

土壤、表土及地下水中 含鹽量的电測定法

M. A. 别尔里聶尔
H. H. 多尔戈波洛夫

科学出版社

苏联科学院生产力研究委员会编辑

土壤、表土及地下水中含鹽量的电测定法

B. A. 科夫达通訊院士主編

M. A. 別尔里兹尔 著

И. И. 多尔戈波洛夫

沈 玉 其 譯

科 学 出 版 社

1957年6月

編 者 的 話

別尔里聶尔(М. А. Берлинер)和多尔戈波洛夫(Н. Н. Долгополов)所著“土壤、表土及地下水中含鹽量的电測定法”一書,簡明地敘述了按电导度測定含鹽量方法的原理,並描摹了作者們所設計的儀器——土壤鹽量計。該書很注意这些儀器的使用方法(敘述了以土壤鹽量計測定土壤及天然水中总鹽量的說明)及实验数据——土壤鹽量計的測量結果同分析方法測定結果的对照。

在別尔里聶尔和多尔戈波洛夫合著的本書中所詳細討論的土壤及地下水中含鹽量的快速測定方法和儀器,具有毫無疑義的实用价值。書中所引用的实验資料也說明了誤差的来源及使用这方法和儀器的可能性。

“土壤、表土及地下水中含鹽量的电測定法”一書是苏联科学院生产力研究委员会(Совет по изучению производительных сил Академии наук СССР)根据直屬苏联科学院主席团的水电站、运河、灌溉系統建設促进委员会(Комитет содействия строительству электростанций, каналов и оронительных систем при Президиуме АН СССР)的出版計劃而出版的。

В. 柯夫达 (В. Ковда)

目 录

編者的話

緒言 測定土壤鹽漬度的意义及已有的測定方法	1
第一章 土壤含鹽量的电測定法及所用仪器	4
(一)根据电导度測定土壤含鹽量方法的一般特点	4
(二)仪器的綫路及構造	8
(三)仪器的主要性能	16
第二章 以土壤含鹽量为單位的仪器分度标的确定	22
(一)仪器的使用試驗	22
(二)仪器分度标的确定及鹽类組成对其函数的影响	38
第三章 ПС-3 型土壤鹽量計及土壤含鹽量的实际測定	51
(一)仪器綫路及其構造的改进	51
1. 以含鹽量百分率为單位的分度标函数电位器	51
2. 水的电导度的补偿	52
3. 自饋电源;第二种試驗型仪器	54
(二)ПС-3 型土壤鹽量計及其使用的簡單說明	55
1. 仪器的用途、構造原理及主要的技术数据	55
2. 仪器的構造	58
(三)土壤鹽量計的实际使用結果	69
参考文献	79
中俄人名、地名对照表	80
中俄名詞对照表	81

緒 言

測定土壤鹽漬度的意义及已有的測定方法

如所週知，苏联境内相当大部分的土壤是不同程度的鹽渍化土壤，自含鹽量極少的土壤（含量为 0.1~0.25%）直至鹽土（含鹽量在 3% 以上）。根据已有的資料^[1]，在 1936 年~1937 年，中亞細亞的鹽渍地和沼澤地佔实际灌溉面积的 47%，在南高加索佔 40% 等。柯夫达写道：“在灌溉过程中土壤的鹽渍化作用給我国国民經济所帶來的損失是很难估計的。”这些損失就是：土壤質量的降低、土壤肥力的減弱、棉花及其他田間作物的品質同收成的降低。對於国民經济來說，採取綜合的农業技术和水利措施，同土壤的鹽渍化作斗争，是一件最重大的任务。

“現在在苏联科学家面前摆着的最重要的科学研究問題是：建立那些拟作灌溉地的地区的地球化学过程圖，目的是选择一种最有效的方法，以便調节广大土地上鹽类的变动情况……”。为了繪制这些地区的地球化学圖，極为迫切的問題就是設計一种適合於考察队和野外用的、快速並有足够精确度的測定土壤鹽渍度的仪器或确定一种測定方法。

