

田间原位测定土壤中的含氯量

张道明

(中国科学院南京土壤研究所)

盐渍化土壤中氯离子是可溶盐的主要阴离子。它的含量对土壤性质和植物生长有直接影响。土壤中氯离子的测定,通常是用一定的水土比将盐溶出,然后用容量法或电极法测定。由于土壤是一个不均匀的多相体系,土壤中氯离子的含量与土壤水分,温度和植物根系活动等因素密切相关。而且氯离子在土壤中的迁移性比较大,局部差异明显。用上述常规的氯离子测定方法所得结果,不能确切反映植物根系所处土壤环境的真实情况。如果能直接在田间原位测定在该种条件下的离子状况,对了解植物根系所处田间土壤环境具有重要意义。

关于在实验室中用直接电位法测定土壤水提液中的氯离子的问题,已有人做过一些工作。例如, Davey (1969)年〔1〕用 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 参比电极,选择适当的内充液和离子强度调节剂,获得良好的结果。Selmer-olsen 等 (1973年)〔2〕曾用氯电极测定土壤水提液中的氯离子,结果与容量法基本一致。Крыпский 等 (1973年)〔3〕曾用不同水土比进行 pCl 值的测定。南京土壤所电极组 (1976年)〔4〕选用一种离子强度调节剂,所测得的结果与电位滴定法和比色滴定法吻合。

关于用氯电极直接测定土壤的含氯量。Крыпский〔5〕(1973年)曾进行过初步尝试。

本工作是用自制的锥形氯电极,进一步探讨在田间原位测定土壤中的 pCl 值的一些问题。

一、原理及制造

(一)原理

锥形氯电极系用 $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ 混合沉淀加工制成。固体膜的导电主要由 Ag^+ 的迁移所致。其电位为:

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{F} \log a_{\text{Ag}^+} \dots\dots\dots (1)$$

如试液中无 Ag^+ , 则因 Ag_2S 的溶解度比 AgCl 小得多, 所以溶液中 a_{Ag^+} 基本是由 a_{Cl^-} 所决定:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}}{a_{\text{Cl}^-}} \dots\dots\dots (2)$$

式中 K_{sp} 为 AgCl 的溶度积。将(2)式代入(1)式得(在25℃时):

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{2.303RT}{F} \log K_{\text{sp}} \\ &\quad - \frac{2.303RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \\ &= \text{常数} - \frac{2.303RT}{F} \log a_{\text{Cl}^-} \\ &= \text{常数} - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} \\ &\dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

由(3)式可见, 氯电极电位与氯离子活度的关系符合Nernst公式。由于 S^{2-} 、 Br^- 、 I^- 等阴离子能与 Ag^+ 形成比 AgCl 更难溶解的化合物, 因而会干扰电极对氯离子的响应, 所以这种电极不适用于含有较多这些阴离子的土壤〔6〕。

(二)锥形氯电极的制造

用1:1的 $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ 沉淀压制成圆片, 磨去两边, 然后再加工成试验所需的锥形, 如图1。用环氧树脂和南大704胶将锥形敏感部分固定在电极腔体上, 按常法装配成电极。所制造的两种锥形氯电极见图2。电极长期不用时宜干贮。我们自制的这种氯电极的线性下限为 $5 \times 10^{-5} M$ 。

