

## 陽離子交換量半微量速測法

許冀泉 熊毅

(中國科學院土壤研究所)

土壤中陽離子交換量的測定，一般多採用醋酸銨淋洗法。但此法手續甚繁，費時既多，而試品用量亦大，對於少量樣品如土壤膠體的研究，很感困難。所以，土壤陽離子交換量的半微量速測的實用方法甚為急需。

醋酸銨淋洗法也有許多缺點，腐殖質可與醋酸銨形成腐殖酸銨而溶解於醋酸銨中（一般改用醋酸銨為淋洗劑），另外有機質中的氮化合物在鹼性溶液中一部分可變為氨而影響吸收性銨含量的測定。許多醋酸銨的微量速測法或採用微量克氏定氮法<sup>[6]</sup>或採用納氏試劑比色<sup>[13]</sup>，皆不能令人滿意。

早在1928年，馬吉斯塔達<sup>[10]</sup>就證明銨從錳質沸石中代換出的錳量是極其接近錳代換出的鈣量。鮑威和屈魯格<sup>[4,5]</sup>用氯化錳代換土壤和膠體礦物中的陽離子，其結果與氯化鈣淋洗法極相符合，而略高於醋酸銨法。同時錳用比色法進行速測極為方便， $Mn^{++}$ 氧化為 $MnO_4^-$ 可得到穩定的紫紅色溶液，雖經數日亦不改變其顏色，尤其是溶液中存有多餘 $KIO_4$ 時。另外， $KMnO_4$ （在每升約0.8毫克當量 $Mn^{++}$ 時）用波長530毫微米左近的濾光板，可以得到最少透光率<sup>[15]</sup>，而且 $Mn^{++}$ 的濃度在每公升0.5毫克當量以下時，比色曲線相當直。

因此，我們認為鮑威和屈魯格<sup>[4]</sup>的氯化錳法很適宜於少量樣品的快速測定。可是在他們所建議的方法中，採用1克土樣用氯化錳、酒精和醋酸銨淋洗處理，各須五次，每次用量約50毫升。在土壤膠體研究中希望樣品用量減低，同時各項處理所須溶液用量和置換次數是否可以減少。本着這個目的，我們曾進行處理次數及用量試驗。在試驗過程中，我們發覺氯化錳法應用於酸性土壤所得的陽離子交換量與醋酸銨法的結果相差甚遠，因之加用醋酸錳置換處理進行試驗。

### 一. 試驗材料和方法<sup>1)</sup>

本試驗中所用試樣計有蒙脫土和高嶺土、腐殖酸及各種土壤。蒙脫土係由遼

寧錦西常家溝村所採斑脫土(Bentonite)提出,高嶺土由江蘇蘇州陽山所採高嶺土提出,均為直徑小於2微米的氫質粘粒。腐殖酸由黑龍江佳木斯南山崗草原土提出,先用2%碳酸鈉溶提土壤,溶提液用酸沉澱出腐殖酸。各種土壤的質地和pH值,已列於附表中。

陽離子交換量的測定法如下: 吸取土壤膠體懸液或稱取土樣0.2—0.5克,置於25×100毫米離心管中,加中性N MnCl<sub>2</sub>溶液約10毫升,用橡皮杵攪拌至充分分散,繼用MnCl<sub>2</sub>液沖洗橡皮杵至達25—30毫升為止。以酒精沖洗管壁,在離心機中以每分鐘2,000—3,000轉的速率旋轉3—5分鐘,倒去上澄液,再用N MnCl<sub>2</sub>溶液如法繼續處理二次〔在氯化錳-醋酸錳法中,用N Mn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>溶液代替第二次的氯化錳處理〕。繼用酒精洗去遺留的錳鹽,操作如前,重複至無氫離子反應時為止,所得錳質土隨即用中性N NH<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>溶液代換出Mn<sup>++</sup>離子,重複3—4次。取全部醋酸銨提取液或加水配成一定容量後吸取一部分(約含0.02毫克當量Mn<sup>++</sup>),在150毫升燒杯中蒸乾,待冷,加濃硝酸2—3毫升,緩緩蒸乾以去除有機質,再用濃硝酸同樣處理二次,但中間一次要加數滴10%過氧化氫。蒸乾後,加5—10%硫酸約10毫升(體積較少,顯色較易,可用8%磷酸代替硫酸,使顯色快而不致產生褪色或沉澱現象),蓋上錶面玻璃,在水浴或電熱板上加熱,待殘渣溶解,即加約0.05克過碘酸鉀(過碘酸鈉NaIO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O更好,因為較易溶解),繼續加熱近沸。這時高錳酸離子的紫紅色已顯現完畢,加水至95毫升,繼續保持溫度在85—90°C半小時,使蒸餾水中的還原性物質為過碘酸所氧化,冷至室溫,用加有稀硫酸和過碘酸鉀並經煮沸後冷卻的蒸餾水稀釋至100毫升,在光電比色計(Lumetron 400 GB型)上以黃綠色濾光板(波長為530毫微米)進行比色。從標準曲線中查出Mn<sup>++</sup>含量,折算成每100克樣品(土壤以風乾重量計,土壤膠體以105°C烘乾重量計)所吸着的Mn<sup>++</sup>毫克當量,即為陽離子交換量。

