

鉀的微量分析法

于天仁 蕭克謙 姚文華

(中國科學院土壤研究所)

在用亞硝酸鈷鈉測定植物或土壤中鉀的含量的時候，一般所得到的 $K_2NaCo(NO_2)_6$ 沉澱，在組成上並不固定，由於溫度和手續的不同，其含鉀量常不能達到 17.216% 的理論值。因此各個試驗室中，常採用自己的經驗數值。目前所通用的沉澱溫度，有的在冰箱中保持在 $0^{\circ}C$ 以下，有的保持在 $20^{\circ}C$ ，有的在水浴上蒸發至糊狀。根據我們的經驗，Wilcox 氏法^[4]並不能得到如原作者所述的數值，其誤差常低於理論值 6% 左右，同時分析手續難於控制如所要求保溫 $20^{\circ}C$ ，在實際上也有困難。蘇聯現所常用的蒸發至漿糊狀法^[1,3]，雖然能得到良好的結果，但由於需要水浴，及蒸發皿，不能同時進行大批標本的分析。而且這種方法規定需要含鉀量 3 毫克以上，不能應用於微量分析。在進行盆栽試驗的植物分析時，往往需要測定 1 毫克以下的鉀，因此我以 Кадеп^[3] 的方法為基礎，進行了一些修改，以適用於微量鉀的分析。

一. 所需試劑

(1) 亞硝酸鈷鈉溶液：(A) 溶解 25 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 於 50 毫升的蒸餾水中，加入 12.5 毫升冰醋酸。(B) 溶解 120 克 $NaNO_2$ 於 180 毫升蒸餾水中。

在使用前一天，混和三份 (B) 及一份 (A)，通氣約二小時，以除去氧化氮，放置一夜後過濾。每次不要配得太多，以免置久引起分解。

(2) 30% 酒精。

(3) 0.01 N. $KMnO_4$ 溶液。

(4) 0.01 N. $H_2C_2O_4$ 溶液。

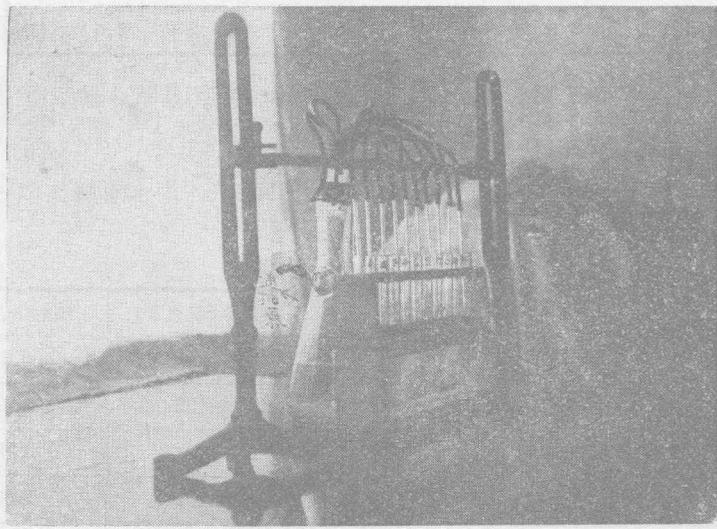
(5) 1:2 H_2SO_4

以上 (3)，(4) 都不很安定，須時常校正其濃度。

二. 分析手續

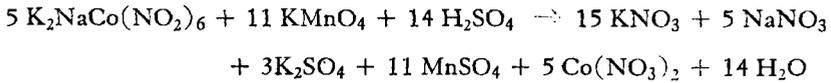
用容量 25—35 毫升的試管(如能有尖底離心管更好), 內含 K 在 0.2—2 毫克之間, 容積 1—2 毫升加入冰醋酸一滴, 和勻, 再加入亞硝酸鈷鈉溶液 2 毫升, 搖動約 5 秒鐘後, 放到 70—100°C 的水中保持約一小時, 中間宜取出搖動一、二次。避免蒸乾。取出放冷後, 加入蒸餾水約 2—3 毫升用玻璃棒攪動以使過量沉澱劑溶解, 用洗瓶將玻璃棒上的沉澱洗至試管中, 但避免用水過多。等黃色沉澱沉下後, 用特製的過濾棒¹⁾ 利用抽氣過濾, 但注意儘量使過濾棒底部不觸及沉澱。吸乾後用 30% 酒精, 洗四次, 每次用量 1 毫升, 最後再用蒸餾水洗二次以除去酒精。

