

不同有效钾提取方法的原理与效率比较^①

刘宏鸽^{1,2}, 王火焰^{1*}, 周健民¹, 杜昌文¹, 陈小琴¹

(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 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以6种典型含钾矿物为研究对象, 探讨了盐溶液提取法、阳离子交换树脂法及四苯硼钠法等不同有效钾提取方法的原理、效率及影响因素的影响效应和机制。结果表明: 盐溶液提取法对含钾矿物中钾的提取能力受离子种类、浓度及pH的影响, 不同种类盐提取剂对矿物中钾释放的促进作用也因含钾矿物类型而异。 NH_4^+ 使矿物层间塌陷, 显著抑制各种矿物中非交换态钾的释放。阳离子交换树脂法对溶液中钾的提取能力与饱和离子种类及振荡强度有关。 H^+ 、 Na^+ 饱和树脂吸附溶液钾的能力大于 Ca^{2+} 饱和树脂。振荡强度选为120 r/min可消除树脂法提取钾素时液膜扩散阻力的干扰。四苯硼钠的溶度积常数 K_{sp} 为 2.40×10^{-8} (25℃)。不加NaCl条件下, 四苯硼钠浓度是影响四苯硼钠法对含钾矿物中钾的提取能力的主要因素。由不同方法的提取原理可以看出, 铵盐类提取剂适用于速效钾为当季作物主要钾源(速效钾含量较高)的土壤钾素有效性的评价。而其他盐提取剂通过延长提取时间, 可提取部分非交换态钾, 可能较醋酸铵法更适用于提取非交换态钾为当季作物主要钾源的土壤有效钾。阳离子交换树脂法也可提取土壤非交换态钾, 但操作较为繁琐, 该方法更适用于原位研究土壤钾素的迁移、扩散等特性。四苯硼钠法提取效率较高, 通过调节其提取力, 可提取不同程度的非交换态钾, 是具有较好应用前景的适于各类土壤和作物的土壤有效钾测定方法。

关键词: 有效钾; 提取方法; 阳离子交换树脂; 四苯硼钠; 提取效率

中图分类号: S151.9+5

我国钾(K)肥资源不足, 随着复种指数的增加, 作物单产的提高及氮磷肥料的过量施用等, 使得近十年来我国农田土壤K素耗竭的状况日益加剧^[1-2]。在我国, 关于如何通过测土来准确评价和调控土壤K素肥力的问题尚未得到解决, 这也将直接影响当前国家大力开展的测土施肥工程的效果。目前最常用的土壤K素肥力评价指标是1 mol/L中性醋酸铵所提取的土壤有效K^[3], 然而根据该指标来推荐某种作物施肥量的可操作性因土壤类型和特性的差异而降低^[4]。

自上世纪40年代以来, 国内外学者对土壤有效K的测定方法进行了大量研究^[5-9], 这些方法包括生物方法、化学方法、物理化学方法及电化学方法等。许多化学提取剂被人们用来测定土壤有效K, 但由于提取方法不同, 使得评价效果之间存在较大差异。关于为什么选用这些提取剂以及这些提取方法的原理和效率是怎样的, 目前还鲜有系统的报道。醋酸铵法只能提取土壤及矿物中的水溶态K和交换态K而不能提取非交换态K^[10-11]。当前所有提取量低于1 mol/L醋酸铵

法的盐或稀酸提取剂, 均存在与醋酸铵法同样的问题, 即未能评估土壤及矿物中非交换态K的当季生物有效性^[7, 12]。

土壤中的水溶态K、交换态K与非交换态K之间始终处于动态平衡当中, 随植物根系的吸收作用, 土壤中水溶态K和交换态K逐渐耗竭, 促使一部分非交换态K向着有效化的方向转化, 并逐渐成为植物K素营养的重要来源。因此, 一个较好的土壤有效K提取方法应能够同时提取土壤中的水溶态K、交换态K和一部分有效性较高的非交换态K。土壤由不同黏土矿物所组成, 且非交换态K主要来源于各种含K矿物。因此, 本文选取6种典型含K矿物, 探讨有效K不同提取方法的原理及效率, 并揭示其对含K矿物中K的释放特性影响的效应和机制, 旨在为今后生产实践中土壤有效K测定方法的合理选取提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

^①基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费项目(201203013)、国家自然科学基金项目(NSFC40971176)、国际植物营养研究所(IPNI)和国际钾肥研究所(IPI)项目资助。

* 通讯作者(hywang@issas.ac.cn)

作者简介: 刘宏鸽(1985—), 女, 河南洛阳人, 硕士研究生, 主要从事土壤钾素化学方向的研究。E-mail: hgliu@issas.ac.cn

供试材料为 6 种典型天然含 K 矿物, 分别为黑云母、白云母、金云母、蛭石、蒙脱石、伊利石。其中伊利石采自陕西泾阳, 其余 5 种矿物均采自河北灵寿。矿物经研磨、过筛 (60 目) 后, 用 0.5 mol/L

的 CaCl_2 溶液洗去部分水溶性 K 和交换性 K, 然后用蒸馏水洗至溶液中无 Cl^- 为止, 风干备用。含 K 矿物的组成及基本理化性状如表 1、表 2 所示。

表 1 含 K 矿物的组成 (g/kg)

Table 1 Composition of K-bearing minerals tested

黑云母	白云母	金云母	蛭石	蒙脱石	伊利石
黑云母 (940)	白云母 (800)	金云母 (650)	蛭石 (730)	蒙脱石 (650)	水云母 (990)
绿泥石 (60)	石英 (150)	钾长石 (200)	水云母 (130)	石英 (130)	长石 (10)
	铁质物 (少量)	绢云母 (<100)	混层矿物 (120)	长石 (80)	
			长石 (20)	水云母、高岭石 (少量)	

表 2 含 K 矿物的化学组成 (g/kg)

Table 2 Chemical composition of K-bearing minerals tested

矿物	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	TiO_2
黑云母	424	167	99.9	8.9	203.8	4.4	67.3	2.5	5.6
白云母	531	284	58.7	0.4	9.7	4.9	91.8	0.7	7.4
金云母	526	314	58.2	1.1	10.7	5.2	100.2	1.2	7.5
蛭石	542	143	104.7	10.1	58.8	12.0	39.2	2.7	10.4
蒙脱石	689	131	22.5	16.2	21.0	11.3	22.6	1.4	1.8
伊利石	469	375	3.2	1.1	1.2	0.6	96.8	0.6	16.2

1.2 试验方法

1.2.1 盐溶液提取法 提取剂的离子种类及浓度对含 K 矿物中 K 提取量的影响: 采用 4 种溶液 (NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 SrCl_2) 对 6 种含 K 矿物分别振荡提取, 其浓度均设置为 0.01、0.05、0.1、0.5、1 mol/L。操作步骤如下: 准确称取 0.5 g 矿物于 50 ml 离心管中, 加入 10 ml 溶液, 120 r/min 恒温 ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) 往复振荡 1 h, 取出后于 4200 r/min 转速下离心 10 min, 过滤并测定溶液 K 含量。每处理设 3 次重复。

提取剂的 pH 对含 K 矿物中 K 提取量的影响: 采用不同 pH 的 4 种溶液 (NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 SrCl_2 , 均为 0.1 mol/L) 对 6 种含 K 矿物分别振荡提取。溶液配制过程为 4 种 0.1 mol/L 原始盐溶液及它们分别与不同浓度的盐酸组成的混合溶液, 共 16 种浸提剂, 其 pH 如表 3 所示。试验操作步骤同上。

