

件下,为了减少积肥和施肥所占用的过多劳力,可以采取秸秆直接还田的措施。今后,随着农业现代化的进展和燃料工业的日益发展,为了进一步提高作物单产和地力以及劳动生产率,秸秆直接还田这一措施可能将被广泛采用。目前,有的生产队搞秸秆直接还田还有某些困难(如燃料不足),并且还有一些技术问题(如在不同气候、土质条件下,秸秆翻埋的最适深度和氮磷化肥的适当配合比例等)需要进一步探讨。我们相信,在毛主席革命路线的指引下,通过广大群众和有关方面的共同努力,最充分合理的利用有机物质的问题将在较短时期内得到解决,以加速“海绵田”的建设步伐,为农业的大幅度增产做出应有的贡献。

参 考 文 献

- 〔1〕中共许良公社委员会,河南博爱县许良公社 1965 年小麦丰收总结,中国农业科学,10,1965。
- 〔2〕山东省土肥所,麦糠还田,土壤肥料,6,1974。
- 〔3〕新疆农二师,苏打盐渍土的改良利用,土壤肥料,6,1974。
- 〔4〕大寨大队“三结合”科研组,从大寨改土的实践看土壤学理论的发展,土壤肥料,3,1975。
- 〔5〕威廉斯,耕作学原理,中华书局,第 222、129、224 页,1953。
- 〔6〕冯孝善,好气性纤维素分解作用与土壤肥力,土壤通报,4,1965。
- 〔7〕马溶之等,国际土壤学会第八届会议论文介绍,土壤通报,1,1965。
- 〔8〕Mcintosh J. L. 等,在连茬玉米和粘土地上农家肥和 N 的累积效应——Ⅱ,土壤的化学改变,农学文摘,3,25 页,1975。
- 〔9〕Dhar N. R.,有机质与磷酸盐在提高土壤肥力中的作用,土壤学文摘,1,1965。
- 〔10〕关于自生固氮菌和土壤营养物质状况的关系述评,国外农业科技资料,12,1974。
- 〔11〕Schreven D. A.,新鲜和风干有机物质施入土壤对碳和氮矿化的影响,土壤学文摘,6,1965。
- 〔12〕Boguslawski E. Von.,用粪秆做肥料,土壤学文摘,5,1965。
- 〔13〕Rao V. R.,稻草还田对水稻产量的影响,农学文摘,4,1975。

分析方法

用氯离子选择电极测定土壤中的含氯量

中国科学院南京土壤研究所电极组

土壤中含氯量的测定,长期以来采用硝酸汞或硝酸银的比色滴定法,由于土壤提取液比较浑浊或指示剂变色不灵敏,因而妨碍了滴定精度的提高,近年来氯离子选择电极的应用,得到了广泛的重视^[1,2],对于有色溶液与混浊液的测定,特别方便。当采用差示电位法时可测到 ppb 数量级^[3]。本文将报导,我们用自制的 7402 型压片式 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgCl}$ 混晶氯离子选择电极^[4]测定土壤中的含氯量所获得的初步结果。

一、电极的性能

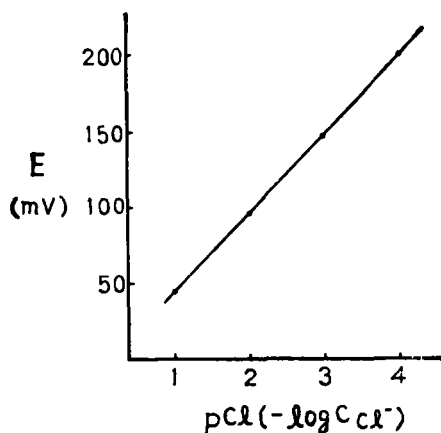
使氯离子选择电极与饱和甘汞电极组成下列测量电池:

氯电极 | 试液 || 1M KNO₃ || 饱和甘汞电极

测得电极的性能如下:

