

用四苯硼測定土壤中水溶性鉀

I. 銀量法和溴酸盐法*

李 酉 开

(北京农业大学)

測定鉀的常用方法(例如亞硝酸鈷鈉法、高氯酸法、氯鉑酸法、六硝基二苯胺法等)的一般缺点是沉淀的成分不恆定,靈敏性低,操作手續冗長。自從 G. Wittig 等^[1]提出用四苯硼(TPB)作為鉀的試劑的可能性以後,1951年 P. Raff 等^[2]即用於鉀的重量法測定。此後相繼研究的人很多。H. Flaschka 等^[3]曾就1960年前的文獻作一完整詳盡的評述。

四苯硼法測定鉀的主要優點在於四苯硼鉀(K-TPB)的成分十分準確,溶度極小,熱穩定性高,分子量很大,換算因數很小($\frac{K}{K-TPB} = 0.1092$),在某些容量分析方法中的當量很小,並且沉淀快速,干擾的離子也很少。因此這種方法的靈敏性和準確性都很高,操作手續比較簡捷,的確是測定鉀的化學方法中的巨大革新。

由於土壤中水溶性鉀及交換性鉀等速效性鉀的含量都很低,用一般化學方法測定的困難很大,火焰光度計法等又常限於儀器設備條件而難於廣泛應用,因此常常限制了這些形態的鉀的測定。本文對用 TPB 測定鉀的重量法和兩種容量法——銀量法和汞化後的溴酸鹽法的測定條件和操作方法曾作較詳細的研究,確定了三種方法的分析手續,並就北京郊區的內陸鹽漬土和唐山的濱海鹽漬土樣品做了水溶性鉀的測定,建議了幾種分析方法。

重 量 法

四苯硼測定鉀的重量法並不比容量法麻煩多少,因為多數容量法也需要先經 K-TPB 的沉淀步驟。K-TPB 的沉淀可在強酸、弱酸、中性或鹼性介質中進行。在酸性介質中,干擾離子較少,所得沉淀的顆粒較大,可濾性較好,但 TPB 離子較易分解,沉淀時的溫度不能太高^[4,5]。在鹼性介質中 TPB 離子很穩定,可以在沸熱時沉淀,但 K-TPB 沉淀的粒子較細;重金屬離子的干擾則可用 EDTA 掩蔽,銨離子可用甲醛掩蔽^[6,7,8]。

考慮到土壤水浸出液中主要的離子(Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻等)在通常含量範圍內對於 K-TPB 的沉淀不致有干擾作用,故本文除試用酸、鹼介質外,並曾作了直接在水中進行沉淀的試驗,以期簡化操作手續。在各種介質中進行沉淀和重量法測定的手續如下。

試劑 除冰醋酸、濃 HNO₃ 和 10% NaOH 以外,尚需下列試劑。

3% Na-TPB 沉淀劑: 3.0 克試劑級 Na-TPB (上海試劑廠三級試劑)溶于約 80 毫升水中,加入約

* 韓環丰、宋秀英同志協助部分分析工作。

1 克新配的純 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，力攪 1 分鐘，放置幾分鐘，用致密濾紙過濾，必要時回濾。澄清濾液用無鉀的 NaOH 溶液調節至 pH8 左右^[9]，加水稀釋至 100 毫升，存放於低溫不見光處。如日久變濁，須重濾後應用。

洗滌劑：上述沉淀劑用水稀釋 30 倍。

在醋酸中沉淀和測定 樣品溶液(含 K1—5 毫克)放在 150 毫升燒杯中，中和後稀釋至 25 毫升，加 1 毫升冰醋酸，在水浴中加熱至 70°C ，慢慢加入 2.5 毫升 3% Na-TPB ，同時用玻棒不斷攪動。放置 5—10 分鐘後，移入冷水浴(20°C 以下)充分冷卻，用已知重量的緊密微孔玻璃坩堝過濾，燒杯內壁和沉淀用洗滌劑仔細洗滌 3 次，每次用 2—3 毫升，再用水洗 3 次，每次 2—3 毫升。每份洗滌液須待前次洗液抽干後再行加入。坩堝及內容物在 $110-120^\circ\text{C}$ 烘 30 分鐘，移入干燥器冷卻半小時左右稱量。

