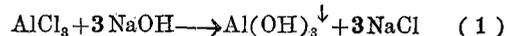
土号	$\text{Ca}^{++}$ (m.e./100g)		$\text{Mg}^{++}$ (m.e./100g)		总量 (m.e./100g)	
	盖氏法	快速法	盖氏法	快速法	盖氏法	快速法
7	24.88	24.65	4.07	3.59	28.95	28.24
10	5.89	7.04	2.13	1.03	8.02	8.07
22	33.87	33.42	6.18	5.50	40.05	38.92
67	7.82	8.65	1.79	1.91	9.61	10.56
49	18.62	18.30	4.80	4.57	23.42	22.87
119	1.38	1.87	0.22	0.17	1.60	2.04
111	13.78	14.89	3.54	3.70	17.32	18.59
109	26.76	26.51	5.73	5.84	32.49	32.35

\* 二法測定時間相距一个月。

### 3. 代换性 H 与 Al (索柯洛夫法)

(1) 原理: 用中性  $\text{KCl}$  浸提土壤, 代換出吸着性 H 与 Al, 用标准  $\text{NaOH}$  液滴定浸提液, 即得 H 与 Al 的总量。另取一分浸提液, 加  $\text{NaF}$ , 使 Al 形成络合物, 又用  $\text{NaOH}$  标准液滴定, 得 H 的单独含量。按差数算出代换性 Al。

用  $\text{NaOH}$  滴定时, 我們認為用溴麝藍指示剂較为合适, 理由是  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{NaOH}$  有如下反应:



(1) 式是我們所要的反应终点, 倘用酚酞指示剂, 至终点时  $\text{NaOH}$  已过量, 在热时反应繼續按 (2) 式进行, 則結果誤差为倍数。用溴麝藍指示剂(或用甲基紅也可)所得結果, 终点較为近似(1)式。

(2) 操作手續: 称取平均試样 5—10 克(視  $\text{pH}$  而定,  $\text{pH}$  低者少取,  $\text{pH}$  高者多取。)加 1N  $\text{KCl}$  ( $\text{pH}=6.5$ ) 25 毫升, 搖动 5 分鐘, 靜置 1 小时, 随时搖动, 過濾。

吸取濾液 5 毫升, 加水 5 毫升, 煮沸片刻, 逐去  $\text{CO}_2$ , 俟冷, 加溴麝藍指示剂一滴。用 0.05N  $\text{NaOH}$  滴定, 至紫色出現为终点(第一次讀数)。

吸取另一分濾液 5 毫升, 煮沸片刻后, 加 3.5%  $\text{NaF}$ (約合 0.85N), 其量应从第一次滴定所耗  $\text{NaOH}$  毫克当量数为标准, 因有时 Al 特多,  $\text{NaF}$  量不足, 影响測定結果。加溴麝藍指示剂, 用 0.05N  $\text{NaOH}$  滴定至紫色为终点(第二次讀数)。

結果計算如下式:

$$\frac{N \times ml(2) \times 100}{5 \text{ 毫升濾液相当的土重}} = \text{代换性 } \text{H}^{++}\text{m.e./100g}$$

$$\frac{N[ml(1) - ml(2)] \times 100}{5 \text{ 毫升濾液相当的土重}} = \text{代换性 } \text{Al}^{+++}\text{m.e./100 g}$$

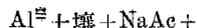
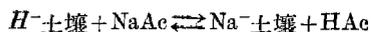
$N$ ——NaOH 准确濃度

$ml(1)$ ——第一次讀数的毫升数

$ml(2)$ ——第二次讀数的毫升数

#### 4. 水解性酸度(卡宾法)

(1) 原理: 用 1  $N$  KCl 溶液代換土壤中 H 与 Al, 不如 1  $N$  NaAc (pH=8.2) 代換得完全。根据沃布爾諾夫指出, 有如下反应:



(2) 操作手續: 称取土样 8 克, 加 20 毫升 1  $N$  NaAc, 經搖动 5 分鐘, 靜置半小时, 并随时搖动, 過濾。過濾时, 事先应将其搖混, 可使過濾快速, 并可使濾液不至渾濁。

吸取濾液 10 毫升, 加酚酞指示剂一滴, 用 0.05  $N$  NaOH 滴定至微紅色为終点。

$$\frac{ml \times N \times 1.75 \times 100}{4} = \text{水解性酸度 m.e./100g}$$

$ml$ ——NaOH 滴定用量

$N$ ——NaOH 准确濃度 1.75 为卡宾法校正值。

#### 5. 鹽基飽和度

$$\text{鹽基飽和度} \% = \frac{\text{代換鹽基总量} \times 100}{\text{代換鹽基总量} + \text{水解性酸度}}$$

### 三、碳酸鹽土壤

1. 代換性 Ca 与 Mg 的总量 (H. B. 馬达諾夫, J. M. 波以根法)

(1) 原理: 本測定法用  $K_2CO_3$  0.1  $N$  来浸碳酸鹽土壤, 当土壤中  $Ca^{++}$  与  $Mg^{++}$  被代換后, 又与  $CO_3^{=}$  相結合, 形成不溶解的  $CaCO_3$  与  $MgCO_3$ , 則原来  $K_2CO_3$  的数量减少。所减少的毫克当量数, 即代換性 Ca 与 Mg 的总量。