不同提取剂对含 K 矿物中 K 提取量的比较: 采用 4 种溶液 (NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NH_4Cl , 均为 0.1 mol/L) 对 6 种含 K 矿物分别连续振荡提取。操作步骤如下: 准确称取 1 g 矿物于 50 ml 离心管中, 加入 20 ml 溶液, 120 r/min 连续恒温 ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) 往复振荡提取, 每 30 min 更换一次溶液, 连续进行 10 次, 每次提

表 3 16 种不同盐溶液或盐与稀酸混合溶液的 pH 值

Table 3 The pH values of sixteen different salt solutions or the mixtures of salt and dilute HCl

盐溶液 (0.1 mol/L)	盐酸			
	0	0.001 mol/L	0.01 mol/L	0.1 mol/L
NaCl	5.2	3.0	2.0	1.2
MgCl_2	5.1	2.9	1.9	1.1
CaCl_2	5.7	3.0	1.9	1.1
SrCl_2	5.1	2.9	1.9	1.1

取后于 4200 r/min 转速下离心 10 min, 过滤并测定溶液 K 含量。每处理设 3 次重复。同时为了了解连续提取前后不同离子对含 K 矿物层间距的影响, 将试验前后的矿物样品做 XRD 衍射分析。

1.2.2 阳离子交换树脂法 振荡强度对阳离子交换树脂 K 吸附量的影响: 准确称取 1 g H 树脂于 50 ml 离心管中, 加入 25 ml 质量浓度为 100 mg/L 的 K 溶液, 分别在不同振荡强度下 0、60、100、120、150 r/min 下, 恒温 ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) 往复振荡 2、5、10、20、30、40、50、60、90、120 min, 取上清液测定溶液 K 含量。每处理设 2 次重复。

饱和离子种类对阳离子交换树脂 K 吸附量的影

响: 将 732 强酸性阳离子交换树脂 (Na 型) 进行转型, 用 95% 乙醇浸泡 12 h 后, 加入 3 倍于树脂体积的 1 mol/L HCl 或 0.5 mol/L CaCl₂ 振荡 30 min, 分别更换上述溶液重复振荡 4 次, 用蒸馏水洗至无 Cl⁻, 即得到 H、Ca 树脂。40℃ 下烘干, 过 60 目筛后, 准确称取 3 种离子饱和树脂 1 g 于 50 ml 离心管中, 加入 25 ml 不同浓度的 KCl 溶液, 120 r/min 恒温 (25℃ ± 1℃) 往复振荡 24 h, 取上清液测定溶液 K 含量。每处理设 3 次重复。

1.2.3 四苯硼钠法 四苯硼钾溶度积常数的测定: 在一定温度下, 将 100 ml 0.4 mol/L KCl 溶液与 100 ml 0.4 mol/L NaBPh₄ 溶液混合于大烧杯中, 加热并均匀搅拌 12 h 后, 静止、陈化 1 h, 用蒸馏水洗至无 Cl⁻ 为止, 即得纯净的 KBPh₄ 沉淀。将一定量 KBPh₄ 沉淀分别置于小烧杯中, 加入 50 ml 蒸馏水, 均匀搅拌 30 min, 静置后所得上层清液即为 KBPh₄ 的饱和溶液。用 0.22 μm 滤膜的针筒式微孔过滤器, 吸取 KBPh₄ 饱和溶液 10 ml, 目的是除去饱和溶液中微小的沉淀颗粒, 防止沉淀颗粒中 K、B 元素对饱和溶液中 K⁺、BPh₄⁻ 平衡浓度的影响。用火焰光度计测定 K 浓度, 用 ICP-AES 测定 B 浓度。设置 6 次重复。

不加 NaCl 条件下四苯硼钠浓度对含 K 矿物中 K 提取量的影响: 准确称取 0.5 g 矿物于 50 ml 离心管中, 加入 3 ml 浸提剂 (NaBPh₄ + 0.01 mol/L EDTA), NaBPh₄ 浓度设置为 0.002、0.005、0.02、0.05、0.075、0.1、0.15、0.2 mol/L, 200 r/min 恒温 (25℃ ± 1℃) 涡旋振荡提取 30 min, 加入 25 ml 终止剂 (0.5 mol/L NH₄Cl + 0.14 mol/L CuCl₂), 置于恒温水浴锅中煮沸 1 h, 冷却、过滤后, 测定溶液 K 含量。每处理设 3 次重复。

1.3 分析方法及数据处理

矿物组成分析采用日本理学 D/max—III C 衍射仪 (管压 40 kV, 管流 20 mA), 含 K 矿物的化学组成采用偏硼酸锂熔融 ICP-AES 法测定, 所有含 K 待测液采用 HG-5 型 (北京检测仪器有限公司) 或 Sherwood M410 型进口火焰光度计测定 K 含量。

