

电导法测定土壤含盐量的两点改进*

魏增明 杨桂芬

(内蒙古农牧学院)

用电导法测定土壤含盐量,简便、快速、且具有一定的精确度。在国外早已直接用电导率表示土壤含盐量[1],国内尚未广泛使用。目前国内有的采用单一的或混合的化学试剂配制成标准溶液[2],有的则采用当地土壤的水提取液或地下水溶液[3],制成一条含盐量与电导率关系曲线来使用。

众所周知,土壤含盐量相同而盐分组成不同,所测出来的电导率是不一样的。因此如果只采用一条含盐量和电导率关系曲线,这对于盐分组成变异较小的地区,尚能达到一定的精度要求;而对于盐分组成变异较

大的地区,就很难达到一定的精确度[4,5]。为此,我们专就这一问题,以内蒙河套灌区盐碱土进行实验研究。

一、电导法测定土壤含盐量的两点改进

(一)标准溶液的配制及其回归系数的计算

将 NaCl 与 Na₂SO₄ (无结晶水)两种盐类,按照氯离子与硫酸根离子的克当量比值,确定为:1:3、1:2、1:1、2:1四种类型,分别配制成浓度为1%的四种标准混合盐母液(表1)。

表1 标准溶液母液配制

Cl ⁻ /SO ₄ ⁻ 克当量比值	试剂称重(克)		第一次溶解 定溶体积 V ₁ (毫升)	吸取 V ₁ 的体积 (毫升)	第二次稀释 定溶体积 V ₂ (毫升)	标准溶液 最终浓度 (%)
	NaCl (A.R.)	Na ₂ SO ₄ (A.R.)				
1:1	0.5845	0.7102	100	77.2	100	1
1:2	0.5845	1.4204	100	50.0	100	1
1:3	0.5845	2.1306	100	36.8	100	1
2:1	1.1690	0.7102	100	53.2	100	1

把上述四种母液,分别稀释为0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.10%, 0.12, 0.14%, 0.16%, 0.18%, 0.20%, 0.30%, 0.40%等不同浓度的系列标准溶液,并测定其电导率(毫姆欧/厘米, 25℃)然后,将不同的百分浓度值与相对应的电导率,根据直线回归方程计算回归系数(表2)。

现以1:1型为例进行计算:

x 代表电导率 k, y 代表标准溶液浓度。将测定数字 x 与 y 列表,并分别求出 $\sum x$, \bar{x} , $\sum y$, \bar{y} , xy , x^2 , $\sum x^2$, $\sum xy$ 。

然后,代入公式,求回归系数 b。

$$b = \frac{\sum xy - n \bar{x} \bar{y}}{\sum x^2 - n \bar{x}^2} \quad a = \bar{y} - b \bar{x}$$

$$b = \frac{6.516 - 13 \times 0.139 \times 2.303}{105.216 - 13 \times (2.303)^2} = 0.065$$

$$a = 0.139 - 0.065 \times 2.303 = -0.011$$

$$y = 0.065x - 0.011$$

实际应用时不用 a 值,因为 bx 里包含着 a 值

(bx-y-a)

用同样的方法,对四种标准溶液的数值进行计算,求得四个回归系数 b(表3)。回归系数值,为四种类型的标准值,而野外所采集的土样,其 Cl⁻/SO₄⁻ 克当量比值,往往难以符合标准情况,这就要求回归系数在误差允许范围内有一个应用范围,经过对大量分析数据的检验,确定应用范围如表3所示。

