

钠功能玻璃电极在盐渍土分析中的应用*

张粹雯 田兆顺

(中国科学院土壤研究所)

在盐渍土分析中钠占有特别重要的位置,这不仅因为它是盐土土壤溶液的主要组分,而且碱土对植物的毒性也与其吸收复合体中钠离子的含量密切相关,因此,钠离子是盐渍土研究中的重要测定项目之一。现有测定钠的方法,包括醋酸锌铈法、火焰光度计法及光谱法等,或因试剂昂贵,或因需要特殊设备,均未获普遍应用,而目前大多数可溶盐分析资料中的钠离子含量,均由差减法(即按可溶盐中阴离子总量与钙镁总量的差数)算出,这就不能不影响到分析结果的质量,因此迫切需要一个简便、准确而又无需特殊设备的钠测定方法。钠功能玻璃电极法在一定程度上满足了上述要求。应用玻璃电极直接测定溶液中氢离子活度的方法早在1909年就创立了^[1],但应用电极测定溶液中其它阳离子的工作则要晚得多。Marshall及其同事(1939—1941)利用粘土膜电极测定碱金属及碱土金属活度方面的工作引起了广泛重视,但是粘土膜电极有一系列缺点(如对阳离子的选择性差,制作手续繁琐等),因此也未获广泛应用。Никольский(1937)发现测定氢离子活度的玻璃电极在高pH值下也有钠功能特性。他与Толмачева的进一步研究证明,加大玻璃成分中的 B_2O_3 或 Al_2O_3 含量可以加强玻璃电极的钠功能,如果说,一般玻璃电极在pH值高于11.0—12.0时才呈现出钠功能特性,则 Al_2O_3 含量为6.7%的玻璃电极在pH值为5.0—6.0时即可呈现出钠功能特性。由于膜电极玻璃研究工作的巨大进展,现在已制出了各种类型钠功能特性良好的玻璃电极,并已在土壤分析^[2-8]及天然水分析^[8-10]中获得了广泛的应用。

1961年我所附属工厂试制成功一种钠功能玻璃电极,其性能已有报导^[12]。1963年又试制成功一种新的钠功能玻璃电极。本文对这种电极的性能作了一些检定,并对河南、山东、银川等地50多个土壤标本的水溶性钠和交换性钠的测定结果,与其它方法作了比较。

一、电极性能

所用钠功能电极的玻璃成分为: SiO_2 71%, Al_2O_3 18%, Na_2O 11%, 玻璃球内充入0.1M HCl, 浸入Ag-AgCl辅助电极,测定时用饱和甘汞电极作参比电极。

电池结构: Ag-AgCl / HCl / 玻璃膜 / 待测液 / KCl / Hg_2Cl_2 / Hg
(饱和) (0.1M)

仪器用Doran酸度计,测定在温度 $25^\circ C (\pm 1^\circ C)$ 的恒温室中进行。

1. 阳离子对电极电位的影响: 配制浓度为1.0—0.0001N的NaCl、KCl、 $CaCl_2$ 及 $MgCl_2$ 溶液,用钠功能玻璃电极测其电动势,结果见图1。

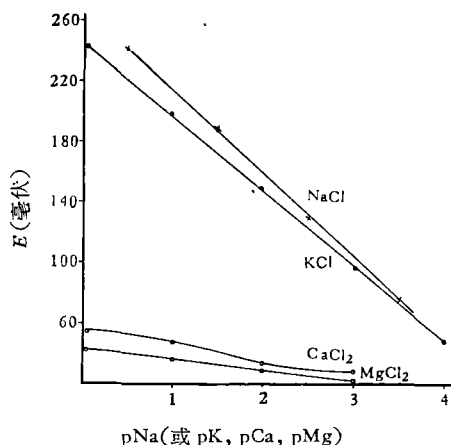


图1 阳离子对电极电位的影响(以浓度表示)

从图1可见:(1)在1.0—0.001N NaCl溶液中,电极具有良好的钠功能。(2)电极同样具有K功能,因此溶液中K离子强烈干扰测定。由于在一般盐渍土中K离子的含量甚低,故通常可忽略不计。如果含量较高,可用四苯硼酸钙(Ca-tetra-phenylboron)沉淀 K^+ ^[5]除去。(3) Ca^{++} 、 Mg^{++}

