

苏打盐碱土交换性盐基总量及交换性钠分析方法比较和选试

关勤智 徐力 邵明诚 赵凤岐 何琪

(吉林省农业科学院土肥所)

碱化土壤交换性能的测定,包括交换性盐基总量和交换性钠。目的是计算出土壤的碱化度,用于碱化土壤的分类。碱化度高的土壤,钠胶体吸水膨胀,失水收缩,即干时硬,湿时泞,造成碱化土壤不良的水分物理性状。碱化度高的土壤PH值增大,而危害作物生育。常把降低碱化度作为改良碱化土壤的指标。因此,搞好土壤交换性的分析是十分重要的工作。

目前,国内对盐碱土特别是苏打盐碱土交换性能的测定,采用的方法各不相同。主要方法有:查哈尔楚克(Л.В.Занаэзук)法测定交换总量,盖德洛依茨(К.К.ЖеглРоиц)法测定交换性钠。拉瓦德(J.Lovedoy)法测定交换总量和交换性钠。改进的普利(A.N.Puri)法测定交换总量和交换性钠。帕潘尼柯罗(E.P.Papanicolou)法测定交换总量,碱性醋酸铵浸提火焰光度计法测定交换性钠。为了找出更适宜于苏打盐碱土交换性能的测定方法,我们进行了有关方法的比较和选试。被选土壤的样本,采自农安县草原苏打盐碱土。其土壤有关特性见表1。

表 1

土壤名称	采土地点	分析编号	采土深度	PH值 (电测)	全盐量% (电导)	水溶性盐分(mL/100克土)				碱化度% (普利法)
						CO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	
轻盐强碱化 草甸土	农安县、小城子公 社、潘家大队	224	0~13	9.33	0.23	1.18	1.35	0.14	0.19	32.16
		225	13~33	9.60	0.29	1.53	1.83	0.21	0.10	42.92
		226	33~67	9.08	0.09	0.16	0.38	0.03	0.14	12.92
		227	67~102	8.73	0.10	0	0.59	0.03	0.25	6.17
		228	102~150	8.74	0.11	0	0.92	0.03	0.16	4.24
苏打盐化白 盖盐土	农安县、小城子 公社、安家屯	229	0~4	9.82	0.37	0.61	3.28	0.26	0.45	63.74
		230	4~9	10.08	0.67	4.33	5.95	0.52	0.71	70.77
		231	9~36	10.00	0.53	4.33	3.82	0.39	0.44	55.27
		232	36~74	9.45	0.26	1.51	1.29	0.05	0.08	35.85
		233	74~111	9.02	0.18	0.45	1.27	0.01	0.10	25.95

* 本文得到杨国荣和张泉清同志审阅,特此致谢。

一、交换性盐基总量测定方法比较和选试

盐碱土交换性盐基总量或简称交换总量，目前在国内外尚无较为理想和统一的测定方法。原因是盐碱土中含有可溶盐和微溶性盐类，加入浸提液时，微溶盐（难溶盐）部分溶解，常与交换性阳离子相混淆，使测得的值加大。为消除难溶盐的影响，常采用控制或限制微溶盐溶解的办法。即加入碱性浸提液，限制微溶盐 CaCO_3 溶解，是根据溶度积原理，使其中一种可溶性离子浓度加大，则另一种可溶性离子浓度降低到极小，达到限制微溶盐溶解的目的；使微溶盐 CaCO_3 中的 Ca^{++} 与EDTA络合形成络合物，微溶盐形成稳定的络合物，而不是可溶性离子状态，达到控制微溶盐溶解的目的。另一种办法是测定微溶盐溶解的量，即溶解的阳离子 Ca^{++} 和阴离子 CO_3^{--} 、 HCO_3^- 的量，再从总量结果中减掉这部分量，然后加以校正。几种交换总量测定方法如下。

1、改进的普利法：

称5g土样，加入0.5N碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浸提液25ml，振荡10分钟后移至漏斗中浸提过滤，用原浸提液再浸提三次，将滤液蒸干留做测定交换性盐基（见后面）。漏斗中铵饱和土样用0.2N KCl 淋洗，每次用20ml淋洗液，淋洗7~8次，滤液全部弃掉。再用0.5N碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 交换5次，交换滤液蒸干，赶掉铵盐后测定交换液中 K_2CO_3 量，用过量标准酸中和，煮沸1~2分钟后，用标准碱回滴，计算出交换总量。