在硝酸中沉淀和測定 樣品溶液同上稀釋至 25 毫升，加 0.15 毫升濃 HNO_3 ，在室溫時(20°C 以下)滴加 2.5 毫升沉淀劑，放置 5 分鐘後即同上過濾、洗滌、烘干、稱量。

在氫氧化鈉中沉淀和測定 樣品溶液同上稀釋至 25 毫升，加 1.25 毫升 10% NaOH ，在水浴中加熱至沸，慢慢加入 2.5 毫升沉淀劑，放置 5—10 分鐘，移入冷水浴充分冷卻，同上過濾、洗滌、烘干、稱量。

在水中沉淀和測定 樣品溶液中和後稀釋至 25 毫升，在 70°C 水浴中慢慢加入 2.5 毫升沉淀劑，放置 5—10 分鐘，同上冷卻、過濾、洗滌、烘干、稱量。

用 KCl 標準溶液(0.2 或 0.5 毫克 K /毫升)按四種方式沉淀和測定鉀的結果如表 1 所示。

表 1 四種重量法測定鉀的結果(表內數字為 2—4 次測定的平均值)

沉淀介質和溫度 ($^\circ\text{C}$)	加入 K 量 (毫克)	測得 K 量(毫克) (平均值及偏差)*	誤 差 (毫克)	沉淀的可濾性
0.7N HAcO , 70°	5.02	5.02 ± 0.02	0	有時須回濾，濾液微有乳光
	5.08	5.09 ± 0.01	+0.01	
	5.13	5.16 ± 0.02	+0.03	
0.1N HNO_3 , 19°	5.13	6.53 ± 0.01	+1.40	沉淀易濾清
H_2O , 70°	5.13	5.18 ± 0.01	+0.05	同 HAcO 情況
0.2N NaOH , 100°	5.13	5.25 ± 0.03	+0.12	同 HAcO 情況

* 偏差系指個別測量的平均偏差，下同。

在 HAcO 、 NaOH 和水中沉淀 K-TPB 的精密度和準確度都很高，但在 HNO_3 中沉淀的結果顯著偏高，沉淀劑有分解的現象。

銀 量 法

K-TPB 溶于丙酮後可用 AgNO_3 標準溶液直接滴定 TPB 離子，滴定終點時溶液中丙酮的濃度以在 30—50% 為宜^[10]。丙酮濃度不足時， K-TPB 將沉淀析出；濃度過高則 Ag-TPB 沉淀不完全。銀量法的指示劑有人用 K_2CrO_4 ^[7]，與莫爾法原理相似，但作者試用 AgNO_3 水溶液滴定时終點很不清楚。吸附指示劑則能獲得良好結果。由於 TPB 離子很大，不能被沉淀物表面吸附，故滴空前必須添加一些已知量的 Br^- (或 Cl^-)，才能獲得可見的終點。文獻上一般均用曙紅為吸附指示劑^[5,11]，未見有用螢光黃者。作者試用螢光黃時，只要控制好溶液的 pH 值，也能獲得良好結果，並且終點的變色比曙紅更為清楚。如果溶液為酸性，必須先用 10% NaHCO_3 中和，否則螢光黃將呈分子態而褪色。

用吸附指示剂进行银量法滴定时,光敏化作用非常显著,故滴定不能在日光强烈处进行,并须力求迅速完成,以免溶液中的银沉淀物变黑而妨碍终点的观察。在日光灯下滴定比在漫射光处较为稳定。

沉淀剂 Na-TPB 也同样地被 AgNO_3 定量滴定,故 K-TPB 沉淀必需正确地仔细洗涤,既须力求减少溶失,又需充分洗去残留的 TPB 离子。

根据上述实验结果,订定银量法的操作手续如下。

试剂 纯丙酮, 2M HAcO, 0.1M KBr, 10% NaHCO_3 , 0.02M AgNO_3 标准溶液, 1% 曙红指示剂, 0.2% 荧光黄指示剂。