* 电极系由本所附属工厂苏渝生同志制造。

离子对电极电位无显著影响。

2. 氢离子浓度的影响：为了阐明氢离子浓度对电极钠功能的影响，我们吸取了一系列 0.01 及 0.1N Na_2CO_3 溶液，用 HCl 将 pH 分别调节为 5.5—11.0，测定其电动势，结果见图 2。由图 2 可见，对钠离子浓度 0.01—0.1N 的溶液，在 pH 约 6.0—9.5 的范围内，氢离子基本上不影响电极的钠功能（误差误不超过 3 毫伏），因此待测液的 pH 值以保持在 6.0—9.5 的范围内为宜。

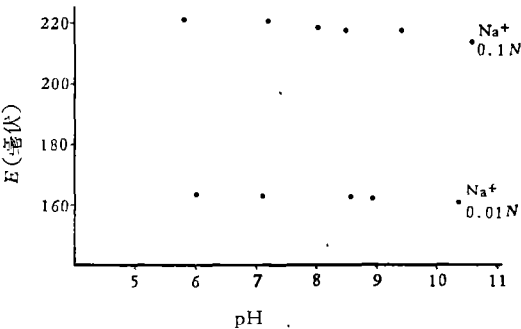


图 2 氢离子浓度对电极电位的影响

3. 阴离子对电极钠功能的影响：配制浓度为 1.0—0.0001N 的一系列 NaCl 、 Na_2SO_4 及 Na_2CO_3 溶液，测得结果见图 3。从图 3 可见， NaCl 及 Na_2SO_4 的曲线在 1.0—0.001N 范围内非常接近，而 Na_2CO_3 的曲线则差异较大。这种差别，可能是不同盐溶液中 Na^+ 离子活度不同的缘故。

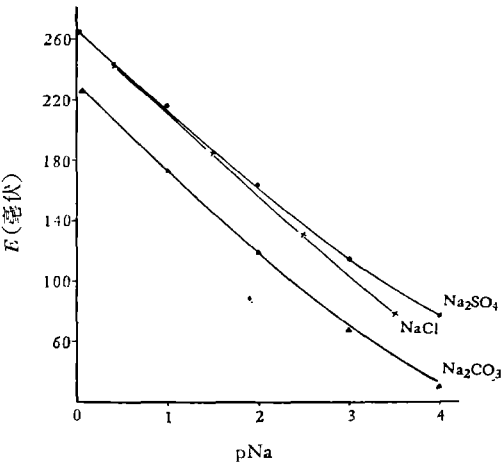


图 3 阴离子对电极电位的影响

我们给浓度为 1.0—0.0001N 的系列 NaCl ，及其与 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 的混合液，按 1:1 容积比例加入 1M BaCl_2 溶液后，测得结果见图 4。从图

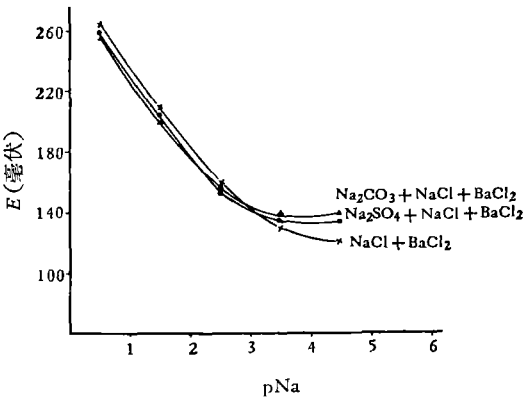


图 4 BaCl_2 对阴离子影响的消除

4 可见，在钠离子浓度 0.1—0.001N 的范围内，所有情况下测得的曲线都十分接近，说明此时 BaCl_2 基本上消除了阴离子对测定结果的影响。

4. 电极电位的稳定性：为了检验电极电位的稳定性，我们在不同时期用同一电极测定了系列 NaCl 溶液的电极电位（表 1）。由表 1 可见，11 天后同一溶液的电位数值仍保持不变（误差误不超过 3 毫伏）。这说明电极电位具有足够的稳定性，但时间过长可造成很大误差，故建议在每批样本测定前应重新绘制标准曲线。

