

# 土壤电化学性质的研究

## VII. 土壤中氯化钠的平均活度的田间测定

张道明 张效年 李成保 吴 沟 于天仁

(中国科学院南京土壤研究所)

氯化钠是盐渍化土壤中可溶性盐的一个重要组成部分,对土壤性质和植物生长有直接影响。为了测定土壤中的氯化钠含量,通常采用一定的水土比例将盐溶出,然后用化学法或电化学法测定两种离子。但是在关于土壤盐分与植物生长的关系的研究中,较为关心的是植物根系所处的实际土壤环境。如果能够不将土壤取出而直接原位测定该种条件下的离子状况,应该具有重要意义。近年来离子选择性电极的发展,使这种测定成为可能。

当使用离子选择性电极测定土壤中单个离子的活度时,由于不可避免地要使用一个参比电极,这时盐桥与带有电荷的土壤胶体的接触处将产生一个“液接电位”,而使测定结果产生误差(宣家祥、于天仁,1964年)。如果使用两支离子选择性电极测定两种离子的活度积或活度比,可以避免这个问题。

关于在实验室的条件下使用两种离子选择性电极测定土壤悬液中两种离子的活度问题,早已有人进行过一些工作。例如, Russell 和 Cox (1950年)曾测定氢离子和铝离子的活度比及氢离子和氯离子的活度积; Davis (1955年)曾测定膨润土悬液中的离子活度积;宣家祥和于天仁(1964年)比较过土壤泥糊、悬液和平衡清液中的 NaCl 活度; Baker 和 Low (1970年)及 Davey 和 Low (1971年)曾根据钠电极和氯电极对的测定结果,计算 NaCl 的相对偏克分子自由能; Крупский 等(1975年)根据 pH 和 pCa 的两次测定结果,计算石灰位。此外, Крупский 等(1973年)曾讨论过在田间土壤水分条件下用电极直接测定氯离子活度的可能性。

本工作是用自制的锥形钠离子和氯离子选择性电极,探讨在田间测定原位土壤中 NaCl 活度的可能性,以及与此有关的问题。

### 一、原 理

当按照通常的方法,用钠离子选择性电极和参比电极测定钠离子时,其电池电动势( $E_{Na}$ ) (电位差,简称电位)与钠离子活度( $a_{Na}$ )的关系为:

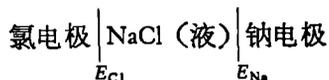
$$E_{Na} = (E_{Na}^{\circ} + E_j - E_{\bullet}) + \frac{RT}{F} \ln a_{Na} \quad (1)$$

式中  $E_{Na}^{\circ}$  为钠电极的“标准”电位,  $E_{\bullet}$  为参比电极的电位,  $E_j$  为参比电极的盐桥与待测液之间的液接电位,  $R$ 、 $T$ 、 $F$  具有通常的意义。

当用氯离子选择性电极测定氯离子时,相应的关系为:

$$E_{\text{Cl}} = (E_{\text{Cl}}^0 + E_j - E_{\text{Na}}) - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}} \quad (2)$$

如果不使用参比电极,而直接用钠电极和氯电极构成一个电池:



其电动势为:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Na}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}} - \left( E_{\text{Cl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}} \right) \\ &= (E_{\text{Na}}^0 - E_{\text{Cl}}^0) + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Na}} \cdot a_{\text{Cl}}) \end{aligned} \quad (3)$$

根据定义, NaCl 的平均活度  $a_{\text{NaCl}}$  为:

$$a_{\text{NaCl}} = (a_{\text{Na}} \cdot a_{\text{Cl}})^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

或

$$p_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} (p_{\text{Na}} + p_{\text{Cl}}) \quad (5)$$

所以可以根据式(3)中电动势  $E$  的测定,计算氯化钠的平均活度。但实际上土壤中钠离子活度和氯离子活度并不像纯 NaCl 溶液中那样相等,所以根据两支电极组成的电池的测量结果计算出来的数值,应该称为“表观平均活度”,在本文中简称为平均活度,以  $p_{\text{NaCl}}$  表示。