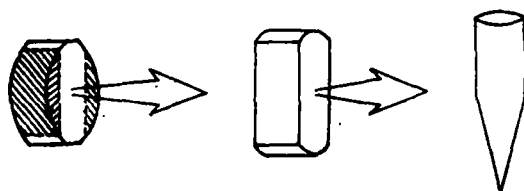


图1 锥形敏感部分的加工程序示意图

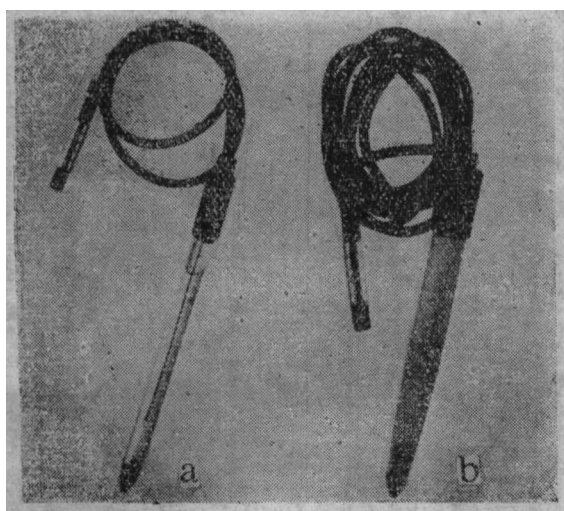


图2 两种锥形氯电极

a. 玻璃管支杆 b. 尼龙支杆

二、田间原位测定时平衡电位的建立

田间原位测定,就是将电极直接插入土壤,用精度为 ± 1 毫伏的携带式精密电位计进行现场测量。由于土壤是一个不均匀的多相体系。电极插入土壤不可能象在溶液中那样在敏感膜表面迅速建立一个平衡电位。从图3可见,长期干贮的氯电极在含水量大约20%的土壤中需要半小时才能建立平衡电位,而在溶液中平衡时间只要6分钟。主要原因在于,溶液体系均一,电极易于达到平衡;在水分较少的土壤中测定时,电极表面接触的是不连续的水膜,在一定时间内电极表

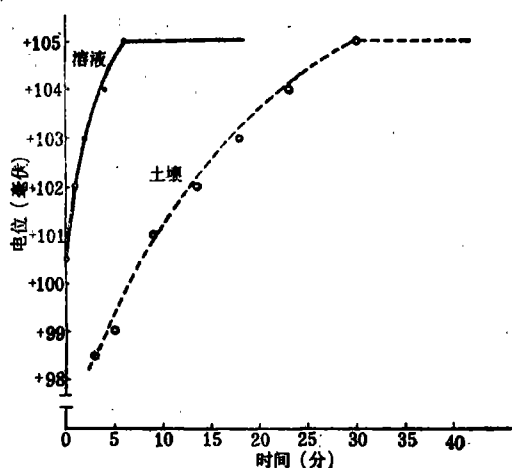


图3 干贮氯电极在不同介质中的平衡时间曲线(对S.C.E)

(电极长期干贮,土壤含水量约20%,含盐约0.04%,江苏盐城。)(溶液浓度约为 $10^{-2} M NaCl$)

面存在着一个混合电位。这个混合电位由电极表面与土壤溶液接触的界面电位和原电极表面溶液电位组成。由于水分子和离子的扩散运动,经过一定时间后,在电极表面形成离子组成匀一的膜,这时就建立了平衡电位。因此在含水量较低的土壤中,平衡电位的建立需要较长的时间。

影响平衡电位建立的主要因素是什么,如何促进这种平衡的建立,这是实际工作中所关心的问题。

在实验室条件下用 $10^{-2} M KCl$ 溶液浸泡数小时后的氯电极获得的试验结果表明(图4),氯电极在使用前

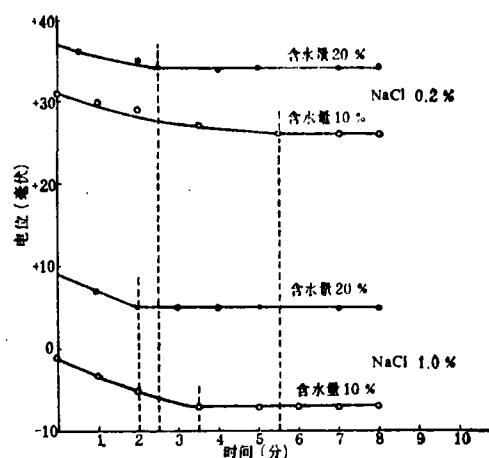


图4 土壤盐分和水分含量对氯电极平衡时间的影响

经溶液浸泡后,建立平衡电位所需的时间要比干贮电极快得多。平衡时间最长的约需5.5分钟。此外,平衡电极电位的建立,与土壤的含盐量和含水量有密切的关系;在土壤含水量相同时,含盐量愈高平衡时间愈短。如对于含水量均为10%的土壤,在含盐量为0.2%和1%时,平衡时间分别为5.5和3.5分钟;在含水量均为20%的土壤中,亦有同样趋势。在含盐量相同的情况下,含水量高者平衡时间短。例如对于含盐量均为0.2%的土壤,在含水量为10%和20%时,其平衡时间分别为5.5和2.5分钟;同样在含盐量均为1.0%的土壤中,分别为3.5和2.0分钟。其原因,显然前者是由于氯离子浓度高,电极表面上各点的浓度梯度大,易于达到整个敏感膜表面上的扩散平衡。后者是由于土壤含水量高,电极表面的土壤液膜面积较大,容易使整个电极表面的离子达到平衡。