表 1 电极电位的稳定性

| 溶液浓度 (N) | E (毫 伏) | | |
|-------------|----------------|-----------------|-------------|
| | 1963年 11月4日 | 1963年 11月25日 | 1964年 9月 |
| 0.00005 | 117 | — | — |
| 0.00025 | 117 | 119.5 | — |
| 0.0005 | 123 | 124 | 172.5 |
| 0.005 | 155 | 155 | 187.5 |
| 0.025 | 175.5 | 174 | — |
| 0.05 | 210 | 208 | 227.5 |
| 0.25 | 233 | 229 | — |
| 0.5 | 262 | 265 | 284 |

二、测 定 方 法

钠功能玻璃电极的电动势直接取决于溶液中 Na^+ 离子的活度，如果不考虑活度校正，则可造成很大误差。为此必须测出溶液中所有的离子浓度，求出其离子强度，算出其活度系数后才能进行活度校正。土壤溶液组成复杂，因此活度校正要花费很多时间，给钠功能电极的应用带来不少麻烦。为了简化手续，Алешин 等^[4,7]建议给标准液及待测液同样加入不影响电极电位的大量局外电解

质(BaCl_2),以便使两者的离子强度大体接近,因而省略了繁琐的活度校正计算,大大简化了测定手续。为了确定 BaCl_2 的合适用量,我们测定了不同 BaCl_2 含量对电极电位的影响。测定结果见图 5。从图 5 可见, BaCl_2 含量在 0.6—1.8N 的范围内时, 0.01 N 及 0.1 N 系列 NaCl 溶液的电位保持恒定,因此以下测定均在含有 1N BaCl_2 的溶液中进行。

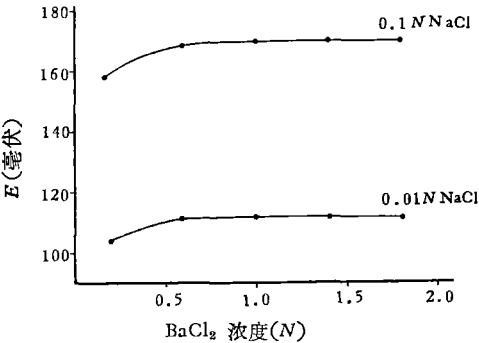


图 5 BaCl_2 对电极电位的影响

1. 标准曲线的绘制: 配制 1.0—0.0001N 的系列 NaCl 溶液,用吸管分别吸取 20 毫升置于小烧杯中,加入 1M BaCl_2 20 毫升,混和均匀,插入电极,半分钟后测定电动势。以电动势 E (毫伏数) 为纵坐标,以 Na^+ 离子浓度的负对数值(pNa 值)

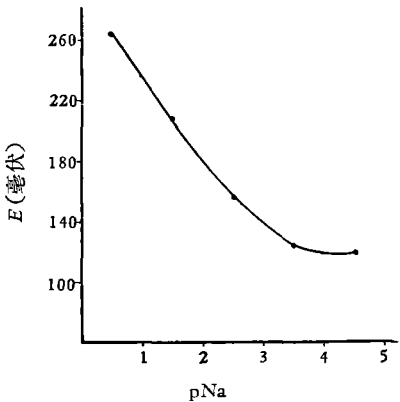


图 6 标准曲线

为横坐标,在方格纸上绘制曲线(图 6)。

2. 土壤水溶性钠的测定手续: 吸取土壤水浸提液(土:水=1:5)20毫升(浓度过大应预先稀释),置于 50 毫升烧杯中,加入 1M BaCl_2 溶液 20 毫升,混和均匀,插入玻璃电极,半分钟后,测出电动势,于标准曲线查得 pNa 值,换算为相应的当量浓度,最后算出土壤的水溶性钠含量,以 100 克土壤中的毫克当量数表示。

3. 土壤交换性钠的测定手续: 用 1/100 天平称取土样 5 克,置于 150 毫升的广口瓶中,加入 1N BaCl_2 100 毫升,振荡 30 分钟,过滤入 100 毫升