## 二、影响电位平衡的因素

离子选择性电极真实地响应待测体系中离子活度的基本条件,是在电极表面建立起平衡电位。例如当用钠离子选择性电极和氯离子选择性电极测定土壤悬液中的该种离子时,其情况与一般溶液中的测定并无不同。但当在田间直接测定原位土壤时,如果土壤的含水量低到一定程度,则电极表面所接触的可能是不连续的液膜,这时即使与土壤液膜接触处的电极表面建立起了平衡电位,却可能在不接触处仍保持原来的电位,而使整个电极表现出一个混合电位,不能真实地反映土壤中的离子状况。

但是另一方面也应该设想,这种混合电位不会长期维持下去。这是因为,由于电极表面的整个液膜中离子分布不匀,必将进行离子扩散,直至各处的离子活度相等,即电极建立起响应土壤体系的平衡电位为止。

在实际工作中较为关心的是,这种平衡电位的建立需要多长时间,其主要影响因素是什么,以及如何促进这种平衡电位的建立。

图 1 是在实验室条件下的试验结果。所用土壤含 NaCl 0.04%。另取一份土壤,加入 NaCl 使其含量为 1%。分别加入一定量的水使水分为 10% 或 20%,放置平衡后插入钠电极和参比电极,记录电位值。由图看出,建立平衡电位所需的时间最长不超过 6 分钟。在同样含盐量的条件下,含水量高者的平衡时间较短。在含水量相同时,钠离子的浓度愈高,平衡时间愈短。显然,前者是由于土壤含水量高时,电极所接触的土壤液膜的面积较大,

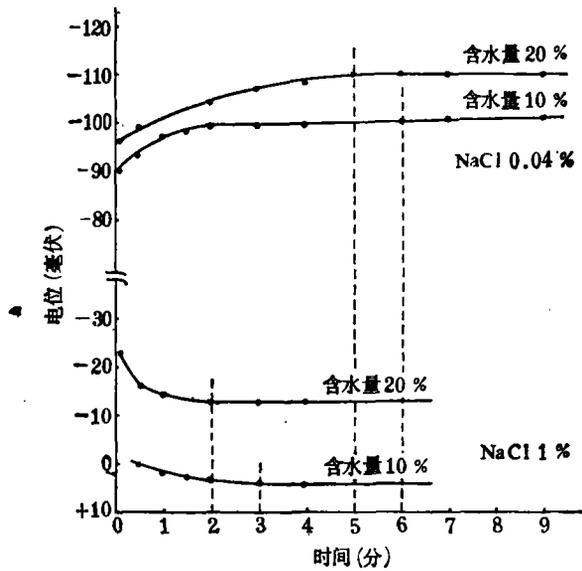


图 1 土壤水分和 NaCl 含量对钠电极平衡时间的影响

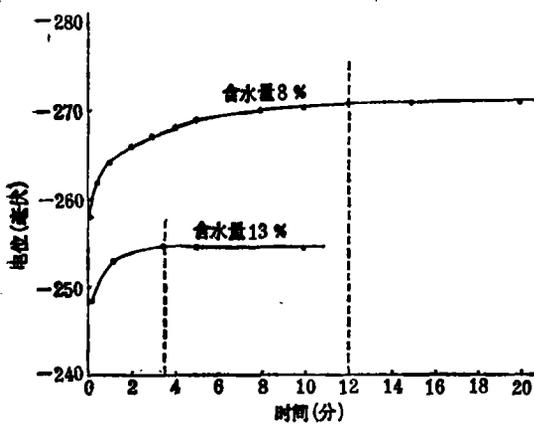


图 2 土壤含水量对  $P_{NaCl}$  测定平衡时间的影响(江苏盐城)

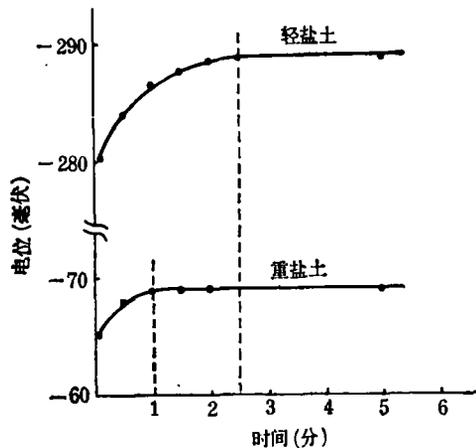


图 3 土壤含盐量对  $P_{NaCl}$  测定平衡时间的影响(土壤含水量均为 20%)(江苏盐城)

