

用钠离子选择性电极 测定土壤提取液中的钠^{*}

中国科学院南京土壤研究所电极组

用离子选择性电极测定土壤提取液中含钠量的方法已有报导^[1,2]。根据生产实践的需要,希望获得一种测量范围较宽,响应时间较短,准确度较好的电极。我们自制的7042型钠离子选择性电极,其线性范围为 $1-10^{-7}M$, $K_{NaK}=1/20-1/30$, $K_{NaH}=20-30$,内阻为 $50M\Omega$ 左右($25^{\circ}C$),抗氢性能是目前市售电极中较好的一种^[3]。本文报导该电极用于土壤水溶性钠和交换性钠的测定。

仪 器 DWS-51 型钠离子浓度计——上海第二分析仪器厂

7042 型 pNa 玻璃电极——自制

601 型饱和 KCl 甘汞电极——自制

试 剂 氯化钠[NaCl]——基准试剂或 A.R 级

醋酸镁[Mg(Ac)₂]——C.P 级

氯化钡[Ba(Cl)₂·2H₂O]——A.R 级

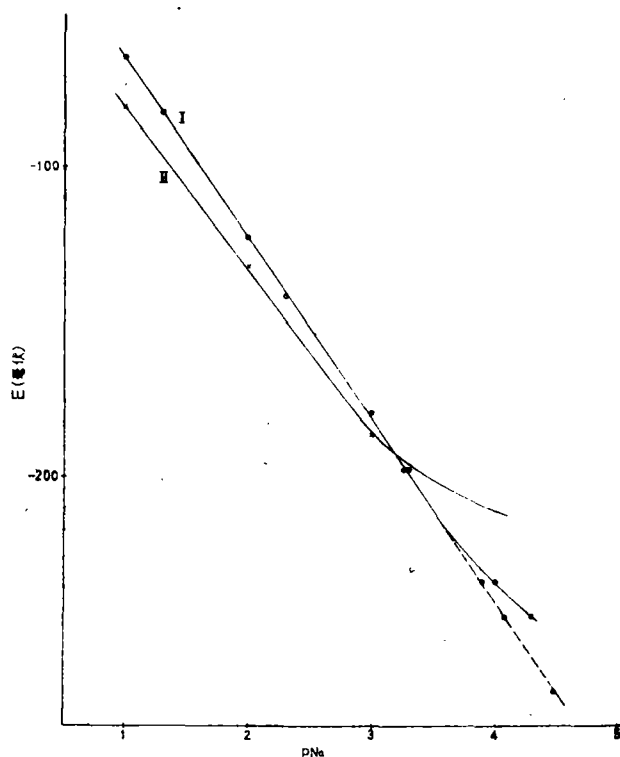
一、土壤中水溶性钠的测定

1. 标准曲线的绘制:称取 5.844 克已在 $110^{\circ}C$ 烘过两小时的 NaCl,溶解于去离子水中(含钠量约为 $10^{-7}M$),稀释至 500 毫升配成 $2\times 10^{-1}M$ 的母液,吸取部分母液稀释配成 $10^{-1}M$ 。并采用逐级稀释法分别配成 $2\times 10^{-2}M$, $2\times 10^{-3}M$, $2\times 10^{-4}M$;再由 $2\times 10^{-4}M$ 配成 $10^{-4}M$ 溶液。然后分别吸取上述不同浓度的溶液 10 毫升至 50 毫升烧杯中,用移液管分别准确添加 $1M$ Mg(Ac)₂ 溶液 10 毫升,混和均匀,即配制成 $1N$ Mg(Ac)₂ 含钠量分别为 10^{-1} , 0.5×10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} 和 $0.5\times 10^{-4}M$ 的溶液。在 pNa 计上测定时,先选用一个合适的溶液作为起始标准,用定位钮将其固定在一个适当的位置上(例如选用 pNa 3 溶液,将温度补偿旋钮置于 $30^{\circ}C$,将此测定值固定在 pNa 3,此时 pNa 3 溶液所测的电动势(毫伏)可视为 $3\times 60=180mV$)。然后以此为起点,分别测定其它标准液的 pNa 值,换算成毫伏数,或将仪器输入端短路调零,则可直接读取各溶液的 pNa 值,换算成实际毫伏数。以标准溶液的 pNa 值为横座标,以所测之毫伏数为纵座标,绘制成标准曲线(见图)。待测溶液的钠离子浓度由插入法在标准曲线上求得。

