

陽離子交換量半微量速測法 (BaCl₂—H₂SO₄法)

羅 義 真

(內 蒙 古 大 學)

陽離子交換量的測定在土壤肥力及粘土礦物的研究方面有着十分重要的意義，因此關於交換量的測定方法前人曾作了不少工作。

醋酸鉍法是最早應用的方法^[1-3]，也是測定土壤離子交換量的經典方法，由於 NH₄Ac 的水溶液具有較大的緩衝性，溶液 pH 不易變化，因此一般認為此法測出的數據較為正確，但此法在實驗操作上較麻煩，此後出現了 Parker 的 Ba(OH)₂—NH₄Cl 法^[4]，Kelley 和 Chapman 等人的 Ba(OH)₂—NH₄Ac 法^[5]，Puri 的 KCl—(NH₄)₂CO₃^[3]，Бобко 的 BaCl₂—H₂SO₄^[7]法及 Захарчук 的 HCl—Ca(Ac)₂^[8]法等等^[9-11]。蘇聯學者 Гедройц 曾對土壤離子交換量的測定法作了詳盡的研究^[12]，在比較了八種測定方法後，認為溶液 pH 對交換量的測定有很大影響，pH = 7 時進行測定最為正確。

我們比較了若干測定陽離子交換量的方法，認為波布可—阿留申的 BaCl₂—H₂SO₄ 法最為簡便，原法將土壤首先用 Ba⁺⁺ 飽和，然後與標準 H₂SO₄ 溶液作用，使土壤為 H⁺ 飽和，Ba⁺⁺ 與 H₂SO₄ 結合成 BaSO₄ 沉澱，未消耗的剩餘酸用鹼液回滴定，這樣就可求出土壤吸收氫離子的量並計算陽離子交換量。此法的主要優點是交換為 Ba 土後，土中剩下少量自由的 BaCl₂ 液不洗乾淨對結果無影響(由於 BaCl₂ + H₂SO₄ → BaSO₄ ↓ + 2HCl，溶液中 H⁺ 濃度不發生變化，不影響滴定結果)，這樣就會省去幾次洗滌離子的時間。另一方面，利用了交換性 Ba⁺⁺ 與 SO₄⁼ 生成 BaSO₄ 沉澱，使交換反應一次能進行完全，而不需要多次交換，同時最後的分析方法用酸鹼滴定也是十分簡易和準確的。但是原法是應用在大量的(10 克)土壤交換量的測定中，BaCl₂ 交換完全與否是用定性的試驗，一般交換要 8—14 次，而且交換又是用過濾的方法，因此費時既多，試品用量亦大，不能很好的應用於少量樣品，如土壤膠體的研究。為此，我們曾進行了若干條件試驗，企圖將原法略加改進，保存原法的基本原則及優點，使其適宜於少量樣品的快速測定。

實 驗 部 分

在工作中，我們本着克服 Бобко 法氏操作費時不能進行快速測定的缺點此一目的，先後進行了 BaCl₂ 溶液與樣品交換次數、H₂SO₄ 或 BaCl₂ 溶液與樣品交換的時間、用 H⁺ 交換 Ba⁺⁺ 時 H₂SO₄ 用量以及用 BaCl₂ 交換後水洗滌次數等對陽離子交換量測定值的影響的試驗，結果分別列為表 1—4¹⁾。

1) 初步試驗表明，對於交換量為 80—120 毫當量/100 克的樣品，取用樣品量 0.3—0.5 克即可準確測定。因此各項條件試驗取用樣品量均在 0.3—0.5 克間。

表 1 BaCl₂ 交換次數對於測定結果的影響

樣 品	常家溝斑脫岩	出山店斑脫岩 125 VI
	交換量 毫當量/100克	交換量 毫當量/100克
1	95.94	—
2	99.22	112.90
3	100.4	—
4	98.33	112.20
6	97.73	111.85
8	—	111.63

由表 1 可見，一般用 BaCl₂ 溶液交換二次即已足夠。這樣就可以免去原法中檢查 Ca⁺⁺ 的手續。表 2、4 的結果表明，無論 H₂SO₄ 或 BaCl₂，交換作用都是進行得很快的，並不需要很長的交換時間；用 H⁺ 交換 Ba⁺⁺ 前，適當去掉大部分的自由 BaCl₂ 是必要的，一般用水洗滌一次即已足夠。在試驗條件下，

交換 Ba⁺⁺ 的 H₂SO₄ 用量，一般用 25 毫升即已足夠(表 3)。

從 BaCl₂ 交換次數的試驗(表 1)中還可以看到，交換一次已達 95% 以上，第二次加入的 BaCl₂ 溶液中被交換出的其他陽離子已很少，因此第二次離心後的上部澄清液，可供另一樣品第一次交換用，表 5 的結果證明這樣作是完全可行的。