易于达到全部电极表面的离子平衡,后者是由于钠离子浓度高时各点的浓度梯度较大,易于达到扩散平衡所致。

氯电极的趋势与钠电极相同,但水分和氯离子浓度的影响更为明显。例如对于含 NaCl 0.04% 的土壤,其含水量为 10% 和 20% 的平衡时间分别为 7 和 3 分钟,含 NaCl 0.2% 时分别为 5.5 和 2.5 分钟,含 NaCl 1% 时分别为 3.5 和 2 分钟。

在田间条件下,同样反映出水分含量和 NaCl 含量对平衡时间的影响。由图 2 可见,一个含水 13% 的土壤中电位的平衡时间为 3.5 分钟,而一个含盐量相近但含水量为 8% 的土壤中则长达 12 分钟。图 3 表明,在重盐土中 1 分钟即达平衡电位,而轻盐土则需 2.5 分钟。

据试验,温度高时平衡时间较短。

当土壤较干时,为了加快平衡电位的建立,可以在插入电极后,在两个电极周围的土壤中加入少许蒸馏水或淡水,稍待,俟过多的水分渗走以后,读电位值。这样做的另一个好处是,这相当于雨后过多的水分渗漏以后的土壤水分状况,使各次测定都是在接近土壤田间持水量的条件下进行,便于同一土壤的盐分动态比较或不同土壤之间的相互比较。

土壤加水后对测定结果有多大影响?由图4可见,虽然当加水次数多时由于稀释效应而使结果变低,如果只加水一次(数毫升), $\Delta p_{\text{NaCl}}$  为 0.02—0.04 对测定结果的影响不大。

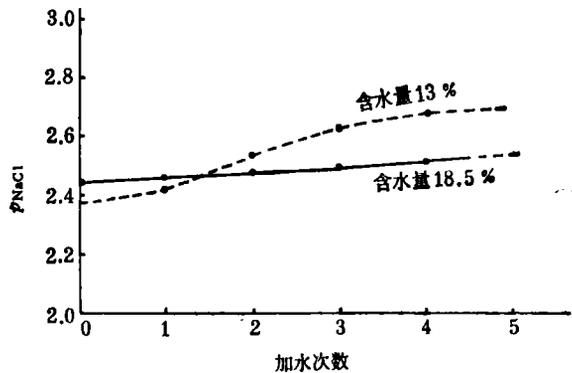


图4 加水次数对  $p_{\text{NaCl}}$  测定结果的影响(江苏盐城)

此外,在插入电极时,使电极在土壤中反复转动或预先将电极在土壤中擦拭若干次,或使电极先在土壤中预平衡,都可较快地得到平衡电位。

由上看来,在一般田间水分条件下,可以在 10 分钟以内得到平衡电位,如果再采取适当措施,可以在 2—5 分钟或更短的时间内得到正确读数。因此,用钠电极和氯电极直接测定原位土壤中的 NaCl 数量,不仅是可行的,而且也是可靠的。

### 三、土壤对电极性能的影响及其消除

电极与土壤反复接触以后,土壤可能对电极的性能发生影响。以下根据两种电极的特点,分别讨论。

#### (一) 氯电极

氯电极系由 AgCl 和 Ag<sub>2</sub>S 的混合沉淀细粒压制而成,在细粒之间有很多微孔。如果这些微孔被土壤颗粒堵塞,则可能会阻碍氯离子向 AgCl 表面的扩散,从而延长建立平衡电位的时间。图 5 是这方面一个试验结果。由图看到,第 1 次需要 2 分钟,以后平衡时间减少,到第 3—5 次时,数秒钟即可达到平衡电位。显然,这是由于电极电位的“记忆效应”,即上节所述的预平衡效果所致。但到第 6 次以后,平衡时间增长。设想,这是由于土粒对电极表面微孔的堵塞所致。

表 1 擦拭对氯电极平衡电位的影响\*

处理系列	各次平衡电位读数(毫伏)
1	88 88 88 88 88 88 89 89 89 90 90 90 90 90 91 91
2	88** 88 88 88 89 89 89 90 90 90 90 91 91 91
3	88** 88 88 88 89 89 89 89 89 90 90 90 90 91 91

