

# 运用四苯硼钠法准确测定土壤有效钾素变化的初步探讨

王火焰<sup>1</sup>, 朱树国<sup>2</sup>, 周健民<sup>1</sup>, 吴礼树<sup>2</sup>, 杜昌文<sup>1</sup>, 陈小琴<sup>1</sup>

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008;

2 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

**摘要:** 通过室内实验探讨了四苯硼钠法用来测定土壤有效 K 素变化的效果及其提取条件。结果表明, 四苯硼钠法提取的土壤 K 量因四苯硼钠浓度、提取时间以及提取温度而有显著的变化。选择较高的四苯硼钠浓度、较长的提取时间或较高的提取温度均会显著促进四苯硼钠对土壤中非交换性 K 的提取。研究初步提出的一种土壤有效 K 素变化的测定方法, 从 12 种土壤中提取的 K 量分别为各土壤常规缓效 K 值的 2.3~7.4 倍。当土壤添加 100~2500 mg/kg 的外源 K 后, 12 种土壤中用该法测定的 K 素变化的回收率绝大多数在 90%~110% 之间, 平均为  $101.9\% \pm 8.2\%$ , 说明改进后的四苯硼钠法将可以用来测定土壤中的有效 K 素变化。

**关键词:** 土壤; 钾; 四苯硼钠; 测定方法

**中图分类号:** S151.9\*5

我国钾矿资源有限, 农田土壤 K 素亏缺问题日益突出<sup>[1-2]</sup>。土壤 K 素肥力变化、评价及 K 肥合理施用一直是许多土壤肥料工作者关注的研究领域<sup>[1-5]</sup>。如何通过测定土壤得知土壤有效 K 素的实际变化也一直是这一领域中亟待解决的问题之一。在固 K 能力稍强的土壤中, 增加或减少已知量的水溶性 K 后, 如何通过测土的方法较准确测定出这一变化量, 到目前为止尚无合适的解决办法。测定土壤全 K 量的变化在理论上可以解决这一问题, 但土壤全 K 量远高于土壤中的有效 K 量, 当有效 K 的变化量仅占全 K 量的几个百分点时, 土壤全 K 测定过程中的取样或测定误差即可掩盖土壤有效 K 的变化量。使得土壤有效 K 素变化量难以准确测定的原因是: 土壤中的 K 以水溶态、交换态、非交换性固定态和矿物态等形态存在, 不同形态尤其是前 3 种形态的 K 始终处于一个相互转化的平衡体系之中。只有尽可能多地提取土壤中的易变化的非交换态 K 才有可能准确测定土壤有效 K 的变化。在众多的土壤 K 提取方法中, 四苯硼钠法是通过与土壤溶液中的 K 生成沉淀, 而将土壤中的 K 提取出来的。利用四苯硼钠作为土壤 K 的提取剂最早在 1956 年由 Hanway<sup>[7]</sup> 提出, 其后 Scott 等<sup>[8]</sup>进行了较为系统的研究。四苯硼钾沉淀中的 K 可用丙酮溶解, 过滤分离后测定, 但此法操作繁琐并可能导致溶液 K 的再次固定<sup>[8]</sup>。另一种途径是通过加热分解四苯硼钾, 但需要加入 HgCl<sub>2</sub> 来加速四苯硼离子的分解<sup>[9]</sup>。HgCl<sub>2</sub> 的毒性及产物的强挥

发性限制了该法的应用。Cox 等<sup>[10]</sup>于 1996 年提出用 CuCl<sub>2</sub> 代替 HgCl<sub>2</sub>, 使这一方法可以方便地用来测定土壤中的非交换态 K。一定条件下, 四苯硼钠提取土壤 K 的过程类似于植物根系对土壤有效 K 的耗竭过程, 因而该法可以很好地用来研究土壤 K 的释放动力学或评估土壤 K 的生物有效性<sup>[11]</sup>。但该法能否用来准确测定土壤有效 K 素变化, 还没有这方面的报道。本文对该法提取过程中的一些影响因素作了初步的研究, 以探讨该法用来准确测定土壤 K 素变化的可能性。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

供试的 11 个土壤采自全国不同地区, 各土壤采集地点和基本性质见表 1。其中速效 K 用 1 mol/L 中性醋酸铵法提取, 缓效 K 用 1 mol/L 沸硝酸法提取<sup>[12]</sup>。

### 1.2 土壤加 K 处理

为探讨四苯硼钠法准确测定土壤 K 素变化的条件, 选用固 K 能力较强的常熟乌栅土, 分别添加外源 K 0、50、100 和 200 mg/kg。具体措施如下: 称取风干土样 500.0 g 若干份于塑料烧杯中, 分别加含 K 0、166.7、333.3、666.6 mg/kg 的 KCl 溶液 150 ml, 置于无尘房间中使其自然风干, 干燥后再加水 150 ml, 第 2 次风干后, 土壤过 20 目筛备用。