实际使用时,只要在测定未知土样的电导率之后,再测定一个氯离子浓度,就能选择到相应的回归系数求得含盐量。

(二)氯离子浓度与电导率关系曲线的制作和回归系数的选择

利用上述四种标准溶液的测定值,作氯离子浓度与相应的电导率的关系曲线图。以氯离子浓度为纵坐标,电导率为横坐标,在对数纸上两者呈线性关系。

* 本文得到乌力更同志帮助,在此致谢。

表2 标准溶液浓度与电导率关系统计表

顺序号 (n)	电导率 (x) (毫姆欧/厘米, 25°C)	x ²	标准溶液 浓度(y) (%)	xy
1	0.222	0.049	0.01	0.002
2	0.384	0.148	0.02	0.008
3	0.734	0.539	0.04	0.029
4	1.091	1.190	0.06	0.066
5	1.422	2.022	0.08	0.114
6	1.739	3.024	0.10	0.174
7	2.050	4.203	0.12	0.246
8	2.368	5.607	0.14	0.332
9	2.678	7.172	0.16	0.429
10	2.959	8.815	0.18	0.534
11	3.240	10.498	0.20	0.648
12	4.828	23.310	0.30	1.448
13	6.216	38.639	0.40	2.486
总和	Σx = 29.941	Σx ² = 105.216	Σy = 1.81	Σxy = 6.516
平均值	$\bar{x} = 2.303$		$\bar{y} = 0.139$	

表3 标准溶液的回归系数
及其应用范围

Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ 克当量比	2:1	1:1	1:2	1:3
回归系数 b	0.061	0.065	0.068	0.071
b 值应用范围 (按 Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ 克当量比)	3.5:1— 1.5:1	1.5:1— 1:1.5	1:1.5— 1:2.5	1:2.5— 1:3.5

四种类型可以绘出四条平行的直线(图1)。每一条直线,都表明一种标准溶液Cl⁻与电导率(k)的相关关系。因此,对一个未知样品只要测得Cl⁻与电导率(k)值,就可以查到这个未知样品属于那一种类型。

然而对于未知土样浸提液,所测Cl⁻与电导率(k)值的坐标交点,未必都能落在标准类型的直线上。因此,也要求每一条标准曲线有一个应用范围。根据表3规定的b值应用范围,在两条标准曲线中间划一条平分直线,两条平分线之间形成一个区间。这个区间就以其标准曲线所代表的类型来命名。因此凡落入这个区间未知土样的Cl⁻与电导率(k)的交点,就属于这个类型;进而就可以选择相应的回归系数。

未知样品的测定和计算,按1:5的土水比,制备浸提液(易过滤者也可用澄清液),然后测其电导率,并换算成25°C时的电导率,与此同时用氯电极测氯离子浓度(或用容量法速测)。得到以上两个数值后,根