\* 土壤含 NaCl 0.2%,含水量 20%;平衡时间均在 3 分钟之内。

\*\* 氯电极用细金刚砂纸擦拭后的电位。

土粒的影响与土壤类型有关。据试验,轻粘土的影响比中壤土为大。

为了消除这种影响,可在测定数次以后用细金钢砂纸轻擦电极,将粘附有土粒的最外层擦去,使重新露出光洁的电极表面。由表 1 的结果可见,采用这种措施后,电极可以重新建立正确的平衡电位。

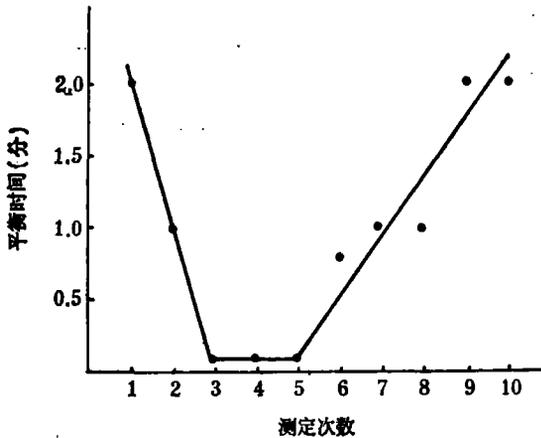


图 5 氯电极不同测定次数的电极电位平衡时间  
(土壤含 NaCl 1%, 含水量 20%)

## (二) 钠电极

钠电极系由玻璃吹制而成,表面光滑,没有被土粒堵塞微孔的问题。但如果在土壤中测试以后不将土粒擦净,表面粘附的土粒也有可能阻碍平衡电位的建立。另外,钠玻璃电极具有钠功能的一个基本条件是电极表面的一层玻璃充分水化,形成“凝胶层”。如果电极与含水量较低的土壤长期接触,凝胶层有可能变薄,从而影响电极的功能。

在一个试验中,钠电极在  $10^{-3} M$  NaCl 溶液中的电位原为 142 毫伏(对饱和甘汞电极)。在含 NaCl 0.2%, 含水 10% 的土壤中的 10 次测定数值分别为 42, 41, 41, 41, 41, 38, 38, 38, 38, 38 毫伏。再将电极放置于  $10^{-3} M$  NaCl 溶液中时,电位变为 146 毫伏。但电极在  $10^{-3} M$  NaCl 溶液中浸泡数分钟后,电位可以恢复到原来数值。

在实际工作中,为了防止较干的土壤对钠电极的性能的可能影响,可在测定数次后用水湿润电极表面一次。

## 四、方 法

根据以上的结果,提出如下的测定方法。

### (一) 电极

1. 钠电极。钠离子选择性电极的玻璃可使用两种配方。一种含  $SiO_2$  75% (克分子,下同),  $Na_2O$  20%,  $Al_2O_3$  5%, 其电极选择性系数  $K_{NaK}$  为 0.9 左右,这种玻璃较易加工。另一种含  $SiO_2$  68.5%,  $Na_2O$  20%,  $Al_2O_3$  10%,  $Tl_2O_3$  0.5%,  $GeO_2$  1.0%, 这种玻璃的  $K_{NaK}$  较小,但加工较难。熔好玻璃后,吹成锥形电极,电极杆的直径约 8 毫米,长约 10 厘米,敏感部分长约 2 厘米。按常法安装内参比电极和导线。

2. 氯电极。按常法制备  $AgCl:Ag_2S$  为 1:1 的细粉,压成直径约 1 厘米,厚约 5 毫米的圆片,磨成锥形,用环氧树脂和南大 703 胶粘于直径 8 毫米,长 12 厘米的玻璃管的一端,按常法安装内参比电极和导线。