为探讨四苯硼钠法测定不同土壤中 K 素变化的适用性, 取 12 种土壤的风干土样 100.0 g (过 20 目筛)

①基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC40201027)资助。

作者简介: 王火焰(1971—)男, 安徽怀宁人, 副研究员, 主要从事土壤、肥料与植物营养方面的研究。E-mail: hywang@issas.ac.cn

表 1 供试土壤的采集地点和基本性质

Table 1 Location and basic properties of the soils tested

采集地点	土壤类型	成土母质	pH	速效 K (mg/kg)	缓效 K (mg/kg)	黏粒含量 < 0.002 mm (g/kg)	主要黏土矿物
辽宁昌图	棕壤	黄土物质	6.38	218.1	921	406	蒙脱石, 伊利石, 高岭石, 绿泥石
乌鲁木齐	荒漠灰壤土	黄土物质	7.93	383.4	1592	295	伊利石, 蒙脱石, 绿泥石
江苏无锡	黄泥土	湖积物	5.96	137.7	480	353	蛭石, 绿泥石, 伊利石, 高岭石, 长石
江苏常熟	乌栅土	湖积物	6.65	127.3	557	339	水云母, 蒙脱石, 绿泥石, 蛭石, 高岭石
河南封丘	潮土	冲积物	8.65	266.1	1288	165	水云母, 蒙脱石, 绿泥石, 高岭石
重庆北碚	紫色土	紫色砂页岩风化物	5.02	128.8	686	237	云母, 蒙脱石
呼和浩特	淡栗钙土	冲积-洪积物	8.03	283.0	1403	243	伊利石, 蒙脱石, 高岭石, 绿泥石
山西太谷	褐土	黄土物质	8.11	173.1	906	181	伊利石, 蒙脱石, 高岭石, 绿泥石
浙江绍兴	黄壤水稻土	冲积物	5.12	72.7	319	347	云母, 高岭石, 绿泥石
广西柳州	石灰岩水稻土	石灰岩	7.01	19.6	61	181	蛭石, 绿泥石, 高岭石, 石英
江西鹰潭	红壤	第四纪红色黏土	4.64	50.6	175	302	高岭石, 云母, 针铁矿, 蒙脱石, 蛭石, 绿泥石
河南开封	砂土	冲积物	8.23	52.8	675	156	水云母, 蒙脱石, 绿泥石

于塑料烧杯中, 分别加入含 K 0、100、200、400、800、2500 mg/kg 的 KCl 溶液 100 ml。轻轻摇动使溶液与土壤充分混合。然后置于无尘房间, 使其自然干燥。风干后, 过 20 目筛, 即获得各土壤添加外源 K 0、100、200、400、800、2500 mg/kg 的系列土样。

### 1.3 土壤 K 的提取与测定

本研究采用的四苯硼钠法是在 Cox 等<sup>[11]</sup>提出的四苯硼钠法的基础上进行了一些修改, 并在此基础上进行有关提取条件参数的探讨。其基本步骤为, 取 0.5 g 土壤加入 3 ml 含四苯硼钠的提取剂 (1.7 mol/L NaCl + 0.25 mol/L NaBPh<sub>4</sub> + 0.01 mol/L EDTA), 提取后加入 25 ml 终止剂 (0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Cl + 0.11 mol/L CuCl<sub>2</sub>), 沸水浴中煮沸 50~55 min 至沉淀溶解, 而后测定溶液中的 K。所有待测液经定容且加定量 LiCl 做内标后, 用 HG-5 型火焰光度计 (北京检测仪器有限公司) 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 四苯硼钠法测定土壤 K 素变化的影响因素探讨

2.1.1 超声波和振荡提取方式的比较 利用四苯硼钠法提取土壤中的非交换性 K 通常是以静置或间歇振荡的方式进行<sup>[11, 13]</sup>。有研究表明, 超声波较静置可以极显著地促进四苯硼钠对伊利石中 K 的提取<sup>[13]</sup>。本文条件下, 超声波处理较振荡法显著促进了四苯硼钠与土壤中 K 的反应, 2 h 提取的 K 量, 超声波较振荡法提高了 25% 左右 (图 1)。但就测定外源 K 变化的回收率而言, 两种方式间的差异并不显著, 土壤中添加