(1) 电极的线性:

以测得的电位(E)对 Cl⁻ 浓度的负对数(-log C_{Cl⁻})作图可得一直线, 此即为电极的线性。由下图可看出, 电极在 10⁻¹—5 × 10⁻⁵ M Cl⁻ 浓度时测得的 E 与 pCl 值呈线性关系。



电极的线性图

(2) 选择比:

$$K_{Cl^-/NO_3^-} = 1.49 \times 10^{-4}$$

$$K_{Cl^-/HPO_4^{2-}} = 1.05 \times 10^{-4}$$

$$K_{Cl^-/SO_4^{2-}} = 6.61 \times 10^{-5}$$

(3) 适用的 pH 范围: pH 1 ~ 10 左右。

(4) 电极的稳定性良好, 在 10⁻¹ M 与 10⁻² M KCl 溶液中, 三个月内电位无明显的漂移。

二、土壤中含氯量的测定方法

仪器 氯离子选择性电极(7402型), 双液接界甘汞参比电极(自制), pHs-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂), ZD-2 型自动电位滴定仪(上海第二分析仪器厂)。

试剂 KCl (分析纯), NH₄NO₃ (分析纯), HNO₃ (分析纯)。

1. 直接电位法

(1) 土壤样品溶液的提取:

称取 100 克风干土, 加 500 毫升蒸馏水(土水比 1:5), 振荡 5 分钟, 静置数分钟, 用普通定量滤纸过滤, 得待测液备用。

(2) 标准曲线的制作:

用 105°C 烘干的 KCl 配成 1M 和 0.1M 的母液, 然后分别稀释 100 倍得 10⁻² 和 10⁻³ M 的溶液, 再将 10⁻² M 溶液稀释 50 倍得 2 × 10⁻⁴ M 溶液。

分别吸取 2 × 10⁻⁴ M、10⁻³ M、10⁻² M、10⁻¹ M 的 KCl 溶液各 10 毫升于 50 毫升烧杯中, 再分别加入 10 毫升(需用移液管吸取) 1M NH₄NO₃—0.06N HNO₃ 混合液并混匀, 则得 10⁻⁴ M、½ × 10⁻³ M、½ × 10⁻² M、½ × 10⁻¹ M 标准溶液。1M NH₄NO₃—

0.06 N HNO₃ 混合液的加入是为了消除试样间离子强度与 pH 的差异。

将指示电极和参比电极一齐插入标准溶液中,接入 pHs-2 型酸度计,读取毫伏值。将分别测得不同氯离子浓度标准液的毫伏值,在直角坐标纸上(纵轴表示电动势,横轴表示氯离子浓度的负对数),以毫伏对 pCl ($-\log a_{Cl^-}$) 作出标准曲线图。

(3) 土样的测定: 吸取 10 毫升土壤提取液,加入 10 毫升 1M NH₄NO₃—0.06N HNO₃ 混合液,混和均匀,按上述测定标准液的方法测得毫伏值。

(4) 结果计算: 将以上测得的毫伏值于标准曲线中查得 pCl 值,然后查反对数得克分子浓度,并求出每 100 克土中的毫克当量。

例如: 某 6 号土壤提取液 10 毫升加入 1M NH₄NO₃—0.06N HNO₃ 溶液混匀后测得为 180 毫伏,而从标准曲线上查得 pCl 值为 3.2。即:

$$-\log C_{Cl^-} = 3.2 \quad \log C_{Cl^-} = \bar{4}.8 \quad \text{所以} \quad C_{Cl^-} = 6.3 \times 10^{-4} M$$

当以 1:5 土水比换算并乘上稀释倍数时,得:

$$Cl^- = \frac{6.3 \times 10^{-4} \times 2 \times 1000 \times 5}{1000} \times 100 = 0.63 \text{ 毫克当量/100 克土}$$