2、帕潘尼柯罗法：

称土样5克，加入中性1N CaCl_2 溶液25ml，振荡15分钟后将土移至漏斗上，用此淋洗液洗4~5次，弃去滤液，再用稀0.005N CaCl_2 淋洗5次，弃去滤液。漏斗中土样用1N NaNO_3 溶液淋洗，滤液盛接在250ml容量瓶中，定容至刻度，用以测定淋洗液中 Ca^{++} 、 Cl^- 、 CO_3^{--} 、 HCO_3^- 的量，计算出交换总量。

3、拉瓦德法：

称土2克，加入22ml 1M碱性 NH_4Cl —乙醇溶液，振荡30分钟，离心后弃去清液，反复进行3次，第4次用0.05M NH_4Cl —乙醇碱性溶液处理。弃去清液后剩下的土样，

表 2 交换性盐基总量测定结果

分析编号	交 换 总 量 (ml/100克土)			绝对误差 (ml/100克土)		相对误差 (%)	
	普 利 法	帕 氏 法	拉 瓦 德 法	帕 氏 法	拉 瓦 德 法	帕 氏 法	拉 瓦 德 法
224	21.83	21.03	20.78	-0.80	-1.05	-3.66	-4.80
225	21.11	21.65	21.55	0.54	-0.44	2.55	-2.08
226	21.32	21.94	21.90	0.82	-0.58	2.91	-2.72
227	20.57	21.39	21.34	0.82	0.77	3.99	3.74
228	20.52	21.25	21.16	0.73	0.64	3.56	3.12
229	16.08	15.60	15.19	-0.43	-0.89	-2.67	-5.53
230	21.69	23.17	22.48	1.48	0.79	6.82	3.64
231	23.90	23.28	22.84	-0.62	-1.06	-2.59	-4.43
232	18.66	17.49	19.37	-1.17	0.71	-6.27	3.80
233	21.82	20.74	21.44	-1.08	-0.38	-4.95	-4.74
平均值				-0.82 +0.84	-0.73 +0.73	-4.03 +3.97	-3.55 +3.58

用95%乙醇洗去过量的 NH_4Cl ，直至检查无 NH_4^+ 为止，此饱和铵质土样用碱蒸馏法测定 NH_4^+ ，用以代表交换性盐基总量。

按上述方法测得交换总量结果见表2。从三种不同方法测定土壤交换总量的结果看，帕潘尼柯罗法和拉瓦德法与普利法比较，其绝对误差一般在 $-0.5 \sim +1\text{m.l}/100\text{克土}$ 之间，相对误差在 $-4\% \sim +4\%$ 之间，均在许可误差范围之内。三种方法测得的值较接近，其中帕氏法误差较小，拉瓦德法误差略大。可任选其中之一的测定方法。虽然帕氏法能够测出溶解的微溶盐 CaCO_3 的含量，但土壤被钙离子饱和，硝酸钠再交换后尚需测定 Ca^{++} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{--} 、 Cl^- 的含量，测定离子项目较多，手续麻烦，产生误差机会多，分析速度慢。拉氏法酒精耗用量很大，分析速度也较慢。我们认为测定苏打盐碱土交换总量，三种方法均可采用，但改进的普利法分析速度快，药品用量不大，且比较准确，适宜于测定苏打盐碱土交换总量，是较好的分析方法。

二、交换性钠测定方法的比较和选试

盐碱土交换性钠的测定，因其可溶盐和微溶盐组成和含量不同，采用不同的测定方法所得的结果也不同。对于苏打盐碱土，可溶盐以碳酸钠和重碳酸钠为主，土壤的pH值较高，因此将可溶性钠与交换性钠区别开来，是分析方法的关键。为了消除盐分对交换性盐基测定的影响，采取下列方法：采用有机溶剂使可溶盐以分子状态被溶解洗除，而避免可溶盐参与交换作用，通过 Cl^- 的检查，确定可溶盐是否洗净，再用碱性浸提剂交换各阳离子测定交换性盐基，如碱性 NH_4OAC 浸提火焰光度计法或盖德洛依茨法；用一种浸提剂使可溶盐和交换性阳离子同时进入淋洗液中，测出总离子量，利用盐分分析结果从总离子量中减去盐分含量，如改进的普利法。