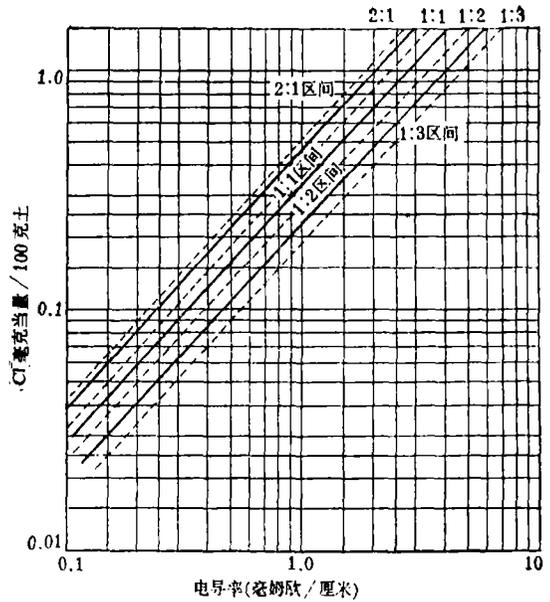


图1 氯离子浓度与电导率关系曲线图

---标准溶液中氯离子浓度与电导率关系曲线
—两个比值关系曲线的平分线

据图1查到所属类型,再根据所属类型,查表3选择相应的回归系数,计算土壤含盐量。

$$\text{土壤含盐量} \% = \text{电导率}(k) \times \text{回归系数}(b) \times 5 (\text{稀释倍数})$$

二、改进后电导法的精密度

经过改进后的电导法,扩大了它的应用范围,减少了反复制作标准曲线的麻烦,特别是对盐分组成变异较大地区,减少了由于使用一条工作曲线而造成的误差。

我们对四个类型的43个样品进行了统计,如果根据Cl⁻与电导率(k)的相关关系来选择相应的回归系数去计算土壤含盐量,则误差(和重量法相比) < ±5% 的占56%, < ±10% 的占86%,如果用一种回归系数去计算全部土壤含盐量,则误差 < ±5% 的18—37%, < ±10% 的占51—74%。另外我们对150个样品进行了实际测定,按常规法规定的容量法与重量法允许误差范围,在含盐量 < 5% 范围内,合格率达90%以上。由此可见,此法的精密度起码和容量法相近,但减少了容量法的冗长手续和反复做标准曲线的麻烦。测定时只要有一支电导电极和氯离子电极就可以了。

从表4看为什么还有一部份样品的测定结果误差仍然很大,超过了允许误差范围呢?我们分析可能有下面几个原因造成:

(1) 经过改进后的电导法,虽然相对比较扩大了

表 4

土壤含盐量的电导法测定与重量法*比较

样 品 代 号	土 壤 盐 分 类 型 (按柯夫达分类)	重量法 (%)	电 导 法 测 定 结 果				与重量法 比较相对 误 差 (%)
			电 导 率 (毫姆欧/厘米)	Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ 克当量比 值 类 型	回 归 系 数 b	土 壤 含 盐 量 (%)	
7801	硫酸盐—氯化物	0.330	1.048	1:1	0.065	0.341	+3.3
7802	氯化物—硫酸盐	0.538	1.816	1:1	0.065	0.590	+9.7
7803	硫酸盐	0.391	1.166	1:3	0.071	0.414	+5.9
7804	氯化物—硫酸盐	0.800	2.109	1:3	0.071	0.749	-6.4
7805	氯化物	1.671	5.434	2:1	0.059	1.657	-0.9
7806	硫酸盐—氯化物	0.886	2.703	2:1	0.061	0.824	-7.0
7807	硫酸盐	0.612	1.580	1:3	0.071	0.561	-8.3
7808	硫酸盐—氯化物	1.003	2.939	1:1	0.065	0.955	-4.8
7809	硫酸盐	0.104	0.297	1:3	0.071	0.106	+1.9
7810	硫酸盐	0.159	0.465	1:2	0.068	0.159	0
7811	氯化物—重碳酸盐	0.192	0.626	1:1	0.065	0.204	+6.0
7812	硫酸盐—氯化物	1.883	5.506	2:1	0.061	1.679	-10.8
7813	氯化物—硫酸盐—重碳酸盐	0.117	0.350	1:2	0.068	0.119	+1.9
7814	硫酸盐—氯化物	0.134	0.447	2:1	0.068	0.136	+1.7
7815	氯化物—硫酸盐—重碳酸盐	0.125	0.372	1:1	0.065	0.121	-3.2
7816	重碳酸盐—氯化物—硫酸盐	0.145	0.447	1:1	0.065	0.145	0
7817	氯化物—硫酸盐	0.278	0.887	1:1	0.065	0.288	+3.7
7818	硫酸盐	0.153	0.472	1:1	0.065	0.153	0
7819	氯化物—硫酸盐	0.833	2.517	1:1	0.065	0.818	-1.8
7820	重碳酸盐—硫酸盐	0.104	0.343	1:1	0.065	0.111	-5.3
7821	硫酸盐—重碳酸盐	0.159	0.460	1:2	0.068	0.157	-1.3
7822	硫酸盐—重碳酸盐	0.107	0.328	1:1	0.065	0.107	0
7823	氯化物—硫酸盐	0.114	0.305	1:2	0.068	0.104	-8.8
7824	硫酸盐—氯化物	1.578	4.378	1:1	0.065	1.423	-9.8
7825	硫酸盐	0.757	2.561	2:1	0.061	0.781	+3.2
7826	氯化物	4.409	12.275	1:1	0.065	3.989	-9.5
7827		3.860	11.250	1:1	0.065	3.656	-5.3