以曙红为指示剂的银量法 按照重量法的任何一种手续,将样品溶液放在 150 毫升烧杯中,加 3% Na-TPB 使钾沉淀为 K-TPB,用 6—7 厘米紧密滤纸过滤,分别用洗涤剂和水各洗 3 次,每次用 2—3 毫升,洗至近于无 Cl^- 为止(必要时可用 AgNO_3 检查)。将滤纸和沉淀移入原烧杯,加 5 毫升丙酮溶解沉淀,再加 2 毫升 2M HAcO 和 1.00 毫升 0.1M KBr,用玻棒将滤纸摊开,小心擦搅,使纸上和烧杯壁上粘附的沉淀完全溶解。加 2 滴 1% 曙红指示剂,用 0.02M AgNO_3 标准溶液滴定至桔红色突变为桃红色为止,终点前须仔细擦洗杯壁,并用力振荡。计算钾量时校正加入的 KBr 量:

$$(V_{\text{Ag}^+} + M_{\text{Ag}^+} - V_{\text{Br}^-} - M_{\text{Br}^-}) \times 39.1 = \text{毫克 K}$$

V_{Ag^+} 和 M_{Ag^+} 为所用 AgNO_3 溶液的毫升数和克分子浓度; V_{Br^-} 和 M_{Br^-} 为加入的 KBr 溶液的毫升数和克分子浓度。

以荧光黄为指示剂的银量法 同上将钾沉淀、过滤、洗涤,移入原烧杯,加 5 毫升丙酮和 1.00 毫升 0.1M KBr,沉淀完全溶解后,加入 2 滴 0.2% 荧光黄指示剂。如沉淀系在 HAcO 中进行,此时往往因残留微量 HAcO 而致荧光黄褪色。遇此情况,可滴加 10% NaHCO_3 (约 1 或 2 滴)至溶液刚现黄绿色荧光为止。用 0.02M AgNO_3 溶液滴定至黄绿色荧光突变为洋红色为止,终点前须仔细擦洗杯壁沉淀。计算钾量时同上校正加入的 KBr 量。

按照上述手续测定 KCl 标准溶液中钾量的结果如表 2 所示。

表 2 四苯硼银量法测定钾的结果(表内数字为 2—4 次测定的平均值)

指示剂和滴定介质	加入 K 量 (毫克)	测得 K 量(毫克) (平均值及偏差)	误差 (毫克)
曙红, 0.4N HAcO 中	5.02	4.78±0.01	-0.24
	5.08	4.78±0.01	-0.30
荧光黄, 中性溶液中	1.02	1.00±0	-0.02
	2.54	2.52±0.01	-0.02
	5.02	4.77±0	-0.25
	5.08	4.72±0	-0.36

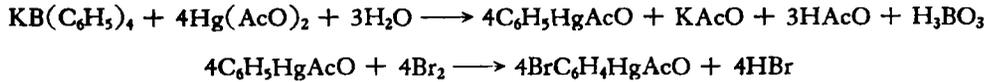
与表 1 比较,银量法测定钾的精密度在重量法的偏差范围以内,故此法的精密度主要决定于沉淀和洗涤步骤而不在于滴定部分。银量法所得结果的绝对值都一致偏低,这是吸附指示剂的终点稍早到达的缘故。

银量法的操作手续简便快速,所需费用亦低廉,不及亚硝酸钴钠常量法的一半。大批分析时如回收银和丙酮,则所费更廉。

溴酸盐法

K-TPB 在冰醋酸介质中用 $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ 汞化后,立即用已知量的 Br_2 (由 $\text{KBrO}_3 +$

+ KBr + HCl 生成)进行溴化:



溴化后,剩余的 Br_2 用碘量法滴定^[3,12]。在此法中,每个 K 原子相当于 8 当量 Br_2 , 故 K 的当量为 4.888。

根据多次初步实验和参考文献,订定汞化后的溴酸盐法的操作手续如下。

试剂 除液 HCl、10% KI 和 0.5% 淀粉浆指示剂以外,尚需下列试剂。

5% $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ 的冰醋酸溶液: 3.4 克 HgO 溶于 100 毫升冰醋酸。