3. 参比电极。市售的甘汞电极或自制的  $Ag-AgCl$  电极。

### (二) 仪器

DD-2 型电极电位仪或其他输入阻抗在  $10^{11}$  欧姆以上,能区分 1 毫伏的便携式电位

计。

### (三) 测定

测定 NaCl 的平均活度时, 将两种电极直接插入土壤的待测部位。入土时一面左右转动, 一面轻轻用力下压, 使电极垂直插入土中。两支电极的距离不宜过远, 以数厘米(10 厘米以下均可) 为宜。如果欲测定土壤自然含水条件下的离子活度, 可待数分钟至约 10 分钟, 至达平衡电位后读数。如果土壤过干, 或欲在同样含水量条件下相互比较, 可在电极周围加少许蒸馏水或淡水, 待 2—5 分钟后读数, 测完后将电极轻轻取出, 用水洗净或用纸擦净, 再进行下一测定。测定数次后需用细砂纸将氯电极的表面擦去一层, 用水冲洗钠电极一次。

测定一个剖面的 NaCl 变化时, 先挖一土坑, 然后将电极斜插于剖面的不同土层, 依次测定。

如果土壤过紧, 可以先用工具松动一下, 再插入电极。但也不宜过松, 否则可能延长平衡时间。

如果欲分别测定钠或氯离子的活度, 可使用一支指示电极, 再插入一支参比电极, 进行测定。参比电极与指示电极的距离不影响测定本身, 但宜相距数厘米以上, 以免盐桥中的 K 离子和 Cl 离子扩散至电极表面。

将测定的电位值与标准溶液进行比较, 即可得出欲知数值。

## 五、应用举例

为了检验方法, 在山东广饶和江苏盐城的滨海盐土地区, 进行了一些测定, 以下举几个例子。

1. 土壤剖面中  $p_{\text{NaCl}}$  的变化。图 6 示三种盐土剖面中  $p_{\text{NaCl}}$  的变化情况。由图 6 看到用本法不仅能将含盐量高的、中度含盐量和含盐量低的土壤中含 NaCl 情况区分出来, 而且能够区分同一土壤的不同土层中  $p_{\text{NaCl}}$  的差异。三个剖面都是在约 30 厘米以下, 其各层次中含 NaCl 量基本一致, 而在 30 厘米以上, 含盐量高的有盐分聚积, 中度含盐量和轻度含盐的土壤则反有淋失。在 0—10 厘米的土层内, 含盐量也随深度而有明显差异。

2. 钠离子和氯离子含量的剖面分异。钠离子和氯离子的性质不同, 在土壤中的行为也有异。钠离子可被土壤部分吸附, 而氯离子则存在于溶液中, 甚至被土壤负吸附。这样, 当可溶盐随水分在剖面中移动时, 氯离子的移动趋势比钠离子为强。图 7 表明了这种情况。由图看到, 在上层氯较钠为少, 而在下层则较钠为多。由于这个剖面的含盐量是上少下多, 这表明氯离子较钠下淋得厉害。实际上, 这个结果是在夏季多雨季节雨后不久测定的。

3. 几种土壤的含盐状况。在山东广饶滨海盐土地区, 根据植物的长势, 选择了几种土壤, 直接测定表土的  $p_{\text{Na}}$ ,  $p_{\text{Cl}}$  和  $p_{\text{NaCl}}$ , 并同时将锥形电导电极插入土中, 测其电导。八种土壤的质地为轻壤至重壤。测定时, 正值雨后不久, 故均几乎为水分饱和。从表 2 的结果看, 几种土壤的  $p_{\text{NaCl}}$  最大相差约两个单位, 其差异情况与植物长势的差异情况一致。