外源 K 100 mg/kg 或 200 mg/kg 时, 振荡法测定 K 变化的回收率有略高于超声波提取的趋势, 可达 85%~90% (图 2)。

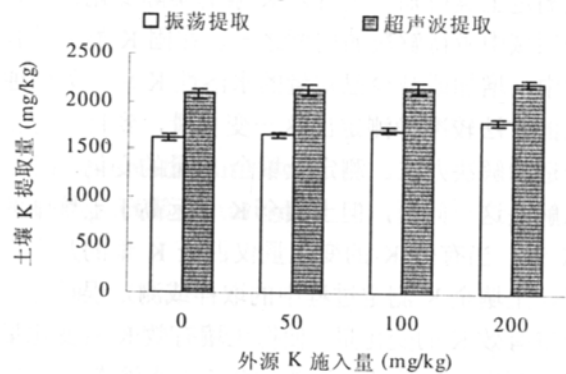


图 1 两种提取方式对土壤 K 提取量的影响

Fig. 1 K extraction from soil as affected by means of extraction

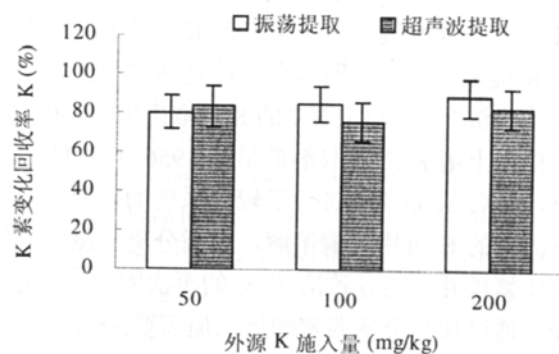


图 2 两种提取方式对外源 K 回收率的影响

Fig. 2 Recovery rate of added K in the soil as affected by means of extraction

**2.1.2 四苯硼钠浓度的确定** 通常四苯硼钠法是用来评价土壤中 K 的有效性。本研究的目的是探讨该法经改进后用来准确测定土壤 K 素变化的可能性。由于 K 素变化的测定需要尽可能地提取土壤中的非交换性 K，因而四苯硼钠法提取条件的选择需要考虑有较强的提取能力。此前四苯硼钠浓度的选择是在静置或振荡提取条件下获得的。本研究对提取强度增强(超声波)情况下四苯硼钠的浓度选择进行了比较，其结果如图 3 所示。随提取液中四苯硼钠浓度的增加，从土壤中提取的 K 量也相应增加。其提取量与四苯硼钠的浓度之间关系可用 Langmuir 方程来描述： $K = 2533C/(0.04523 + C)$  ( $R^2 = 0.995$ )。其中，K 代表土壤中提取的 K 量 (mg/kg)，C 代表四苯硼钠浓度 (mol/L)。该方程表明随四苯硼钠浓度增加到一定的程度后，进一步增加浓度来提高 K 提取量的作用是有限的。当四苯硼钠浓度为 0.2 mol/L 时，提取的 K 量已比较接近较大值，当增加四苯硼钠浓度为 0.25 mol/L 时提取的 K 量基本达到最高值，但较 0.2 mol/L 时只增长了 5%，进一步增加四苯硼钠浓度至 0.3 mol/L，提取的 K 量无显著变化。说明超声波提取与相关报道中采用的静置提取，获得较高 K 量所对应的四苯硼钠浓度并没有太大差异。但为保证在不同提取条件下尽可能多地提取不同土壤中的非交换性 K，根据本研究需要，确定提取剂中四苯硼钠浓度为 0.25 mol/L 更为合适。

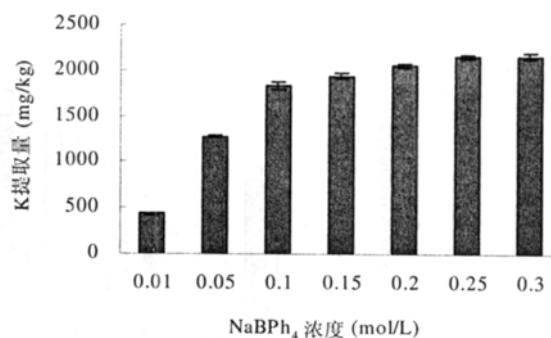


图3 超声波提取 2 h 条件下，NaBPh<sub>4</sub> 浓度对 K 提取量的影响

Fig. 3 K extraction from soil as affected by NaBPh<sub>4</sub> concentration under ultrasonic extraction for 2 hours