在田间原位测定中,同样显示上述的趋势。图5表明,氯电极在轻度含盐的土壤中需4.5分达平衡电位,而在含盐量高的土壤中只需1.5分。

据试验,土壤温度对氯电极的平衡也有一定影响。

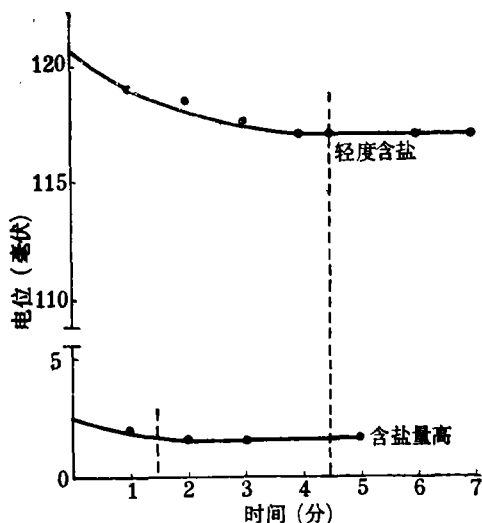


图5 土壤含盐量对氯电极平衡时间的影响
(土壤含水量约20%, 江苏盐城)

定的偏移, 平衡时间延长, 这显然是土壤对电极敏感膜的性能产生了一定的影响。

锥形氯电极是由AgCl和Ag₂S混合沉淀细粒压制而成, 在细粒之间存在一些微小孔隙。如果这些孔隙被土壤微粒堵塞, 则显然会阻碍氯离子向敏感膜表面的扩散, 致使建立平衡电位所需的时间增长。

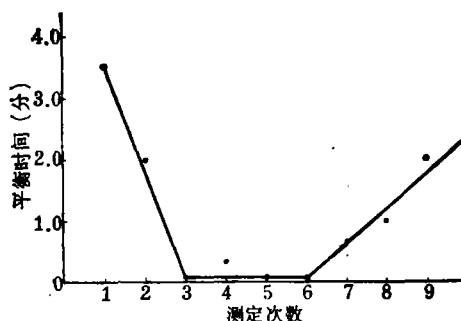


图6 氯电极电位平衡时间与测定次数的关系
(土壤含NaCl 1.0%, 含水量10%)

温度低时平衡时间较长。

为了加快平衡的速度, 除在田间原位测定前将电极在溶液中浸泡外, 还可在电极插入土壤的过程中不断转动, 这样人为地使电极表面水膜易于均一。此外, 土壤含水量过低(<10%)时, 可在电极插入土壤后在其周围加很少量的蒸馏水或淡水对结果影响不大[7]。

综上所述, 用氯电极直接插入土壤进行原位测定时, 一般在10分钟以内可得到平衡电位, 如再采取一定的措施。可以在5分钟或更短时间内得到正确的读数。因此用锥形氯电极直接测定土壤中的氯离子的含量是可行的。

三、土壤对电极性能的影响

电极在土壤中测试多次以后, 电位读数会产生一

图6为氯电极连续测定时电位平衡时间的变化图。由图可见: 电极与土壤接触的第1次和第2次, 平衡时间较长, 这是电极预平衡所需的时间, 到第3—6次, 数秒钟即达到平衡电位, 这显然是由于电极电位的“记忆效应”。但到第7次以后, 电极达到平衡电位的时间开始延长, 这是由于土壤微粒对电极表面微小孔隙堵塞所致。

据试验, 较粘重的土壤对电极表面性能的影响大一些。为了消除这种影响, 可在测定数次(一般5—6次)以后, 用细金钢砂纸将粘附土壤微粒的电极表面轻轻磨去一薄层, 使电极重新露出新的表面。表1为在测定pNaCl时对氯电极进行擦拭以后电位变化情况, 结果表明, 采用这种措施以后, 电极可以重新得到正确的平衡电位。

表1 擦拭对氯电极平衡电位的影响*

处理系列**	各次平衡电位读数 (毫伏)												
1	199	199	199	199	199	199	200	200	200	200	201	201	201
2	199	199	199	199	199	200	200	200	200	200	201	201	201
3	199	199	199	199	200	200	201						