这种仪器的使用，不仅限於測定土壤鹽渍度，而且在新开發的地区，选择最合理的灌溉方法时也可应用，同样，系統檢查灌溉农業所包括的大塊作物土地的含鹽量变化时，也需用这种仪器，以能对土壤的鹽渍化問題作出及时的預防措施以及合理地、有計劃地利用灌溉系統和土壤資源。

仪器及它的使用方法應該考虑到能为拖拉机站的實驗室、集体农庄等所大量利用。在測定含鹽量有足够精确度的同时，仪器

应在結構上和使用上具有可靠和簡便的优点。

測定土壤总含鹽量的古典方法是：化学分析法，土样制备成水提取液並加以蒸發，測定干殘渣量。

化学分析法要好几天的時間，必須採用各种仪器和試剂，並且只有熟練的化学工作者才能完成这种分析。同样，化学分析得出的結果是土壤鹽类的全部組成。

自土壤提取的水溶液，进行蒸發以測定干殘渣量的方法，仅能得出总的含鹽量。測定时也需要有实验室的設備。測定是够繁重的，因为在蒸發过程、精确称量及計算等方面都要耗費很多時間。方法的缺点在於：除了鹽类以外、其余凡能通过濾紙的土壤提取液的組成部分，都能轉入干殘渣中。

上述兩法都不适用於野外条件。由於測定土壤含鹽量的基本方法具有上述的一些缺点，因此，在苏联曾提出过測定土壤水提取液的干殘渣量的快速法。

第一个方法是折射分析法(рефрактометрический метод)。原理是根据折射仪(преломление)的讀数測定水提取液的密度。这个方法的精确度不高，並且要用過濾的提取液。

第二个方法是根据水提取液的比重測定土壤含鹽量(季莫法, метод Н. А. Димо^[2])，用比重瓶測定土壤提取液的比重，同时，用硝酸銀滴定以測定氯含量。將氯含量換算至 NaCl 含量，然后根据季莫所作的硫酸鹽同氯化物之比值表，計算出提取液的干殘渣量。

这一方法具有一系列的缺点。需用濾过的水提取液；此外，每次測定都要进行滴定，这在野外条件下大批分析时就很麻煩。消耗貴重試剂——硝酸銀，也是这方法的一个缺点。

換算表仅是对硫酸鹽同氯化物編制的，而沒有考虑到提取液中可能存在的碳酸鹽。在实验室实际应用时，由於必須作摩拉-維斯特法尔重量法(вес. Мора-Вестфала)加以校正以便再把測定結果換算为 15°C 时的結果，因此常常产生誤差。季莫法最大的缺

點在於：它的靈敏度和精確度在最重要的鹽漬度範圍內（含鹽量 0~1%）反而是最小。

必須指出，以上所有的方法都要用蒸餾水來制备提取液。

由於在上面所講到的一些原因，所提出的快速法沒有得到推廣。

第一章 土壤含鹽量的电測定法及所用仪器

(一)根据电导度測定土壤含鹽量方法的一般特点

曾有許多学者試圖用这样的方法測定土壤的鹽漬度(以及湿度):在土壤中插入金屬电極至必要的深度来測量土壤本身的电导度。这一測定土壤鹽漬度的方法未得出良好的結果,是由於不可能保証金屬同土壤間有恆定及良好的接触,由於电極的腐蝕、杂散电流(Блуждающая токи)的影响,以及土壤电导度之大小不仅取決於鹽漬度和湿度,而且还依賴於土壤本身的組成及其它因素。因此,这方法沒有实际应用。

測量土壤的水提取液的电导度方法,就避免了以上这些缺点。在20世紀初,盖德罗依茨院士(Б. И. Геройн)曾在电导法分析土壤方面研究过^[32]。他並且批判了这一方面的美国学者的經驗主义的工作,这些美国学者在根据潤湿土壤的电导度作土壤含鹽量測定时,並沒有注意到各种鹽类的区别。近几年来,苏联科学家 П. А. 克留科夫(П. А. Брюков)^[41]、С. И. 道尔果夫(С. И. Долгов)^[42]等人研究过根据土壤水提取液的电导度来測定土壤含鹽量的方法。