(2) 操作手續: 称取土样 2 克, 加 50 毫升 0.1  $N$   $K_2CO_3$ , 搖动 5 分鐘, 靜置过夜(24 小时)。過濾, 濾液可能呈深棕色。

吸取濾液 5 毫升, 加 0.05  $N$  HCl 10 毫升, 濾液色減退, 煮沸片刻, 加酚酞指示剂, 用 0.05  $N$  NaOH 滴定至紅色。倘溶液色深, 加蒸餾水稀釋后, 进行滴定(原法用骨炭脫色, 并用  $CaCl_2$  洗滌至无  $Cl^-$ )。計算如下:

$$(5 \times N_1 + ml_3 \times N_3 - ml_2 \times N_2) \times 500 \\ = Ca^{++} + Mg^{++} \text{ m.e./100g}$$

$N_1$ —— $K_2CO_3$  濃度,  $ml_2$ ——HCl 毫升数,

$N_2$ ——HCl 濃度,  $ml_3$ ——NaOH 毫升数。

$N_3$ ——NaOH 濃度,

#### 2. 代換性 Na 与 K (叶炳、楊慧范法)

(1) 原理: 用共同离子效应, 使土壤中  $CaCO_3$  与

$MgCO_3$  不至溶解于浸提液  $CaCl_2$  与  $MgCl_2$  的混合液中, 但混合液中  $Ca^{++}$  与  $Mg^{++}$  却可代換出土壤中 Na 与 K。用已知濃度与数量的  $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$  混合液 (EDTA 标准液滴定其濃度), 来浸提土壤后, 浸提液再用 EDTA 标准液滴定其濃度, 按差数計算出代換性 Na 与 K 的总量。此法較直接測定 Na 与 K 为簡便, 因直接測定 Na 与 K 时, 遇有可溶性鹽分, 必須洗除, 否則結果偏高。

(2) 操作手續: 称取土样 2 克, 加  $CaCl_2$  与  $MgCl_2$  的混合液 40 毫升, 搖动 5 分鐘, 靜置半小时, 并随时搖动, 過濾。

吸取濾液 5 毫升, 加緩冲液 ( $NH_4Cl + NH_4OH$ ) 2 毫升, 加鉻藍黑指示剂二滴, 用 0.05  $N$  EDTA 鈉鹽滴定至純藍色为終点。

結果計算如下:

$$\frac{(5 \times N_1 - ml_2 \times N_2) \times 100}{0.25} \\ = \text{代換性}(Na^+ + K^+) \text{ m.e./100 g}$$

#### (3) 碱化度:

$$\text{碱化度} \% = \frac{(Na^+ + K^+) \times 100}{Ca^{++} + Mg^{++} + Na^+ + K^+} \\ = \frac{\text{代換性}(Na^+ + K^+) \times 100}{\text{代換鹽基总量}}$$

以上所介紹的这些方法, 皆系簡單的容量法, 除酸硷滴定外, 仅是 EDTA 鈉鹽标准液滴定, 只需三支滴定管。所有这些項目, 所需的試剂也很簡單, 仅如下十几种而已。

EDTA 鈉鹽 0.05 $N$	1 克/100 毫升, 水溶液。
鉻藍黑 (ET-OO)	0.2% 酒精液。
紫脲胺胺 (固体)	0.2 克紫脲胺胺与 40 克 $K_2SO_4$ 研勻。
溴麝藍指示剂	0.1 克指示剂与 10 毫升 0.01 $N$ NaOH 研勻 稀成 25 毫升。
緩冲液 ( $NH_4Cl + NH_4OH$ )	2 克 $NH_4Cl + 25$ 毫升 6 $N$ $NH_4OH$ , 稀至 100 毫升。
$CaCl_2 \cdot MgCl_2$ 混合液	混合 0.05 $N$ $CaCl_2$ 2 份与 0.05 $N$ $MgCl_2$ 1 份, 用 EDTA 标准液滴定其准确濃度。
$CaCl_2$ 0.05 $N$	2.5 克 $CaCO_3$ 溶解于 8.5 毫升 6 $N$ HCl, 用 3 $N$ $NH_4OH$ 調节至 pH 为 6.5。稀釋成 1000 毫升。
$MgCl_2$ 0.05 $N$	0.4 克 $MgCO_3$ 溶解于 8.5 毫升 6 $N$ HCl, 用 3 $N$ $NH_4OH$ 調节至 pH 为 6.5。稀釋成 1000 毫升。
NaAc 1 $N$	14 克 NaAc/100 毫升, 水溶液。
NaOH 0.05 $N$	2 克 NaOH/1000 毫升水溶液, 用标准 HCl 标定其濃度。
HCl 0.05 $N$	稀釋 4.2 毫升濃 HCl (比重 1.12) 成 1000 毫升。用无水 $Na_2CO_3$ 标定其濃度。
KCl 1 $N$	7.5 克/100 毫升, 水溶液。
$K_2CO_3$ 0.1 $N$	0.7 克/100 毫升, 水溶液。用标准 HCl 标定其濃度。