根據沉澱的多少, 由滴定管注入一定量的 0.01 N KMnO_4 , 加入 1:2 H_2SO_4 3 毫升, 將試管放到溫度在 80°C 以上的熱水中, 保持一至二分鐘, 並用過濾棒時攪動, 以使試管中和黏附於過濾棒上的沉澱全部溶解。此時如紫色有全褪的跡象, 應即再加一定量的 KMnO_4 。反應完畢後再由滴定管加一定量的 0.01 N $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 至無紫色, 然後再以 KMnO_4 滴定。最後溫度應在 70°C 以上。加 KMnO_4



- 1) 過濾棒的製法: 用普通內徑約 2 毫米的玻璃管, 其長度以超過所用試管為度, 一般 10—15 厘米, 在距一端的 1 厘米處用噴燈燒(火焰上放一塊有縫的石棉板, 火焰自縫中噴上)至受熱處的内徑縮小平均 0.5—1 毫米為止, 冷卻後塞以一小團玻璃棉, 然後放到用酸和 KMnO_4 處理過的石棉懸膠液中抽氣, 使充滿石棉, 用水洗淨後, 即可應用。用這種過濾棒的優點是不需濾紙, 用少量洗液即可將過量的沉澱劑洗淨, 而且可以過濾顆粒極細的沉澱。我們所用的同時過濾 12 個標本的裝置如附圖:

及 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 時最好用微量滴定管。滴定時反應式如下：



因此 1 毫升 0.01 N KMnO_4 等於沉澱中的 0.071 毫克 K。

三. 精 確 度

根據多次測定結果，含鉀量在 0.4 毫克以上時，一般誤差在 3% 以下，在 0.2 毫克左右時，一般誤差在 5% 以下。茲舉一例如下：

加入量(毫克 K)	測得量(毫克 K)	得到比(%)
0.200	0.193	96.5
0.250	0.196	98.0
0.400	0.401	100.3
0.800	0.806	100.8
0.800	0.801	100.1
1.200	1.204	100.3
1.200	1.183	98.6

一般植物中的 Ca, Mg, Fe, Al, P 量，對結果無顯著影響，但因為 NH_4^+ 也可與鉀共同沉澱，故必須除去。

我們用三酸法將雞腳草和苜蓿分解，除去 NH_4^+ ，用水溶解後取一部分，加入一定量的 KCl，測定其含鉀量，結果如下：

植 物	加入鉀量(毫克 K)	測得量(毫克 K)	平均值(毫克 K)	植物中含K量
雞 腳 草	0	0.113	0.121	0.121
	0	0.129		
	0.400	0.531	0.522	0.122
	0.400	0.513		
苜 蓿	0	1.507	1.494	1.444
	0	1.479		
	0.400	1.894	1.888	1.488
	0.400	1.883		

四. 說 明

1. 由於不需要冰箱或恆溫箱，故一般實驗室都可應用。
2. 如一個人操作，每次分析數目以 12 個為宜，但也可視需要而增多。

3. 試液體積以 1—2 毫升為宜，如超過 3 毫升，而含鉀量又較少時，有時沉澱不完全。此點與 Barry 的結果^[2]相符。

4. 沉澱溫度在 70—100°C 之間的變化，對結果無顯著影響，但 100°C 時，溶液蒸發較快，致不到一小時即可蒸乾。快乾時即須取出，否則往往得到較理論值為高的結果。

5. 在熱水中放置時間自半小時至一小時，對結果無顯著影響，但若熱水溫度較低如 (70°C) 而含鉀量較少時 (如在 0.2 毫克左右)，最後試管中溶液體積較大，由於溶解度的作用，故結果略低於理論值。