* 重量法(残渣法)已经过重碳酸根的校正。

它的应用范围,但它并不能包括盐碱土的一切类型,特别是我们用的标准溶液是用钠盐配制的,遇到含有大量可溶性钙镁离子的盐土,如石膏盐土,潮湿盐土,则钙镁离子的比例大量增加,使电导率发生改变,就会使电测法与重量法之间的测定结果发生较大偏差。

(2) 在土壤含盐量低时,电导法测定结果和重量法比较接近。当含盐量高时,可能由于浸提液中盐分浓度增大,离子活度降低,而增大误差。遇此情况要对浸提液进行稀释,使电导率控制在7—8毫姆欧以下。然后乘以稀释倍数。

(3) 测定过程中的操作误差,特别遇到有比较难于过滤的土样时,容易产生。

三、几点说明

1、SO₄²⁻与HCO₃⁻的关系:我们在配制标准溶液

时并未加入重碳酸盐,但利用此标准液测定含有大量HCO₃⁻未知土样时,则得到满意的结果。当利用氯离子含量与电导率的关系来确定未知样品的Cl⁻/SO₄²⁻克当量比值类型时,可以不考虑溶液中含有多少HCO₃⁻。然而通过离子进行计算时,则必须将SO₄²⁻的含量加上HCO₃⁻的含量去除以Cl⁻的含量时,所得比值类型才符合实际;计算出的结果才和重量法一致。尤其是当HCO₃⁻含量很高时更是如此。也就是说,实测未知样品的Cl⁻/SO₄²⁻+HCO₃⁻克当量比值,可用标准溶液的Cl⁻/SO₄²⁻克当量比值代替。

2. 在配制标准溶液时,浓度等级要控制合适。根据土壤实际含盐量最高浓度不要超过0.4%(相当于土壤含盐量2%),最低浓度不要小于0.01%(相当于土壤含盐量0.05%),大量的浓度等级应放在土壤含盐量的常量范围内,不然用计算出的回归系数去计算土

壤含盐量时,与实际(重量法)相比,常有较大误差。

根据内蒙古盐碱土的通常含盐范围,我们确定了上述13个等级。

3. 为了计算方便,可以将回归系数和电导率编算成土壤含盐量检索表,使用起来更为方便。

参 考 文 献

[1] L.A. 理查兹(厉兵译), 盐碱土的鉴别与改良。科学出版社, 1965。

[2] 姚承宗, 土壤总盐量电导测定中盐分组成和温度的影响。土壤通报, 6期, 42—45页, 1964。

[3] 李英才, 土壤中含盐量的电导法。土壤通报, 1期, 61—63页, 1960。

[4] 方兆登、陈志雄, 土壤含盐量电导测定的精确度问题。土壤学报, 13卷3期, 329—331页, 1965。

[5] 陈静生、陈协川, 华北平原滨海盐渍土全盐与各离子含量的相关计算。土壤通报, 1期, 38—42页, 1964。

土壤中 2:1—2:2 过渡矿物的鉴定

杨 德 涌

(中国科学院南京土壤研究所)

近十几年来, 各国对土壤粘土矿物的研究工作日益深入, 普遍地发现土壤中存在过渡矿物, 它是风化和成土过程的产物。过渡矿物中的层间物质, 特别是层间铝, 活跃地影响着土壤中的化学反应, 它与土壤的吸附性能、土壤酸度以及磷和钾的固定等性质都有着密切的关系。因此, 过渡矿物的研究已成为各国土壤粘土矿物研究的重要内容之一。