* 土壤含NaCl 10.04%, 含水量20%, 平衡时间均在4分钟以内。

** 处理系列1为氯电极测定的电位, 处理系列2及3为氯电极用细金钢砂纸擦拭后的电位。

四、方 法

根据以上试验结果, 提出如下测定方法。

(一) 电极

1. 自制的锥形氯电极(图2)。
2. 参比电极: 市售的217型或212型甘汞电极。

(二) 仪器

DD-2 型电极电位仪或其他输入阻抗在 10^{11} 欧姆以上, 精度1毫伏的轻便携带式电位计。

(三) 测定

田间原位测定土壤氯离子含量时, 将浸泡过的锥形氯电极和参比电极插入土壤的待测部位。氯电极插入土壤时一面左右转动一面轻轻用力下压, 使电极垂直插入土中, 指示电极和参比电极两者不宜过近(相距10厘米以上), 以免盐桥中的 Cl^- 扩散至电极表面。如土壤含水量过低(含水量 $<10\%$), 可在电极周围加很少量淡水或蒸馏水, 待2—5分钟读数。测定后将电极轻轻取出, 用蒸馏水洗净, 滤纸擦干, 再进行下一个测定。氯电极使用5—6次以后需用细金钢砂纸将电极表面擦去一薄层, 用水洗净, 再进行测定, 这时开头几次电位平衡时间要长一些。

将测得电位值与标准溶液进行比较, 查出 pCl 值或再计算出氯离子的含量。

五、应用举例

我们用前节提出的方法进行实际应用, 以下举两个例子。

(一) 几个土壤剖面的 pCl 值的变化 图7为在江苏盐城测得的三个含盐量不同的剖面中 pCl 值的变化情况。从图7可见, 用本法不仅能把三种含盐量不同的土壤中的含氯状况区分出来, 而且能区分同一剖面的不同土层中 pCl 值的差异。在三个剖面的30厘米以上的土层中含盐量随深度的变化是明显的。30厘米以下则变化较小。含盐量高的土壤上部出现盐分聚积, 中度含盐量和轻度含盐量的土壤则反有淋失, 前者是由于光板地, 盐分随水分蒸发而积聚在剖面上部, 后者是雨后数日测定所致。

(二) 近根土壤含盐量的微域变化 图8为距离盐云草(*Limonium sinense*)主根2和10厘米处土壤 pCl 值的测定结果。由图8可见, 本法不仅可区分植物根际土壤氯离子的垂直变化趋势, 而且由于根系活动引起水平方向的微区差异也明显的显示出来。距根2和10厘米的土壤在垂直方向的 pCl 变化趋势基本一致。另外, 由于盐云草蒸腾作用致使植物根系附近盐分较高。这种由于水盐运行和根系活动所造成的氯离子分布的变化情景, 过去需经过大量采样分析才能得出,

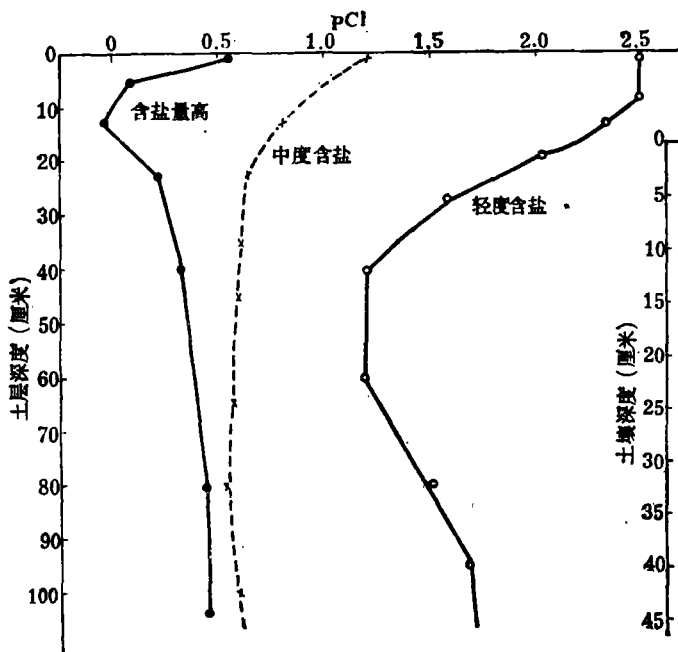


图7 三个土壤剖面中 pCl 值的变化(江苏盐城)

