

均获得明显的复现性。本法测定硫酸盐标准液的浓度在 0.01—0.04%、钾的标准液浓度在 10—40ppm 范围之内工作曲线皆为一直线。至于比浊时温度、pH 值、 NH_4^+ 含量,浸提液种类与浓度等因素对测钾的影响,以及本方法步骤的进一步完善均有待继续进行试验。

参 考 文 献

〔1〕 丹阳化肥厂,碳酸氢铵生产分析, 43—45页, 燃料化学工业出版社, 1973。

〔2〕 A.C.Bennett et al., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29(2), 192—194, 1965。

土壤微量钾的快速测定

广东国营文昌育种站生产科化验室

在土壤微量钾的测定中,火焰光度计法虽好,但在农场和农村尚不能普遍采用。亚硝酸钴钠法、高氯酸法等,或由于沉淀成分不恒定,或精密度低、操作手续繁冗等缺点,已为较先进的四苯硼法所取代。四苯硼法虽有沉淀成分恒定、溶解度小、分子量大等优点,但在土壤微量钾的测定中,常因沉淀物颗粒细小而带絮状,造成过滤洗涤困难,加以砂芯坩埚重量大,沉淀物重量微小,使用一般的分析天平常引起很大的误差,造成重量法测钾的难以克服的缺点。采用容量法(如银量法和溴酸盐法)^{〔1〕},同样亦未消除过滤洗涤等困难。我们在实践中应用十六烷基三甲基溴化季铵(下简称十六烷铵),在溴酚蓝指示剂下,滴定剩余的三苯硼钠^{〔2〕},并把原法中的过滤、稀释、校正三苯硼钠求滴定率等繁冗手续统统扬弃,改用在不过滤沉淀物的条件下直接滴定,获得了满意的结果。改良后的方法,经过一年的测定,深感此法终点敏锐,观察清晰,操作简捷,八个小时可测100个样次,比重量法、银量法等至少快五倍以上,节省试剂消耗约70%以上。精密度也高,特别供试液中钾量在1—4毫克的范围内时,误差最小,适合于微量钾的快速测定。

一、测 定 方 法

试剂

(1) 四苯硼钠溶液的配制 称取0.6844克的四苯硼钠溶于70毫升的蒸馏水中,加1.0克氢氧化铝,搅拌几分钟,过滤。如发现混浊,重新过滤。于滤液中加入0.2毫升20%的氢氧化钠,定容到100毫升,此溶液的浓度约为0.02N,

(2) 十六烷铵溶液的配制 称取0.7288克的十六烷铵,加2毫升分析纯的酒精(95%),慢慢搅拌溶解(如有少量不溶,于水浴上稍加热即可溶解完全),用蒸馏水定容到100毫升,此溶液的浓度约为0.02N,

四苯硼钠溶液的标定：首先求出每毫升十六烷铵相当于四苯硼钠的毫升数，即两者之间的体积比值。方法为：准确吸取四苯硼钠 1 毫升于 50 毫升的三角瓶中，加 4 毫升蒸馏水，2 毫升甲醛溶液，1 毫升 20% 的氢氧化钠溶液，4 滴溴酚蓝，用十六烷铵溶液滴定至由紫红色变为纯蓝色，则两者之间的体积比值 $a = V_{\text{四苯硼钠}} / V'_{\text{十六烷铵}}$ 。四苯硼钠溶液的标定方法为：取标准氯化钾溶液 2 毫升（每毫升含钾 1 毫克），加蒸馏水 3 毫升，加 2 毫升甲醛溶液，1 毫升氢氧化钠，4 毫升四苯硼钠溶液，摇荡均匀，加 4 滴溴酚蓝，用十六烷铵溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色，按下式计算四苯硼钠溶液的浓度