假定土壤中所有的可溶性鹽都能轉到提取液中去,那末,根据水提取液的电导度来測定其含鹽量(以及用此法分析地下水),就不过是电导法測定水溶液中含鹽量的一种个别情况而已。

这方法是早就被很好地研究过了,並且被广泛地应用在各个科学部門和技术部門中。

下述方程式是电导分析法的根据:

$$x = c \alpha (v_a + v_k) F, \quad (1)$$

κ ——溶液的比电导度； c ——溶質的当量濃度(克当量/毫升)； α ——解离度； F ——常数(96,500庫倫)； v_a 及 v_k ——电势梯度为1伏/厘米时陰离子及陽离子的迁移速度。

电导度方程式通常推导如下：

$$\kappa = c\alpha(l_a + l_k) = c\alpha\lambda. \quad (2)$$

$l_a = v_a F$ 及 $l_k = v_k F$ —— 陰离子及陽离子的迁移率。 $\lambda = l_a + l_k$ —— 溶液中的当量电导度等於离子迁移率的总和。

對於强电解質的稀水溶液可取 $\alpha = 1$. 則电导度方程式变为：

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \nu \quad (3)$$

ν 为溶液的稀釋度。

各种鹽的比电导度都很接近,但是各不相等。

如果鹽溶液中仅有一种鹽,或是虽有几种鹽而几种鹽之間有着固定的比值,那末,根据电导度来測定溶液濃度的方法就非常精确。土壤的水提取液並不是这样一种溶液。表1記載着某些溶液的电导度。这些溶液中含有常会在土壤中遇到的一些重要的陽离子和陰离子(Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})。

用电导法来測定土壤的鹽漬度,可以确定土壤的总含鹽量;但是並不能表示出其鹽类組成的定性特征,也就是說不能代替化学分析。这一点是十分重要的,因为不仅是鹽量的大小对植物有所影响,而鹽的性質也对牠有关。

这方法無疑义的优点是它的灵敏度很高,总含鹽量的極小变化也能檢查出来。現代的电測量技术也能作到使电导度的測量手續非常簡單,且有很高的精确度。

由於測定的迅速和方便,所以在很多情况下,例如:当必須快速地观察和弄清鹽渍化土壤的情况,当只需知道鹽渍度的总值、或是为了控制含鹽量的变动情况及土壤中鹽类变化的因素(譬如在灌溉之后)等时,电导法可算是最好的方法。

表1 各种鹽类溶液的当量电导度与浓度的关系¹⁾

鹽 类	濃 度 $c \cdot 10^3$ (克当量/毫升)												
	0.5	1	2	5	10	20	50	70	100	200	500	700	1000
NaCl	125.0	124.1	123.0	120.8	118.6	115.5	111.6	109.0	106.1	101.5	93.3	—	—
CaCl ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77.5
MgCl ₂	—	127.2	124.4	120.3	116.6	112.2	106.6	103.0	—	94.0	84.0	79.2	73.5
Na ₂ SO ₄	—	—	122.1	117.2	112.3	106.8	97.6	94.2	90.	81.5	—	—	—
CaSO ₄	127.2	121.4	113.0	100.0	90.0	79.2	—	—	—	—	—	—	—
MgSO ₄	123.2	117.6	110.9	98.8	88.9	79.0	66.5	62.2	57.8	49.8	40.7	37.3	33.6
NaHCO ₃	94.4	93.5	92.5	90.3	88.1	85.6	80.6	78.5	76.	—	—	—	—
Ca(HCO ₃) ₂	102.0	99.3	96.6	91.7	87.0	83.9	—	—	—	—	—	—	—
Na ₂ CO ₃	—	—	—	110.7	108.0	103.3	93.6	89.6	85.3	76.3	63.4	58.6	53.4