有关数据分析采用 EXCEL、SPSS17.0 进行。

2 结果与分析

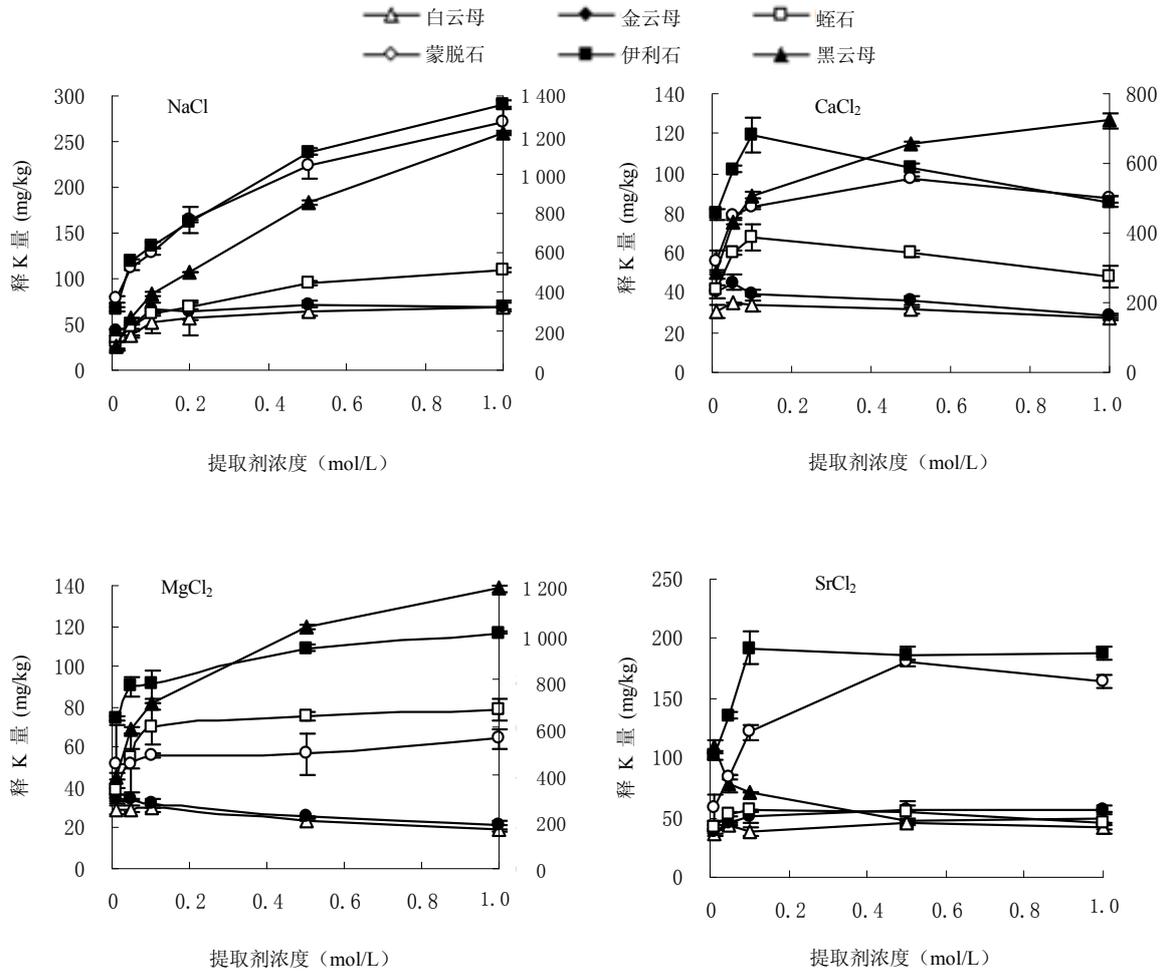
2.1 盐溶液提取法

2.1.1 提取剂的离子种类及浓度对含 K 矿物中 K 提取量的影响 盐溶液提取法的提取原理是基于化学平衡理论, 利用大量的阳离子将土壤颗粒表面或层间吸附的 K 交换至溶液中去, 因此, 盐溶液提取剂的浓度是影响其对土壤或含 K 矿物中 K 提取量的一个重要

因素。由于组成盐溶液提取剂的离子种类不同, 其浓度对含 K 矿物中 K 提取量的影响因矿物类型和离子种类而异。如图 1 所示, 在 NaCl 溶液中, 6 种含 K 矿物中的 K 提取量随 Na⁺ 浓度的增大而增加, 但其增加幅度呈现一定差异。将 NaCl 的浓度与矿物中 K 提取量之间做简单线性拟合, 其回归方程的斜率大小依次为: 黑云母 (1046.6) > 伊利石 (205.5) > 蒙脱石 (181.1) > 蛭石 (70.5) > 金云母 (35.3) > 白云母 (21.6), 表明增加 Na⁺ 提取剂浓度能有效增强其对含 K 矿物中 K 的提取能力, 增强效应的大小与矿物类型有关。在 CaCl₂ 溶液中, 6 种含 K 矿物中的 K 提取量对 Ca²⁺ 浓度增加的响应差异较大, 黑云母的 K 提取量随 Ca²⁺ 浓度增大而增加, 与之相反, 其余 5 种矿物均呈现先增加后降低的趋势。各个矿物中 K 提取量的最高点所对应的 Ca²⁺ 浓度不同, 白云母和金云母为 0.05 mol/L, 蛭石和伊利石为 0.1 mol/L, 而蒙脱石则为 0.5 mol/L, 表明选用 CaCl₂ 作为土壤有效 K 提取剂时, 浓度并非越高越好。对于黏土矿物组成不同的各类土壤, Ca²⁺ 提取剂的最佳浓度可能也不尽相同。在 MgCl₂ 溶液中, 含 K 矿物中的 K 提取量对 Mg²⁺ 浓度增加的响应也存在一定差异, 白云母和金云母的 K 提取量均随 Mg²⁺ 浓度增大而减小, 其余 4 种矿物均随 Mg²⁺ 浓度的增大而增加。其中增幅以黑云母最为明显, 其余 3 种矿物依次为伊利石 > 蛭石 > 蒙脱石, 表明增加 Mg²⁺ 提取剂的浓度能增强对某些含 K 矿物中 K 的提取能力。而在近几十年才应用于土壤有效 K 提取的 SrCl₂ 溶液中, Sr²⁺ 浓度的增加严重抑制黑云母中 K 的释放, 其余 5 种含 K 矿物均随 Sr²⁺ 浓度的增加而呈现先增加后基本不变的趋势, 浓度增至 0.1 mol/L 时, K 提取量基本达到最大值, 表明 Sr²⁺ 提取剂作为土壤有效 K 提取剂时, 最佳浓度选取在中等水平较好, 且对于云母类原生矿物为主要含 K 矿物的土壤, 较低的浓度水平可能更为适宜。

2.1.2 提取剂的 pH 对含 K 矿物中 K 提取量的影响

土壤有效 K 测定方法的提取剂种类繁多, 有盐溶液、酸溶液、盐与酸的混合溶液及缓冲溶液等。尽管有些提取剂所含阳离子的种类相同, 但由于 pH 不同, 其提取 K 量之间存在较大差异。有研究表明, 较低的 pH 条件能促进 K 的交换^[13]。因此, 提取剂的 pH 是影响含 K 矿物中 K 提取量的一个重要因素。如图 2 所示, 6 种含 K 矿物的 K 提取量随提取剂 pH 变化的响应较为一致, 以黑云母和蛭石为例, NaCl、CaCl₂、MgCl₂、SrCl₂ 提取剂对含 K 矿物中的 K 提取量随 pH 的降低而增加, 且增幅在 pH < 3.0 时较为明显, 表明对于这些



(注：次坐标轴表示黑云母的释 K 量 (mg/kg)，下同)

图 1 提取剂种类及浓度对含 K 矿物中 K 提取量的影响

Fig. 1 Effects of the types and concentrations of extractants on the amounts of potassium extracted from K-bearing minerals

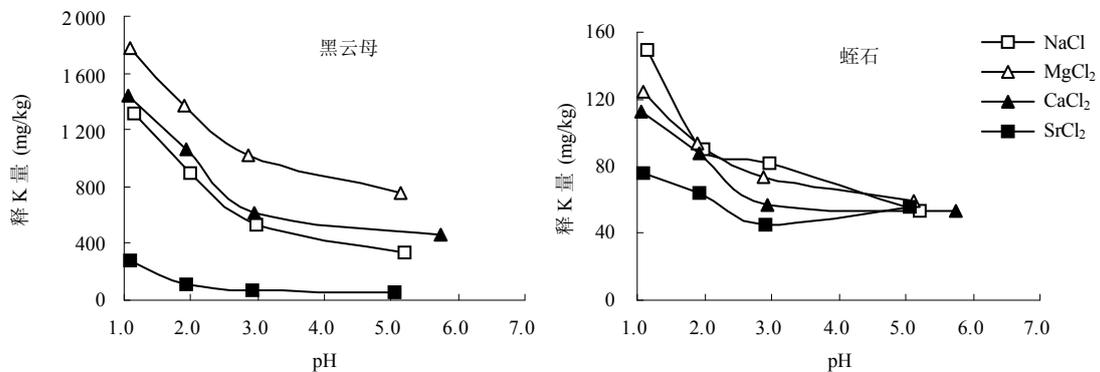


图 2 提取剂的 pH 对含 K 矿物中 K 提取量的影响

Fig. 2 Effects of pH values of extractants on the amounts of potassium extracted from K-bearing minerals

Ca²⁺、Mg²⁺等水化半径较大的离子类提取剂，降低 pH 能有效增强其对含 K 矿物中 K 的提取能力。同一矿物对

不同离子具有特殊的选择性，黑云母表现为 Mg²⁺>Ca²⁺>Na⁺>Sr²⁺，且 pH 对 Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺ 的影响更强烈于