2. 电位滴定法

电位滴定法与直接电位法不同,它具有较高的准确度和精密性,但化费时间较多,电位滴定法滴定到等当点电位的方法与普通指示剂滴定法完全类似,所不同处在于用离子电极代替指示剂检测终点。

我们在电位滴定法中采用 2D-2 型自动电位滴定仪进行,但需要预先确定终点电位,在我们的试验条件下,终点电位在 190 毫伏左右。滴定时可采用 10⁻²M AgNO₃ 溶液进行。

土壤样品提取与直接法相同。

三、结果与讨论

1. 用直接电位法测定土壤中含氯量时,选用一种合适的离子强度是一个重要的问题。由表 1. 看,在未加离子强度调节剂的水溶液中测量的结果均偏高,平均偏高 0.57 毫克当量/100克土,而用 0.5M NH₄NO₃—0.03N HNO₃ 溶液作离子强度调节剂时,所得结果与电位滴定法及比色滴定法甚为吻合。

2. 电极表面状况对测定结果有一定的影响。由表 2. 可见,未抛光的电极其测定

表 1 不同介质对测定结果的影响 (Cl⁻毫克当量/100克土)

土样号	AgNO ₃ *		直 接 电 位 法		
	比色滴定法	电位滴定法**	水溶液	0.5N Mg(OAC) ₂ 和 0.5N KNO ₃	0.5M NH ₄ NO ₃ 和 0.03N HNO ₃
1	2.33	2.31	3.02	2.14	2.29
2	1.90	1.97	2.75	1.79	1.95
3	1.08	1.25	1.62	1.10	1.12
4	4.26	3.60	5.00	3.55	3.55
6	0.71	0.71	0.86	0.68	0.71
10	0.50	0.50	0.57	0.34	0.51

* 比色滴定结果为本所盐土组提供。

** 电位滴定结果为不同提取剂时的平均值。

结果均偏高,而表面抛光的电极所得结果与电位滴定法的结果相一致。不抛光的电极在测定土样以后再测其他试样时,平衡时间显著变慢。

表 2 电极表面状况对测定结果的影响 (Cl⁻毫克当量/100克土)

土 样 号	电 位 滴 定 法	直 接 电 位 法	
		抛 光	未 抛 光
1	2.30	2.29	2.57
2	1.97	1.95	2.24
3	1.20	1.12	1.55
4	3.62	3.55	4.07
6	0.72	0.71	0.81

3. 可以用土壤混浊液直接进行测定而无需过滤或抽滤。由表 3. 可见,样液是否澄清对测定结果没有明显的影响。

表 3 土 壤 抽 滤 液 与 混 浊 液 的 测 定 结 果

土 样 号	Cl ⁻ 毫克当量/100 克 土	
	抽 滤 液	混 浊 液
2	2.00	2.00
3	1.29	1.20
4	3.89	3.89
6	0.65	0.66
10	0.47	0.46

4. 以上试验证明,盐土中的含氯量可以用直接电位法进行测定。但过去曾有报导^[1],用直接电位法测定时,其结果有出现偏高的现象。所以有必要对此问题稍加具体分析。从我们试验看,土样用水提取后未加离子强度调节剂时或电极表面未抛光时,测定结果往往偏高。另一方面考虑到电极表面吸附土壤胶体后,电极响应时间显著变慢而且再现性不良,所以在某些情况下,用直接电位法测定含氯量时结果偏高,可能系氯离子电极在某些介质中性能变劣所致。

参 考 文 献

- [1] R. L. Lacroix, D. R. Keeney and L. M. Walsh, Commun. Soil Sci. plant Anal., 1, 1—6, 1970.
- [2] A. R. Selmer-Olsen and A. Øien, Analyst, 98, 412—415, 1973.
- [3] T. M. Florence, J. Electroanal. Chem., 31, 77—86, 1971.
- [4] 中国科学院南京土壤研究所电极组,分析化学, 4(3), 175—177, 1976.