## 二. 淋洗試驗

為要尋求氯化錳、酒精和醋酸銨的適宜處理次數,採用陽離子交換量較高的濛脫土和腐殖酸作試驗。濛脫土的試驗結果(表1)說明使用30毫升N. MnCl<sub>2</sub>(酸性)一次即能代換出95%的交換性陽離子。用MnCl<sub>2</sub>置換7次和2次並沒有區別。陽離子交換量都是89毫克當量。由醋酸銨置換次數試驗,顯然可看出一次

1) 試劑配製和標準曲線的製備以及詳細分析過程,可參考文獻[4, 9, 13, 15]。

(93%)和二次(100%)的效果,並說明醋酸銨處理兩次已足夠。當氯化錳和醋酸銨的處理次數已足夠時,酒精洗滌次數過多、過少皆不甚宜。據分析數字和氯離子的檢驗,酒精洗滌次數以3—4次為宜。總的說來,三種溶液的處理以各用三次為宜,因為三次處理的結果和兩次、四次的差異很小( $<4\%$ ),易得較穩定的數字。

在腐殖酸的試驗中,用酒精洗滌兩次者結果較高,用氯化錳和醋酸銨處理二次者結果甚低。三種溶液各處理三或四次結果差異較微(4—6%),所以認為各處理三次,在腐殖酸中也足夠。

表1 氯化錳醋酸銨及酒精的處理次數對潔脫土和腐殖酸的陽離子交換量的影響

	置 換 次 數			陽 離 子 交 換 量	
	氯 化 錳	酒 精	醋 酸 銨	毫克當量	百分比
潔 脫 土	7	4	7	89.0	96
	7	4	4	89.0	96
	4	4	5	89.0	96
	3	4	5	89.0	96
	2	3	3	89.0	96
	1	3	3	87.8	95
	3	3	4	92.5	100
	3	3	3	92.5	100
	3	3	2	92.5	100
	3	3	1	85.5	93
	4	2	5	92.5	100
	4	1	3	125.5	135
	4	6	5	85.5	93
腐 殖 酸	4	4	4	228	96
	4	4	3	228	96
	4	4	2	164	69
	4	3	3	238	100
	4	2	3	248	104
	3	4	3	223	94
	2	4	3	198	83

在測定高嶺土的陽離子交換量中，用 95% 酒精洗滌氯化錳至第二次，膠體發生分散現象，離心分離亦難得澄清。80% 的酒精雖不致使高嶺土分散，但却引起錳質高嶺土上錳離子的離解。馬吉斯塔達<sup>[10]</sup>曾指出  $Mn^{++}$  和鹼金屬離子一樣可溶於水，含有 0.5 克錳質沸石的 125 毫升水中，可溶性錳的量是百萬分之 17 的錳。在我們所進行的酒精洗滌試驗中(表 2)，酒精濃度愈低，所得交換量愈小，用水洗滌的結果更低。這說明酒精中水分含量愈多，錳離子的損失愈大。所以高嶺土的酒精洗滌手續尚有問題，須繼續研究。

表 2 酒精濃度對錳質高嶺土的影響

酒 精		陽 離 子 交 換 量	
濃 度	次 數	毫 克 當 量	百 分 比
95	3	3.10	100
95	4	2.84	92
80	4	2.64	85
70	3	2.77	89
70	5	2.53	82
水(無 $CO_2$ )	3	2.30	74

### 三. 氯化錳-醋酸錳法應用於酸性土中的建議

據尼古爾斯基、安吉巴夫-卡拉泰耶夫<sup>[3]</sup>、梅德生<sup>[11]</sup>、潘理<sup>[14]</sup>等的試驗結果，陽離子交換量是依溫度、濃度、酸鹼度和離子本性而定的。在我們的試驗中也證明土壤中原來吸着的陽離子，特別是氫離子，對交換作用的影響極大。從表 3 可以看出氯化錳法應用於中性土和鹽鹼土，結果尚能滿意。但在酸性土壤中，尤其是 pH 值 5 以下的土壤，氯化錳法不論酸性氯化錳或中性氯化錳，所測得的交換量都比醋酸鉍法為低。一般看來，酸性氯化錳 (pH 5) 所測的交換量又比中性氯化錳 (pH 6.5) 稍低。

