

应用 Polemio 法测定干旱地区 土壤阳离子交换量*

教 剑 英

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

本文推荐应用美国 Polemio 法测定干旱地区土壤阳离子交换量,可使这类土壤中由于碳酸钙、石膏的溶解及盐分的存在所造成的误差减至最小。本法省去了传统的乙酸铵法中洗去过剩饱和液的繁琐步骤,节省了大量乙醇,并使用仪器测定,无需蒸馏,提高了工作效率。

关键词 阳离子交换量; 置换; 干旱地区

土壤阳离子交换量(CEC)是量度中和土壤负电荷的有效性交换阳离子数量的一种指标,代表土壤的净负电荷的数量,是土壤的一个至关重要的性质和功能。20 世纪 70 年代以后,由于土壤可变电荷理论得到突破性的进展,由此推动了土壤阳离子交换量测定方法的改进和完善。Polemio 法(即乙酸钠—氯化钠法)是测定石灰性土壤、盐碱土等土壤阳离子交换量的一个较好的方法。美国土壤学会早在 1982 年就已推荐使用这一方法,而在我国还未被广泛应用。本法的优点是省去了传统的乙酸铵法中用乙醇洗去过剩饱和液的步骤,从而克服了乙醇洗涤困难、繁琐及带来的误差,并节省了大量的乙醇。最后测定时,不需要蒸馏,而用仪器测定,提高了分析速度和自动化程度。

Polemio 法的主要操作步骤为: (1)用 $\text{pH}8.2$ $0.4\text{molL}^{-1}\text{NaOAc}$ — $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaCl}$ 的 60% 乙醇溶液“平衡”土壤,其阳离子交换点为 Na 所饱和; (2)用 $0.5\text{molL}^{-1}\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸提置换; (3)分别测定浸提液中 Na 和 Cl 的总量。这样,由饱和溶液产生的可溶性 Na,即由饱和步骤进入浸提步骤过程中所遗留的可溶性 Na 来予以推算,从而获得交换性 Na。这种交换性 Na 即为 CEC 值。本法特别适合北方旱地土壤,包括含有碳酸盐、石膏和沸石的土壤。而多年来,这类土壤中由于碳酸钙、石膏的溶解及盐分的存在所造成的干扰一直使 CEC 的测定得不到很好的解决。

现将我们在应用 Polemio 法过程中遇到的问题及其解决办法报告如下。

1 与常规乙酸铵法的比较

常规的 $\text{NH}_4\text{OAc}(\text{pH}8.5)$ 法用于测定含有碳酸钙、石膏、沸石等干旱地区土壤的 CEC 时,其结果的误差显著。其误差来源主要是: (1)用 NH_4OAc 溶液作饱和液的平衡过程中,碳酸钙、石膏和硅矿物的溶解,会使饱和液中可能出现其他阳离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。它

* 本文得到我所张连弟同志指正,谨致谢意。

们可把已吸附在复合体上的 NH_4^+ 重新置换下来, 取代了这一交换点, 导致 CEC 值偏低。而 Polemio 法是用 $\text{NaOAc}-\text{NaCl}$ 的乙醇溶液作饱和液。由于乙醇溶解度小, 水解作用弱, 不致使其他阳离子溶解下来去占据交换点, 这就避免了这一误差来源; (2) 在淋洗步骤中, 需用大量乙醇洗去多余的 NH_4^+ 。由于阳离子交换物质趋于分散, 特别是细粘粒和有机质会在倾倒时遭到损失, 而被作为过剩电解质洗去, 造成结果偏低。同时, 用乙醇淋洗不可能很干净, 沉淀中往往会保留部分原饱和液, 又作为交换性阳离子被浸提, 致使结果偏高。总之“损失”与“遗留”现象并存, 使结果欠准确, 这是乙酸铵法误差的主要来源。而 Polemio 法完全省略了这一过程, 使这一误差不复存在; (3) 在置换步骤中, 如果置换液中存在 NH_4^+ , 吸附性阳离子就会被膨胀的 2:1 型硅酸盐的收缩作用所形成的间层所吸持, 造成饱和阳离子的内吸持, 即常说的“固定”。这就阻止了浸提过程中被 Mg^{2+} 置换, 导致交换量值偏低。这主要是由于 NH_4^+ 的半径与层状硅酸盐的间隙凹处大小差不多(卡在里面), 所以不易被 Mg^{2+} 置换下来。Polemio 法是用 Na^+ 饱和, Na^+ 的离子半径比 NH_4^+ 小, 与吸附性复合体结合能力强。而 Mg^{2+} 置换时, 又由于 Na^+ 半径小, 间隙凹处较松, 所以又易被 Mg^{2+} 置换下来, 从而使 CEC 值减少了误差。

表 1 Polemio 法与 NH_4OAc 法测定 CEC
($\text{cmol}^{(+)}\text{kg}^{-1}$) 的比较

标本号	Polemio 法			NH_4OAc 法
27	34.35	34.35	34.95	32.27
29	12.62	12.62	12.96	11.75
33	12.87	12.90	13.29	12.50
45	2.18	2.18	2.39	1.79
46	1.95	2.24	1.88	1.79
02 标样	16.39	16.30	16.32	16.38