2. 水溶性钠的测定:称取研细并过 100 目筛的风干土,按 1:5 的土水比加入蒸馏

* 此项工作得到我所盐土组与分析室的协助。

水,振荡 5 分钟,用沙棒过滤。吸取滤液 10 毫升,加入 10 毫升 $1M \text{Mg}(\text{Ac})_2$ 溶液,测其毫伏值,在标准曲线上找出相应的 pNa 值,由 pNa 值查反对数得钠的克分子浓度,再换算成毫克当量/100 克土。



电极在不同介质中的钠功能曲线图

- I——以 $1N \text{Mg}(\text{Ac})_2$ 固定其离子强度的标准曲线,实线部分为实测值,虚线为扣除“空白”后的校正值。
II——以 $1N \text{BaCl}_2$ 固定其离子强度的标准曲线。

二、土壤中交换性钠的测定

称取研细并过 100 目筛的风干土 5 克于 200 毫升三角瓶中,加入 100 毫升 $1N \text{Mg}(\text{Ac})_2$ 溶液,振荡 30 分钟,然后将其全部转入漏斗中,将滤液收集在 250 毫升的容量瓶内,继续用 $1N \text{Mg}(\text{Ac})_2$ 淋洗,在溶液体积接近 250 毫升时,用 $1N \text{Mg}(\text{Ac})_2$ 定容,测定该溶液钠的含量(毫克当量/100 克土),此值为水溶性钠和交换性钠的总含量,减去水溶性钠,即得交换性钠。

三、结果与讨论

1. 离子强度调节剂对电极钠功能的影响:离子选择性电极所测定的是离子活度,由于活度系数受离子强度的影响,因而标准溶液和待测液中离子强度应基本一致,以减少由于活度系数的变化而影响测量结果。Bower 采用 $1N \text{Mg}(\text{Ac})_2$ [1], 张粹雯采用 $1N \text{BaCl}_2$ 作离子强度调节剂 [2]。

由上图可见,采用 $1N \text{Mg}(\text{Ac})_2$ 固定离子强度时,电极线性范围的下限约为 pNa

3.6, 而且提取液的 pH 值基本一致, 约为 pH7.1。而采用 1 N BaCl₂ 固定离子强度时, 电极线性范围的下限为 pNa 3, 这说明采用 1 N Mg(Ac)₂ 固定离子强度较 1 N BaCl₂ 为优。

为了弄清楚电极在 1 N BaCl₂ 溶液中线性范围较窄的原因, 我们采用了选择性系数不同的几种钠电极, 在 1 N BaCl₂ 溶液中进行对比测试, 发现其结果十分相似, 这说明, 在 1 N BaCl₂ 中, 电极的线性范围较窄的原因可能不是电极的选择性问题, 而主要是由于 BaCl₂ 中所含的杂质钠所致, 但另一方面观察到电极在 1 N BaCl₂ 溶液中响应较慢, 而且通过象讨论二中所述的方法对电极进行校正时, 不能获得预期的结果, 故认为 Ba⁺⁺ 的干扰也可能是其中的一个因素。

2. 关于钠含量低于 1 毫克当量时的标准曲线制作问题: Bower 采用 1 N Mg(Ac)₂ 作离子强度调节剂时, 标准曲线检测的最低浓度约为 1 毫克当量, 但实践中有时又需要检测更低的浓度, 这就发生了低钠含量的标准曲线的制作问题。我们采取了扣除“空白”值的方法来进行作图, 即用电极测定 1 N Mg(Ac)₂ 中的钠含量, 作为“空白”钠含量, 以此含量对 $0.5 \times 10^{-4} M$, $10^{-4} M$, $0.5 \times 10^{-3} M$ 标准液进行校正, 即获得图中的虚线, 由图的虚线部分看, 实测的结果与预期的结果十分一致。如某“空白”测定值为 0.92ppm, 某两个标准溶液的理论值分别为 1.15 和 2.30ppm, 故预期值应为 2.07 和 3.22ppm, 而实测值恰为 2.07 和 3.22ppm。这说明采用 1 N Mg(Ac)₂ 作提取剂时, 除去“空白”的影响, 可使电极线性范围扩大。由于目前还无其它直接方法与电极法所测的空白含量进行对比, 我们认为这一校正方法可作为经验校正法来运用。通过校正后 pNa 电极在 1 N Mg(Ac)₂ 为本底的钠浓度为 $10^{-1} - 10^{-4.5} M$ 的溶液中, 均符合能斯特方程式, 因而可采用类似于测定 pH 的方法直接在 DWS—51 型 pNa 计上读出 pNa 值。