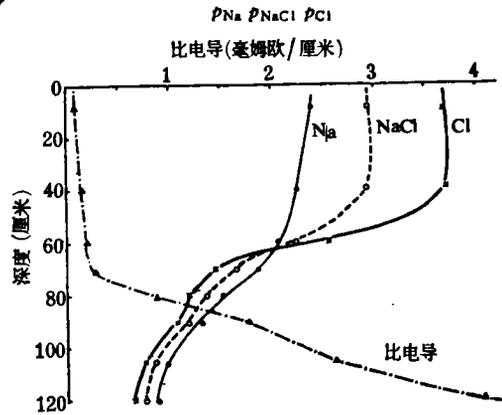
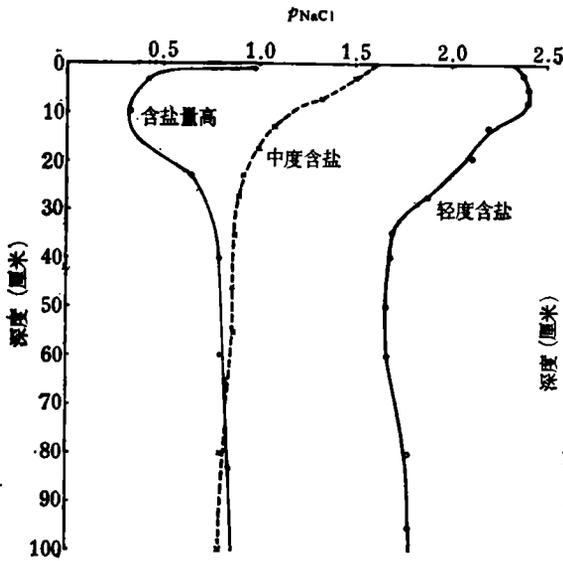


图6 三种盐土剖面中  $p_{NaCl}$  的变化(江苏盐城) 图7 盐土剖面中  $p_{Na}$  和  $p_{Cl}$  的变化(山东广饶)

表2 几种土壤表土的  $p_{Na}$ 、 $p_{Cl}$  和  $p_{NaCl}$  (山东广饶)

测点号	植物长势	比电导* (毫姆欧/厘米)	$p_{Na}$	$p_{Cl}$	$p_{NaCl}^{**}$ (计算)	$p_{NaCl}$ (实测)	$\Delta p_{NaCl}$ (计算-实测)
4	光板地	2.10	1.36	1.56	1.46	1.43	0.03
5	稀疏短草	1.10	1.54	2.13	1.84	1.79	0.05
1	高粱长势良好	0.61	1.93	3.04	2.49	2.40	0.09
2	同上	0.53	2.00	2.63	2.32	2.25	0.07
3	同上	0.45	2.17	3.38	2.78	2.72	0.06
6	高粱长势良好, 杂有狗尾草	0.35	2.35	2.65	2.50	2.45	0.05
7	玉米长势良好, 杂有狗尾草	0.28	2.38	3.95	3.17	3.10	0.07
8	山芋长势良好, 杂有狗尾草	0.13	2.83	3.72	3.28	3.23	0.05

\* 25°C 时的结果。

\*\* 即  $\frac{1}{2}(p_{Na} + p_{Cl})$ 。

表3 土壤  $p_{NaCl}$  的微域差异(表土)

测点	各次测定值	平均值 ( $\bar{x}$ )	标准差 ( $s$ )	标准误 ( $s_{\bar{x}}$ )	变异系数 ( $CV$ )(%)	全距 ( $R$ )
大麦行间	2.26 2.25 2.18 2.16 2.21 2.44 2.54	2.25	0.12	0.02	5.4	0.47
	2.44 2.42 2.39 2.47 2.48 2.15 2.07					
	2.07 2.26 2.28 2.18 2.27 2.30 2.18					
	2.16 2.12 2.26 2.16 2.19 2.12 2.15					
	2.18 2.38 2.13 2.16 2.19 2.24 2.16					
蚕豆行间	1.41 1.47 1.43 1.48 1.39 1.21 1.37 1.28 1.30	1.19	0.13	0.02	11.0	0.52
	1.21 1.15 1.13 1.27 1.04 1.12 1.11 1.03 1.21					
	1.41 1.14 1.15 1.10 1.24 1.21 1.00 0.97 1.14					
	1.06 1.06 1.05 1.01 1.01 1.10 1.24 1.15 1.17					
	1.24 1.10 1.15 1.17 1.10 1.21 1.15 1.23 1.28					

$p_{Na}$  和  $p_{Cl}$  也表现了相同趋势。还可以看出, 根据  $p_{Na}$  和  $p_{Cl}$  计算的  $p_{NaCl}$  值与实测的  $p_{NaCl}$  相差在 0.1 单位以内。这个测定误差是由于使用参比电极时的液接电位和其他误差引起。根据一些其他测定结果,  $p_{NaCl}$  愈小 (即 NaCl 的浓度愈高),  $\Delta p_{NaCl}$  愈小, 约  $p_{NaCl}$  在 1.5 以下时,  $\Delta p_{NaCl}$  在 0.03 单位以内。