6. 過濾時儘量避免使沉澱黏附於過濾棒上，以避免過濾太慢。

7. 加 KMnO_4 後，在熱水中放置的時間，不要超過二分鐘，以免可能的氧化錳沉澱。

8. 由於加熱 KMnO_4 本身會有稍微分解，而稀 H_2SO_4 中有少量可氧化物質，溶液現紫色也需要少量 KMnO_4 ，而測定本身所用 KMnO_4 量又很少，所以空白實驗本身的一點誤差，都對結果的精確度有很大影響。可以說用本法測定鉀的誤差，主要來源於空白實驗。因此對這幾點應特別仔細考慮。可以利用下述方法：

試管中分別用 0.5, 1, 2, 4 毫升的 KMnO_4 加入 3 毫升 1:2 HS_2O_4 ，在熱水中保持二分鐘，加 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 至無色，再用 KMnO_4 滴定，在方格紙上把 KMnO_4 與 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的關係劃一直線，以後即可由 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 用量查出相當量的 KMnO_4 值，自測定中所用的 KMnO_4 量中減去此值，即為與 $\text{K}_2\text{NaCO}(\text{NO}_2)_6$ 起反應的用量。所以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的實際濃度並不必要知道。

參 攷 文 獻

- [1] E. B. Аринушкина: Валуовой Химический Анализ Почв и Грунтов. Стр. 156—161. 1949.
- [2] J. M. Barry and S. T. Rowland: Determination of Blood Serum potassium by an improved Sodium Cobaltinitrite method, Rev. chem. Iorn. 53: 213—217; 1953.
- [3] Г. М. Кадер: Количественные микрохимические методы анализа некоторых компонентов водных и солевых вытяжек из почв. труды почвенного института им. В. В. Докучаева. Том XXXIII стр. 300—321, 1950.
- [4] Wilcox, L. V.: Determination of potassium by Means of an aqueous Solution of Trisodium Cobaltinitrite in the presence of Nitric acid. Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition. 9: 136—138, 1937.

蘇聯對鹽漬土壤的研究*

B. B. 葉戈洛夫

在地球各大陸的某些地區裏都分佈有鹽漬土壤。而分佈最廣的是在寬廣無邊的乾旱無水地區和沙漠地帶。然而我們常常見到的是散佈在其他土壤中間的個別地段或面積不大的小塊。

根據當代最偉大的土壤學家 Л. И. 普拉索洛夫院士的調查，在蘇聯，鹽漬土壤及與鹽漬土壤在發生上有關係的鹼土，共佔全國面積約 10%。而在中亞的一些共和國國家裏，在外高加索的東部，在裏海沿岸的低地以及在西伯利亞的一些地區裏，鹽漬土壤則最多。

土壤鹽漬化給農業帶來很大損害。根據蘇聯土壤學家 B. A. 科夫達(1946年)的材料，在中亞的某些灌溉地區裏，在不久以前還有 50—60% 的面積可以灌溉的土地，由於土壤鹽漬化而沒有使用了。在其餘耕耘過並灌溉過的面積上，還有 15—20% (耕耘面積) 的土地是鹽土(鹽漬化最利害的土壤)，個別地分佈在耕地中間。在這些個別的鹽土上，作物完全不能生長。在這種田野中，除了個別的鹽土外，還有一些鹽漬化較輕的土壤。這種土壤的棉產量，僅及非鹽漬化土壤產量的 40—60%。同時在鹽漬化較輕的土壤上所收穫的棉花的纖維，質量也不夠好。

進步的俄國科學家們，尤其是土壤學家們對像土壤的鹽漬化這種現象是不能置之不問的。俄國的大科學家、土壤科學的創造者 B. B. 杜庫查也夫(1846—1903)論及了這些問題。在俄國和在蘇聯，大量的科學家——B. B. 杜庫查也夫的學生和追隨者，都作了鹽漬土壤的研究工作。其中可以提出的如 K. Д. 格林卡——俄國的第一位土壤學家、科學院院士 Г. Н. 維索茨基、B. С. 波格丹、С. С. 涅烏斯特魯耶夫。在這方面成就特別多的有 H. A. 季莫、K. K. 蓋得洛依茨、B. B. 波萊諾夫。近來，我們上面所提到的 B. A. 科夫達、И. Н. 安奇波夫—加拉達耶夫、E. H. 伊凡諾娃以及其他大批的研究家們進行了規模龐大成績卓著的研究。