**2.1.3 终止剂中 CuCl<sub>2</sub> 浓度的选择** 四苯硼钾沉淀生成后，未与土壤分离可通过直接加入终止剂 (0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Cl + 0.11 mol/L CuCl<sub>2</sub>) 来终止四苯硼钠对土壤 K 的提取。再经加热使四苯硼离子分解，从而将沉淀中的 K 释放出来。终止剂中 Cu 即是起催化四苯硼离子分解的作用。CuCl<sub>2</sub> 用量影响沉淀分解的结果如表 2 所示。当 CuCl<sub>2</sub> 用量过低时，试验过程中生成的沉淀即使加热煮沸后也不能溶解。所生成的沉淀除四苯硼钾外，更多的是四苯硼铵，只有当 Cu 的浓度足够高 (0.14 mol/L) 时，加热后的溶液才比较清澈，即绝大多数沉淀被溶解。

表 2 加热条件下不同 CuCl<sub>2</sub> 浓度对沉淀溶解状况的影响

Table 2 Effect of CuCl<sub>2</sub> concentration on dissolution of sediments under boiling conditions

CuCl <sub>2</sub> 浓度 (mol/L)	NaBPh <sub>4</sub> 浓度 (mol/L)		
	0.20	0.25	0.30
0.08	有沉淀未溶解	有沉淀未溶解	有沉淀未溶解
0.11	无	有沉淀未溶解	有沉淀未溶解
0.12	无	有极少量沉淀	有极少量沉淀
0.14	无	无	无
0.20	无	无	无

3 种四苯硼钠浓度条件下，不同 CuCl<sub>2</sub> 用量对四苯硼钠法提取的土壤 K 量如图 4 所示。随四苯硼钠浓度由 0.2 mol/L 增加到 0.25 mol/L，土壤 K 提取量显著上升，但进一步增加到 0.3 mol/L，土壤 K 提取量并没有增加，这与图 3 中结果基本一致。CuCl<sub>2</sub> 浓度对土壤 K 的提取量也有一定的影响，与四苯硼钠浓度对 K 提取量的影响没有显著的交互作用。3 种四苯硼钠浓度条件下，0.08 mol/L CuCl<sub>2</sub> 用量较其他用量显著减少了土壤 K 的提取量，超过 0.11 mol/L 以上的各 CuCl<sub>2</sub> 用量

所获得的土壤 K 提取量无显著差异。尽管 0.11 和 0.12 mol/L 条件下有部分沉淀未溶解，但四苯硼钠提取的 K 量似乎不受沉淀是否溶解的影响，这可能是因为剩余的沉淀主要是四苯硼铵，而四苯硼铵比四苯硼钾沉淀具有更小的溶度积常数<sup>[11]</sup>。从提取的 K 量方面考虑，加入 0.11 mol/L CuCl<sub>2</sub> 已足以分解全部四苯硼钾，这与 Cox 等<sup>[11]</sup>的研究相一致。但为获得澄清的上清液，使溶液中 K 的测定更加方便，本实验推荐分解四苯硼离子对应的最佳 CuCl<sub>2</sub> 浓度为 0.14 mol/L。

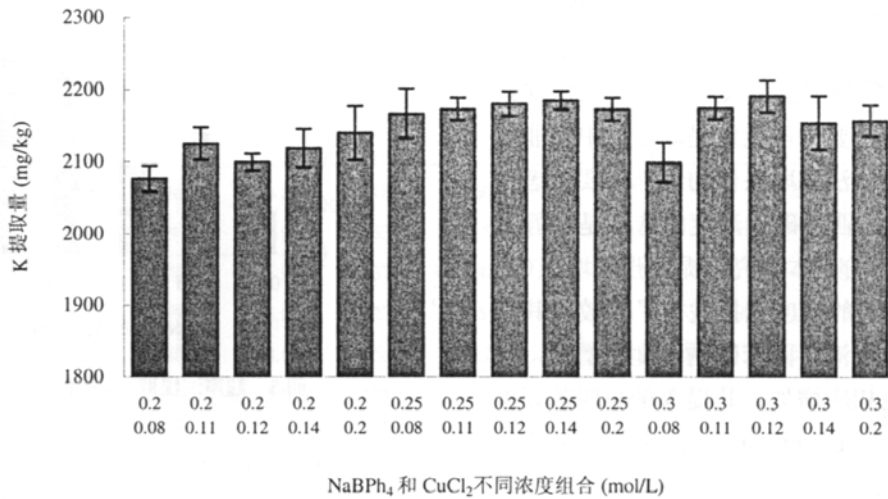


图 4 超声波条件下 NaBPh<sub>4</sub> 和 CuCl<sub>2</sub> 不同浓度组合对 K 提取的影响

Fig. 4 K extraction from soil as affected by NaBPh<sub>4</sub> and CuCl<sub>2</sub> concentrations under ultrasonic extraction for 2 hours