表 2 土壤水溶性钠的测定结果

| 土壤名称 | 采样地点 | 深度(厘米) | pH | 钠离子含量(毫克当量/100克土) | | |
|-------|---------|--------|------|-------------------|-------|--------|
| | | | | 玻璃电极法 | 醋酸铀钼法 | 按差减法计算 |
| 瓦 碱 | 河南原阳大张砦 | 0—3 | 10.3 | 11.5 | 11.44 | 11.06 |
| | | 3—10 | 9.7 | 2.5 | 2.65 | 2.43 |
| 氯化物盐土 | 河南南乐凡村 | 0—3 | 7.6 | 32 | 29.64 | |
| 氯化物盐土 | 河南南乐后五楼 | 0—3 | 7.3 | 26 | 24.17 | |
| 氯化物盐土 | 河南延津盐厂 | 0—2 | 7.4 | 9.2 | 9.12 | |
| 硫酸盐盐土 | 山东聊城北杨集 | 0—10 | 8.6 | 92 | 81.32 | |
| 瓦 碱 | 山东聊城北杨集 | 0—2 | 8.1 | 4.0 | | 3.92 |
| 瓦 碱 | | 0—2 | 9.9 | 4.2 | | 4.77 |
| 苏打盐土 | | 0—2 | 10.0 | 22 | | 22.25 |
| 瓦 碱 | | 0—5 | 10.1 | 4.6 | | 5.17 |
| 盐化瓦碱 | 山东聊城绳张庄 | 0—2 | 8.3 | 2.0 | | 1.82 |
| 盐化瓦碱 | | 0—2 | 7.8 | 5.0 | | 5.08 |
| 中度瓦碱 | | 0—0.5 | 8.1 | 8.8 | | 11.16 |
| | | 0.5—5 | 8.8 | 1.8 | | 2.06 |
| | | 5—15 | 8.6 | 1.4 | | 1.47 |
| | | 15—27 | 9.2 | 1.6 | | 1.52 |
| | | 27—40 | 8.9 | 1.3 | | 1.29 |

的烧杯中。滤液内插入电极，半分钟后测得电动势，于标准曲线查出 pNa 值，换算为相应的当量浓度，再算出土壤水溶性钠与交换性钠的总量，减去水溶性钠量后即为交换性钠含量。

三、测定结果及讨论

1. 土壤水溶性钠的测定结果：选择了一批盐渍土标本，包括以氯化物为主的盐土，以硫酸盐为主的盐土，含有大量苏打的苏打盐土及以碱化过程为主的瓦碱，在其水浸提液中用钠功能玻璃电极测定了钠离子含量，部分以醋酸铈重量法为对照；部分以差减法（按阴离子总量减去 $Ca^{++} + Mg^{++}$ 计算）为对照，结果列于表 2。

这些土壤虽然具有十分不同的阴阳离子组成及碱度（ pH 值由 7.3 到 10.3），但用钠功能玻璃电极测出的结果绝大部分均与对照很相近，这说明应用钠功能玻璃电极测定土壤水溶性钠的适用范围很广。

2. 土壤交换性钠的测定结果：选择了三个碱

化土样，包括山东、河南各一个瓦碱及银川一个龟裂土，用钠功能玻璃电极法测定了交换性钠，并以盖德罗依兹法为对照，结果见表 3。

上述三个碱化土壤的共同特点是含盐不多（仅表层可达 0.2—0.5%，表层以下多小于 0.2%），但碱性反应强，水溶性阳离子中钠占绝对优势（ $Na^+/Ca^{++} + Mg^{++}$ 比率达 10—20 以上），含有一定数量的 CO_3^{--} 根（0.25—1.6 毫克当量/100 克土）。由表 3 可见，玻璃电极法测出的结果大部分与盖德罗依兹法结果相近，说明钠功能玻璃电极适用于土壤交换性钠的分析工作，但也有少部分结果较盖德罗依兹法稍高。

四、结 论

经鉴定本所工厂出品的钠功能玻璃电极性能良好。应用上述电极测定盐渍土的水溶性钠离子获得了满意的结果。应用上述电极测定碱化土壤的交换性钠，大部分情况与盖德罗依兹法结果十分相近。