*此係蘇聯科學院應中國科學院之請，而寄來的特稿，謹此致謝。

由於近年來對從前的鹽漬土壤和因此原因而未能使用的土地的廣泛使用，因之他們的研究範圍也隨之日益擴展。隨着新的水利建設和重建舊灌溉系統的開始，蘇聯在運用鹽漬土壤方面達到了很大的程度。現在許多科學研究機關的全體成員都正在從事鹽漬土壤的研究，並研究如何運用這種土壤的方法。在蘇聯除了中央的土壤研究機關——如 B. B. 杜庫查也夫土壤研究所、科學院以外，還有各加盟蘇維埃共和國的許多專門研究所的全體人員，以及中央各研究所分支機構的全體人員——如全蘇棉花栽培研究所、全蘇水利工程及土地改良研究所等等——都在進行有關這一問題的研究工作。此外，在鹽漬土壤發展得厲害的地區裏，有三個土地改良實驗站。它們的任務就是要研究並試驗一些方法將一毛不生的鹽漬土壤改造為肥沃多產的土壤。

土壤鹽漬化的原因很多，但不管怎樣它們是與下述現象有關聯的。在各種岩石風化的過程中和有機殘餘物礦物化的過程中，分離出為量不多的易溶的鹽類。這些鹽類總是被地面水和地下水沖帶到海洋裏去的。

在沒有河流的、乾旱的、與海洋隔絕的地區，易溶的鹽類便被水流和地下水沖到各種低地去。等這些水蒸發後，鹽類便留在地面，或積累在地下水中。

假使地下水的深度不深的話，當它向無河流的地區的最低處流動的過程中，便漸漸蒸發了。蒸發的結果，使得水中鹽分的濃度逐漸增加。因為各種鹽的溶解度各不相同，所以這時候各種鹽就先後分離出來。最初，在地勢較高的地方，當慢慢流動的地下水剛剛開始含有鹽類時，較不易溶的化合物如 CaCO_3 （碳酸鈣）及其他一些鹽類，首先沉澱下來。然後，在地勢較低的地方， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （石膏）便沉澱下來，成為土壤的固體位相。在某些情況下，在比石膏沉澱處較高的地帶的土壤中，出現易溶的化合物——碳酸鈉或蘇打（ NaCO_3 和 NaHCO_3 ）。在有石膏的地方，這些鹽便變為別種化合物，因而它們只有在沒有石膏的地方才能被少量的發現。這三種鹽裏，只有蘇打對作物及大多數的野生植物是有害的。至於石膏和碳酸鈣則無任何害處。

當地下水流近終點時， Na_2SO_4 （硫酸鈉）為土壤所阻留，開始沉澱。流至無河流地區的最低處時，大部分是最易溶的鹽，如 NaCl （氯化鈉）、 MgSO_4 （硫酸鎂）、 MgCl_2 （氯化鎂）和 CaCl_2 （氯化鈣）。所有這些鹽對大多數的植物尤其對農作物是有害的。這種鹽少的時候可以使植物窒息，降低產量，多的時候可以招致植物有機體的死亡。