1) 本表数据的来源是“技术百科全书, 物理、化学和技术数学手册”(Технический энциклопедический справочник физических, химических и математических величин) 卷 4, 莫斯科 1930 年版。

但是，在土壤和天然水的含鹽量測定方面，直到現在，還沒有廣泛地使用电導測定法。

一般反对使用这个方法的主要意見是認為土壤鹽漬度的化学組成会影响到測定的結果。

为了補正鹽類組成的影响，有人建議採用以下的条件⁵³，因为当量电導度的平均值，對於硫酸鹽同氯化物來說是相近的；而對於碳酸鹽來說，相差就大於 30%，因此建議把溶液稀釋到濃度接近 0.001 N（此时比电導度的數量級為 1×10^{-4} 姆歐/厘米），用一般的滴定法測定其酸性碳酸鹽的含量，然后，根据溶液的电導度，以及氯离子和硫酸根离子的平均系数，計算第二个組份（氯化物 + 硫酸鹽）的含量。

这样的方法丧失了电導法測定土壤总鹽量的簡單和快速的优点。並且測量过份稀釋了的溶液的电導度，水本身的电導度对結果的影响会增大。經過我們的实验証明：普通蒸餾水的比电導度在一个相当大的範圍中变动，而在工厂实验室中所用水的电導度可达 7×10^{-6} 姆歐/厘米。同时，必須指出：在上述方法中所採用的平均系数不是以足够的实验材料作根据的。

我們認為沒有必要採用这样累贅、麻煩的方法。

首先必須确定的是測定土壤总含鹽量的实际允許誤差。含鹽量在 0~1% 的，精确度需高，誤差不能超过万分之几。

在含鹽量达 3~4% 或更高时，实际上就不需要如此的精确度。只要指出下列事实就已经說明了：在同一地点取含鹽量高的土壤試样，不仅不同深度的試样有所不同，即使在同一深度、半徑为一米範圍內的試样，含鹽量也会相差至 0.5% 或更多。在这种情况下，如同化学分析部門中所要求的那样高的精确度，對於土壤分析作机械的要求，当然是沒有根据的，因为土壤学方面採用化学分析方法所遇到的分析对象与化学部門中所遇到的完全不同。

在考虑了以上的情况後，我們認為根据用大批土样經实验得

出的电导度同土壤含鹽量之間的关系,可以作出一种土壤鹽量計的平均分度标¹⁾。这种分度标應該是实用的,即使不能适用於全苏联的鹽土,至少也可适用在大部分的地区。

在測定弱溶液(低濃度的)的电导度时,直接利用关系式 $\sigma = f(c)$,产生很小的誤差,在濃度較高时,誤差就增大;但是沒有超过測定土壤含鹽量的允許誤差。我們可以指出:这种“平均分度标”方法也在一些重要的測定中被採用着,如:根据鹽类的电导度来測定鍋爐用水的含鹽量^[6]。

一些与測定方法有关的、虽然不太复杂、但还是存在着的而未弄清的問題有:是否可用土壤的悬浮液来代替提取液(这將在实用上提供很大的方便),制备水提取液的用水量与土样量之間最恰当的比例是多少,以及其他很多与实际測量有关的問題。

实际应用这方法的第二个困难問題,就是缺少專門用来測定土壤含鹽量的仪器,这种仪器應該适合於大量採用,在構造上又應該滿足上述的一些要求。

总的来說,將測定土壤含鹽量的电导法应用至实际工作方面去的基本問題,归根結底是仪器的設計、仪器分度标和仪器使用方法的制定,以及仪器的測得結果同普通方法測定的含鹽量之間实际相差数据的积累問題。