2.1.4 提取时间对土壤 K 素变化测定效果的影响

不同提取方式的研究结果表明，超声波比振荡法除提取量有所上升外，测定外源 K 素变化的回收率并无显著差异。而且超声波法需要超声波仪，超声过程中产生的热量使温度难以精确控制，因而测定土壤 K 素变化的四苯硼钠法采用振荡方式更为合理。在振荡方式下，本研究探讨了提取时间和提取温度对土壤 K 素变化测定效果的影响。

随提取时间延长，四苯硼钠法振荡 2 h 提取的土壤 K 量约为 1 h 的两倍（图 5），而后随提取时间的延长其增长幅度显著下降。不施 K 土壤中 K 提取量与时间  $t$  之间的关系可用 Elovich 方程来描述： $K = 921.1 + 718.9 \ln t$  ( $R^2 = 0.989$ )。施用不同量的外源 K 后，土壤 K 提取量与时间的关系也符合类似的方程，只是方程  $K = a + b \ln t$  中的常数  $a$  因施 K 量有所增加，速率常数  $b$  和相关系数  $r$  基本没有变化。

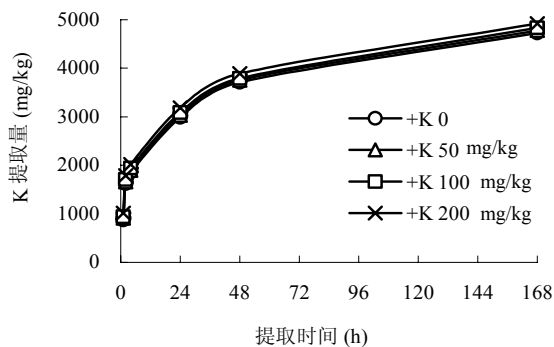


图 5 四苯硼钠法提取的土壤 K 量随提取时间的变化

Fig. 5 Amount of NaBPh<sub>4</sub> extracted-K varying with time

外源 K 素变化的回收率随时间变化的趋势由图 6 所示，四苯硼钠提取 1 h 获得的外源 K 素变化的回收率为 65% 左右，提取 2 h 和 4 h 获得的回收率为 85%，提取 24 h 以上的回收率达 90%~100%。供试土壤中较准确测定土壤 K 素变化需要用四苯硼钠法将土壤中的 K 振荡提取 24 h 以上，其对应的土壤 K 提取量为 3000 mg/kg 以上。这一结果说明，土壤外源 K 变化的回收率一开始随提取时间或提取 K 量的增加而逐渐增加，当回收率增加到较高值后，将不再随土壤 K 的提取量增加而增加。较准确地测定土壤中的 K 素变化需要将土壤中的非交换性 K 提取到一个合适的程度，提取量过低则不能完全反映土壤 K 素变化，即回收率偏低，过高其反映的土壤 K 素变化的误差会相应增加，即测

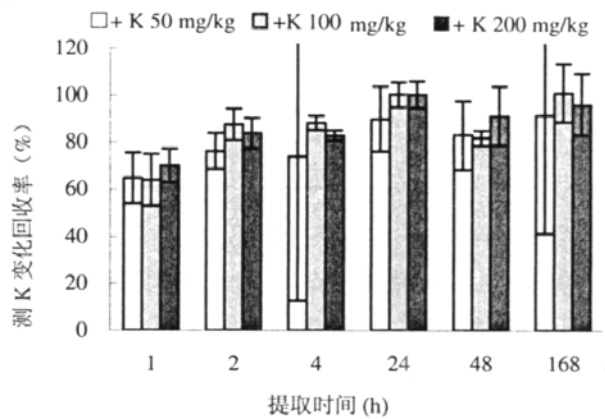


图 6 四苯硼钠法测定土壤 K 素变化的回收率随提取时间的变化

Fig. 6 Recovery rate of added K in the soil as influenced by duration of NaBPh<sub>4</sub>-extraction

定较小的土壤 K 素变化的准确度下降, 如图 6 中 50 mg/kg 土壤外源 K 的变化, 其误差会大幅度上升。

### 2.1.5 提取温度对土壤 K 素变化测定效果的影响

不同温度对四苯硼钠法提取土壤 K 量也有显著的影响。图 7 结果表明, 随提取温度从 10 上升到 80, 四苯硼钠法振荡 30 min 提取的土壤 K 量呈直线上升, 拟合的线性方程为:  $y = 39.701x - 35.49$  ( $R^2 = 0.9947$ ), 即温度上升 1, 提取的土壤 K 量相应增加 40 mg/kg。因而在 10℃到 80 间用四苯硼钠法测定土壤中 K 素的变化, 需要严格地控制提取温度。而在 80 到 90 之间, 温度变化对土壤 K 的提取量没有显著影响。