首先介绍一下过渡矿物的鉴定方法。先作粘粒的镁质甘油水薄片, 如爱克斯衍射图谱中存在14埃和18埃峰时, 则需用氯化钾处理来鉴定是否有过渡矿物存在。即将粘粒用 N KCl 溶液处理, 使成钾质粘土矿物, 再作钾质水薄片, 待空气中干燥后作 x -射线衍射分析; 接着将此薄片在高温电炉中 300°C 加热2小时, 冷却后即进行 x -射线分析; 再将此薄片在 550°C 加热2小时, 冷却后再作 x -射线分析。

镁-甘油水与钾-水薄片所得衍射图谱的差异, 可用为判断过渡矿物之用。在常温下, KCl 处理后, 原来在镁-甘油水薄片的衍射图谱中蒙脱石的18埃峰将收缩为12埃, 蛭石的14埃可闭合为10埃, 绿泥石的14埃则不变。在 300°C 热处理后, 蒙脱石的峰仍为12埃, 蛭石原来的14埃全部闭合为10埃, 绿泥石的14埃峰值不变; 对14埃峰值向10埃方向收缩, 但不收缩到10埃的叫14埃过渡矿物, 一般地说, 土壤中的14埃的过渡矿物, 由于蛭石或蒙脱石的绿泥石化程度的不同, 所以往往在10—14埃之间有一个宽的峰出现。 550°C 热处理后, 蒙脱石由18埃变为12埃最后变为10埃, 并产生一个尖的10埃峰, 如果18埃是过渡矿物, 则将产生一个向低角度扩散的宽的10埃峰; 蛭石的10埃峰不变; 14埃峰值不变者为绿泥石矿物; 另

外高岭石的7埃峰将消失。

在对14埃过渡矿物的研究中, 常常采用柠檬酸钠和氯化钠去除矿物层间铝后, 再来研究14埃过渡矿物的特性。如去除层间铝后再用 KCl 处理, 300°C 加热后由14埃收缩为10埃者, 为蛭石—绿泥石过渡矿物, 如果去除层间铝的样品用镁-甘油水处理出现18埃峰者, 为蒙脱石—绿泥石之间的过渡矿物。这一方法的采用, 可使土壤中过渡矿物演变规律的研究深入一步。

对18埃过渡矿物的研究, 目前还较少。18埃过渡矿物常存在于干旱地区的碱性土壤中。这种过渡矿物的层间(氢氧化铝或氢氧化镁片)只与蒙脱石晶面的一面相接, 因此, 在用镁-甘油水处理后仍可膨胀到18埃, 并且在水中也可以膨胀。但是, 由于层间物质的存在, 使蒙脱石的阳离子交换量大为降低。这类过渡矿物的鉴定方法, 目前还有不一致的地方。如 Jackson 等人[1,2]采用的是 KCl 处理, 300°C 加热2小时在衍射图谱上出现10埃尖峰者, 为蒙脱石, 如出现宽的10埃峰者, 为18埃过渡矿物。而 MacEwan 等[3]则用 KCl 处理 500°C 加热如出现10埃宽峰者为18埃过渡矿物。根据我们对南京龙泉、辽宁锦西、吉林法库等地的蒙脱石用 KCl 和加热处理的结果(图1)来看, 没有一种蒙脱石经 KCl 和 300°C 加热处理后出现10埃峰的, 而是出现12埃峰, 并且即使在 400°C 加热2小时后, 其12埃峰仍不变, 这说明 Jackson 等人所说的 KCl 处理和 300°C 加热后蒙脱石出现10埃尖峰的论点是有条件的, 可能因样品而异, 因而这种用 300°C 加热的办法来区分蒙脱石和18埃过渡矿物不一定能成功。从我们的图谱中看到, 三种蒙脱石只有在 550°C 加热2小时后才出现10埃的尖峰(图1)。因此, 在