

# 分析方法

## 用钾电极快速测定酸性及中性土壤中的速效性钾

陈 际 型

(中国科学院南京土壤研究所)

自七十年代以来,离子选择性电极在工农业生产中日益得到广泛的应用<sup>[1]</sup>,在土壤研究中已用钾电极测定土壤溶液中的钾<sup>[2]</sup>;我们也曾用钾玻璃电极测定窑灰钾肥的含钾量和用 1N HNO<sub>3</sub> 提取土壤的酸溶性钾,结果都比较满意\*。但对于用 1N NH<sub>4</sub>AC 提取的速效性钾只能用火焰光度计法,这是由于提取液中含有大量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 离子,而钾离子选择性电极不能抗 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的干扰,因而无法应用。为了能在田间和没有火焰光度计的实验室条件下,快速而准确地测定土壤速效性钾,我们改用稀盐酸作提取剂,用钾电极测定,试验结果如下。

### 一、测定方法

1. 试剂与仪器 0.05N 盐酸溶液, 1:1 三乙醇胺溶液, 0.1N KCl 参比 甘汞 电极, 钾离子选择电极 (本所工厂自制), DWS—51 型 pNa 计或 pH s—2 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

2. 操作步骤 称取风干土(湿土按水分含量折算成风干土)5克于100或150毫升烧杯中,加 0.05N HCl 50 毫升,搅拌 1 分钟,放置平衡半小时,而后加 1:1 三乙醇胺 10—15 滴调节试液 pH 在 7 左右(用 pH 试纸试验),这时土粒很快沉降,把钾电极和甘汞电极一齐浸入上部清液中,按下读数开关(在 pH 计上测定时开 +mV 一档),平衡二分钟读出毫伏值(E<sub>1</sub>),然后视试样含 K<sub>2</sub>O 多少添加 0.1000 M 或 0.5000 M KCl 0.5 毫升,搅匀,再按读数开关,平衡二分钟(这时土粒很快下沉,电极仍浸在上部清液中),再次读出毫伏值(E<sub>2</sub>),两次读数之差(E<sub>2</sub> - E<sub>1</sub>)即得 ΔE。同时做 1—2 个空白样品,以求出空白中的含钾量(空白含 K<sub>2</sub>O 一般约 1 ppm 左右)。

### 3. 结果计算

按公式(1) 计算试样的 K<sup>+</sup> 离子浓度

$$C_0 = \left( \text{antilog} \frac{\Delta E}{S} - 1 \right) \dots\dots\dots (1)$$

\* 请参看中国科学院南京土壤研究所钾组写的钾玻璃电极测定窑灰中的含钾量, 1976年。(内部资料)

式中  $C_d$ ——是添加标准液后试样浓度变化。

$$C_d = \frac{V_a C_s}{V_0} \quad (C_s: \text{添加的标准 KCl 的浓度}; V_a: \text{添加的标准 KCl 的体积}; V_0: \text{试样}$$

的体积。若添加  $0.1000M$  KCl  $0.5$  毫升于  $50$  毫升试样中, 并以  $K_2O$  计时, 则  $C_d = 47.19\text{ppm}$ ; 若添加  $0.5000M$  KCl 时, 则  $C_d = 5 \times 47.19\text{ppm}$ 。余类推)。

$\Delta E$ ——两次测得毫伏值的差数。

$S$ ——实测的斜率, 即电极分别在  $0.01M$  KCl 与  $0.001M$  KCl 两溶液中测得的  $mV$  值的差数, 若电极性能良好时, 则测得的值接近理论值, 这时设  $\Delta E/S \approx \Delta pK$ , 于是计算公式简化为

$$C_0 = \frac{C_d}{(\text{antilog } \Delta pK - 1)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

把上述算出的  $C_0$  值扣去空白含钾量得  $C_0'$  并代入 (3) 式, 即可求出土壤速效钾含量。

$$\begin{aligned} K_2O (\text{毫克}/100 \text{ 克土}) &= C_0' (\text{ppm}) \times \frac{1}{1000} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100 = C_0' (\text{ppm}) \times \frac{1}{1000} \\ &\times \frac{50}{5} \times 100 = C_0' \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