4. 土壤  $p_{NaCl}$  的微域差异。为了了解土壤中 NaCl 含量的微域差异情况, 在江苏盐城新洋试验站一块大麦与蚕豆间作的条田中, 分别在大麦行间和蚕豆行间测了数十个点, 其测定结果与有关的计算结果列于表 3。

由表 3 看出, 在同一块田中, 由于作物覆盖度不同, 土壤含盐量的差异很大。蚕豆行间的土壤的 NaCl 平均活度比大麦行间土壤小一个单位。在同一种作物的行间, 其测定结果最大差值为 0.47—0.52, 这约相当于 7 倍之差。从这些结果, 可以看出土壤中含盐量的微域差异程度。因此, 在实际工作中, 为了使测定结果代表一种土壤的含盐量的平均情况, 重复测定若干点是必要的。

## 六、讨 论

在测定土壤中的可溶性盐时, 习惯于用一定比例的水将盐溶出, 测其总浓度。用本法测得的结果, 代表氯离子和钠离子的活度, 即该离子在测定时的水分条件下的活性浓度。这是两个不同的概念。前者代表在土壤中可能对土壤性质或植物生长起作用的氯和钠离子的最大数量, 后者代表在自然条件下正在实际起作用的数量。前者作为盐土的基本性质的一个可以相互比较的指标有其用途, 后者更便于与作物生长直接联系起来。或许认为, 氯和钠离子的活度受土壤水分含量的影响, 因此在田间条件下经常变动, 不易得到“恒定”的测定结果。但是, 这正是客观反映了土壤的实际情况。当然, 必要时也可以在做出一些假定或与一系列土壤的浓度实测结果进行比较后, 将活度测定结果换算成习用的浓度单位。但是我们看不出为什么一定需要放弃一个更真实的直接指标, 而再换算成一个较为间接的指标。正如在土壤酸度的研究中, 既需要知道土壤的交换性酸总量, 更需要知道土壤的 pH, 特别是植物根系所实际接触的土壤的 pH 一样, 我们认为,  $p_{NaCl}$  或  $p_{Na}$  或  $p_{Cl}$  是研究盐渍化土壤的性质与植物生长的关系时的一个很有价值的指标。

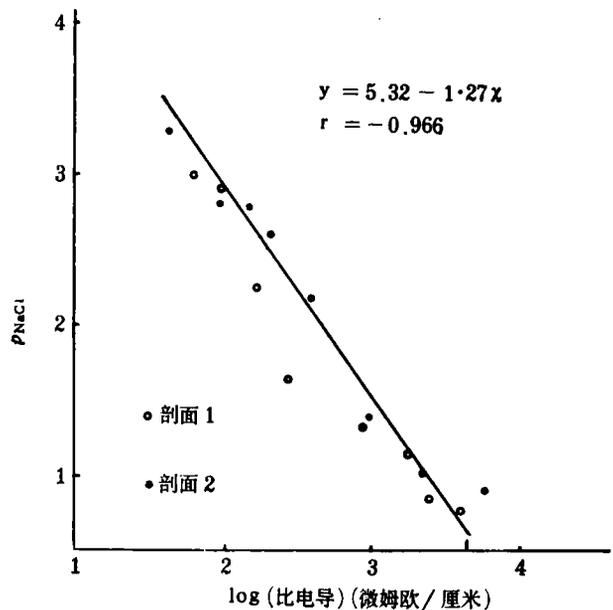


图 8 两个土壤剖面中  $p_{NaCl}$  与电导的相关性 (山东广饶)

在测定  $p_{Na}$  或  $p_{Cl}$  时, 由于液接电位的影响, 使结果有一定的不肯定性。但是在盐渍化土壤中, 由于离子强度较大, 液接电位引起的测定误差可能不是很大。