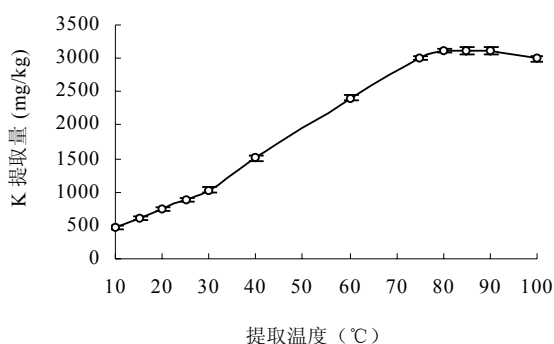


图 7 不同温度下振荡 30 min 四苯硼钠提取的 K 量变化

Fig. 7 Effect of temperature on K extraction with NaBPh<sub>4</sub> under oscillation for 30 min

不同温度条件下, 外源 K 素变化的回收率除了 10℃和 15 时分别只有 45% 和 77% 外, 20 以上所有温度条件下四苯硼钠法振荡 30 min 测定外源 K 素变化的回收率都在 90% 以上 (图 8)。由于本研究采用的是一种土壤, 且外源 K 在土壤中只进行了干湿两次培养, 在较低温度时的较高回收率不一定在其他条件下同样存在。因为实际农田土壤中较难提取的 K 也可能会有变化。考虑到方法受温度影响的敏感性, 80 时提取的 K 量较为稳定, 而且此条件下振荡 30 min 提取的土壤 K 量与 25 振荡 24 h 提取 K 量非常接近。在该提取量时两种提取方式下测定的外源 K 变化的回收率都达 100% 左右, 且比较稳定。因而初步确定 80 振荡提取 30 min 作为土壤 K 素变化的初步测定方法。

## 2.2 四苯硼钠法测定土壤 K 素变化的可行性探讨

### 2.2.1 利用四苯硼钠法测定土壤 K 素变化的初步方法

综合四苯硼钠法测定土壤 K 素变化的参数探讨结果, 测定土壤 K 素变化的四苯硼钠法可以初步确定如下: 称取 0.500 g 过 20 目筛的风干土样于 50 ml 离心管中, 加入 2 ml NaCl 与 EDTA 的混合液 (2.55 mol/L

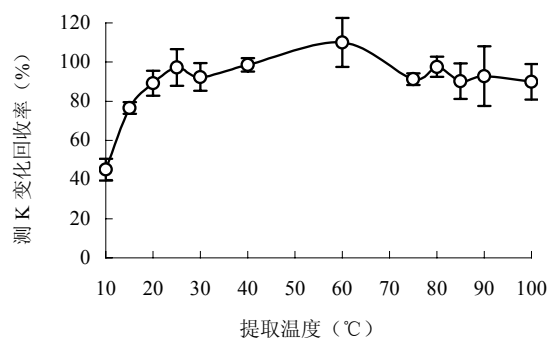


图 8 不同温度下振荡 30 min 四苯硼钠测定外源 K 变化的回收率

Fig. 8 Effect of temperature on recovery rate of added K extracted with NaBPh<sub>4</sub> under oscillation for 30 min

NaCl + 0.015 mol/L EDTA), 再加入 1 ml 0.75 mol/L 四苯硼钠溶液, 在恒温水浴振荡器上 180 r/min、80 条件下振荡提取 30 min。振荡结束后加入 25 ml 终止剂 (0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Cl + 0.14 mol/L CuCl<sub>2</sub>) 以终止反应, 摇匀后置于沸水浴中煮沸 50~55 min, 使生成的四苯硼钾沉淀溶解。加入 5 滴 6 mol/L HCl, 离心或过滤后用蒸馏水定容到 50 ml, 根据待测液中含 K 量吸取 5~10 ml 溶液于 50 ml 容量瓶, 准确加入氯化锂作为内标, 使定容后的待测溶液和标准曲线中锂的浓度均为 3 mmol/L, 用 HG-5 型火焰光度计测定溶液中 K 含量。

2.2.2 四苯硼钠法测定不同类型土壤 K 素变化的效果 供试 12 种土壤中添加已知量的外源 K 后, 用上述四苯硼钠法提取土壤中的 K。未施 K 时, 不同土壤中四苯硼钠法提取的 K 量变化范围很大 (表 3), 由广西柳州石灰岩水稻土中的 162 mg/kg 到乌鲁木齐荒漠灰壤土中的 5777 mg/kg, 大多数土壤该法提取的土壤 K 量介于 2000~5000 mg/kg。其数值分别为各土壤中沸硝酸提取 K 量的 2.3~7.4 倍, 平均为 4.4 倍, 可见该法提取土壤非交换性 K 的能力较常规缓效 K 测定采用的沸硝酸法要强很多。