(二)仪器的綫路及構造

測定溶液电导度仪器的关键部分是其測量部分和电極容器部分。

目前在电导分析方面所常用的古氏电桥(мостик Колрауна)完全不适合上面提到的工作。

近几年来,在實驗室中採用了电子管桥接式綫路^[7]用来測量

1) 这是在含鹽量同电导度对照关系的基础上所作出的,以含鹽量为單位的讀数标,詳見后——譯者註。

溶液的电导度,这种类型的仪器灵敏度和精确度都很高,也可作成直讀式的;但是也有很多缺点。各种寄生电容对測量結果的影响很大,特别是电桥元件与地面間的电容,电桥各臂間的、电桥与电源間的、或是电桥与平衡指示器之間的靜电偶合或电感偶合等等,

当饋电給电桥的电源——振盪器的頻率变化时,寄生偶合就会引起显著的測量誤差,因此不得不採用特別的防止办法:隔离線路中的各个元件,採用特別的接地装置,在电源电路中設濾波装置等。电导測量用的交流电电桥不可能單以有效电阻(активный сопротивление)来平衡,因此需要在电桥的比率臂中加一可变电容器。平衡电桥时要同时調节欧姆电阻和电容器是有些困难的。为了易於达到平衡,有时在这种类型的仪器中要設以附加装置。

所以这种类型的仪器很笨重,价格也高,还需要技术熟練的人才能使用。

對於生产單位中大量使用的情況說来,特别是在野外的条件下,普通在电导分析中所採用的鍍鉛黑的鉑电極是極不适合的。

用这种电極来作土壤鹽漬度的測定时,具有以下这些缺点:

1) 不能用来測定土壤悬浮液的电导度,因为其中所含的悬浮小粒会損害鉛黑層,以致引起測量的誤差。

2) 採用鉑电極实际上不能大量制备具有相同“容器常数”的容器。因此,每个容器均需分別地作出分度¹⁾。達到修理电極或掉換电極时,也就需要重作儀器的調整。

3) 电極的价格高,电極容器脆(玻璃制的),洗淨也很麻煩,这些限制了它的大量採用。

以上这些問題,引起了設計一种專門測定土壤鹽漬度的新儀器的必要性,別尔里聶尔、多尔戈波洛夫和道尔果夫的一些建議²⁾

1) 分度一詞之原文为“градусировка”,在本書中的意思为分度係之確定或指分度標本身——譯者注。

2) “土壤电导度測量土壤及地下水含鹽量的儀器”著作証号 97405。

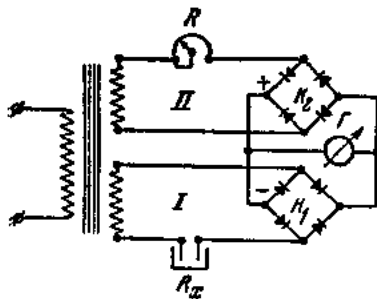


圖 1 鹽量計的原理電路

R_x —被測電阻； R —電位器；
 K_1 和 K_2 —整流器； G —指零檢流計。

是設計這種儀器的基礎。

儀器測量部分是按差動式補償線路（指零式）安裝的，其原理電路見圖 1。兩個大小相同的交流電動勢在迴路 I 和迴路 II 中作用着，迴路 I 中包含着裝有試液的電極容器，其電阻值為 R_x ；迴路 II 中聯接着可變電阻（電位器） R 。用兩個同樣以橋接式線路聯接起來的整流器 K_1 和 K_2 來整流迴路 I、II 的電流。這兩個整流器是以異性極相聯接起來的，如圖 1 所示；這樣，測量器 G 就指示出兩個迴路已整流電流的差數。

測量過程實質上就是以電阻 R 來補償（平衡）被測電阻 R_x 的過程，在以指零檢流計為指示平衡的裝置時，被測電阻的大小就可由電位器的分度標來測定。

與橋接式線路相比，這種線路的優點是：不僅是大大簡單、可靠，而且具有很高的靈敏度。曾經證明了^[6]：在某些情況下，當通過電極的電流相等時，補償電路的靈敏度有時可比在同樣條件下操作的橋接式電路的靈敏度大一倍。在 R_x 值增大時，即含鹽量小時，靈敏度也有增加，對我們的情況來說，這是一個好處，這一點將在下面談到（參考 17 頁）。