1、碱性 NH_4OAC 火焰光度计法：称土样2克，用50℃的50%酒精淋洗土样中的盐分，至无 Cl^- 反应为止，弃去滤液，用1N碱性醋酸铵溶液交换土壤阳离子，定容至100ml，用火焰光度计法测定交换性钠。

2、改进的普利法：前面提到改进普利法中留下做交换性盐基的蒸干滤液中，加入0.5N碱性 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，交换后蒸干，加入过量标准酸中和，煮沸1~2分钟，用溴百里酚兰作指示剂，标准碱回滴，算出 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{++} 的含量之和，用碱滴定后加水定容至100ml，用于测定水溶性钙和交换性镁。由 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{++} 的和量减去交换性镁，由于土壤中交换性 K^+ 含量很少，可认为剩下的 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ 即代表交换性钠。当土壤的pH值大于8.3时，还要减去总碱 $(\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^-)$ 度。

3、水洗盐—碱性 NH_4OAC 浸提火焰光度计法：根据改进的普利法测交换性钠的原理，我们认为可直接用水洗去土壤中的盐分，消除对交换性钠测定结果的影响，其步骤如下：称土2克，加10ml水振荡3分钟立即离心，弃去滤液，土样用1N碱性 NH_4OAC 交换定容，交换液用火焰光度计测定交换性钠。

4、钠离子总量的测定：为了了解碱性醋酸铵火焰光度计法测得交换性钠的量与钠离子总量相差情况，我们做了水溶性钠和交换性钠之和，即钠离子总量的测定：称土2克，直接用1N碱性 NH_4OAC 淋洗土壤，定容至刻度，用火焰光度计测定钠离子总量。此过程不用酒精洗盐。

应用以上三种方法测得交换性钠的结果和测得总钠量的结果列于表3。

表 3

交换性钠测定结果

分析编号	交换性钠 (ml/100克土)			总 钠 (ml/100克土)	绝对误差(ml/100克土)		相对误差 (%)	
	乙醇洗盐法	普 利 法	水洗盐法		乙醇洗盐法	水洗盐法	乙醇洗盐法	水洗盐法
224	10.08	7.02	6.47	10.11	3.06	0.55	49.59	-7.83
225	13.05	9.06	9.46	13.15	3.19	-0.40	32.35	-4.06
226	4.05	2.62	2.34	4.13	1.43	-0.28	54.58	-10.68
227	2.17	1.27	1.15	2.14	0.90	-0.12	70.87	-9.45
228	2.17	0.87	1.04	2.22	1.30	0.17	149.43	19.54
229	14.24	10.25	10.22	14.25	3.99	-0.03	38.93	-0.29
230	24.13	15.35	16.30	25.33	8.78	0.95	57.20	6.19
231	20.17	13.21	13.04	21.74	0.96	-0.17	52.69	-1.29
232	10.30	6.69	6.82	10.87	3.61	0.13	53.96	1.94
233	6.87	5.67	5.22	6.96	1.20	-0.45	21.16	-7.94
平均值	10.72	7.20	7.21	11.09	-0 +2.84	-0.24 +0.45	-0 +57.48	-5.93 +9.22

1、以改进的普利法为准,乙醇洗盐碱性 NH_4OAC 浸提火焰光度计法测定苏打为主的盐碱土时,交换性钠值明显偏高,交换性钠值与钠离子总量相近,分别为10.72和11.09。说明在测定中可溶性钠已混到交换性钠中。其原因:此方法用酒精洗盐,要求洗至无 Cl^- 反应为止,对于以碳酸钠和重碳酸钠为主的苏打盐碱土来说, Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量很少,按此分析方法洗至无 Cl^- 或无 SO_4^{2-} 反应,实际上洗一、二次就可洗掉,但并不说明可溶性钠盐洗净了,当加入浸提剂时,可溶性钠便混入交换性钠中,产生正误差,至使结果明显偏高。我们认为以苏打为主的盐碱土不能用检查 Cl^- 或 SO_4^{2-} 判断可溶盐是否洗净,而应该检查 CO_3^{2-} ,必须将可溶盐洗尽才能得到可靠结果。