$$N(V - \frac{V_1}{a}) = \frac{0.002 \text{克(钾)}}{39.09} \times 1000$$

式中：N 表示四苯硼钠溶液的浓度；

V 表示加入的四苯硼钠的毫升数；

V_1 表示滴定消耗的十六烷铵的毫升数；

a 表示四苯硼钠与十六烷铵之间的体积比值。

(3) 20% 氢氧化钠溶液；

(4) 37% 甲醛溶液（分析纯）；

(5) 0.3% 溴酚蓝指示剂（用 20% 的酒精配制）。

测定步骤

取土壤的 NaCl 浸提液 10 毫升，加 1 毫升 20% 的氢氧化钠溶液使成强碱性。加 2 毫升甲醛溶液，用刻度 1/100 毫升的吸管加入标准四苯硼钠溶液 3 毫升（如样品中的钾量大，应增加四苯硼钠的用量），摇荡均匀，加 4 滴溴酚蓝指示剂，从刻度 1/100 毫升的微量滴定管中滴加十六烷铵溶液，被滴定溶液由紫红色变为纯蓝色时（一分钟不变色）即为终点。记录所消耗的十六烷铵的毫升数。

$$\text{结果计算：} K(\text{克}) = N \cdot (V - \frac{V_1}{a}) \cdot \frac{39.09}{1000}$$

式中 N、V、a 表示的意义与上述四苯硼钠溶液标定项中所表示的意义相同。

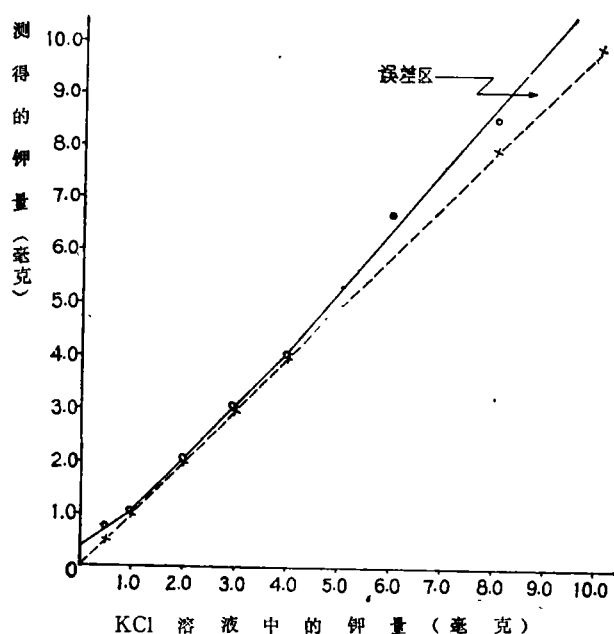
根据改进后的方法，测定了标准 KCl 溶液中的钾量，结果列入表 1。

表 1 标准溶液中钾含量的测定

样 号	KCl 溶液中的钾量 (毫克)	测 得 的 钾 量 (毫克)	误 差 (毫克)
1	0.5	0.574	+0.074
2	1.0	1.006	+0.006
3	2.0	2.075	+0.075
4	3.0	3.045	+0.045
5	4.0	4.022	+0.022
6	6.0	6.725	+0.725
7	8.0	8.543	+0.543
8	10.0	10.498	+0.498

注：表中数据为两次测定结果的平均值。

按表 1 的数据作图于下：



从图中明显地看出：供试液中钾含量在1—4毫克以内时，精密度最高，误差最小。超过这个范围，误差逐渐增大，造成一个喇叭状的误差区域。另外也表现出，在这个范围内，钾离子与四苯硼钠定量地化合形成一个正比例的线性关系。

按上述改进后的方法，测定了土壤有效钾的含量。方法为：取风干过筛(80目)的土壤25克，加1N的氯化钠溶液50毫升，摇荡5分钟，过滤，滤液作供试液。测出供试液中的钾量后，再加入1毫克的钾，然后测定其钾量。测定的结果于表2：