線路中採用補償（指零）方法，不僅保證了測定具有高靈敏度，同時對於生產單位說來特別重要的是：電源的電壓即使有相當大的變化，也保證測量結果不受影響。

為了進行比較試驗，我們設計和製造了幾種類型的電極容器（帶有以不同材料所製成的電極）。

鉑電極：鉑電極的電極容器構造，見圖 2，數字 1 是帶板狀鉑

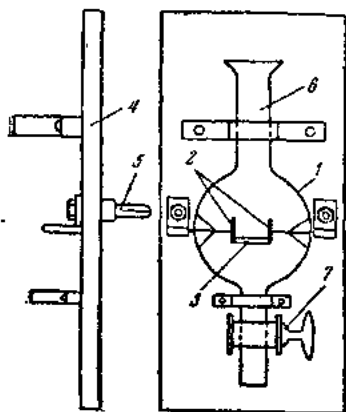


圖2 帶鉑電極的電極容器

1—玻璃容器；2—電極；3—玻璃橫條；4—硬橡皮支座；5—插腳；6—頸；7—玻璃活塞。

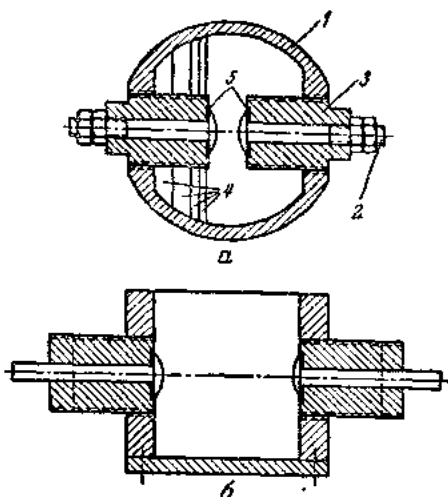


圖3 帶鋼電極的電極容器

a—極間距離最小時的俯視圖；b—極間距離最大時的垂直剖面圖；1—容器；2—鋼電極；3—圓柱形塞頭；4—有機玻璃質的襯墊；5—橡皮墊圈。

電極的玻璃容器，2——由厚度為 0.3 毫米“экстра”牌鉑片制成的正方形電極（10×10 毫米）。有一些樣品的極間距離為 10 毫米，另外一些是 20 毫米。玻璃橫條 3 是作固定電極用的。

電極容器固定在硬橡皮的支座 4 上，支座上裝有插腳 5，用來联接測量器。溶液通過管 6 加入容器，借旋開活栓 7 將它放出。

電極用一般方法進行了鍍鉑黑處理（經電解作用沉澱一層鉑黑）。有一個容器的電極未曾鍍過鉑黑。

不銹鋼電極：曾用標號為 ЭЯ-1Т 的鋼制成電極。電極容器的構造見圖 3。容器 1 是以有機玻璃（плексиглас）制成的，鋼極 2 具有球形的作用面。旋轉有機玻璃質的塞頭 3 可以調節極間的距離，利用也是有機玻璃質的，緊套在塞頭 3 上的襯墊 4 來充填容器中不起作用的空腔。橡皮墊圈 5 是用來使電極固定的。

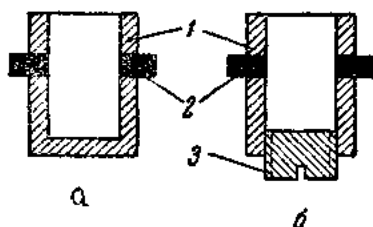


圖4 帶石墨電極的電極容器

a—不能調節的容器；b—帶調節塞頭的容器；1—小杯；2—石墨電極；3—塞頭。

石墨電極：石墨電極的容器構造見圖4。有機玻璃質燒杯1中插着兩個石墨電極，燒杯的圓柱形內壁在電極插入之後，要進行加工。使得它能與接觸到溶液的電極表面一樣平。這樣的電極容器有很多優點：