表 2 交換時間對於測定結果的影響

	加 BaCl ₂ 後放置過夜次日離心(交換一次)	加 BaCl ₂ 後攪動立刻離心(交換一次)	加 H ₂ SO ₄ 後放置過夜(BaCl ₂ 交換兩次)	加 H ₂ SO ₄ 攪動後放 10 分鐘(BaCl ₂ 交換兩次)
交換量毫當量/100克	95.94	96.95	104.7	103.9
	95.20	96.70	103.2	103.3

根據上述試驗結果，我們採取了如下的操作步驟：

(1) 稱取一定量烘乾(或風乾)的土樣¹⁾，置於一已知重量之離心管中(用 $\frac{1}{100}$ 感量之天平稱)加 20—25 毫升 1 N BaCl₂ 充分攪動(用橡皮杵攪一分鐘)後離心，倒出上部

表 3 H₂SO₄ 用量對於測定結果的影響

H ₂ SO ₄ 用量	交換量 毫當量/100克	平均值
25 毫升	103.9, 103.2	103.6
50 毫升	103.3, 104.7	104.0

表 4 用水洗滌次數對於測定結果的影響

	不 洗	洗 1 次	洗 2 次
交換量 毫當量/100克	63.43	104.3	105.0

澄清液，再加 20—25 毫升 1 N BaCl₂ 同上交換一次(共二次)。

(2) 加 20—30 毫升蒸餾水於已為 Ba⁺⁺ 飽和的土樣中，攪動離心一次，倒淨上部澄清液，然後將離心管與濕土樣在 $\frac{1}{100}$ 感量天平中稱量(g_1)。

(3) 立刻準確的加入 25 毫升(或 50 毫升)0.05 N H₂SO₄ 於已稱量後之土樣中，充分攪動，放置數分鐘然後離心²⁾。

1) 稱取土樣之多少與土樣本身交換量有關：

蒙脫類(交換量在 80—120 毫當量/100 克)	0.3—0.5 克
伊利類(交換量在 20—40 毫當量/100 克)	0.5—0.8 克
高嶺類(交換量在 3—15 毫當量/100 克)	1.0—1.2 克

土樣若不是 110°C 烘乾者可從已知水分來計算絕對乾燥土樣之交換量。

$$\text{絕對乾燥土樣之交換量} = \text{測出交換量} \times \frac{100}{100 - y} \quad (y \text{ 為水分百分率})$$

2) 在夏天或室溫較高的情況下，為了避免 H₂SO₄ 蒸發影響結果，離心時最好加蓋。

(4) 將離心後的上部澄清液
 倒入一乾的容器中，準確的吸出
 10 毫升(或 20 毫升)溶液，用標定
 好之 0.1 NNaOH 滴定(酚酞為
 指示劑，用半微量滴定管滴定)，
 同時吸出 10 毫升(或 20 毫升)未

表 6

交換量 毫當量/100 克	第 1 次用廢 BaCl ₂ 第 2 次用新 BaCl ₂	兩次都用新 BaCl ₂
	103.9 104.7	平均 104.3 104.3

經交換之 H₂SO₄ 液，用同濃度之 NaOH 滴定之，從兩者之差值即可計算交換量。

交換量的計算¹⁾：

$$\text{交換量(毫當量/100克)} = \frac{25 \times V_1 \times N - (25 + e) \times V_2 \times N}{10 \times m} \times 100$$

N——NaOH 溶液濃度；V₁——滴定 10 毫升未交換前 H₂SO₄ 所需 NaOH 毫升數；
 V₂——滴定 10 毫升交換後 H₂SO₄ 所需 NaOH 毫升數；m——稱的土重；10——吸出滴
 定之 H₂SO₄ 體積(若吸 20 毫升此應為 20)；25——加入土壤中 H₂SO₄ 量(若加 50 毫升
 此應為 50)；e——校正濕土中之水分(e = g₁ - g₂。g₁ = 濕土重 + 離心管重；g₂ = 乾土

表 6 各種交換量測定法的比較

		本 法 (BaCl ₂ -H ₂ SO ₄)	MnCl ₂ 法	NH ₄ Ac 法	Ca (OAc) ₂ 法
常家溝斑脫岩 <1μ 部分	交換量	111.1	110.0	105.8	96.10
	毫當量/100 克	111.3	110.4	106.4	98.58
	平均值	111.2	110.2	106.1	97.33
		本 法 BaCl ₂ -H ₂ SO ₄	Захарчук 法 HCl-Ca(OAc) ₂	BaCl ₂ -NH ₄ Ac	CaCl ₂ -NH ₄ Ac
出山店斑脫土 1	交換量	82.95	79.95	83.80	85.81
	毫當量/100 克	82.90	79.68	83.00	85.93
	平均值	82.93	79.82	83.40	85.86

