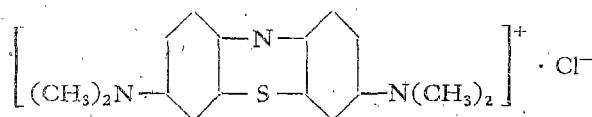


应用亚甲基蓝测定土壤的吸收量

陈 定 一 胡 荣 梅

土壤吸收性能是土壤的重要化学特性之一,研究土壤的吸收性能不仅对于植物营养与施肥具有实践意义,同时也是评价土壤肥瘦的标志。

土壤阳离子交换量的测定,需在中性条件下进行,过酸或过碱均由于反应环境的改变,而不能得出正确的结果。现有的测定方法,一般是以铵离子或钡离子使土壤饱和,并测定其在 $\text{pH} = 7$ 时所拥有的量。Barrows 等^[1]在比较数种方法后,认为氯化钡法较理想,然而对于含有游离碳酸钙的土壤则不适用。探求一个能广泛适用于各种土壤并且较经济而快速的新方法,对当前开展耕作土壤的研究有很大意义。早在 1934 年,Smith^[2]应用有机碱类以及它们的盐类与粘土矿物作用,提出了证据说明这种反应是离子交换反应;随后在 Ensminger 等人^[2]的工作中也肯定了有机离子的此种作用。Louguan 等^[3]在应用次甲基蓝测定粘土物料的阳离子交换量时,得到了满意的结果。然而应用有机化合物进行土壤的阳离子交换量的测定,需具备下列条件,即:溶液具中性反应,且有机阳离子能与土壤的有机及无机部分的交换性阳离子,均可进行当量置换。比较了数种有机试剂后,我们认为盐酸亚甲基蓝(methylene blue chloride)较理想,其化学式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}(\text{Cl}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。盐酸亚甲基蓝在水中可解离成:



其水溶液的 $\text{pH} = 7$, 并呈显蓝色;呈色深浅的色阶变化随溶液中有机阳离子的量而决定。从而便于应用比色法测定其浓度的变化。

一、试验部分

1. 试剂: 0.1% 盐酸亚甲基蓝溶液, 称取盐酸亚甲基蓝 1 克溶于 1,000 毫升蒸馏水中。1 毫升溶液含有 1 毫克之盐酸亚甲基蓝。

2. 步骤: 称取通过 1 毫米孔筛的供试风干土样 1 克, 放入 150 毫升三角瓶中, 加入上述试剂 50 毫升, 塞紧瓶塞, 置于往复式振荡机中振荡 15 分钟, 而后每隔 4 小时振荡 5 分钟, 间歇振荡 2 天, 静置待土粒下沉后, 用微量移液管吸取上部清液 1 毫升, 于 100 毫升容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。以 670 毫微米之滤色片用光电比色计测定其透光度。

3. 计算方法: 先行绘制标准曲线, 吸取 0.1% 盐酸亚甲基蓝溶液 1 毫升于 100 毫升容量瓶中, 稀释至刻度, 从中分别吸取 5, 10, 15……50 毫升于 100 毫升容量瓶中定容, 以 670 毫微米滤色片比色测定其透光度, 用普通标准计算纸(半对数), 以透光度为纵坐标, 浓度为横坐标进行标绘, 即成标准曲线。

依据测定得出之透光度, 自标准曲线中查得相应之含量 x (毫克/毫升), 以下式换算成 100 克土中之毫克当量数:

$$\frac{x \frac{100}{373.9} \times 50}{a \frac{100}{100+p}} \times 100 = c \text{ 毫当量/100 克}$$