1) 不論含有多少懸浮小粒的渾濁溶液都可以進行試驗，因此就可以不用土壤的水提取液，而用懸浮液來進行鹽濃度的測定。

2) 電極容器不會打破。因為容器內腔沒有任何的凸出部分，所以容易清淨，也容易洗去沉澱的粘性土粒。

3) 電極容器可以如此製備，即在燒杯下部裝一塞頭3，上下旋動就能調節燒杯空腔的大小(圖4)。利用這個方法就能簡單地調節“容器常數”。因此，也就可以快速地完成電極容器的調整工作，就在這種儀器大量生產時，保證了儀器讀數的統一。

第一種試驗型儀器線路的全圖載於圖5，同原理電路相比，在這圖內有了不少補充。待測電阻 R_x ，串聯了一個輔助電阻 r ，可變

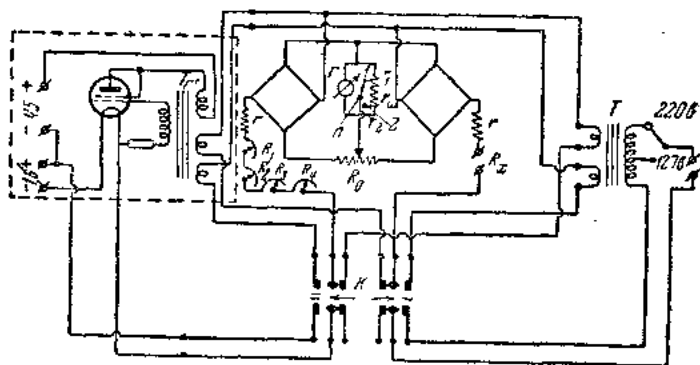


圖5 第一種試驗型儀器的電路

電阻 R_1, R_2, R_3 同 R_4 也串聯了一個同樣的輔助電阻 r 。在檢流計線路中接一校正另點的电位器 R_0 ，它的作用是平衡整流器的微小變化。測定以前，先把 R_2 的接頭以專用的短插頭使之短路。借電位器 R_0 將指零檢流計的指針穩定在零點上。為了避免在變動可變電阻時引起檢流計的過載現象起見，可在線路中接入一作為檢流計分路的電阻 r_m 。這個電阻按萬能分流器的接線式接入，在檢流計作粗調時，可先把小電阻 R_1 作為分路（掀鈕式換向鑰 Π 放在位 1 上）。當檢流計大致調整至零點後，再把換向鑰安在相當於最靈敏的位置 2 ——“ ТОЧНО ”（精確）上。選取 $r_m = r_1 + r_2$ 的電阻值等於指零檢流計的臨界電阻。

供電給儀器的變壓器 T 的電源是頻率為 50 周波的 220 伏或 127 伏的交流電，但是，對於野外工作條件或是在沒有交流電的地方來說，就必須在儀器中設有自饋電源，這個電源必須是一個用於電池工作、尺寸不大也不太重的交流電振盪器。對於上述目的，我們曾試驗過以下這幾種電源：

- 1) 頻率為 500 周波的電話用蜂音器。
- 2) 頻率為 800 周波的送話器式振盪器。

這些振盪器本身的電源用電壓為 4.5 伏的干電池已足夠。

- 3) 以電壓為 80 伏的陽極電池組供電的氬氣管線路張弛振盪器。

經過實驗證明以上列舉的電源中沒有一個能可靠地給儀器供電。蜂音器需要經常調節而其接點又必須保持干淨。送話器式蜂音器沒有這樣的缺點，但是饋電的功率不夠，因此在儀器一接入後，電壓就急劇下降。張弛振盪器的功率則是完全不夠的。

這些情況促使我們採用簡單線路的電子管聲頻振盪器，如圖 5 所示（在圖左），振盪器中採用了三極管 $2\text{W}2\text{M}$ ，其陽極線圈和柵極線圈如同測量器的兩個迴路的饋電線圈一樣，是繞在普通的磁導體上的（變壓器 T_r ）。