0.05N KBrO_3 标准溶液: 0.3479 克 KBrO_3 和 2.0 克 KBr 溶于水,稀释至 250 毫升。直接计算其当量浓度。

0.05 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液: 3.1 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水,稀释至 250 毫升。用 KBrO_3 标准溶液在有 HAcO 存在时标定之,操作手续为:从半微量滴定管放出 2.00 毫升 KBrO_3 标准溶液,盛于 100 毫升三角瓶中,加入 5 毫升 5% $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ 的冰醋酸溶液和 1 毫升浓 HCl,摇匀后加入 5 毫升 10% KI 水溶液,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定,以淀粉浆为指示剂。计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的当量浓度。

汞化后的溴酸盐法 样品溶液(含 K 0.5—5 毫克)中的钾按照重量法的任何一种手续在 150 毫升烧杯中沉淀为 K-TPB,用 6—7 厘米紧密滤纸过滤,分别用洗涤剂和水各洗 3 次,每次用 2—3 毫升。将滤纸和沉淀移入原烧杯,加 5 毫升 5% $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ 的冰醋酸溶液溶解沉淀,仔细擦洗杯壁上粘附的沉淀。然后加入 1 毫升浓 HCl(此时往往出现白色沉淀,但在以后加足 KBrO_3 时即能溶解),在用力搅动时慢慢地从半微量滴定管中加入 0.05N KBrO_3 标准溶液至整个溶液呈浅黄色,表示 Br_2 已过量。然后加入约 8 毫升 10% KI 水溶液,用 0.05N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的 I_2 ,至溶液变为浅黄色时加入淀粉浆指示剂,继续滴定至蓝色消失为止。按下式计算 K 量:

$$(N_{\text{BrO}_3^-} V_{\text{BrO}_3^-} - N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) \times 4.888 = \text{毫克 K}$$

溴酸盐法中 K-TPB 沉淀的过滤和洗涤,文献上均用紧密微孔玻璃坩埚进行。此种坩埚不仅价昂难得,而且操作较繁,用 $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ 处理后尚须用冰醋酸淋洗。作者改用滤纸的结果甚为满意,准确度与用坩埚者相同(表 3),可见反应中生成的 Br_2 和 I_2 并不氧化滤纸。

表 3 四苯硼溴酸盐法测定钾的结果(表内数字为 2 次测定的平均值)

K-TPB 过滤方式	加入 K 量 (毫克)	测得 K 量(毫克) (平均值及偏差)	误差 (毫克)
用微孔玻璃坩埚过滤	5.08	5.06±0.01	-0.02
用紧密定量滤纸过滤	5.08	5.07±0.01	-0.01

沉淀剂 TPB 离子同样能按上述反应定量地汞化和溴化,故 K-TPB 沉淀必须仔细洗涤。汞化反应须在冰醋酸介质中进行,如含水较多, K-TPB 及汞化产物不能完全溶解。碘滴定前所加的 KI 必须足够,否则将生成红色 HgI_2 沉淀,并致 K 的测定结果偏高。

实验并证明, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度必须用 KBrO_3 标准溶液在有 HAcO 及 $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ 存在时标定,而不应在水溶液中标定。因为 Br_2 在水中极易逸失,即使稀释溶液并加盖塞子也不能完全防止;但 Br_2 在 HAcO 中溶度较大,在放置期间不致逸出。