Sr^{2+} ; 对于蛭石, 在提取剂初始 pH 条件下并未表现出明显的离子选择性, 随 pH 降低, 蛭石对不同离子的选择性表现为 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$, 由此表明, pH 对离子选择性的影响因相伴的阳离子种类及矿物类型而异。以上试验现象可能是由于: ①较低的 pH 引起矿物晶格溶解, 使层间 K 释放出来; ② Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等水化半径较大的盐离子可以撬开矿物晶层, 促使 H_3O^+ 以氢键的形式通过水膜快速转移, 加快与层间 K 的交换反应。

2.1.3 不同提取剂对含 K 矿物中 K 提取量的比较

含 K 矿物对不同离子具有特殊的离子选择性, 因此, 同等浓度条件下不同种类的提取剂对同一含 K 矿物中 K 的提取能力必然存在较大差异。如图 3, 在等摩尔浓度连续提取条件下, 同一浓度的不同氯化物提取剂对含 K 矿物中的 K 提取量差异明显, 提取能力因矿物类型及初始速效 K 量而异, 且分次提取出的 K 量均呈递减趋势。提取剂对黑云母的浸提 K 量依次为 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{NH}_4\text{Cl}$, 蛭石为 $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{NH}_4\text{Cl}$, 白云母和金云母为 $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NH}_4\text{Cl}$ 。而对于蒙脱石和伊利石, 由于其初始

速效 K 量较高, 在前期较短的提取时间内, NH_4Cl 表现出较强的提取能力, 随提取时间延长, NH_4Cl 提取 K 量迅速减少, 其他 3 种提取剂的 K 提取量依次为 $\text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$ 。上述试验现象可能与含 K 矿物的结构、层间电荷及交换离子的半径、水化能等因素有关。

当矿物的速效 K 量较低时(如图 3a~d), 前 30 min 提取时间内, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 对含 K 矿物中 K 的提取能力大于 NH_4^+ , 且所提取 K 量中已包含了一部分易释放的非交换态 K, 表明当矿物表面或边缘吸附的 K 较少时, 短期快速提取条件下, 水化半径较大的离子类提取剂的提取能力较强; 而当矿物的速效 K 量较高时(如图 3e~f), 前 30 min 提取时间内, NH_4^+ 提取能力最强, 其它水化半径较大的离子类提取剂必须通过延长或增加提取次数才能到达同样效果, 由此表明与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 相比, NH_4^+ 对矿物表面或边缘吸附的 K 的交换能力最强。 NH_4^+ 抑制各种含 K 矿物中非交换态 K 的释放, 对黑云母、蛭石、蒙脱石、伊利石的抑制作用更强于白云母和金云母, 这也可由矿物提取前后的 XRD 分析结果加以证实。

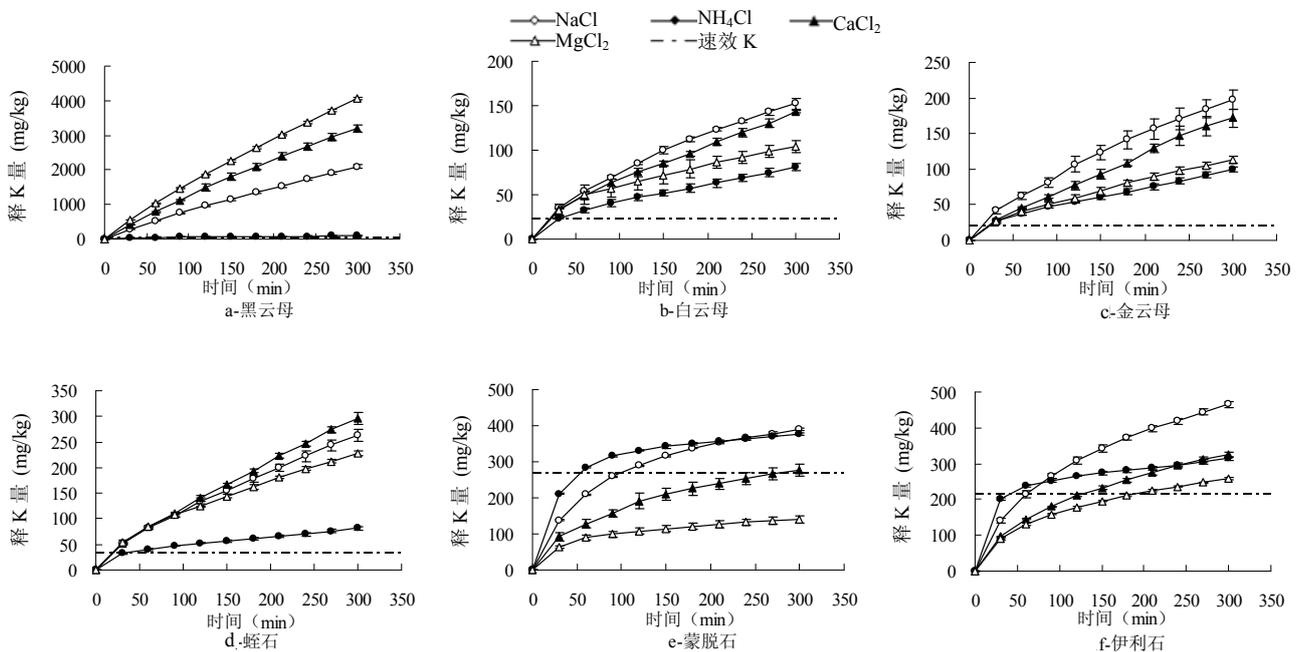


图 3 连续提取条件下含 K 矿物在不同提取剂中的释 K 动力学曲线

Fig. 3 Cumulative amounts of potassium released with time from K-bearing minerals by successive extractions with different extractants

选取原生矿物黑云母(紧密层状结构)和次生矿物蛭石(层间膨胀)为研究对象, 通过 XRD 衍射技术来探究连续提取前后不同离子对含 K 矿物层间距的影响。如图 4, 连续提取前后, 不同离子对含 K 矿物层

间距的影响因矿物结构及离子水化半径而异。黑云母的层状结构较为紧密, 层间距为 10\AA 左右, 连续提取前后不同离子对其层间距无显著影响, 表明这些离子并未进入黑云母矿物层间直接与 K^+ 进行交换; 而对于

蛭石，由于风化释 K 作用导致其层间距膨胀为 14Å 左右，这些离子可以进入蛭石层间交换 K⁺，使蛭石层间距发生不同程度的变化，变化程度与交换离子的水化

半径密切相关。其中 NH₄⁺ 使黑云母和蛭石晶层收缩的效应最明显，由此说明了 NH₄⁺ 为什么会抑制矿物中非交换态 K 的释放。

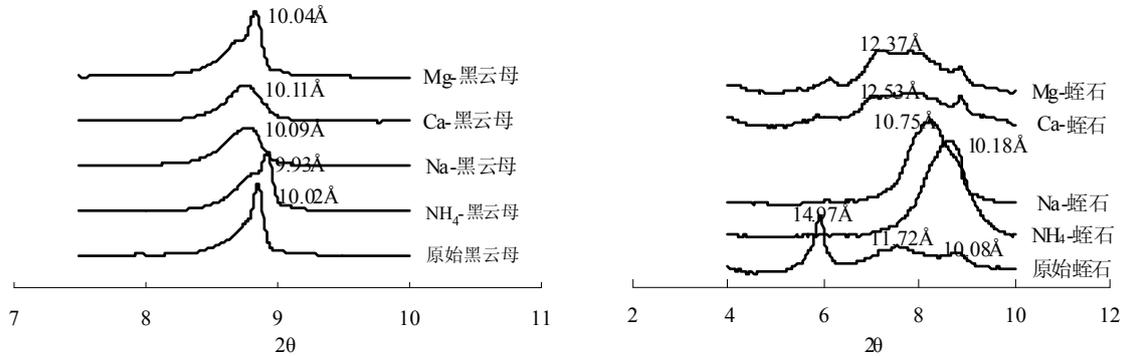


图 4 连续提取前后不同离子对含 K 矿物层间距的影响

Fig. 4 Influences of different ions on the interlayer distances of K-bearing minerals before and after the successive extractions