本方法所测定的仅是氯和(或)钠离子(包括小部分钾离子), 而不代表所有的可溶盐。因此, 作为盐土的指标时, 它特别适用于以氯化钠为主的滨海盐土。

为了在田间约测土壤的可溶性盐的总量, 常测定土壤电导。为此, 曾设计了各种型的电导电极(于天仁等, 1976)。我们曾在测定  $p_{NaCl}$  的同时用锥形电导电导电极测定土壤的电导。由图 8 中两个典型剖面的  $p_{NaCl}$  与电导的相关性的比较可见, 虽然相关系数  $-0.966$ , 各点仍有些散乱, 这显然是由于两种方法所依据的原理不同。土壤电导不仅受水分含量的影响较  $p_{NaCl}$  大得多, 而且土壤质地、结构以及带电荷的土壤胶粒本身, 都会影响测定结果。

## 摘 要

使用锥形氯离子选择性电极和钠离子选择性电极, 研究了在田间直接测定原位土壤中的氯化钠平均活度问题。

在一般的田间水分条件下, 氯电极和钠电极插入土中后, 一般 10 分钟以内可以达到平衡电位。土壤含水量和  $NaCl$  量愈高, 平衡时间愈短, 在田间持水量时, 2—5 分钟以内即可平衡。

电极长期使用后, 土壤胶粒的粘附可影响氯电极的性能, 干土对钠玻璃电极的脱水作用可影响钠电极的性能。二者可分别用细砂纸擦拭和用水湿润电极的办法消除。

用本法研究了土壤剖面中  $p_{NaCl}$  的变化、氯离子和钠离子含量的剖面分异、几种土壤的含盐状况以及土壤中  $p_{NaCl}$  的微域差异, 并与电导法结果做了比较。

## 参 考 文 献

- 于天仁等编著, 1976: 土壤的电化学性质及其研究法(修订本)。第七章, 科学出版社。
- 董家祥、于天仁, 1964: 土壤电化学性质的研究, IV. 悬液效应的产生原因。土壤学报, 第 12 卷 3 期, 307—319 页。
- Baker, D. E. and Low, P. F., 1970: Effect of the sol-gel transformation in clay-water systems on biological activity: II. Sodium uptake by corn seedlings. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 34(1): 49—56.
- Davis, L. E., 1955: Ion pair activities in bentonite systems. Proc. 3rd Nat. Conf. Clay, Clay Minerals, 290—295.
- Davey, B. G. and Low, P. F., 1971: Physico-chemical properties of sols and gels of Na-montmorillonite with and without adsorbed hydrous aluminum oxide. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 35(2): 230—233.
- Russell, E. W. and Cox, G. A., 1950: The direct determination of ionic activity products or ratios in soils. Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci., 1: 138—141.
- Крупский, Н. К., Александрова, А. М. и Губарева, Д. Н., 1975: Электрометрические методы определения активности ионов в почвах. X. Электрометрический метод определения известкового потенциала в почвах. Агрохимия, № 3: 133—138.
- Крупский, Н. К. и др., 1973: Электрометрические методы определения активности ионов в почвах. III. Метод определения активности ионов хлора в почвах. Агрохимия, № 11, 134—137.

## STUDIES ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOILS. VII. POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF THE MEAN ACTIVITY OF NaCl IN SOILS IN SITU

Zhang Dao-ming, Zhang Xiao-nian, Li Cheng-bao, Wu Jun and Yu Tian-ren  
(*Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

### Summary

A potentiometric method for the determination of the apparent mean activity of NaCl in saline soils in situ was proposed. A spear-type sodium-selective glass electrode and a spear-type chloride-selective pressed electrode were used. It was found that under ordinary circumstances the equilibrium potential between the electrodes and the soil generally reached within 10 min. after the insertion of the electrode into the soil, the actual time being dependent on the water content and NaCl content of the soil. For most saline soils with a water content near field capacity, the equilibrium time was 2—5 minutes.

Prolonged usage may affect the function of the electrodes due to the adhesion of soil colloidal particles on the surface of the chloride-selective electrode and the dehydration of the sodium-selective electrode. These effects may be avoided by frequent rubbing with fine emery paper and rinsing with water respectively.

Some experiments have been made to prove the applicability of the proposed method. The distribution of  $p_{\text{NaCl}}$  in soil profiles, the differentiation of chloride ions and sodium ions within a profile, the NaCl content of representative saline soils and the heterogeneity of surface soils with respect to NaCl content were studied. The comparison with the conductometric results determined in situ were also made. In conclusion, it is considered that the proposed method might be convenient for studying the actual salt regime of soil in relation to the growth of plants directly in the field.