土壤水溶性钾的测定

选择京郊大兴、通县内陆盐渍土和唐山柏各庄滨海盐渍土样品 9 个, 试用上述两种容量法测定其水溶性钾的含量。样品的说明和水溶盐含量等情况如表 4 所示。

表 4 試驗用的土壤样品

土 号	采 样 地 点	深度 (厘米)	采 样 日期	土壤水溶盐含量* (%) (风干土样计算)								
				CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	总盐分
1.	柏各庄农场一分场, 老水稻田	0—19	1958	0	0.0762	0.0071	0.0049	0.0015	0.0027	0.0270	0.0032	0.1226
2.	柏各庄农场四分场, 新水稻田, 正常区。	0—15	1958	0	0.0796	0.0214	0.0024	0.0029	0.0012	0.0374	0.0036	0.1485
3.	柏各庄农场四分场, 新水稻田, 缩亩区	0—15	1958	0	0.0957	0.0449	0	0.0021	0.0015	0.0576	0.0039	0.2057
4.	柏各庄农场四分场, 老水稻田	表层	1962	0	0.0948	0.0788	0.0310	0.0019	0.0079	0.0820	0.0044	0.3008
5.	柏各庄农场四分场, 老水稻田	底层	1962	0	0.0304	0.7235	0.1843	0.0140	0.0354	0.4775	0.0125	1.4776
6.	大兴县, 轻盐渍化地	0—20	1962	0	0.0485	0.0362	0.0026	0.0051	0.0012	0.0343	0.0009	0.1288
7.	通县永乐店, 轻盐化, 浅色草甸土	0—2	1962	0	0.0342	0.0984	0.0430	0.0487	0.0157	0.0108	0.0014	0.2522
8.	通县柴厂屯, 中度盐化, 浅色草甸土。	0—2	1962	0	0.0326	0.1062	0.0401	0.0428	0.0112	0.0290	0.0019	0.2638
9.	通县三伐村, 重盐化, 浅色草甸土。	0—5	1962	0	0.0269	0.6816	0.2002	0.1530	0.0783	0.2214	0.0049	1.3663

* 各离子和总盐分的测定方法: CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻——双指示剂中和滴定; Cl⁻——莫尔法; SO₄²⁻ 和 Ca⁺⁺, Mg⁺⁺——EDTA 滴定, 以铬黑 T 和钙红为指示剂; K——几种方法测定的平均值, 详表 7; Na⁺ 和总盐分——间接计算。每次滴定均用 20 毫升的 1:5 土水浸出液。表内数字是两次滴定的平均值。

土壤样品用水(1:5)浸提。由于浸出液中钾的浓度很低, 直接加入 Na-TPB 时往往不能使钾沉淀完全, 甚至没有沉淀生成, 以致测得的结果极低。作者曾试用浓缩浸出液和在浸出液中加入钾的方法, 促使钾的沉淀完全, 操作手续如下。

浓缩方法 吸取 1:5 土壤水浸出液 100 (或 50) 毫升, 在电热板或水浴上蒸发至原体积的 1/4。移入 70°C 水浴, 按照重量法在水中沉淀的操作手续定量析出 K-TPB 沉淀, 再按照银量法以荧光黄(或曙红)为指示剂的手续测定 K 量。

加钾方法 吸取 1:5 土壤水浸出液 100 (或 50) 毫升, 准确加入一定量的 KCl 标准溶液 (约 2.5 毫克 K), 在 70°C 时同上手续沉淀和测定钾。在测得的 K 量中减去加入的 K 量, 即为原浸出液中的 K 量。

用上述不同方式测定 2 个土样水溶性钾的结果如表 5 所示。显然, 在水浸出液中直接加沉淀剂的方式不能获得正确的结果; 浓缩方法和加钾方法均能获得相当满意的、彼此符合的结果, 精密度也大致相近, 而以浓缩方法的精密度稍高。

用银量法测定浓缩土壤水浸出液中的钾的可靠性和准确度, 曾从两方面加以考察。一是在浓缩液中加入一定量的钾, 然后测定其回复量; 一是用几种不同方法测定同一浸出液中的钾量, 考察彼此间的符合情况, 并分析其差别的原因。

表5 用濃縮方法和加鉀方法測定土壤水溶性鉀的結果(銀量法測定)
(表內數字為2—4次測定的平均值)

土 号	土壤水溶性K測定值(%)		
	直接沉淀	加 鉀 法	濃 縮 法
2	0.0001±0.0001	0.0040±0.0004	0.0040±0.0001
3	0.0002±0.0002	0.0047±0.0001	0.0057±0.0002

鉀的回复試驗 先用上述濃縮方法測定各土壤水浸出液中的鉀量,然后在另一份浸出液中加入已知量的鉀(以 KCl 形式加入),再行測定总鉀量,由此計算鉀的回复量。試驗結果頗為滿意,加入K量为2.54毫克时,13次試驗的平均絕對誤差為0.06毫克;加入K量为1.02毫克时,2次試驗的誤差0.02毫克,(表6)。

表6 銀量法測定土壤水溶性鉀的回复試驗
(表內數字為2次測定的平均值)