当土壤中施用不同量 K 肥后, 四苯硼钠法提取的土壤 K 量也相应上升。计算该法测定土壤 K 素变化的实际值占理论值的百分比, 从而获得该法测定土壤 K 素变化的回收率列于表 4。不论施 K 量的高低如何, 12 种土壤中 K 素变化的回收率绝大多数在 90%~110% 之间, 平均为 101.9%±8.2%。这一结果说明, 在不同土壤中四苯硼钠法可以用来较准确地测定土壤中的有效 K 素变化, 对于较高的土壤有效 K 变化量如 400 mg/kg 以上, 该法的测定结果是比较稳定和可靠的, 只有当

表 3 不同土壤施用不同量 K 后四苯硼钠法提取的土壤 K 量变化 (mg/kg)

Table 3 Effect of K application rate on content of NaBPh<sub>4</sub>-extracted K in the soils

采集地点	土壤类型	施 K 量 (mg/kg)					
		0	100	200	400	800	2500
沈阳昌图	棕壤	2969 ± 12	3066 ± 7	3180 ± 12	3395 ± 14	3883 ± 12	5431 ± 20
乌鲁木齐	荒漠灰壤土	5777 ± 64	5871 ± 32	5993 ± 111	6197 ± 39	6564 ± 27	7921 ± 457
江苏无锡	黄泥土	3235 ± 18	3336 ± 14	3422 ± 24	3664 ± 30	4087 ± 24	5431 ± 31
江苏常熟	乌栅土	2302 ± 43	2417 ± 11	2523 ± 7	2682 ± 23	3084 ± 94	4673 ± 53
河南封丘	潮土	4527 ± 24	4644 ± 67	4738 ± 67	4896 ± 8	5351 ± 47	6776 ± 104
重庆北碚	紫色土	4293 ± 21	4396 ± 37	4512 ± 16	4743 ± 51	5100 ± 164	6900 ± 114
呼和浩特	栗钙土	3440 ± 52	3532 ± 24	3637 ± 28	3805 ± 27	4194 ± 40	5624 ± 58
山西太谷	褐土	2656 ± 37	2753 ± 30	2861 ± 45	3112 ± 33	3525 ± 44	5435 ± 128
浙江绍兴	黄壤水稻土	2373 ± 43	2464 ± 19	2558 ± 30	2798 ± 52	3216 ± 49	4905 ± 17
广西柳州	石灰岩水稻土	162 ± 9	267 ± 9	352 ± 4	571 ± 10	963 ± 9	2605 ± 26
江西鹰潭	红壤	1218 ± 8	1329 ± 19	1440 ± 3	1690 ± 26	2136 ± 12	3822 ± 32
河南开封	砂土	1570 ± 27	1661 ± 2	1779 ± 38	2013 ± 31	2416 ± 8	3901 ± 21

表 4 不同土壤施 K 后四苯硼钠法测定土壤 K 素变化的回收率 (%)

Table 4 Recovery rate of NaBPh<sub>4</sub>-extracted K in the soils after K application

采集地点	土壤类型	施 K 量 (mg/kg)				
		100	200	400	800	2500
沈阳昌图	棕壤	97.7 ± 6.8	105.5 ± 5.9	106.5 ± 3.4	114.3 ± 1.5	98.5 ± 0.8
乌鲁木齐	荒漠灰壤土	93.6 ± 32.3	107.8 ± 55.6	105.1 ± 6.5	98.3 ± 3.4	85.8 ± 18.3
江苏无锡	黄泥土	101.6 ± 13.5	93.8 ± 12.2	107.5 ± 7.4	106.5 ± 3.1	87.9 ± 1.2
江苏常熟	乌栅土	114.1 ± 11.5	110.3 ± 3.4	94.8 ± 5.8	97.7 ± 11.8	94.8 ± 2.1
河南封丘	潮土	117.4 ± 66.9	105.5 ± 33.6	92.4 ± 2.0	103.1 ± 5.9	90.0 ± 4.2
重庆北碚	紫色土	102.6 ± 36.7	109.2 ± 7.8	112.4 ± 12.8	100.8 ± 20.5	104.3 ± 4.6
呼和浩特	栗钙土	91.9 ± 7.6	98.3 ± 14.0	91.2 ± 6.7	94.2 ± 5.0	87.3 ± 2.3
山西太谷	褐土	97.0 ± 30.0	102.7 ± 22.3	114.03 ± 8.3	108.7 ± 5.5	111.1 ± 5.1
浙江绍兴	黄壤水稻土	90.4 ± 18.8	92.4 ± 15.2	106.1 ± 12.9	105.3 ± 6.1	101.3 ± 0.7
广西柳州	石灰岩水稻土	105.7 ± 9.1	95.2 ± 2.0	102.4 ± 2.4	100.2 ± 1.1	97.7 ± 1.1
江西鹰潭	红壤	111.1 ± 18.7	110.9 ± 1.7	118.1 ± 6.5	114.7 ± 1.5	104.2 ± 1.3
河南开封	潮土	91.5 ± 2.0	104.6 ± 19.1	110.9 ± 7.7	105.8 ± 1.0	93.3 ± 0.8