例: 称土壤  $5$  克加  $50$  毫升  $0.05N$  HCl, 搅拌  $1$  分钟, 平衡半小时后, 在  $pH$  计上第一次读数为  $5.00$ , 添加  $0.5$  毫升  $0.1000M$  KCl 后, 测得读数为  $4.06$ , 即得  $\Delta pK = 5.00 - 4.06 = 0.94$  按公式 (2) 则

$$C_0 = \frac{47.19}{(\text{antilog } 0.94 - 1)} = \frac{47.19}{8.710 - 1} = \frac{47.19}{7.710} = 6.12\text{ppm}$$

测定空白为  $0.47\text{ppm}$  则  $C_0' = 6.12 - 0.47 = 5.65\text{ppm}$  代入公式 (3)

$$K_2O (\text{毫克}/100 \text{ 克土}) = 5.65 \times \frac{1}{1000} \times \frac{50}{5} \times 100 = 5.65$$

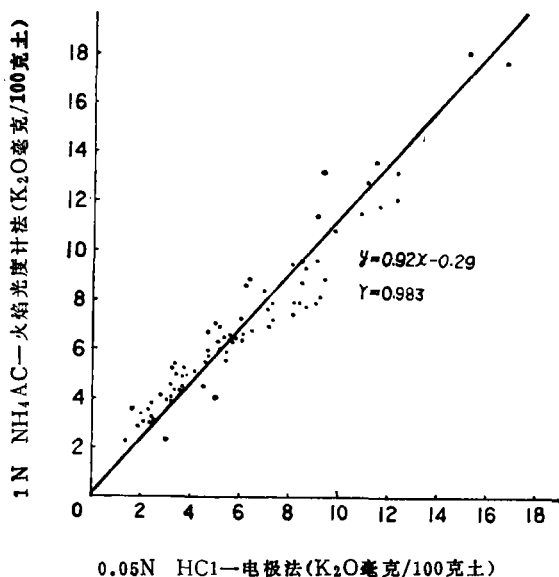


图 1  $0.05N$  HCl—电极法与  $1N$   $NH_4AC$ —火焰光度计法的比较

## 二、方法试验结果

1. 提取剂的选择 我们参考了国内外测定土壤速效性钾的各种方法<sup>[3]</sup>。选用了0.05N盐酸作为提取剂,分析了福建、广东、广西、江西、浙江、上海、江苏等省(区)市,由花岗岩、花岗岩一片麻岩、石灰岩、红砂岩等风化物 and 第四纪红色粘土、湖积物,冲积物等母质上发育的水稻土共八十多个,这些土壤的酸碱度大多是酸性和中性。由图1可见,0.05N HCl与公认的1N NH<sub>4</sub>AC提取剂相比较时,对大多数中性和酸性土壤其相关性很好(r为0.984)。t测验表明,这种相关性是十分显著的(P=0.01)。这表明0.05N HCl可作为南方土壤速效性钾的提取剂。对于北方土壤,也用了这种提取剂与1N NH<sub>4</sub>AC相比较,表1列举了部分结果。看来由于北方土壤含有碳酸钙而且速效性钾含量较高。因此酸的浓度必须适当改变。某些盐土当速效性钾量较低时,0.2N HCl提取的钾量与1N NH<sub>4</sub>AC提取的相当。稀盐酸作提取剂,在北方土壤上应用的条件尚待进一步研究。

表1 不同浓度浸提剂对盐土和黑土的测定结果比较(K<sub>2</sub>O毫克/100克土)

| 土 号   | 土 类 | 采 样 地 点 | PH   | 火焰光度计法<br>(1N NH <sub>4</sub> AC) | 电 极 法     |          |          |          |
|-------|-----|---------|------|-----------------------------------|-----------|----------|----------|----------|
|       |     |         |      |                                   | 0.05N HCl | 0.1N HCl | 0.2N HCl | 0.3N HCl |
| 合—1   | 盐土  | 江苏滨海    | 8.48 | 73.0                              | 35.2      | 46.1     | 49.9     | 74.4     |
| 新—3   | "   | "       | 8.76 | 28.4                              | 26.2      | —        | 28.3     |          |
| 健—1   | "   | "       | 8.51 | 21.1                              | 14.3      | 14.1     | 21.6     |          |
| 河—4   | "   | 河南封丘    | 9.06 | 12.8                              | 9.0       | 12.5     | 11.5     |          |
| 河—7   | "   | "       | 9.05 | 16.0                              | 11.9      | 11.6     | 15.9     |          |
| 新—2   | "   | 新疆沙湾    | 9.62 | 63.0                              | —         | —        | 60.5     |          |
| 黑—23  | 草甸土 | 黑龙江孙吴   | 7.22 | 55.3                              | 49.5      | 54.8     |          |          |
| 肥—415 | 黑土  | 黑龙江逊克   | 6.68 | 39.4                              | 39.2      | 36.7     |          |          |