表 7 具有不同交換量值樣品的測定結果

樣品種類	樣品名稱	交換量	毫當量/100 克	平均值	相對誤差
漂脫石類	常家溝斑脫岩	111.1	111.3	111.2	1% 以下
	內蒙皂石	103.6	103.3	103.5	1% 以下
	出山店斑土 I	96.74	96.84	96.79	1% 以下
	出山店 125 VI	111.4	111.7	111.6	1% 以下
伊利石類	黃土(<1μ)	34.15	34.11	34.13	1% 以下
	出山店 125 III	41.68	41.99	41.84	1% 以下
	出山店 125 VI	27.87	28.07	27.97	1% 以下
石英類	黃土>10μ (研磨)	0.2484	0.2599	0.2542	5% 以下
	黃土>10μ (研十化)	0.1651	0.1602	0.1627	3% 以下
高嶺石類	陽西瓷土	3.406	3.531	3.469	4% 以下

1) 原法計算有誤。

重(m) + 離心管重)

實驗結果示例:

我們曾用上述方法與其他常用陽離子交換量測定法進行了比較(表6)。由表6可見本法的測定結果與其他方法,特別是MnCl法,是十分接近的,因此可以認為其測定值是正確的。

爲了瞭解本法的適用範圍,我們還用本法測定了幾種不同粘土礦物的陽離子交換量

表 8 Бобко 氏法與本法的比較

	原 法	新 法
土 樣	3—10克	0.3—1.2克
BaCl ₂ 交換次數	8—14次	2—3次
BaCl ₂ 用量	400—700毫升	25—50毫升
H ₂ SO ₄ 用量	500毫升	25—50毫升
NaOH 用量	50毫升	10—15毫升
工作效率	2—3天測12—16個標本次	1天測12—16個標本次

(表7)。表7表明,本法能用於陽離子交換量爲0.2—120毫當量/100克的樣品的準確測定,交換量在25毫當量/100克以上者,相對誤差均在1%以下;交換量很小者,誤差較大,但最大相對誤差亦能保持在5%以內。

現將 Бобко 原法與本法比較列爲表8。

結 論

1. 比較了若干種陽離子交換量的測定方法,我們認爲 Бобко 的 BaCl₂—H₂SO₄ 法能正確的在較大範圍內測定土壤及粘土礦物之離子交換量。

2. 將原法由大量改爲半微量,並藉助於離心機將其改爲快速測定,這樣提高效率2—3倍,節省樣品藥物5—10倍。

3. 實驗中測定粘土礦物的樣品較多(特別是濛脫土)對於土壤測定較少(只有一種黃土),對土壤的適合情況尚須更多的實驗測定加以證實。

參 考 文 獻

- [1] Bray R. H. and F. M. Willhite, 1929. Determination of total replaceable bases in soils. Ind. and Engin. Chem., Anal. Ed., p. 144.
- [2] Michael Peech, 1941. Determination of exchangeable bases in soils. Ind. and Engin. Chem., Anal. Ed., p.p. 436—441.
- [3] Schollenberger C. J. and R. H. Simon, 1945. Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil—Ammonium acetate method. Soil Sci., Vol. 59, p.p. 13—24.
- [4] Parker F. W., 1929. The determination of exchangeable hydrogen in soils. J. Amer. Soc. Agron., Vol. 21, p.p. 1030—1039.
- [5] Chapman H. D. and W. P. Kelley, 1930. The determination of the replaceable bases and the base-exchange capacity of soils. Soil Sci., Vol. 30, p.p. 391—406.
- [6] Puri A. N., 1934. A new method of determining base-exchange capacity of soils. Soil Sci., Vol. 37, p.p. 105—108.
- [7] А. В. 彼堅布爾斯基, 1957. 農業化學分析. 科學出版社, 178—184 頁.
- [8] Захарчук П. В., 1953. Новый универсальный метод определения емкости поглощения почв. Почвоведение, № 7, стр. 65—68.
- [9] 許冀泉、熊毅, 1955. 陽離子交換量半微量速測法. 土壤學報, 三卷一期, 31—37.
- [10] Adolf Mehlich, 1942. Rapid estimation of base exchange properties of soil. Soil Sci., Vol. 53, 1—15.
- [11] Irvin C. Brown, 1943. A rapid method of determining exchangeable hydrogen and total exchangeable bases of soils. Soil Sci., Vol. 56, 353—357.
- [12] Гедройц К. К., Избранные сочинения. Том II, стр. 192—253.

УСКОРЕННЫЙ ПОЛУМИКРОКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ КАТИОНОВ

(BaCl₂ — H₂SO₄ МЕТОД)

Лу И-чжэнь

(Внутримонгольский университет)

РЕЗЮМЕ

(1) Сравнив некоторые методы определения емкости поглощения катионов, мы считаем, что метод Е. В. Бобка (BaCl₂—H₂SO₄) позволяет в сравнительно большом объеме правильно определить емкость поглощения ионов почвы и глинистых минералов.

(2) Если заменяют в этом методе макроколичество полумикроколичеством и при помощи центрифуги делают его ускоренным, то производительность его увеличивается в 3—4 раза, а затрата образцов и медикаментов уменьшается в 5—10 раз.

(3) Эксперименты были проведены главным образом на образцах глинистых минералов (в частности на монтмориллонитах), а мало на почвах (только на лессе), вследствие чего подтверждение его эффективности для почвы требует еще проведения большого количества экспериментов.