3. 电极法的误差: 在本工作中, 我们根据与火焰光度计法对比测试结果来确定电极法的误差。在电极法中我们采用标准添加法与固定离子强度的标准曲线法同时对比。标准添加法的操作步骤与所报导的方法相同^[4]。由下表可知, 电极法与火焰光度计法等所得结果基本一致, 其相对误差均在百分之几以内。而电极法六次重复测定的标准差也不大, 约为 0.45 毫伏。

电极法与火焰光度计法等的对比测试结果(毫克当量/100 克土)

水 溶 性 钠				交 换 性 钠			
土样号	电 极 法		火 焰 光度计法	土 样 号	电 极 法	火 焰 光度计法	盖 氏 法
	标准添加法	标准曲线法 [用 1 N Mg(Ac) ₂ 固定离子强度]					
9	7.64	7.26	7.50	1	1.81	1.74	
10	32.70	31.60	32.40	3	5.18	5.94	
11	1.51	1.44	1.36	7	0.82	0.81	
12	1.73	1.70	1.70	8	1.45	1.31	
13	43.99	—	44.56	瓦18-1	3.10		2.93
14	63.29	—	63.04	下2-80	6.65		6.39
16	16.43	15.00	15.86	瓦22-4	19.22		18.62
17	2.53	—	2.50	36493	30.70		29.57
18	2.66	2.75	2.66				

四、总 结

采用 $1\text{ N Mg}(\text{Ac})_2$ 溶液固定待测液的离子强度,并采取扣除“空白”钠含量的方法制作标准曲线时, pNa 玻璃电极在 10^{-1} — $10^{-4.6}\text{ M}$ 时均符合能斯特公式,这表明 pNa 玻璃电极法可以应用于天然水和土壤水溶性钠和交换性钠的含量的测定。此法简单、快速,与火焰光度计法相比其误差在百分之几以内,因而可以满足一般常规分析的要求。

参 考 文 献

- [1] Bower, C.A., Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., 2, 16—21, 1960.
- [2] 张粹雯、田兆顺, 钠功能玻璃电极在盐渍土分析中的应用, 土壤学报, 13(3), 332—336, 1965.
- [3] 中国科学院南京土壤研究所电极组, 抗氢离子干扰的钠功能玻璃电极的研究, 科学通报, 19(10), 471—473, 1974.
- [4] 中国科学院南京土壤研究所电极组, 用硝酸根电极测定土壤中的硝态氮, 土壤, 6, 260—264, 1974.

通俗讲话

土 壤 水 分

西北水土保持生物土壤研究所土壤水分组

作物生长发育需要大量的水分。生产一斤粮食或籽棉, 通常需要数百斤以至千斤以上的水量, 种一亩小麦或棉花需水量高达五、六十万斤。如此巨大耗水量的水源主要来自土壤水。

土壤水分是土壤的一个组成部分。它不仅是作物生长需水的主要给源, 而且是土壤内生物活动和养分转化过程的必需条件, 对与耕作有关的土壤物理性质也有极大影响。在“农业学大寨”运动中, 一切改善土壤水分条件的措施, 都可以促进粮食增产。因此, 了解土壤水分的特性及其调节, 对改良土壤和提高土壤肥力以夺取作物高产是非常必要的。

下面着重介绍有关农业生产的四种土壤水分特性。

1. 土壤的透水性 透水性是指土壤渗透地表水分的性质, 一般包括土壤的吸水和透水两个过程。前者是指土壤从变湿直到水分饱和, 后者是指土壤水分达到饱和后往下渗水的过程。在田间, 实际上这两个过程很难截然分开, 往往是同时进行的。因此在生产实践中, 一般统称为透水性。田间测定时, 在常水压情况下, 以单位时间内通过土体的毫米水量来表示, 土壤透水性的大小, 对确定土壤的灌排体系和制度, 拟定水利土壤改良和水土保持等措施, 都是不可缺少的重要参考数据。

土壤透水性的大小主要决定于土壤孔隙的大小, 而这一特性又取决于土壤的砂粘性