2.2 阳离子交换树脂法

2.2.1 振荡强度对树脂吸附 K 量的影响

应用阳离子交换树脂进行土壤养分测定时，有两种提取方法：振荡法和埋置法。①振荡法：将离子交换树脂与土样、水混合，振荡一定时间后分离测定树脂吸附的养分离子含量。该法是室内最常用的方法，但只能测定养分离子的数量，而无法了解离子扩散的具体过程。②埋置法：将离子交换树脂直接埋置于土壤当中或静态提取一定时间后测定吸附的离子含量，该法多用于田间，提取时间较长，但与振荡法和化学方法相比，可更有效地模拟养分离子被根系吸附的扩散及动力学过程。

通过改变振荡强度，考查其对树脂 K 素吸附动力学曲线的影响。如图 5 所示，C 是某时刻的溶液 K 浓度，C₀ 是初始溶液 K 浓度。当振荡强度为 0 时，即处于静置状态，树脂对 K 的吸附速率较慢，240 min 时溶液中近 70% 的 K 被树脂吸附，说明采用埋置法研究土壤 K 素扩散及动力学过程时，测定结果不仅受到土壤中 K 本身扩散速率的影响，同时也受到树脂对 K 吸附速率的影响。随着振荡强度的增加，液膜扩散阻力不断减小，树脂吸附 K 的速率不断增加。当增至 100 r/min 时，液膜扩散阻力变得很小，进一步提高振荡强度对树脂吸附 K 的速率影响不大，且该吸附反应迅速达到平衡，几乎所有的 K 均被树脂所吸附，说明采用振荡法测定土壤 K 素释放速率及含量时，振荡强度选为 120 r/min 即可消除液膜扩散阻力的干扰。

2.2.2 饱和离子种类对树脂吸附 K 量的影响

阳离子交换树脂法是通过溶液与树脂之间的离子交换反应完成的，树脂用于土壤 K 素提取之前要对其进行离

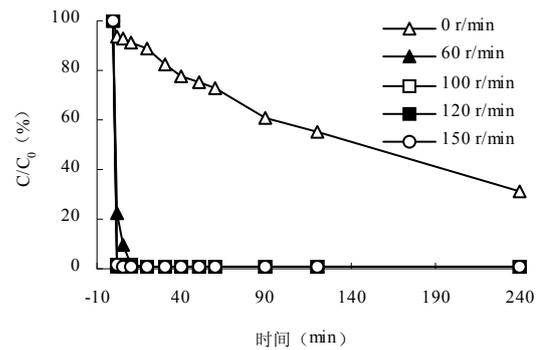


图 5 振荡强度对 H 树脂的 K 素吸附动力学曲线的影响

Fig. 5 Effects of the oscillatory intensity on potassium adsorption kinetics curves of H-saturated resin

子转型，可用于转型的离子种类包括 H⁺[14-15]、Ca²⁺[16]、Na⁺、NH₄⁺[17]。饱和离子种类对树脂吸附 K 素的能力具有一定影响，如图 6 所示，3 种离子饱和树脂的 K 素吸附等温曲线均呈 L 型，即随树脂的吸附位点逐渐被占据，单位吸附增加量逐渐下降[18]。当溶液 K 浓度相同时，3 种离子饱和树脂的 K 吸附量依次为：H 树脂 ≥ Na 树脂 >> Ca 树脂，H 树脂与 Na 树脂的 K 吸附量相当，两者约为 Ca 树脂的 1.6 倍，表明一价离子较二价离子更容易交换吸附溶液中的 K。这可能是由于不同离子因其化合价及水化半径不同，而与树脂功能基之间的亲和力大小不同所致[19]。一般在稀溶液和常温条件下，阳离子的价数越高，与树脂功能基的静电引力越大，亲合力越大；同价态的不同离子，原子序数越大，即水化半径越小，亲合力也越大，故 Ca²⁺、

K^+ 、 Na^+ 、 H^+ 与树脂功能基之间的亲和力大小依次为 $Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > H^+$ 。由此表明, 一价离子饱和树脂对土壤 K 素的提取能力较二价离子饱和树脂更强, 其中 H 树脂最强。

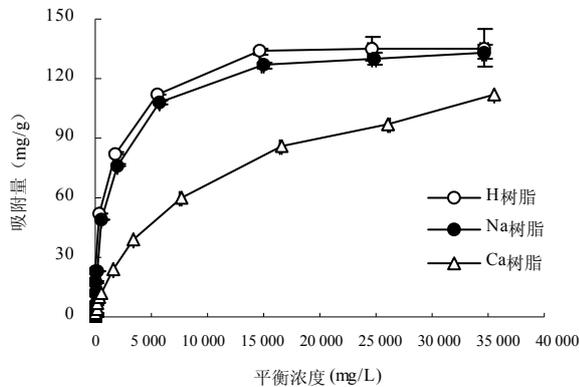


图 6 不同离子饱和树脂的 K 素吸附等温曲线

Fig. 6 Potassium adsorption isotherms of different ion-saturated resins

因此, 在利用离子交换树脂法进行相关研究时, 如何选择适当的饱和离子十分重要。例如: Na 树脂虽然对 K 具有较强的吸附能力, 但其不适用于盐碱土的研究; 而在石灰性土壤上, 由于大量 Ca^{2+} 的存在会影响树脂对 K 的吸附, 且土壤中的 $CaCO_3$ 会与树脂上的 H^+ 发生反应生成 CO_2 从而影响 H 树脂的吸附性能, 因此在研究石灰性土壤的 K 素有效性时不宜选用 H 树脂。尽管有研究表明, 利用 NH_4 树脂所提取出的交换态 K 量是 Na 树脂所提 K 量的 1.7 倍^[20], 但 NH_4^+ 会引起矿物晶层的塌陷, 因此在研究土壤非交换态 K 的释放特性时不宜选用 NH_4 树脂。

2.3 四苯硼钠法

2.3.1 四苯硼钾的溶度积常数 (K_{sp}) 四苯硼钾法是通过 BPh_4^- 与溶液中 K^+ 结合生成 $KBPh_4$ 沉淀, 迅速降低溶液 K 浓度, 促进矿物层间 K 的不断释放。因此, 四苯硼钾的 K_{sp} 是一个重要参数, 但目前大量文献中关于这一参数数值的报道不尽相同。本研究测得的四苯硼钾的 K_{sp} 为 2.40×10^{-8} ($25^\circ C$), 可见四苯硼钾是一种非常难溶的物质, 是一种较好的 K^+ 沉淀剂。

2.3.2 不加 NaCl 条件下四苯硼钠浓度对含 K 矿物中 K 提取量的影响 Hanway 于 1956 年将四苯硼钠法首次应用于土壤 K 素的提取, 而后许多研究者对其试剂组成及操作过程进行了不同程度的改进^[21-23]。提取剂中加入 NaCl 可以显著提高土壤 K 素提取量^[24]。Smith 和 Scott^[22]利用四苯硼钠法提取伊利石中的 K, 发现 $1.7 \text{ mol/L NaCl} + 0.3 \text{ mol/L NaBPh}_4$ 试剂组合的提