我们选用新疆干旱地区 CEC 值不同的土壤样品, 应用 Polemio 法测定它们的 CEC 值, 结果列于表 1。

由表 1 可见, Polemio 法测定干旱地区土壤的 CEC 值是符合上述分析的。由于该法能克服误差来源, 测定的 CEC 值比较符合实际 (其中 02 标样是中性土壤, 两种测定值相差不大)。

2 关于准确测定饱和液中 Na 含量的问题

在 Polemio 法的操作步骤中, 需用 $0.4\text{molL}^{-1}\text{NaOAc}$ 和 $0.1\text{molL}^{-1}\text{NaCl}$ 的混合乙醇溶液作为饱和液。该饱和液中含有高浓度的 Na, 必须先将其稀释到合适的浓度才能在仪器上测定, 否则不是超标就是稀释倍数太大, 直接影响总钠和钠氯比的计算结果。由于 $(\text{Cl}^-) \cdot (\text{Na} / \text{Cl})$ 即为饱和步骤进入浸提步骤时所留下的水溶性 Na (Na_{Sol}), 将其从总 Na (Na_t) 中减去即为交换性 Na, 也就是 CEC 值:

$$\text{CEC}(\text{cmol}^{(+)}\text{kg}^{-1}) = \text{Na}_t - \text{Na}_{\text{Sol}} = \text{Na}_t - (\text{Cl}_t) \cdot (\text{Na} / \text{Cl})_{\text{Sat. Sol}}$$

式中: $(\text{Na} / \text{Cl})_{\text{Sat. Sol}}$ 为饱和溶液中的钠氯比。

由此可以看出, 总 Na 值和 Na / Cl 值都必须测定准确, 经反复试验, 已找到合适的稀释倍数, 同时适当减少称样量, 从而将误差降至最小。

3 镁对测定钠的干扰问题

在 Polemio 法中, 土样要用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 浸提和定容, 因而测定液中含有大量的 Mg。从表 2 可以看出, 在测定的 Na 标准溶液中, 加入不同浓度 Mg 对 Na 测定值的影响不同。

表2 镁加入量对钠测定值的影响

加入的 Mg 量* (mgL ⁻¹)	火焰光度 计测 Na 的读数	加入的 Mg 量* (mgL ⁻¹)	火焰光度 计测 Na 的读数
0	100.0	100	97.0
10	100.0	200	96.0
30	99.8	全部用 Mg(NO ₃) ₂	92.0
50	98.0	溶液定容	

* 在 $40\text{mgL}^{-1}\text{Na}$ 标准液中.

应用火焰光度计测定Na时，Mg的浓度在 30mgL^{-1} 以下时不受影响(表2)。当然，如有好的滤光片，即使含镁量高达 $50\text{—}80\text{mgL}^{-1}$ 也不影响Na的测定。因此要消除Mg的干扰必须使标准液中的Mg量与待测液中含Mg量相一致。

4 关于消除盐分含量的影响

如果土壤盐分最初含量较高($EC > 4$ 毫姆欧), 土样在饱和液饱和前需用蒸馏水淋洗 1 次。因为在这样的土壤中含有较多的 Na^+ 和 Cl^- , 而土壤中原有的 Na/Cl 会影响测定中的 Na/Cl , 导致计算错误。土样用水淋洗后即可消除这个影响。

综上所述, 作者认为 Polemio 法是测定干旱地区土壤 CEC 值的一个很好的方法。随着各种分析仪器的普及, 对元素分析的手段也变得较为方便。比如, 本法最后测定 Na 可用原子吸收分光光度计, 也可用火焰光度计; 测定 Cl 可用容量滴定, 也可用电位滴定。总之, Polemio 法操作简便, 误差较小, 只要掌握好 Na 的测定, 消除 Mg 的干扰, 就能取得正确的结果。

参考文献

- [1] A. L. 佩奇、R. H. 米勒等著(闵九康等译), 土壤分析法, 北京: 中国农业出版社, 1991, 105.
[2] 刘光岑主编, 土壤理化分析与剖面描述, 北京: 中国标准出版社, 1996, 24.

(上接第 155 页)

移栽地膜棉早发(即“早开门”),开花结铃期长,结铃多,需肥量大,如果肥水条件跟不上,则容易导致脱力早衰。因此同等类型棉田要比露地移栽棉增施纯 N 2.0—2.5kg,补施钾肥 3—5kg 防早衰(即“迟关门”),并适施微肥, N、P₂O₅、K₂O 要求达到 1:0.4:0.5。另外,露地移栽棉苗蕾期用肥占 40%左右,中后期用肥占 60%左右,而移栽地膜棉苗蕾期肥占 30—35%,中后期用肥占 65—70%。在施肥时间上,由于土温高,墒情好,养分分解快,前期消耗多,第一次花铃肥要比露地移栽棉提前 6—8 天,根据苗情 7 月上旬施用。移栽地膜棉早发,要防早衰,主攻后期,结合其它田间管理措施,花铃肥一般田块施二次,第一次要达到亩施尿素 15—17.5kg,并适当补施钾肥或喷施磷酸二氢钾,第二次亩施尿素 5—7.5kg,钾肥 5—10kg。还要看苗补施桃肥,8 月下旬和 9 月初喷施二次叶面肥。

总之，江苏省棉花生产一定要依靠科技，大力推广良种双膜、增肥补钾等综合技术，走“高效棉业”之路，棉花单产增一成是完全可以实现的。