表 3 土壤交换性钠测定结果

| 土壤名称 | 采样地点 | 深度 (厘米) | pH | 交换性钠含量 (毫克当量/ 100克土) | |
|---------------|---------------------|------------|------|----------------------------|------------|
| | | | | 玻璃电 极法 | 盖得罗 依兹法 |
| 瓦碱 | 山东聊城北杨 集东约 300 米 | 0—2 | 9.2 | 13.5 | 10.40 |
| | | 2—7 | 9.3 | 7.2 | 7.09 |
| | | 7—19 | 8.4 | 4.0 | 4.32 |
| | | 19—38 | 8.5 | 5.05 | 5.02 |
| | | 38—55 | 8.5 | 1.5 | 1.32 |
| | | 55—71 | 8.2 | 5.0 | 4.04 |
| | | 71—85 | 7.5 | 1.04 | 1.07 |
| | | | | | |
| 瓦碱 | 河南新乡 小河农场 | 0—3 | 8.4 | 5.4 | 4.25 |
| | | 3—10 | 8.6 | 4.9 | 4.84 |
| | | 10—20 | 8.6 | 4.4 | 4.71 |
| | | 20—29 | 8.5 | 4.15 | 3.42 |
| | | 29—41 | 8.4 | 3.85 | 3.95 |
| | | 41—55 | 8.4 | 4.65 | 4.13 |
| | | 55—83 | 8.4 | 2.82 | 2.88 |
| | | 83—92 | 8.25 | 1.85 | 1.72 |
| 龟裂土* (改良后) | 银川西大滩 潮湖农场 | 0—20 | 9.10 | 0.6 | 0.9 |
| | | 20—40 | 9.40 | 1.1 | 1.1 |
| | | 40—55 | 9.60 | 2.4 | 1.8 |
| | | 55—62 | 9.75 | 3.2 | 3.4 |
| | | 62—87 | 9.82 | 4.5 | 4.1 |
| | | 87—110 | 9.75 | 4.2 | 3.5 |

* 此剖面的盖氏法结果系俞仁培同志分析。

参 考 文 献

[1] E. H. 维诺格拉多娃 (潘家来、沈海英译): 氯离子浓度测定法。69—70 页, 高等教育出版社, 1957 年。

[2] Комарова, Н. А. и Крюков, П. А.: Определение активности ионов натрия в дисперсных системах. Коллоидный журнал, 21: 189—194, 1959.

[3] Зверин, Н. Г. и Орлов, Д. С.: Методы определения активности ионов натрия в почвах и почвенных растворах. Вестн Моск. Ун-та. Серия биологии, почвоведения, геологии и географии, № 1, 71—80, 1958.

[4] Алешин, С. Н. и Горб, А. И.: Определение поглощенного натрия в почвах. Изв. ТСХА № 4, 88—97, 1960.

[5] Bower, C. A.: Determination of sodium in saline solutions with a glass electrode. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 23: 29—31, 1959.

[6] Bower, C. A.: Sodium electrode and its use for salinity investigations. Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci., 2: 16—21, 1960.

[7] Алешин, С. Н. и Болдырев, А. И.: Определение поглощенного натрия в почвах при помощи натрий-стеклянного электрода. Почвоведение, № 1, 114—121, 1962.

[8] Fehrenbacher, J. B., Wilding, L. P. and Beavers, A. H.: Comparison of electrode and flame photometer methods for sodium analysis of soil water. Soil Sci. Soc. of Amer.

- Proc., 27: 152—153, 1963.
- [9] Крюков, П. А., Шульц М. М. и Горемыкин В. Э.: О возможности применения стеклянных электродов с натриевой функцией при анализе вод. Гидрохимические материалы, 24: 23—26, 1955.
- [10] Горемыкин, В. Э. и Крюков, П. А.: О применении стеклянного электрода с натриевой функцией для определения концентрации ионов натрия. Гидрохимические материалы, 28: 170—179, 1959.
- [11] Горемыкин, В. Э. и Крюков, П. А.: Применение стеклянного электрода с натриевой функцией при анализе природных вод. Гидрохимические материалы, 28: 180—198, 1959.
- [12] 苏渝生: 钠功能 (pNa) 玻璃电极的试制。化学通报, 1964 年第 10 期, 620 页。