取效率最高。Cox 等人^[10,23]也选用了 1.7 mol/L 的 NaCl, 分别将提取 7 天和 5 min 所得的 K 量代表土壤中的非交换态 K 和有效 K。尽管提取时间只有 5 min, 添加了 1.7 mol/L NaCl 的四苯硼钠法所提取的 K 量远高于常规醋酸铵法及生物实际吸 K 量^[10,25], 其中一部分对植物有效性很低的非交换态 K 也被提取出来。然而, 与醋酸铵法相比, 当四苯硼钠法提取出过多的非交换态 K 时, 它便失去了准确评价土壤有效 K 的优势^[8,26]。为了使四苯硼钠法更适用于土壤有效 K 的评价, 本文对不加 NaCl 条件下, 四苯硼钠浓度对含 K 矿物中 K 提取量的影响进行了研究。

如图 7, 不加 NaCl 条件下, 四苯硼钠浓度对含 K 矿物中 K 提取量的影响因含 K 矿物类型而异。随提取剂中四苯硼钠浓度的增加, 不同含 K 矿物的 K 提取量相应增加, 但其增加趋势不同。对于黑云母和金云母而言, 其提取量与四苯硼钠浓度的关系可由 Langmuir 方程来描述: $K = 17802C / (0.039 + C)$ ($R^2 = 0.991$) 和 $K = 132C / (0.001 + C)$ ($R^2 = 0.810$), 其中 K 代表矿物中提取的 K 量 (mg/kg), C 代表四苯硼钠的浓度 (mg/L)。该方程表明随四苯硼钠浓度增加到一定程度后, 进一步增加浓度来提高黑云母和金云母中 K 提取量的作用是有限的。而对于其余 4 种供试矿物而言, K 提取量与四苯硼钠浓度的关系均可由线性方程来描述, 方程表达式如表 4 所示, 表明随四苯硼钠浓度的增加, 白云母、蛭石、蒙脱石、伊利石的 K 提取量均随之线性增加, 即不加 NaCl 条件下, 四苯硼钠浓度是影响含 K 矿物中 K 提取量的主要因素。

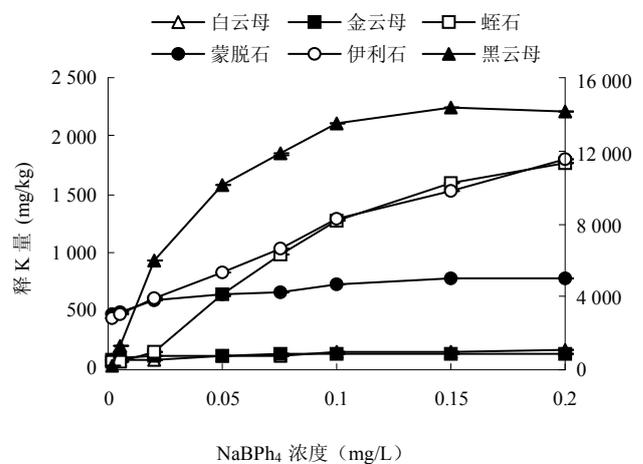


图 7 不加 NaCl 条件下 $NaBPh_4$ 浓度对含 K 矿物中的 K 提取量的影响

Fig. 7 Effects of the concentrations of $NaBPh_4$ on the amounts of potassium extracted from K-bearing minerals without NaCl in the extractant

表 4 含 K 矿物的 K 提取量与四苯硼钠浓度的拟合方程及相关参数

Table 4 Fitting equations and parameters of the amounts of potassium extracted from K-bearing minerals and the concentrations of NaBPh₄

矿物	拟合方程表达式	相关系数 R ²
黑云母	$K = 17\ 802C / (0.039 + C)$	0.991
金云母	$K = 132C / (0.001 + C)$	0.810
白云母	$K = 465C + 85$	0.909
蛭石	$K = 9\ 415C + 109$	0.949
蒙脱石	$K = 1\ 507C + 531$	0.859
伊利石	$K = 6\ 982C + 477$	0.987

注: K 代表矿物中提取的 K 量(mg/kg), C 代表四苯硼钠的浓度(mg/L)。

3 讨论

目前, 我国农田土壤 K 素耗竭的态势日益加剧, 而非交换态 K 是土壤 K 素耗竭的主体, 同时也是植物 K 素营养的重要来源, 因此, 非交换态 K 在土壤 K 素肥力评价中具有更重要的意义, 选择土壤有效 K 的测定方法时, 就必须考虑对植物有效性较高的那一部分非交换态 K 的贡献。土壤有效 K 的提取方法种类繁多, 且不同方法对水溶性 K、交换性 K 的提取能力差异不大, 最大的差异恰恰体现在对土壤中那一部分有效性较高的非交换态 K 的提取能力上。有效 K 不同提取方法之间的原理及效率也不尽相同, 各有各的优缺点及适用范围, 应根据具体情况进行选择。

盐溶液提取法: 该法是土壤有效 K 提取方法中最大的一类, 由于组成提取剂的离子种类繁多, 提取时间各异, 不同提取剂对土壤有效 K 的提取能力差异很大。本文研究结果表明, 利用盐溶液提取含 K 矿物中的 K, 其提取能力受提取剂的离子种类及浓度的影响。Quirk 和 Chute^[34]究了伊利石在不同浓度 (0.03、0.3、3.0 mol/L) 的 NaCl 溶液中的释放, 发现高浓度的 Na 对 K 的交换作用最强, 与本研究结果一致。置换阳离子本身的特性和浓度也会影响 Cl⁻ 溶液中矿物的临界 K 水平, Rausell-colom 等^[35]发现, 当 Ba²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺ 浓度相同时, 云母临界 K 水平的次序是 Ba²⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ ≈ Sr²⁺, 且在高浓度溶液中云母临界 K 水平大于低浓度溶液中的。提取剂的 pH 对含 K 矿物中 K 释放的影响效应与置换离子有关^[13]。对于铵盐类的浸提剂, pH 对其无显著影响, 因为 NH₄⁺ 使矿物晶层塌陷, 排出层间水分子, 而水分子恰恰是质子在交换位点之间转移的重要媒介。相反地, 对于锂盐、镁盐等浸提剂, pH 对其影响效应显著, 因为 Li⁺、Mg²⁺ 等能撬开矿物晶层, 使水分子和质子进入层间, 只要 H₃O⁺ 与 K⁺ 之间存在连续的水膜, 两者便能迅速完成交换作