土壤強烈鹽漬化的發展，多與含鹽地下水離地面太近有關。在這種情形下，含鹽的水常常可能沿毛細管（像在燈心裏一樣）上昇至被太陽灼熱的土壤表層，水分蒸發，於是留下了鹽。

當地下水處在它可以通過土壤蒸發並因而產生了鹽的深度時，這種深度叫作臨界深度。假若地下水水平面處在臨界深度以下時，那麼地下水就不會蒸發，因之土壤也就不會鹽漬化。

在蘇聯南方的許多地區裏，臨界深度為 1.5—2.0 米，可是在某些情況下，含鹽水甚至可以由 3.5—4.0 米的深處沿毛細管慢慢上昇。

在很多情況下，目前發現土壤鹽漬化的地方，在開始灌溉以前，含鹽的地下水是位於臨界深度之下的，土壤表層沒有鹽漬化。在灌溉的時候，尤其是最初幾年，大量的水毫無生產意義地被浪費掉了，因為這些水從運河裏、從被灌溉過的田野上、還有從那些因收集過多的積水而在窪地形成的水庫裏，滲入了地下，可以肯定：在不合乎工程標準的舊灌溉系統中，水的損失量可以達到全部輸水的 50%。灌溉的水，滲入地下後與地下水匯合，致使地下水的平面上昇。從地下水到達臨界深度時起，土壤鹽漬化便開始了，最初鹽漬化的是一小片一小片的土地，然後便愈益密集，面積也愈大了。

這種與灌溉事業經營得不合理相關聯的現象稱作“次級鹽漬化”。在含鹽的地下水離地面不太深的那些地區內，正是這種次級鹽漬化成為農業的主要災害。

僅在數十年之前，人類對於這種他們無法控制的災害絲毫沒有辦法。

而現在，在蘇聯，在科學家與農業實際工作人員的共同努力下，研究出了一系列的與土壤鹽漬化作鬥爭的措施和方法。這些措施和方法在 B. A. 科夫達教授的兩卷著作裏（1946, 1947 年），已經詳盡敘述了。

這些方法的任務和性質可分為兩種。一種是預防土壤可能鹽漬化，另一種是消滅已有的鹽漬化現象，恢復土壤原先的肥沃。

不論在何種情形下；科學與實踐都教導我們首先要嚴格地調節用水。合理地按照一定計劃供給必需量之水，除避免任何多餘的供水和無益的蓄水。因之，除了其他的任務以外，蘇聯科學家們又接受了一個新的任務——找出在各種不同條件下各種農作物的灌溉量和灌溉期的科學根據。

爲了減小淡水從溝渠流出時的過濾面，根據科學家建議在生產中已經採用了立抗濾衣的一些簡單方法。其中包括：建造薄的黏土層——即渠壁上的屏擋，壓

平並撞固渠底與渠壁、還有一種是極獨特的方法——（為科學院院士 A. H. 索考洛夫斯基所建議）即使渠中土壤鹽鹼化。這種方法的根據是：當將少量的某種鈉鹽（通常是食鹽）注入土壤時，土壤便強烈地膨脹，並且變得非常黏滯，在乾燥的狀態時，便膠固，實際上不能透水了。所建議的在運河周圍植樹的方法，則可以使地下水的後增過濾面減小的。樹根層把滲入的淡水攔截住，使它不與含鹽水匯合，使含鹽水原有水量不致增加。

採用包括播種牧草的輪作法，對於減少灌溉田地上水量的損失來說，有極大的意義。植草可以使一部分的水不再因土壤表面蒸發而消耗掉，而變為因葉面蒸騰作用而消耗掉。草促成土壤結構的建立，改善了土壤的物理特性。這種結構的出現引起密連的毛細管系統的破裂。為了減少土壤表面的蒸發，同時並阻止在土壤中積鹽，還必須進行土壤的表層耕作——在每次灌溉後進行鬆土。通常在種稻的時候水分進入土壤中最多。在施行計劃經濟和廢除水、田私有制的情形下，水稻可以集中在不使其他田地受威脅的地區種植。

蘇聯政府關於改造舊灌溉系統的決定，關於興建臨時小型灌溉網的決定，除了減輕機械（拖拉機、鬆土機、康拜因等）的工作外，也將減少灌溉水量的損失。

合理的進行灌溉，是調節被灌溉土壤中的水分狀況和鹽分狀況之強有力的工具，是與土壤鹽漬化作鬥爭的工具。採用播種前的（冬季的）和植物生長期的澆灌制度，甚至可以使鹽漬土壤發生良好的水分、鹽水狀況，因而使農業作物得到令人滿意的豐收。