土 号	所取土液中的K量(毫克)	加入K量(毫克)	測得K量(毫克)	回复K量(毫克)	回复与加入K量之差(毫克)
1	0.67	2.54	3.18	2.51	-0.03
	0.33	2.54	2.85	2.52	-0.02
2	0.78	2.54	3.36	2.58	+0.04
3	1.10	2.54	3.65	2.55	+0.01
	0.55	2.54	3.16	2.61	+0.07
4	0.94	2.54	3.39	2.45	-0.09
	0.47	2.54	3.00	2.53	-0.01
5	4.42	2.54	7.12	2.70	+0.16
	2.21	2.54	4.81	2.60	+0.06
6	0.12	1.02	1.12	1.00	-0.02
	0.12	2.54	2.66	2.54	0
	0.06	1.02	1.10	1.04	+0.02
	0.06	2.54	2.62	2.56	+0.02
7	0.44	2.54	2.84	2.40	-0.14
8	0.46	2.54	2.84	2.38	-0.16

几种方法測定鉀的比較 同一批浸提的土壤水浸出液,分取若干份,分別用本文所述四苯硼的銀量法和溴酸盐法,以及通用的亚硝酸鈷鈉容量法^[13]和火焰光度計法^[14]測定鉀量。測得的結果匯列于表7。各法測得的結果彼此甚為符合,可見土壤水浸出液中存在的 Cl^- 、 SO_4^- 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Na^+ 等离子,在所試样品的含盐量情况下,对于两种四苯硼容量法都沒有显著的干扰。

值得指出的是,用 KCl 标准溶液測定鉀时,銀量法的結果常一致偏低(表2),但用盐漬土水浸出液測定时,銀量法則反有偏高的趋势。这可能是土壤水浸出液中的 Cl^- 不易从 K-TPB 沉淀表面洗尽之故。在所試土样的情况下,这种正誤差实际上几能与銀量法吸附指示剂終点早到的負誤差互相补偿。至于重盐土中高浓度的 Cl^- (及其它离子)对于

表 7 几种方法测定土壤水溶性钾的比较(表内数字为 2 次测定的平均值)

土 号	土 壤 水 溶 性 钾 含 量 (K%)				
	四苯硼银量法	四苯硼溴酸盐法	亚硝酸钴钠容量法	火焰光度计法	四法平均
1	0.0031	0.0032	0.0030	0.0036	0.0032
2	0.0035	0.0036	0.0034	0.0038	0.0036
3	0.0037	0.0037	0.0037	0.0046	0.0039
4	0.0046	0.0042	0.0039	0.0050	0.0044
5	0.0128	0.0125	0.0094	0.0154	0.0125
6	0.0009	0.0011	0.0010	0.0005	0.0009
7	0.0015	0.0015	0.0012	0.0013	0.0014
8	0.0022	0.0022	0.0012	0.0018	0.0019
9	0.0061	0.0042	0.0040	0.0051	0.0049

银量法的干扰问题则尚值得研究。

亚硝酸钴钠容量法所用的 KMnO_4 标准溶液的滴定度是用 KCl 标准溶液标定的; $\text{K}_2\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ 的沉淀温度为 15°C 。此法的操作手续虽较冗长,但精密度则很好;所得结果与其它方法比较,稍为偏低,这是由于测定时会去铍的缘故。

火焰光度计法所用的火焰光度计是蔡司 III 型,燃料是乙炔;标准钾溶液和土壤水浸出液中均曾加入 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$ 缓冲溶液(如果不加缓冲液则测得的钾量偏高很多)。虽然如此,此法的结果中多数仍比其它各法者偏高,尤以 Na^+ , Ca^{++} 含量较高的第 5、9、4、3 号土壤(表 4)为明显。

摘 要

本文对于用四苯硼测定钾的重量法和两种容量法——银量法和汞化后的溴酸盐法的测定条件和分析方法曾作一番研究,确定了详细的操作手续。实验证明这三种方法都具有相当高的精密度和准确度。

在银量法中,作者试用荧光黄吸附指示剂的结果甚为满意。此法的终点清晰,操作简单快速,费用低廉。实验证明,一般盐碱土中存在的 Cl^- 量对银量法尚无显著的干扰。

溴酸盐法的准确度较高于银量法,但操作稍长,耗试剂较多。作者改用滤纸过滤四苯硼钾沉淀,可以简化操作手续和节约药品,而准确度则并不稍逊。

鉴于土壤中的水溶性离子,在通常含量情况下对于四苯硼钾的沉淀均无干扰,故建议直接在水介质中进行钾的沉淀。但是,1:5 土壤水浸出液中钾的浓度极低,直接加入四苯硼钠沉淀剂时往往不能使钾沉淀完全,必须用浓缩或加钾方法才能获得良好结果。