式中: a 为风干土重, p 为水分百分数, 373.9 为试剂之分子量。

4. 結果: 以上述試驗方法, 测定了 12 种土壤的阳离子交换量(表 1), 并与其他分析方法进行比较。結果如表 2, 3。

表 1 用甲基藍法測定土壤交換量之重复間結果比較

土 壤	肥沃度	采集地点	深 度 (厘米)	交 換 量(毫 当 量/100 克 土)				
				1	2	3	4	平均值
黑 鈣 土		黑龙江哈尔滨		23.75	23.76	23.76	—	23.76
草甸褐土		河南长葛	0—15	6.94	6.94	6.95	6.94	6.94
生草棕壤		西藏亚东	7—20	14.67	14.68	—	—	14.68
山地紅壤		云南永胜	5—17	10.55	10.55	10.56	—	10.55
紅 壤		江西宜春	0—15	5.14	5.13	5.13	—	5.13
輕 壤 質	高	北京朝阳区	0—15	11.32	11.32	11.30	11.32	11.32
淺色草甸土	低	”	0—15	10.36	10.37	10.37	10.38	10.37
重 壤 質	高	”	0—15	12.66	12.65	12.66	12.65	12.66
淺色草甸土	低	”	0—15	12.20	12.20	12.18	12.20	12.20
砂 壤 質	高	”	0—15	9.28	9.29	9.27	9.27	9.28
草甸褐土	低	”	0—15	9.16	9.16	9.14	9.14	9.15

表 2 土壤阳离子交換量不同測定方法結果比較

土 壤	采 集 地 点	深度(厘米)	交 換 量*(毫 当 量/100 克 土)		
			亚甲基藍法	查 法	NH ₄ F 法
黑 鈣 土	黑龙江哈尔滨	—	23.76	19.91	20.35
淺色草甸土	北京朝阳区	0—15	10.95	10.57	11.01
草甸褐土	河南长葛	0—15	6.94	6.62	7.05
生草棕壤	西藏亚东	7—20	14.68	14.76	14.90
山地紅壤	云南永胜	5—17	10.55	9.97	12.03
紅 壤	江西宜春	0—15	5.13	4.95	—

* 以风干土計算。

表 3 肥沃度不同的土壤阳离子交換量各測定法結果比較

土 壤 (附羣众命名)	肥沃度	采集地点	深 度 (厘米)	交 換 量*(毫 当 量/100 克 土)		
				亚甲基藍法	查 法	NH ₄ F 法
輕 壤 質	高	北京朝阳区	0—15	11.32	11.01	11.92
淺色草甸土(二合土)	低	”	0—15	10.37	10.41	10.52
重 壤 質	高	”	0—15	12.66	12.49	12.77
淺色草甸土(黑土)	低	”	0—15	12.20	12.12	12.38
砂 壤 質	高	”	0—15	9.28	8.74	9.35
草甸褐土(黃土)	低	”	0—15	9.15	8.60	9.22

* 以烘干土計算。

为了肯定亚甲基蓝法是否适用于石灰性土壤,将土壤用 0.1N 盐酸处理去游离碳酸钙;或加入 5% 碳酸钙处理,测定结果如表 4:

表 4 游离 CaCO_3 对亚甲基蓝法测定土壤阳离子交换量的影响

土 壤	交换量(毫当量/100 克土)			差 值 (毫当量/100 克土)
	未 处 理	去 CaCO_3	加 CaCO_3	
草 甸 褐 土	7.16	7.14	—	-0.02
“	—	7.14	7.15	+0.01
砂质浅色草甸土	7.67	7.68	—	+0.01
“	—	7.68	7.66	-0.02

亚甲基蓝法处理时间需 2 天,结果才趋稳定,其不同处理时间所得结果如表 5:

表 5 浅色草甸土的阳离子交换量不同处理时间之结果比较

处理时间(小时)	1	6	12	24	36	48	60	72
交换量(毫当量/100 克土)	8.28	8.69	9.47	9.70	9.75	9.75	9.74	9.76