在酸性土壤中，特別是鹽基不飽和度高的土壤，氯化錳溶液不能像醋酸鉍溶液那樣有效地交換出氫離子(表 4)。氯化錳法所測得的交換量祇達醋酸鉍法所得結果的 48—81% (土壤 pH 值 4.3—5.0)。我們曾在氯化錳處理中換其中間一次為醋酸鉍 (pH 6)，所得的交換量增高，與醋酸鉍法的結果很接近(84—96%)。我們為證

表 3 各種交換量測定法的比較

試驗號	土 壤*	質 地	pH	鹽基不飽和度 (%)	陽離子交換量(每百克土毫克當量數)			
					醋酸鈉法	氯化錳-醋酸錳法	中性氯化錳法(pH6.5)	酸性氯化錳法(pH5)
1	草 原 土	砂 土	4.7	51	2.76	2.15	—	2.02
2	草 原 土	粉砂壤土	4.3	67	8.40	7.08	5.79	6.09
3	草 原 土	粉砂壤土	6.1	3.4	12.30	—	12.84	11.45
4	草 原 土	粉砂壤土	5.0	28	22.35	21.40	18.22	17.77
5	草 原 土	粉砂粘土	5.6	7.8	27.75	—	—	26.58
6	草 原 土	粉砂粘土	6.1	5.8	35.50 (37.30)**	—	37.04	36.55
7	下 蜀 土	壤 粘 土	6.4		(22.68)**	—	—	21.95
8	下 蜀 土	粘 土	7.2		(28.21)**	26.99	25.98	—
9	鹼 土	粉砂粘壤土	9.1		28.41	—	—	25.21
10	鹽 土	粉砂壤土	8.5		13.98	11.83	—	14.39
11	紅 壤	砂質粘壤土	5.0		2.89	2.69	1.51	1.67
12	紅 壤	壤 粘 土	4.8		12.89	12.03	6.19	4.85
13	表 層 黃 土	粉砂粘壤土	7.8		9.93	9.56	9.27	—
14	底 層 黃 土	粉砂粘壤土	7.8		8.66	8.38	8.46	—
15	鈣質紫色土粘粒	<5 微 米	7.7		29.11	32.66	31.66	—
16	氫質紫色土粘粒	<5 微 米	4.5		28.78	30.02	25.05	—

\* 1—6 號是李慶遠同志供給的，他用  $\text{NH}_4\text{Ac}$  淋洗法精確地測定過交換性陽離子和陽離子交換量，7—8 號是于天仁同志用 Schollenberger 法測定過的標本<sup>[1]</sup>，9—10 號是熊毅同志通氣法測定過的標本<sup>[8]</sup>，15—16 號是孫義同志測定過的標本<sup>[2]</sup>。

\*\* 為交換性陽離子含量。

實氯化錳代換土壤中交換性氫的能力，曾用  $\text{N Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  將土壤先變為鈣質土，再用氯化錳 (pH 6.5) 法測定其交換量，所得結果一般均較原來不飽和性土壤所得數值為高，但仍不及氯化錳-醋酸錳法(表 4)。

把土壤中的游離氧化鐵除去以後，其 pH 值有顯著的降低，說明交換性氫的離解度增高<sup>[2,12]</sup>。紅壤中含有較高量的游離氧化鐵、鋁，可能影響氯化錳代換氫離子的作用。表 4 顯示氯化錳法應用於酸性草原土 (pH 4.3—5.0) 所測得的交換量約為醋酸鈉法的 69—81%，而應用於酸性紅壤的結果祇達醋酸鈉法的 48—52%。

我們的試驗結果與鮑威和屈魯格<sup>[4,5]</sup>用中性氯化錳 (pH 6.8) 所得者略有出入，

表 4 各種交換量測定法應用於酸性土壤的比較

試驗號	土 壤	pH	陽 離 子 交 換 量			
			醋酸鉍法	氯化錳-醋酸錳法	氯化錳法	
					鈣 質 土	原 土
2	草原土	4.3	$\frac{8.40}{(100)}$	$\frac{7.08}{(84)}$	$\frac{6.63}{(79)}$	$\frac{5.79}{(69)}$
4	草原土	5.0	$\frac{22.35}{(100)}$	$\frac{21.40}{(96)}$	$\frac{21.72}{(97)}$	$\frac{18.22}{(81)}$
11	紅 壤	5.0	$\frac{2.89}{(100)}$	$\frac{2.69}{(93)}$	$\frac{2.19}{(73)}$	$\frac{1.51}{(52)}$
12	紅 壤	4.8	$\frac{12.89}{(100)}$	$\frac{12.03}{(93)}$	$\frac{8.48}{(66)}$	$\frac{6.19}{(48)}$