2. 平衡时间的影响 由表2可见,随着平衡时间加长,土壤速效性钾的提取量也随之增加,尤其对土壤钾素含量较高的土壤增加更为明显。而对于含钾量较低或钾素易于提取的土壤,平衡时间的影响并不很明显。我们认为,在野外测定时平衡时间可采用五分钟,而在室内操作时则以平衡半小时为宜。

表2 平衡时间对提取量的影响(K<sub>2</sub>O毫克/100克土)

| 土 名 | 采 样 地 点 | 平 衡 时 间 (分) |      |      |      |      |      |
|-----|---------|-------------|------|------|------|------|------|
|     |         | 5           | 15   | 30   | 60   | 90   | 120  |
| 紫色土 | 湖南衡阳    | 11.6        | 12.3 | 10.8 | 13.0 | —    | 13.1 |
| 乌泥土 | 江西进贤    | 6.6         | 6.7  | 7.3  | 8.0  | —    | 7.3  |
| 紫砂土 | 浙江金华    | 27.7        | 27.1 | 28.5 | 28.9 | —    | 33.1 |
| 黄泥土 | 江苏无锡    | 10.5        | 10.0 | 10.7 | 10.7 | 11.0 | 11.3 |
| 鸭屎土 | 江苏兴化    | 18.5        | 20.5 | 21.1 | 18.7 | 21.4 | 19.0 |

3. 温度的影响 图2表明,随着温度的提高,不同土壤所提取出来的钾量均有不同程度的增高。含钾量高的土壤,增加更为明显。

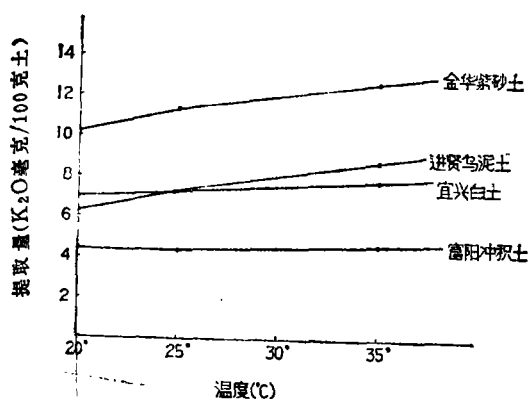


图2 不同温度对提取量的影响

4. 电极法的再现性和稳定性 同一土样在同一时间多次重复测定,和同一土样在不同时间提取测定。其结果基本相近(表3)。重复的标准差( $\sigma$ )分别为0.16,0.25,0.43,表明钾电极法的再现性是良好的。同时,不同时间的测定结果,也十分接近,这表明此法的稳定性也是相当满意的。

表3 电极法测定的再现性与稳定性试验(K<sub>2</sub>O毫克/100克土)

| 土 壤 | 成 土<br>母 质 | 采 样<br>地 点 | 测 定 次 数 |      |      |      |      | 标准<br>差<br>( $\sigma$ ) | 测定时间(日/月) |      |      |      |      |      |
|-----|------------|------------|---------|------|------|------|------|-------------------------|-----------|------|------|------|------|------|
|     |            |            | 1       | 2    | 3    | 4    | 5    |                         | 20/4      | 26/4 | 27/4 | 24/6 | 25/6 | 26/6 |
| 水稻土 | 冲积物        | 浙江富阳       | 4.17    | 4.01 | 4.33 | 3.97 | —    | 0.16                    | 4.43      | 4.40 | 4.40 | 4.12 | 4.48 | 4.28 |
| 红 壤 | 第四纪红色粘土    | 江西进贤       | 4.07    | 4.46 | 4.73 | 4.20 | 4.33 | 0.25                    | —         | —    | —    | 4.59 | 4.36 | 4.46 |
| 水稻土 | 花岗岩风化物     | 广东化州       | 3.50    | 3.55 | 3.74 | 3.60 | 3.83 | 0.43                    | —         | —    | —    | 3.39 | 3.64 | 3.77 |