用本文提出的银量法和溴酸盐法的操作手续测定华北滨海和内陆盐渍土水溶性钾的可靠性和准确度,曾用钾的回复试验以及用亚硝酸钴钠容量法和火焰光度计法的对比试验加以验证,认为这两种四苯硼容量法,与其它化学方法相比,是简单快速,准确可靠,费用低廉的方法。

参 考 文 献

- [1] Wittig, G., Keicher, G., Rückert, A. and Raff, P.: Ann., 563, 110 (1949); C. A., 43, 7448 (1949).
 [2] Raff, P. and Brotz, W.: Z. anal. Chem., 133, 241 (1951); C. A., 46, 59 (1952).

- [3] Flaschka, H., and A. J. Barnard, Jr.: "Advances in Analytical Chemistry & Instrumentation", vol. 1, 1 (1960).
- [4] Kohler, M.: Z. anal. Chem., **138**, 9 (1953); C. A., **47**, 5301 (1953).
- [5] Sporek, K. F. and Williams, A. F.: Analyst, **80**, 347 (1955).
- [6] Ceresa, G.: Anal. Abstracts, **9**, 896 (1962).
- [7] Berkhout, H. W. and Jongen, G. H.: Chem. Weekblad, **51**, 607 (1955); Chemist-Analyst, **45**, 6 (1956).
- [8] Ford, O. W.: J. A. O. A. C., **39**, 598 (1956).
- [9] Cooper, S. S.: Anal. Chem., **29**, 446 (1957).
- [10] Scott, A. D., Hunziker, R. R. and Reed, M. G.: Chemist-Analyst, **48**, 11 (1959).
- [11] Rüdorff, W. and Zannier, H.: Z. anal. Chem., **137**, 1 (1952); C. A., **47**, 68 (1953).
- [12] Montequi, R., Doadrio, A. and Serrano, C.: C. A., **52**, 11663 (1958).
- [13] Jackson, M. L.: "Soil Chemical Analysis", 115—118, 125—126 (Prentice-Hall, Inc., N. J., 1958).
- [14] 高鴻等: "仪器分析", 359—360, 高教出版社, 1956年。

DETERMINATION OF WATER SOLUBLE POTASSIUM IN SOILS BY TETRAPHENYLBORON

I. ARGENTOMETRIC AND BROMATOMETRIC METHODS

Y. K. Li

(Peking Agricultural University)

(SUMMARY)

The present paper deals with the investigation on the argentometric and bromatometric methods for the determination of water soluble potassium with TPB (tetraphenylboron) in saline soils. Modifications of these methods are recommended.

In the argentometric titration, the writer recommends the use of fluorescein as an adsorption indicator which gives a better color contrast of yellowish green fluorescence to pink. In addition, this method is comparatively simple and inexpensive.

In the bromatometric method instead of the sintered glass filter an ordinary retentive, quantitative filter paper has been found adoptable in filtering the K-TPB precipitate. The bromatometric method, though comparatively tedious, gives a higher degree of accuracy and precision than the argentometric method.

Direct determination of water soluble potassium in soils can be accomplished by either of the two titration methods. The cations and anions present in the water extracts at ordinary concentrations introduce no interference.

The TPB argentometric procedure for the determination of water soluble potassium in soils is summarized below: Evaporate a 100 ml aliquot of the water extract containing 0.5—5 mg of K to about 25 ml. Heat to 70°C, and add 2.5 ml of 3% Na-TPB solution with stirring. Allow to stand 5—10 min. Filter through filter paper and wash the precipitate with 0.1% Na-TPB and then with distilled water. Transfer the precipitate with the filter paper into the original beaker. Dissolve in 5 ml of acetone. Add 1 ml of 0.100 M KBr, and 2 drops of 0.2% fluorescein. Titrate with 0.02 M AgNO₃. In case an additional aliquot of known amount of K is introduced to make up a necessary quantity for determination, correct the result for the amount of K added.