表2 土壤有效钾含量及其回收率的测定

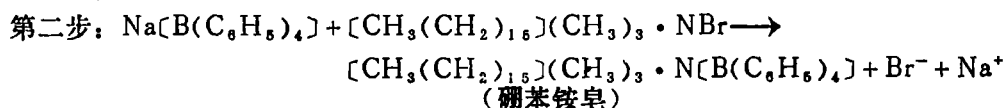
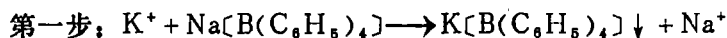
土 号	浸提液中的钾量 (毫克)	加入的钾量 (毫克)	测得的钾量 (毫克)	回收的钾量 (毫克)	回收钾与加入钾之差 (毫克)
1	0.126	1.0	1.149	1.023	+0.023
2	0.153	1.0	1.186	1.033	+0.033
3	0.159	1.0	1.210	1.051	+0.051
4	0.098	1.0	1.153	1.060	+0.060
5	0.071	1.0	1.138	1.067	+0.067
6	0.055	1.0	1.119	1.064	+0.064

注：除“土号2”外，表中的数据为两次结果的平均值。

二、讨 论

(1) 测定原理：这个方法的基础是在供试液中加入过量的四苯硼钠后，一部分四苯硼钠与钾离子化合生成沉淀；一部分未与钾离子化合的剩余的四苯硼钠用十六烷铵滴定。

过量一滴十六烷铵则与溴酚蓝反应呈纯蓝色,即为终点。因此反应的化学方程应分为:



第二步的化学反应是由下列试验证明的。即

(i) 用十六烷铵滴定四苯硼钠时,产生白色的皂粒。它不是钠皂,因为十六烷铵与单独的氢氧化钠作用不产生皂粒;

(ii) 在十六烷铵溶液中加入硝酸银时,没有黄色沉淀产生。当加入四苯硼钠溶液时,不断地产生黄色的溴化银沉淀。

第三步: 过量一滴十六烷铵与溴酚蓝反应生成纯蓝色。这一反应的化学方程尚不清楚,但可肯定,这一显色反应不是利用pH的变化而显蓝色的。

(2) 考虑到红壤中铁、铝含量较大,因此在已知钾量的供试液中加入铁铝离子,观察它们对测定方法的干扰情况。试验结果于表3。

表3 铁、铝离子对测定方法的干扰

供试液号	供试液中的钾 (毫克)	加入 Fe^{+++} (毫克)	加入 Al^{+++} (毫克)	加碱后溶 液的颜色	滴定终点 (颜色)	测得的钾 (毫克)	误差 (毫克)
1	3.0	1.0	1.0	淡黄	蓝	2.916	-0.084
2	3.0	1.0	1.0	淡黄	蓝	2.887	-0.116
3	3.0	1.5	1.5	黄	灰蓝	2.873	-0.127
4	3.0	1.5	1.5	黄	灰蓝	2.896	-0.104
5	3.0	3.0	3.0	褐	深灰蓝	2.873	-0.127
6	3.0	3.0	3.0	褐	深灰蓝	2.896	-0.104
7	3.0	6.0	6.0	黑褐	黑蓝	2.896	-0.104
8	3.0	6.0	6.0	黑褐	黑蓝	2.861	-0.139

从表中看出, Fe^{+++} 、 Al^{+++} 离子含量超过钾量二倍时,虽然对终点颜色有干扰,但仔细观察分辨,仍能获得满意的结果。一般土壤的铁铝含量不大时,对测定结果干扰甚小。

(3) 由于铵离子对四苯硼钠有沉淀作用,因此土壤浸提液不能采用铵盐的溶液。

参 考 文 献

- [1] 李西开,用四苯硼测定土壤中水溶性钾,土壤学报, 1, 84—86, 1964。
[2] 林振驷、劳家桢编,土壤农化分析法, 83—84, 农业出版社, 1962。