5. 电极法的误差 在提取剂相同时(均用0.05N HCl提取),电极法与火焰光度计法对比测试时,其绝对误差平均为0.3毫克/100克土,而相对误差为6—10%(表4),两

表4 电极法和火焰光度计法对比试验结果(K<sub>2</sub>O毫克/100克土)

| 土 号  | 地 点  | 电极法  | 火焰光<br>度计法 | 土 号  | 地 点  | 电极法  | 火焰光<br>度计法 | 土 号  | 地 点  | 电极法  | 火焰光<br>度计法 |
|------|------|------|------------|------|------|------|------------|------|------|------|------------|
| 化—16 | 广东化州 | 2.5  | 2.1        | 资—1  | 江西资溪 | 6.4  | 5.9        | 富—9  | 浙江富阳 | 4.4  | 4.3        |
| 来—21 | 广西来宾 | 3.9  | 3.7        | 8    | "    | 9.9  | 10.4       | 绍—1  | 浙江绍兴 | 8.9  | 7.2        |
| 衡—15 | 湖南衡阳 | 10.3 | 8.8        | 6    | "    | 9.3  | 8.8        | 2    | "    | 11.7 | 10.0       |
| 沙—2  | 福建沙县 | 4.9  | 4.6        | 9    | "    | 6.4  | 7.0        | 3    | "    | 6.3  | 6.2        |
| 3    | "    | 4.1  | 3.4        | 进—13 | 江西进贤 | 4.4  | 3.1        | 4    | "    | 8.1  | 7.7        |
| 5    | "    | 3.0  | 2.1        | 余—11 | 江西余江 | 6.3  | 5.5        | 5    | "    | 6.3  | 7.3        |
| 6    | "    | 6.0  | 6.5        | 金—3  | 浙江金华 | 11.3 | 12.7       | 无—24 | 江苏无锡 | 5.8  | 5.5        |
| 15   | "    | 6.9  | 6.9        | 巨—10 | 浙江巨县 | 3.2  | 3.4        | 宜—8  | 江苏宜兴 | 5.7  | 5.1        |

法的相关系数 $r$ 在0.96以上,这表明在一定条件下,用电极法可代替火焰光度计法测钾。

6. 田间测定结果 我们在福建沙县进行田间土壤速测,用改装后的pH s—29A酸度计与钾电极直接测定,凡田间已出现植株缺钾症状的,土壤速效性钾含量较低,症状出现后施过钾肥或未出现过症状的田块,含钾量较高。即用电极法测定土壤速效钾可以反映植株缺钾的状况。另外在浙江金华田间定期测定的土壤带回实验室风干后用1N NH<sub>4</sub>AC

提取火焰光度计测定进行对比,其结果与野外测定结果也很一致(表5),可见用钾电极进行田间土壤速测是可行的。但由于土壤不同,湿土和干土测定结果有时是不一致的。

表5 野外电极法与室内火焰光度计法测定结果比较( $K_2O$ 毫克/100克土)

| 测定时期            | 田 块       | 野外0.05N HCl 浸提电极法 | 室内1N $NH_4AC$ 浸提火焰光度计法 |
|-----------------|-----------|-------------------|------------------------|
| 水稻返青期<br>(17/5) | 低肥 $N_1$  | 8.6               | 8.3                    |
|                 | 高肥 $N_1$  | 11.9              | 10.3                   |
|                 | 高肥 $N_2$  | 10.7              | 8.2                    |
|                 | 高肥 $N_2K$ | 11.9              | 11.4                   |
|                 | 大田        | 9.0               | 10.0                   |
|                 | 大田        | 8.3               | 8.0                    |
| 水稻孕穗期<br>(22/6) | 低肥 $N_1$  | 6.0               | 5.1                    |
|                 | 高肥 $N_1$  | 4.8               | 5.4                    |
|                 | 高肥 $N_1K$ | 6.5               | 5.8                    |
|                 | 大田        | 5.2               | 5.0                    |

### 三、讨 论

**1. 提取剂的选择** 为了能在田间条件下,快速测定土壤速效性钾,提取剂的选择是首先要解决的问题。选择提取剂时不仅需要考虑它能否与标准法1N  $NH_4AC$  提取能力相当,也要根据钾电极耐干扰性能而定。

根据与1N  $NH_4AC$  火焰光度计法对比测试来看(图1和表1),对于南方的中性与酸性土壤,用0.05N HCl 提取与1N  $NH_4AC$  提取量基本相当,对于北方土壤,稀盐酸作提取剂的应用条件,尚待进一步研究。