用。盐溶液提取剂的离子种类对含 K 矿物中 K 的置换作用因离子半径、化合价及 K 的吸附位点而不同。Na⁺ 由于其水化半径过大, 只能置换矿物晶层表面吸附的 K⁺, 而不易置换楔形位点上吸附的 K⁺^[27]; 而 NH₄⁺ 和 K⁺ 在电性、化合价、离子半径及水化能等方面具有相同或相似之处, 故 NH₄⁺ 更容易置换矿物表面及楔形位点上吸附的 K⁺。在本研究中则表现为初始速效 K 量较高的蒙脱石和伊利石, 由于其矿物层间距较大, 同时具有表面、楔形区及层间的交换位点, 故在前期短时间提取条件下, 一价阳离子置换表面吸附的 K⁺ 的能力强于二价阳离子, 其中 NH₄⁺ 的置换作用强于 Na⁺。相比之下, 二价阳离子如 Ca²⁺、Mg²⁺ 等对层间吸附位点上 K⁺ 的置换作用通常强于一价阳离子, 这主要是因为二价阳离子表面的电荷密度及电场强度显著高于一价阳离子, 更易吸附于矿物层间带有负电的交换位点上。同为二价阳离子, Ca²⁺、Mg²⁺ 对矿物中 K 的促释作用的差别取决于离子本身的化学性质^[28], Mg²⁺ 的离子半径 (0.065 nm) 小于 Ca²⁺ (0.099 nm), 然而 Mg²⁺ 的水化分子数 (12 ~ 14) 要大于 Ca²⁺ (8 ~ 12)。因此, Mg²⁺ 具有较大的水化半径易导致矿物层间膨胀, 而使 Mg²⁺ 更易进入层间位点上置换 K⁺, 这一现象在云母上更为常见^[29]。不同黏土矿物对特定阳离子也具有特殊的选择吸附性, 如当溶液中的 Mg²⁺ 浓度较低时, 蛭石会选择吸附较多的 Ca²⁺^[30], 在本研究中则表现为 Ca²⁺ 对蛭石、蒙脱石、伊利石中的 K⁺ 的置换作用强于 Mg²⁺。

综上所述, 铵盐类提取剂更适用于评价速效 K 含量较高、作物以速效态 K 为当季主要 K 源的土壤 K 素有效性; 而对于速效 K 含量很低、作物以非交换态 K 为主要 K 源的土壤, 选用 Ca²⁺、Na⁺ 等非铵盐类盐溶液提取剂并延长提取时间或调节 pH 更适用于这类土壤 K 素有效性的评价。

阳离子交换树脂法: 阳离子交换树脂法属于物理化学方法, 它具有传统化学方法所不能比拟的优点, 如: 化学方法无法反映出养分离子在土壤中的释放与转移, 也可能提取到实际对植物并非有效的养分形态而高估土壤养分的有效性等。树脂法适用于从酸性到碱性的各种土壤, 其与土壤离子的交换过程与植物根系交换吸附矿质养分的过程非常相似, 因此, 无论是从理论上还是大量研究的结果都证明, 树脂法测定的土壤养分与植物实际吸收的养分及产量之间的相关性要比传统化学方法的效果更好^[31-32]。但该方法存在的主要问题就是振荡后土壤与树脂颗粒难以分离, 改进成树脂袋后尽管解决了上述难以分离的问题, 但养分吸附过程较慢, 且树脂袋易磨损, 袋表面常粘附一些根

毛, 影响测定结果。随着树脂膜的出现, 该法彻底克服了土样与树脂难以分离的问题, 操作过程省时省工, 且膜不易磨损, 可反复使用, 适用于大批量样品的测定。树脂膜法存在的主要问题是膜的交换容量比相同体积下的树脂颗粒小得多, 提取时间较长。目前, 应用阳离子交换树脂法的最大问题在于不同研究者所选用的方法不尽相同, 包括离子树脂的生产厂家及型号、饱和离子类型、土水比、提取时间等。本研究的结果也表明, 树脂法测定土壤 K 的结果与饱和离子类型及振荡强度密切相关, 因此, 不同方法之间的测定结果难以比较。该法测得的养分不是绝对含量, 而是一种相对含量, 需要建立自己的亏缺指标, 缺乏与传统化学方法的校正系数。

四苯硼钠法: 四苯硼钠法的提取原理与阳离子交换树脂法类似, 都是通过降低溶液 K^+ 浓度来促进矿物层间 K 的释放, 前者是通过树脂的吸附作用得以实现, 而后者则是通过沉淀作用。该法提取土壤 K 素的过程与植物根系吸收土壤养分的机制具有相似之处。通常认为, 利用四苯硼钠法提取的 K 不仅包括了水溶态 K、交换态 K, 也包含了土壤矿物层间的一部分有效性较高的非交换态 K。因此, 该法被认为是较好的土壤有效 K 的评价方法, 大量的研究结果也证明其测定结果与生物实际吸 K 量之呈现良好的相关性^[26-27]。与测定缓效 K 的常规方法 1 mol/L 沸硝酸法相比, 两者在提取原理上存在明显差别。四苯硼钠法是通过 Na^+ 交换层间 K^+ , 再由 BPh_4^- 沉淀掉溶液中释放出来的 K^+ , 其对矿物层间非交换态 K 的促释作用要强于沸硝酸法利用高浓度 H_3O^+ 交换层间 K^+ 的作用。四苯硼钠对 K^+ 和 NH_4^+ 同时具有沉淀作用, 一方面可使溶液中的 K^+ 浓度保持在较低水平, 另一方面也可消除 NH_4^+ 引起的晶层塌陷作用及对层间 K 释放的阻塞效应, 因此可以促进 2:1 型矿物层间非交换态 K 的释放^[33]。根据提取原理的差异, 四苯硼钠法更适用于云母类及 2:1 型层状硅酸盐矿物层间 K 的提取, 而对具有三维结构的长石类含 K 矿物中 K 的提取能力较低, 而沸硝酸法由于大量 H_3O^+ 的存在不仅可以交换层间 K, 同时也可破坏长石类矿物晶格架构中的 Al-O 和 Si-O, 因此更适用于长石类矿物中 K 的提取。四苯硼钠法的试剂组成较为复杂, 且四苯硼钠为有机试剂, 在煮沸过程中产生刺鼻气味, 需要在通风设备中操作。

4 结论

盐溶液提取法对含 K 矿物中 K 的提取能力受提取剂的离子种类、浓度及 pH 的影响。降低 pH 能有效增

强非铵盐类盐提取剂对矿物中 K 的提取能力, 不同种类盐提取剂对含 K 矿物中 K 释放的促进作用因含 K 矿物类型及初始速效 K 量而异。 NH_4^+ 使矿物晶层塌陷, 显著抑制各种含 K 矿物中非交换态 K 的释放。阳离子交换树脂法对溶液 K 的提取能力受饱和离子类型及振荡强度的影响。 H^+ 、 Na^+ 饱和树脂吸附溶液 K 的能力大于 Ca^{2+} 饱和树脂, 且采用振荡法研究土壤 K 素有效性时, 振荡强度选为 120 r/min 可消除液膜扩散阻力的干扰。四苯硼钾的溶度积常数 K_{sp} 为 2.40×10^{-8} (25℃)。不加 NaCl 条件下, 四苯硼钠浓度是影响含 K 矿物中 K 的提取能力的主要因素。

比较不同方法的提取原理及效率得出, 铵盐类提取剂适用于速效 K 为当季作物主要 K 源(速效 K 含量较高)的土壤 K 素有效性的评价。而其他盐提取剂通过延长提取时间, 可以提取部分非交换态 K, 在非交换态 K 为当季作物主要 K 源的土壤上, 作为有效 K 提取剂的优越性甚至会超过醋酸铵法。阳离子交换树脂法也可提取土壤非交换态 K, 但操作较为繁琐, 该方法更适用于原位研究土壤 K 素的迁移、扩散等特性。四苯硼钠法提取效率较高, 通过调节其提取力, 可提取不同程度的非交换态 K, 将可能成为适用于各类土壤和作物的土壤有效 K 测定方法。