但與高爾登等的結果<sup>[7]</sup>符合。高爾登等曾指出在酸性土壤中氯化錳、氯化銦或氯化鉍所得的交換量，均低於醋酸鉍法，而醋酸錳法和其他醋酸鹽類的方法一樣，均能得到較高而恒定的數值。醋酸錳水溶液離解時，可能形成一部分鹼性錳離子，增加代換氫離子的功效。因此，我們認為對於酸性土壤，尤其是pH在5以下的土壤，氯化錳的三次處理中，可在中間一次換用醋酸錳處理，以補氯化錳代換力的不足。

#### 四. 結 論

1. 在離心機的幫助下，錳離子交換量的半微量速測法很適用於少量樣品，特別是膠體礦物的研究。根據試驗結果，如用0.2—0.5克樣品，錳鹽溶液和醋酸鉍溶液處理三次，每次30毫升均已足夠，酒精洗滌隨濃度和洗滌次數而產生較大的影響，一般酒精洗滌三次已足。在高嶺土中95%酒精洗滌，將致顆粒分散；80%酒精雖可免除顆粒的分散，但錳離子有損失之弊，此項處理應繼續研究。

2. 氯化錳法可用於中性土及鹽鹼土；酸性土壤尤其是紅壤，氯化錳法所得結果甚低，以改用氯化錳-醋酸錳法為宜。對於其他土壤如水稻土等，尚待研究。

#### 參 考 文 獻

- [1] 于天仁, 1950. 南京下蜀層土壤的化學組成. 中國土壤學會會誌, 1(2), 83—90.
- [2] 孫 羲, 1950. 土壤膠體之代換性鹽基對於磷酸固定量之影響. 同上, 1(2), 123—130.
- [3] Никольский, Б. П., 1948. Методы исследования адсорбции почвами из растворов. Современные метод исследования физико-химических свойств почв. т. 4 вып. 3 АН СССР.
- [4] Bower, C. A., and Truog, E., 1940. Base-exchange capacity determination of soil and other

- materials. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **12**, 411-413.
- [5] Bower, C. A., and Truog, E., 1940. Base exchange-capacity determination as influenced by nature of cation employed and formation of basic exchange salts. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **5**, 86-89.
- [6] Cantino, E. C., 1944. Semimicrodetermination of the exchange capacity of soils. *Soil. Sci.*, **57**, 399-404.
- [7] Golden, L. B., Gammon, W. and Thomas, R. P., 1942. A Comparison of methods of determining the exchangeable cations and the exchange capacity of Maryland soils. *Soil, Sci. Soc. Amer. Proc.*, **7**, 154-161.
- [8] Hseung, Y., 1936. A preliminary study on salted soils in China. *Soil Bulletin of the Geol. Surv. of China*. No. 15, 21-45.
- [9] Kolthoff, I. M., and Sandell, E. B., 1952. Textbook of quantitative inorganic analysis. 3rd Ed. 553, 564, 720-721.
- [10] Magistad, O. C., 1928. The action of aluminum, ferrous and ferric iron, and manganese in base-exchange reactions. *U. of Arizona Agr. Exp. Sta., Tech. Bulletin* No. 18.
- [11] Mattson, S., 1931. The laws of soil colloidal behavior: V. Ion adsorption and exchange. *Soil Sci.*, **31**, 311-333.
- [12] Mechlich, A., 1950. Cation exchange-anion exchange ratios of kaolinitic soil colloids *Trans. 4th Congr. Int. Soc. Soil Sci.*, **1**, 133-135.
- [13] Peech, M., and English, L., 1945. Determination of exchangeable cations and exchange capacity of soil—Rapid micromethods utilizing centrifuge and spectrophotometer. *Soil Sci.*, **59**, 25-38.
- [14] Puri, A. N., and Uppal, H. L., 1939. A critical examination of the method of finding base-exchange capacity of soils. *Soil Sci.*, **47**, 145-253.
- [15] Sandell, E. B., 1950. Colorimetric determination of traces of metals. 2nd Ed.