土壤中的 K 素变化仅为 100~200 mg/kg, 且土壤中该法提取的 K 量较高时, 其测定的土壤 K 素变化值可能会有较大的误差, 这在很大程度上取决于土壤样品的均一性、火焰光度计的读数精度和稳定性。

### 3 结论

以上结果说明, 土壤中的 K 素变化可以用四苯硼钠法进行较准确的测定, 与全 K 测定方法相比, 这一方法不仅使土壤 K 素变化的准确测定下限显著降低, 而且基于该法的提取原理, 其反应的变化也主要是土壤中较快参与土壤 K 素平衡、可为作物利用的 K 素的

变化, 因而这一方法将可以用来测定许多长期定位试验农田土壤中有效 K 素变化的绝对量, 使通过测土来准确评估我国农田土壤有效 K 素的耗竭速率成为可能。

### 参考文献:

- [1] 谢建昌, 周健民. 我国土壤钾素研究和钾肥使用的进展. 土壤, 1999, 31 (5): 22-32
- [2] 高祥照, 马文奇, 崔勇, 王蓉芳, 张福锁. 我国耕地土壤养分变化与肥料投入状况. 植物营养与肥料学报, 2000, 6 (4): 363-369
- [3] 李久录, 郭熙盛, 高杰军, 张琳, 丁楠, 过鸣祥. 淮北砂姜黑

- 土钾肥对生姜增产效应的研究. 土壤, 2004, 36 (2): 187-191
- [4] 高淑涛, 李华兴, 郭庆荣. 广东几种母质发育水稻土钾素的Q/I特性. 土壤, 2004, 36 (6): 682-684
- [5] Hu H, Wang GH. Nutrient uptake and use efficiency of irrigated rice in response to potassium application. *Pedosphere*, 2004, 14 (1): 125-130
- [6] 范钦桢, 谢建昌. 长期肥料定位试验中土壤钾素肥力的演变. 土壤学报, 2005, 42 (4): 591-599
- [7] Hanway JJ. Fixation and release of ammonium in soils and certain minerals. *Jowa State Coll. J. Sci.*, 1956, 30: 374-375
- [8] Scott AD, Hunziker RR, Hanway JJ. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solutions containing sodium tetraphenylboron: I. Preliminary experiments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1960, 24: 191-194
- [9] Reed MG, Scott AD. Flame photometric methods of determining the potassium in potassium tetraphenylborate. *Anal. Chem.*, 1961, 33: 773-775
- [10] Cox AE, Joern BC, Roth CB. Nonexchangeable ammonium and potassium determination in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60: 114-120
- [11] Cox AE, Joern BC, Brouder SM, Gao D. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, 63 (4): 902-911
- [12] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [13] Smith SJ, Scott AD. Extractable potassium in grunite illite: Method of extraction. *Soil Sci.*, 1966, 102 (2): 115-121

### Accurate Quantification of Variation of Available K in Soil with NaBPh<sub>4</sub> Extraction Method

WANG Huo-yan<sup>1</sup>, ZHU Shu-guo<sup>2</sup>, ZHOU Jian-min<sup>1</sup>, WU Li-shu<sup>2</sup>, DU Chang-wen<sup>1</sup>, CHEN Xiao-qin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;

<sup>2</sup> College of Resources and Environment, Huazhong Agriculture University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The possibility of using NaBPh<sub>4</sub> for accurate quantification of variation of available K in soil was discussed. Results of the laboratory test on 12 soils showed that soil K extraction with NaBPh<sub>4</sub> was significantly influenced by the concentration of NaBPh<sub>4</sub> used, duration, and temperature of the extraction. Higher concentration of NaBPh<sub>4</sub>, longer duration or higher temperature resulted in higher amount of soil K extracted by NaBPh<sub>4</sub>. A modified NaBPh<sub>4</sub> extraction method was proposed for determination of variation of K in soil. With the modified method, the amount of K extracted with NaBPh<sub>4</sub> was 2.3 to 7.4 times as high as that extracted with 1 mol/L boiling HNO<sub>3</sub>. When 100 to 2500 mg/kg K was added, the recovery rate of added K varied from 90% to 110%, and averaged at 101.9% ± 8.2%, suggesting that the modified method could be used for determination of variation of available K in the soils.

**Key words:** Soil, Potassium, NaBPh<sub>4</sub>, Determination