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): 244-254
- [2] 田有国, 辛景树, 郑磊, 任意. 2005 年我国耕地土壤监测结果报告 // 周健民, Magen H. 土壤钾素动态与钾肥管理. 南京: 河海大学出版社, 2008: 37-43
- [3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 193-194
- [4] 谢建昌, 周健民. 钾与中国农业. 南京: 河海大学出版社, 2000: 81-92
- [5] Liu LX, Bates TE. Evaluation of soil extractants for the prediction of plant-available potassium in Ontario soils. Canadian Journal of Soil Science, 1990, 70(4): 607-615
- [6] Grzebisz W, Oertli JJ. Evaluation of universal extractants for determining plant-available potassium in intensively cultivated soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1993, 24(11/12): 1 295-1 308
- [7] Simard RR, Zizka J. Evaluating plant available potassium with strontium citrate. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1994, 25(9): 1 779-1 789
- [8] Schindler FV, Woodard HJ, Doolittle JJ. Plant available potassium

- assessment through chemical prediction methods. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, 33(9): 1 473-1 484
- [9] Hosseinpour AR, Samavati M. Evaluation of chemical extractants for the determination of available potassium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2008, 39(9/10): 1 559-1 570
- [10] Cox AE, Joern BC, Brouder SM, Gao D. Plant-available potassium assessment with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal*, 1999, 63(4): 902-911
- [11] 沈钦华, 王火焰, 周健民, 杜昌文, 陈小琴. 含钾矿物中钾的释放及其与溶液环境中离子种类的关系. *土壤*, 2009, 41(6): 862-868
- [12] Hosseinpour A, Sinegani AAS. Evaluating garlic available potassium with chemical extractants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2004, 35(15/16): 2 147-2 159
- [13] Rich CI. Effect of cation size and pH on potassium exchange in Nason soil. *Soil Science*, 1964, 98(2): 100-106
- [14] Martin HW, Sparks DL. Kinetics of nonexchangeable potassium release from 2 coastal plain soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47(5): 883-887
- [15] Rahmatullah MK, Mengel K. Potassium release from mineral structures by H^+ ion resin. *Geoderma*, 2000, 96: 291-305
- [16] Askegaard M, Hansen HCB, Schjoerring JK. A cation exchange resin method for measuring long-term potassium release rates from soil. *Plant and Soil*, 2005, 271(1): 63-74
- [17] Dhillon SK, Dhillon KS. Kinetics of release of non-exchangeable potassium by cation-saturated resins from Red (Alfisols), Black (Vertisols) and Alluvial (Inceptisols) soils of India. *Geoderma*, 1990, 47(3/4): 283-300
- [18] Brunauer S, Deming LS, Deming WE, Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemistry Society*, 1940, 62(7): 1 723-1 746
- [19] 钱庭宝. 离子交换剂应用技术. 天津: 天津科学技术出版社, 1984: 92-124
- [20] 钱佩源, Skogley EO. 离子交换树脂及其在农业和环境科学研究中的应用. *植物营养与肥料学报*, 1995, 1(2): 1-10
- [21] Reed MG, Scott AD. Flame photometric methods of determining the potassium in potassium tetraphenylborate. *Analytical Chemistry*, 1961, 33(6): 773-775
- [22] Smith SJ, Scott AD. Extractable potassium in grundite Illite: I. Method of extraction. *Soil Science*, 1966, 102(2): 115-122
- [23] Cox AE, Joern BC, Roth CB. Nonexchangeable ammonium and potassium determination in soils with a modified sodium tetraphenylboron method. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60(1): 114-120
- [24] Scott AD, Hunziker RR, Hanway JJ. Chemical extraction of potassium from soils and micaceous minerals with solutions containing sodium tetraphenylboron: I. Preliminary experiments. *Soil Science Society of America Journal*, 1960, 24(3): 191-194
- [25] Murashkina MA, Southard RJ, Pettygrove GS. Potassium fixation in San Joaquin Valley soils derived from granitic and nongranitic alluvium. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(1): 125-132
- [26] Fernandez FG, Brouder SM, Beyrouthy CA, Volenec JJ, Hoyum R. Assessment of plant-available potassium for no-till, rainfed soybean. *Soil Science Society of America Journal*, 2008, 72(4): 1 085-1 095
- [27] López-Piñero A, Navarro AG. Potassium release kinetics and availability in unfertilized vertisols of southwestern Spain. *Soil Science*, 1997, 162(12): 912-918
- [28] Zhang XC, Norton LD. Effect of exchangeable Mg on saturated hydraulic conductivity, disaggregation and clay dispersion of disturbed soils. *Journal of Hydrology*, 2002, 260(1/4): 194-205
- [29] 梁成华, 金耀青, 宋菲, 田蕴辉. 黑云母的释钾能力及其生物有效性研究. *土壤学报*, 1994, 31(2): 220-223
- [30] Jalali M. Effect of sodium and magnesium on kinetics of potassium release in some calcareous soils of western Iran. *Geoderma*, 2008, 145(3-4): 207-215
- [31] 程明芳, 金继运, 黄绍文, 杨俐苹. 应用离子交换树脂膜测定土壤钾素有效性的研究. *土壤肥料*, 2000(02): 41-43
- [32] 聂燕, 刘兆辉, 江丽华, 李缙杨, 董淑凤. 国产和进口阳离子交换树脂膜埋置法测定土壤中的有效钾. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2000(02): 191-195
- [33] Reed MG, Scott AD. Kinetics of potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenylboron solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 1962, 26(5): 437-440
- [34] Sparks DL. Potassium dynamics in soils. *Advantage in Soil Science*, 1987, 6: 1-63
- [35] Rausell-Colom JA, Sweatman TR, Wells, CB, Norrish K. Studies in the artificial weathering of micas. 1965: 40-72

Comparing Principles and Efficiency of Different Methods for Available Potassium Extraction

LIU Hong-ge^{1,2}, WANG Huo-yan¹, ZHOU Jian-min¹, DU Chang-wen¹, CHEN Xiao-qin¹

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

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Principles and factors affecting the efficiency of different methods for extracting available K from six potassium-bearing minerals were investigated in current study. These methods included salt solutions, cation exchange resins and NaBPh₄ methods. The results showed that the effectiveness of K extraction from minerals by salts was mainly dependent on the ion type, concentration and pH value of the solution. Different salts had different preferential effect on K release from various minerals. NH₄⁺ saturation led to the collapse of the interlayer structure of the minerals and restrained non-exchangeable K (NEK) release remarkably. The effectiveness of K extraction by cation exchange resins method was mainly related to the ion type used to saturated resin beads and somewhat to the shaking speed used. Comparing with Ca²⁺, H⁺ and Na⁺ saturated resin had stronger K exchanging capacity from solution. For eliminating the effect of film mass transfer resistance on K exchange by resins, a shaking speed higher than 120 r/min was recommended. The solubility product constant of KBPh₄ was 2.40×10^{-8} (25°C) based on the data got in current study. Without NaCl, NaBPh₄ concentration was the main factor affecting the effectiveness of K extraction from minerals. According to the mechanism and efficiency of different methods, ammonium salts are suitable for evaluating K availability in soils with high content of exchangeable K. However, non-ammonium salts which can extract a small portion of NEK under long time extraction procedure, is superior to ammonium acetate to evaluate K availability in soils containing NEK available to crop. Cation exchange resins which can also extract NEK are more suitable for in situ research of soil K movement, but the procedure is relatively tedious. Different portion of NEK could be efficiently extracted with the NaBPh₄ method via modification of the K extracting power of the method. The NaBPh₄ method is assumed to be a good method for evaluation of available K in various soils in future.

Key words: Available potassium, Extraction method, Cation exchange resin, NaBPh₄, Efficiency of extraction