二、讨 论

根据试验结果,上述三个方法各有其优缺点,Захарчук 之通用法^[5],手续简便,但过程较长,一般需 2—3 天,尤其是在用水淋洗过量之氢离子时,往往由于土粒分散使滤液浑浊,过滤缓慢,如用 40% 乙醇淋洗,虽在一定程度上避免上述情况,但乙醇价昂,据试验有时一个样品用量达 500 毫升,甚不经济。最后在滴定时,以酚酞作指示剂,但在土壤有机质含量多的情况下,有时滤液呈微黄色,对终点的判断有干扰。

氟化铵法虽较快速,但产生误差因素较多。在氟化铵的作用下,有机部分的可溶性腐殖质常被浸提出来,蒸馏时加入浓氢氧化钠而促使其水解,增加了溶液中之氨量,影响结果;且应用蒸馏法定氨,本身之精确度不高。此法对酸性土壤需用碳酸钙调节土壤的 pH,一般不易掌握到使加入之碳酸钙量,确保 pH 值调节至中性,如上所述,反应环境 pH 值的改变均可影响结果之正确性。从表 2,3 中可看出,氟化铵法所得之结果均普遍偏高。

盐酸亚甲基蓝法主要是以有机阳离子,与土壤代换性阳离子进行置换,以比色法测定溶液中剩余的有机阳离子量,土壤中的游离碳酸钙以及 Fe^{+++} 、 Al^{+++} 等干扰因素,并不致影响其浓度的改变。自表 4 可看出游离碳酸钙的存在与去除,所得之结果均很接近。与氟化铵法比较,亚甲基蓝法过程较长,需 36 小时才趋稳定(表 5),但方法简便,可以同时进行多项标本。

在应用光电比色计比色时,我们发现,透光度为 25—75 范围内精确度最高,超出此范围均不理想。对于一些代换量较高的土壤,往往由于有机离子大部被吸附,使溶液显色很淡,超出理想范围,根据试验,改变土液比可得出理想的结果;并发现有机质的含量与此成正相关,有机质含量 $> 1.5\%$ 而阳离子交换量也 > 12 毫当量/100 克土时,以 0.5:50 为宜,低于此数值以 1:50 为宜。

比较了表 2,3 中各法测得之结果,应用亚甲基蓝法所得出之数据尚令人满意;此法并能广泛适用于酸性土或富含游离碳酸钙之土壤。应用比色法其精确度要优于容量法,从表 2 中可看出样品重复间误差在 0.1% 左右,检验度也较高,且简便经济,所需药品仅一种,用量也很少,仪器设备仅需一台光电比色计及一些常用玻璃仪器。在没有电源地区,可应用 Duboso 比色计,从而能以广泛推广至一般化验室,同时操作简便,易被一般分析者所掌握。

三、摘 要

1. 应用亚甲基蓝法测定土壤的阳离子交换量,可广泛适用于酸性土或石灰性土壤;且操作简便。
2. 测定了12种土壤,样品重复間誤差在0.1%左右,其結果与 Захарчук 法及氟化鉍法比較,結果接近。
3. 处理時間需間歇振蕩 48 小时,使交換作用完全进行。
4. 土液比依有机質含量及阳离子交換量范围而定,有机質含量 $> 1.5\%$, 阳离子交換量在 12 毫当量/100 克土以上者,以 0.5:50 为宜,以下者以 1:50 为宜。

参 考 文 献

- [1] Barrows, H. L., Drosdoff, M. A comparison of methods for determining the base-exchange capacity of some soils of the lower coastal plain of the southeastern United States. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 1958, V. 22, 119—122.
- [2] Ensminger, L. E., Gieseking, J. E. The absorption of proteins by montmorillonitic clays and its effect on base-exchange capacity. *Soil Sci.*, 1941, 51, 125—132.
- [3] Louguan, F. C., See, G. T. A rapid technique for the determination of cation exchange capacity of clays. *Aust. J. Sci.*, 1958, 21, 22—23.
- [4] Smith, C. R. Base-exchange reactions of bentonites and salts of organic bases. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1561—1563.
- [5] Захарчук, П. В. Новый универсальный метод определения емкости поглощения почв. *Почвоведение*, 1953, 7, Стр. 65—68.