2、我们认为改进的普利法适于苏打盐碱土交换性钠的测定。改进的普利法比原普利法更能反应土壤交换性钠的情况,因为原法中盐分对交换性钠影响没有消除,改进的普利法减去了总碱度,这就将可溶盐特别是苏打对交换性钠的结果影响基本上消除了。较客观的反映了交换性钠的结果。由改进的普利法测得的交换性钠和改进的普利法测得的交换总量,算出的碱化度与土壤pH值的关系见图1。其回归方程为:

$$y = 8.68 + 0.02x, \quad r = 0.969^{**}, \quad n = 10.$$

土壤碱化度与其pH值呈极显著的正相关。

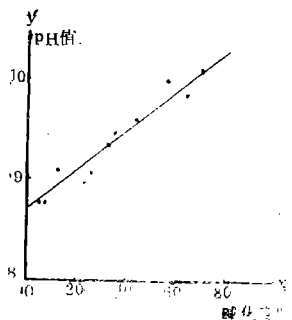


图 1

3、水洗盐—碱性 NH_4OAC 浸提火焰光度计法测定交换性钠,以改进的普利法为准,本法测定结果的绝对误差在 $-0.45 \sim +0.95 \text{ ml}/100 \text{ 克土}$ 之间,在许可误差范围之内。水洗盐法与改进的普利法测得交换性钠值建立回归方程: $y = 0.326 + 0.954x, r = 0.997^{**}, n = 10$, 相关关系极其密切,呈极显著的正相关,见图2。改进的普利法与水直接洗盐法的原理是一样的。水洗盐法代换性钠与其土壤pH值关系见图3: $y = 8.71 + 0.094x, r = 0.970^{**}, n = 10$, 呈极显著的正相关。水洗盐法测定交换性钠重现性好,分析速度

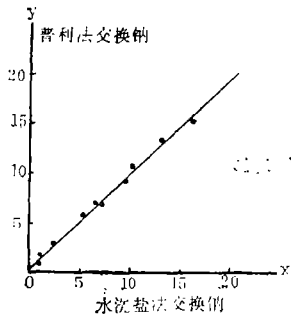


图 2

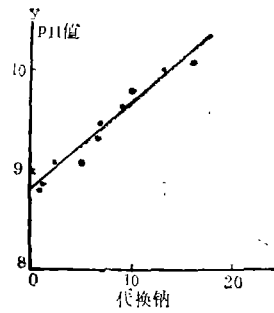


图 3

快，我们认为可以在苏打盐碱土上试用。

结 语

1、苏打盐碱土交换总量与交换性钠的测定以及碱化度的计算与应用，对苏打盐碱土的分类与改良是十分重要的分析项目。

2、交换性盐基总量提供的三种测试方法：改进的普利法、帕潘尼柯罗法和拉瓦德法均可应用。从经济角度和分析速度方面，以改进的普利法为好。

3、交换性钠的分析方法：酒精洗盐，碱性 NH_4AC 浸提火焰光度计法洗盐不彻底，对苏打盐碱土测值偏高。改进的普利法测值经过总碱度校正后，符合田间形态特点，可以应用。

4、我们提出，用 1 : 5 土水比振荡 3 分钟直接洗盐，碱性 NH_4AC 交换火焰光度计测定交换性钠，结果接近改进的普利法，而不必校正。我们认为水直接洗盐这种方法，在苏打盐碱土的交换性钠测定中可以试用。

参 考 文 献

- 〔1〕杨国荣：1983年，试论吉林省土壤基层分类原则和依据。全国土壤学会第五次代表大会资料汇编。
- 〔2〕南京土壤所编：1978年，土壤理化分析法。
- 〔3〕吉林省水利设计院：1974年，土壤代换性盐基测定法（未刊资料）。
- 〔4〕E.P.Papanicolaou; 1976, Determination of Cation Exchange Capacity of Colcareous Soil and their Percent Base Saturation.
- 〔5〕J.Loveday: 1974, Methods for Analysis of Irrigated Soils.