从电极耐干扰性能来看,用盐酸作提取剂时,虽然酸度很低, $H^+$ 会对电极发生干扰,但由于可简单地借加碱性试剂来消除,故不会影响钾电极的功能。所以我们选择了盐酸作为本法的提取剂。

**2. 三乙醇胺的影响** 据我们试验,在短时间内土壤悬液直接用三乙醇胺调节pH与土壤悬液过滤后用三乙醇胺调节pH时两者测得的结果是相近的,故试样无需过滤。但当悬液调pH后放置时间过长,则对测定结果有一定影响。此外,当用三乙醇胺调节溶液pH时,需注意待测液体积的变化,倘若提取剂酸度加大,三乙醇胺用量增加时,则需进行体积校正。在我们的试验中因其用量一般不超过总体积的2%,所以在计算时可忽略不计。

**3. 土壤水分含量的计算** 在野外测试中,土样无法立即风干,但计算时又需以风干土为基础,因此必须预先知道土壤水分含量,目前尚无快速而简便的方法。我们采用浙农大介绍的铝盒称量法来测定土壤水份,在一般土壤上比较满意,不过当土壤质地较轻时,就不易测准,会对电极法带来误差。此外在加提取剂时应当扣去水分含量,以免影响水土比例。

**4. 容器与电极的清洗** 无论玻璃或塑料烧杯,其器壁都会吸附钾离子。因此若容器冲洗不干净时就会带来误差,尤其在野外测试中更要注意。根据我们的经验,在野外测试中,用过的烧杯应多次用含钾少的河水或井水仔细冲洗干净,然后用少量蒸馏水冲洗一遍,再用干净滤纸擦干。

钾电极在测定土壤悬液后,最好用 1% NaCl 浸洗一下,再用蒸馏水冲洗并吸干,以减少土粒吸附在电极膜的表面,影响测定结果。

#### 四、小 结

初步拟定了稀盐酸提取用钾电极测定土壤速效性钾的方法。对于南方酸性土壤和中性土壤, 0.05N HCl 是较好的提取剂,但对于盐土或北方土壤,则需提高酸的浓度才能与 1N  $\text{NH}_4\text{AC}$  的提取能力大致相当。钾电极法本身具有较好的精度和稳定性,其相对误差在 6—10% 之间。

本法具有操作简便易行的特点,既适用于实验室,又适用于田间。可供没有火焰光度计的县、社一级农科所室内测定与野外速测之用。

#### 参 考 文 献

- [1] G·J·穆迪, J·D·R. 托马斯著(中国科学院南京土壤研究所电极组译),选择性离子敏感电极,科学出版社,1975。
- [2] D·Shaked and A·Banin, Soil Sci., 117, 200—204, 1974。
- [3] D·M·Ekpete, Soil Sci., 113, 213—221, 1972。

## 茶园土壤有机质的比色测定

四川省苗溪茶叶科学研究所

土壤有机质一般是用丘林法<sup>[1,2,3]</sup>进行常规分析,资料<sup>[3]</sup>曾介绍过稀碱热浸比色法,由于条件限制,这两个方法均不便田间速测。本文将介绍茶园土壤中有机质与腐殖酸,及腐殖酸与 3% NaOH—1% EDTA 浸提液关系的研究后所制定的比色分析法,其方法是:在常温下,用 3% NaOH—1% EDTA 溶液浸提标准土样(已用丘林法准确测定出有机质及腐殖酸的土样),浸出液颜色作为标准,用同法处理待测样,然后与标准进行比色测定。

本法是用标准土样制作工作曲线或标准色阶,能大宗、快速地分析样品,操作简便,并可用于田间速测。在应用工作曲线分析时,相对误差为 5% 左右,用标准色阶速测,色差准确度为 0.1—0.2%。

#### 一、试剂及仪器

1. 0.4N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液 准确称取 9.806 克  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (分析纯) 溶解于 100 毫升蒸馏水中,在不断搅拌下,缓缓加入 100 毫升浓硫酸(比重 1.84)。冷却后,转入 500