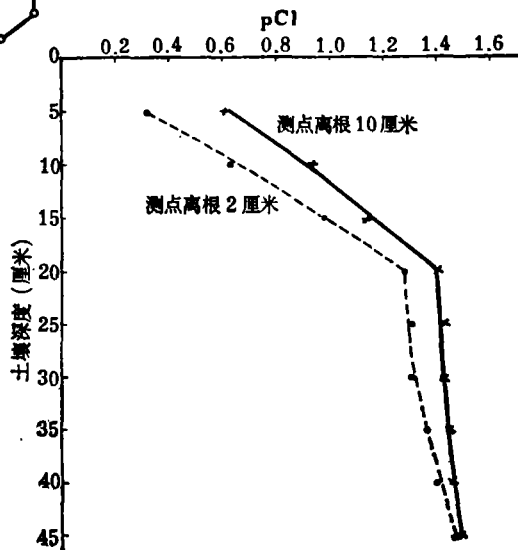


图8 盐云草根际土壤 pCl 值的变化

土壤全量分析中钙、镁、铁、锰的原子吸收光谱法测定

沈壬水

黄 钺

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤全量分析中 Si、Fe、Al、Ca、Mg、Ti、Mn、K、Na 的测定,如采用偏硼酸锂熔融法或 HF 高压釜法熔样和采用笑气—乙炔火焰原子吸收光谱法,则全部元素都能顺利地快速地测定[1,2,3]。但是在目前条件下,由于存在着笑气来源、熔样设备[1]和需要高纯度试剂[4]的困难,所以在全量分析中,用原子吸收法测定所有元素的工作尚不能做到。

但是,为了尽可能利用原子吸收光谱法的先进技术,以加快全量分析的速度。为此,我们用贝克曼分光光度计改装成一台单光束的原子吸收分光光度计,采用空气—乙炔火焰和传统的 Na_2CO_3 熔样方法,进行了 Ca、Mg、Fe、Mn 原子吸收光谱法测定的试验,取得良好的结果,加快了全量分析的速度。

一、仪器和试剂

仪器是用贝克曼分光光度计改装的单光束原子吸收分光光度计。焦距为 400 毫米。在紫外部分的波长

现重性为 0.05 毫微米,在近红外区域为 0.5 毫微米。空心阴极灯为上海电光器件厂生产,供电方式为 1000 周方波脉冲供电。检测器为 IP 28 光电倍增管。预混合单缝燃烧器,缝长 100 毫米宽 0.6 毫米。

试验用试剂除文中注明的外,均为分析纯。

二、仪器条件的选择

进行了空心阴极灯电流、狭缝、灯高和乙炔流量对钙、镁、铁、锰测量的影响试验。图 1、2 为灯电流和乙炔流量对测量的影响。表 1 为根据试验所选定的仪器测量条件及在该条件下四种元素的灵敏度(1%吸收)。

三、样品溶液中主要元素和化合物的干扰试验

在土壤全量分析中,样品经碳酸钠熔融、盐酸溶解、脱硅等前处理后,溶液中大量存在的元素有钙、镁、

现采用锥形氯电极进行原位测定,不仅方法简便迅速,而且结果更接近于实际情况。

六、讨 论

在测定土壤含氯量时,常规的方法是用一定土水比将盐溶出,然后用容量法或电极法测其浓度。这种方法测得的是土壤中对植物生长和土壤性质起作用的氯离子的总浓度。本法测得的结果,代表在田间条件下实际起作用的活性浓度。前者是作为盐土的一项重要基本性质,后者是客观反映土壤实际情况的一个有意义的数值。因此我们认为,田间原位测定 pCl ,是研究盐渍化土壤的一个很有用的方法。

本方法所测定的仅是氯离子,而不是所有可溶盐,因此它适用于以氯化钠为主的滨海盐土。

参 考 文 献

- [1] Davey, B.G. and Bembrick, M.J., Soil sci. Soc Amer. Proc., 33, 385—387, 1969.
- [2] Selmer-olsen, A.R. and Olsen, A., Analyst., 98, 412—415, 1973.
- [3] Крупский, Н.К., Борискова, Ж.Д., Александрова, А.М., Агрохимия, No. 9, 125—132, 1973.
- [4] 南京土壤研究所电极组,用氯离子选择电极测定土壤中的含氯量。土壤, 3期, 170—173页, 1976.
- [5] Крупский, Н.К., Александрова, А.М., Борискова, Ж.Д., Агрохимия, No. 11, 134—137, 1973.
- [6] 于天仁、张效年等编著,电化学方法及其在土壤研究中的应用。295—296页,科学出版社,1980.
- [7] 张道明等,土壤电化学性质的研究, VII, 土壤中氯化钠的平均活度的田间测定。土壤学报, 16卷 4期, 365页, 1979.