但是在最不好的情況下，上面列舉的一些方法還是不夠的。出現了這樣的問題——就是：必須把多餘的易溶的鹽從土壤中排除出去，並且把離地面太近的含鹽地下水的水平面降低。根據理論的前提、實驗的研究以及人民的經驗，土壤改良科學研究出了徹底改良土壤的一些方法，並且正在付諸實行。

土壤的徹底改良是一些有相互關係的措施之總合體。其最主要的部分是建立排水溝，以及用大量的水浸洗土壤。

藉助於排水溝（有各種方式），可以排出一部分含鹽的地下水，並且降低其水平面。然後進而用浸洗的方法，把土壤中含有的鹽分連同滲入的水，流進排水溝網，流到大片耕地和特殊的灌溉區以外。

現在，蘇聯農業正在採用一些可以用於各種環境下的具有科學根據的排水原則。研究出了一系列有關排水和蓄水網的深度、密度和分佈方法的規則。擬就了

浸洗期限和數量，以及被浸洗地區上農業技術制度，以便在最短期間把它改造成高度豐收的土壤。事實證明：只有在下述情形下才能取得與土壤鹽漬化作鬥爭的勝利，那就是：不能單純地只採用一種方法，而是把各種方法加以正確結合來採用，同時要確切掌握被灌溉的地段之全部自然環境。

在蘇聯，由於各種方法結合使用的成功，不祇消滅了以前在被灌溉的土壤中出現的鹽漬化現象，並且逐年地把以前鹽漬化的大量不毛之地加以有效地運用了。

在展開的建設中，在改造乾旱地區大自然界的工作中，蘇聯科學家的作用是很大的。蘇聯人民與政府對蘇聯先進的大自然研究家們懷着崇高的敬意。

1950年，兩位被公認為在這方面是權威的蘇聯專家——科學院院士 A. H. 考斯契雅闊夫和 B. A. 科夫達博士（教授），由於在改良土壤方面的成就，由於在與土壤鹽漬化作鬥爭方面的成就，獲得了蘇聯政府授予的斯大林獎金獲得者的稱號。

從事於和平建設勞動的蘇聯人民，已經向沙漠和旱災宣戰了。在最近的幾年中，他們將把水供給千年不見水的寬廣無良的荒野，改良其絕大部分的鹽漬土壤，將能征服中亞細亞今日仍然一毛不生的鹽漬的荒漠。

參 考 文 獻

- [1] 蓋得洛依茨 K. K.—鹼土的起源及改良，諾索夫農業實驗站，第46版，1928年。
- [2] 維林斯基 Д. Г.—鹽漬土壤的成分、起源及改良方法，莫斯科，1924年。
- [3] 威廉姆斯 B. P.—土壤學，莫斯科，1949年。
- [4] 華洛布耶夫 B. P.—鹽漬土壤的浸洗。
- [5] 蓋拉西莫夫 И. H.—和伊凡諾娃 E. H.—論鹽分平衡的地理類型以及風化殼中鹽分交換的方式，物理地理學中的一些問題，第3版，1936年。
- [6] 格林卡 K. K.—蘇聯亞洲部分的鹽土及鹼土，莫斯科，1926年。
- [7] 季莫 H. A.—俄國土壤鹽漬化的最主要類型，土地改良局年鑑，第1卷，聖彼得堡，1913年。
- [8] 科夫達 B. A.—鹽土和鹼土，莫斯科，1937年。
- [9] 科夫達 B. A.—鹽漬土壤的起源和性質，莫斯科—列寧格勒，卷1，1946年，卷2，1947年。
- [10] 考斯契雅闊夫 A. H.—土地改良原理，莫斯科，1938年。
- [11] 波萊諾夫 B. B.—土壤的鹽漬化和去鹽過程以及土壤的鹽分狀況，水利委員會文獻，第1版，1933年。
- [12] 索考洛夫斯基 A. H.—鹽漬土壤是地球表面的一種產鹽現象，土壤學雜誌，1941年，第7—8期。

（湯俠聲譯，傅子禎校。）