

土壤中离子活度的 电测法

H. K. 科鲁普斯基 И. И. 包里索娃 等著

毕德义 张国珍 合译



农 业 出 版 社

土壤中离子活度的电测法

Н. К. 科鲁普斯基 等著
Ж. Л. 包里索娃
毕德义 张国珍 合译

农 业 出 版 社

封面设计 姬小农

土壤中离子活度的电测法

H. K. 科鲁普斯基 等著
М. Л. 包里索娃

毕德义 张国珍 合译

农业出版社出版 (北京朝内大街 130 号)

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 3.75 印张

1980 年 5 月第 1 版 1980 年 5 月北京第 1 次印刷

印数 1—4,800 册

统一书号 16144·1911 定价 0.48 元

说 在 前 面

离子选择性敏感电极，通过仪表电势测量，可测定溶液或混悬液中某离子的浓度，方法迅速，手续简便，便于自动化连续测定。因此对于科研、生产的分析研究都有很大的价值。目前国内已生产了不少有关这方面的设备，如 PHS-1 型酸度计、DWS-51 型钠离子浓度计、DD-2 电极电位仪、PXD-2 型通用离子计及各种不同类型的离子选择电极等。这项新技术在许多部门的应用日益广泛。

国内关于离子选择电极的专著已有数种。但在农业、土壤农化分析工作中实际应用方面的还很少。本书在这方面可作为一个补充。

本书译自苏联农业化学杂志 1973—1975 年连载文章“土壤中离子活度的电测方法”，共 11 篇文献。文中主要涉及农业上有关的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 NO_3^- 、 Cl^- 五个离子的测定方法。从样品处理、测定的标准条件的选择、各种类型电极的比较、不同干扰离子在具体测定中的影响等，做了详细的比较分析，叙述了在实验室和在野外条件下直接测定土壤离子的方法。由于土壤复杂多变，干扰因子较多，所以测定必须在标准条件下进行。作者的这些研究对于土壤农化中电学

测定的标准化作出了一定的贡献。另外，在测定结果的计算中采用了电子计算机处理数据，并对于有干扰离子情况下测定结果的计算，编制了简明的换算表格，因而可使繁杂冗长的结果运算变得简便易行。所有这些，对于土壤农化分析工作者以及其他有关同志均有一定的参考价值。

由于译者水平有限，译文中难免有错误和不当之处，希望广大读者批评指正。

译者

一九七八年十一月

目 录

一、银—氯化银电极在土壤学中的应用·····	1
二、土壤氯离子活度测定中标准状况的选择·····	10
三、土壤中氯离子活度测定法·····	22
四、测定土壤中钾离子活度时电极和标准状况的选择·····	28
五、土壤中钾离子活度的测定·····	41
六、土壤中钠离子活度的测定·····	52
七、用于测定土壤钙离子活度的电极·····	58
八、土壤中钙离子活度测定时标准状况的选择·····	67
九、土壤中钙离子活度的测定·····	76
十、土壤中石灰位的电测法·····	86
十一、测定土壤中硝酸根离子活度的电极与条件·····	94
参考文献·····	104

一、银—氯化银电极在土壤学中的应用

科鲁普斯基(Н. К. Крупский), 包里索娃(Ж. Л. Борисова), 亚历山大洛娃(А. М. Александрова), 道里德捷(В. А. Долидзе), 沙鲁哈诺娃(Э. П. Саруханова)等人对三种类型用于氯离子的电极(以铂电极为基础的标准电极、以玻璃电极为基础的薄膜电极和 Pungor 离子选择膜电极)进行的比较表明, 只有以玻璃电极为基础的银—氯化银薄膜电极可以用于土壤氯离子活度的测定。

在土壤农化研究的实践中, 氯含量一般用银量滴定法和汞滴定法, 根据其在水浸出液中的浓度来测定。银量滴定法测定氯, 不论是按 МОР 法还是 Фольгард 法, 都有许多重大缺点。因此现在银量滴定法代之以更准确和简便的亚汞和汞滴定法^[1-4]。另外, 氯离子的电势滴定法也得到某些推广和应用^[5-6]。Скобец 和 Ручко^[7] 他们还描述了测定土壤水浸出液中的氯化物的极谱法。阿瓦肯(Авакян)^[8] 建议采用, 以铂电极为基础的银—氯化银电极测定土壤溶液中的氯离子浓度。所有上述这些方法, 均规定用来测定土壤浸出液中或预先分离出的土壤溶液中的氯离子活度(溶液中离子的有效浓度——译者注)。

我们的目的是弄清，电测法能否直接适用于在不与土壤固相分离的土壤溶液中，即在土糊中或直接在土壤中测定离子(氯、硝酸根、钾、钠等)的活度。之所以需要这种方法，是因为第一，正是活度而不是浓度说明真溶液(其中包括土壤溶液)中物质的真实状态的性质；第二，由于土壤溶液与土壤固相处于不断的动态平衡，当它与固相分离时，不可避免地会引起组成成分的很大变化。另外，测定离子活度的电测法也是适合于实际应用的快速分析法。

尼柯尔斯基 (Никольский) 第一个在土壤研究中采用了离子活度的概念^[9]。后来在这方面完成了一系列的研究^[10-25]。但是现有的文献还没有把电测法测定土样离子活度的那些可能性都充分揭示出来。

现将电极测定土壤中氯离子活度的可能性和选择最适宜的电极类型介绍如下：

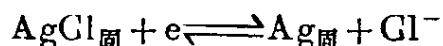
为了测定溶液中的氯离子活度，建议采用不同类型的银—氯化银电极以及离子选择薄膜电极。银—氯化银电极是对氯离子敏感的第二类电极： $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$ 。电极电位 E_{AgCl} 用下式表示：

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

式中 E_{AgCl}° ——标准电极电位， R ——气体常数， F ——法拉第数， T ——绝对温度， a_{Cl^-} ——被测溶液中氯离子的活度。

在恒温下 E_{AgCl}° 、 R 和 F 的数值不变，并且电极电位是溶液中氯离子活度的函数。由于读数稳定和副反应的影响

小, 银—氯化银电极得到了广泛的应用。电极反应:



证明在 pH 从 0 到 13 的范围内均是稳定的^[26]。根据阿尔特诺夫(Алтынов)和普吉茨恩(Птицын)^[27]的材料, 银—氯化银电极适用界限在氯离子活度从 $4 \cdot 10^{-6}$ 到 $7.26 \cdot 10^{-2}$ M/升的范围内。上述 pH 和活度的范围能满足土壤试验中可能提出的要求。

我们研究了 B. A. 道里德捷和 Э. П. 沙鲁哈诺娃所推荐的以玻璃电极为基础的新式锥形薄膜电极(图 1—1)的性质。这些电极与普通电极的区别是具有高度的机械强度, 可以直接在土壤中或土糊中进行测定。与此同时还研究了测定氯离子的 Pungor 体系的离子选择薄膜电极^[28]和普通铂—氯化银电极。

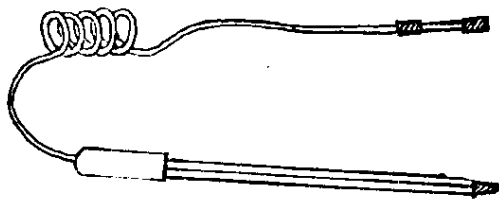


图 1—1 B. A. 道里德捷和 Э. П. 沙鲁哈诺娃以玻璃电极为基础的银—氯化银薄膜电极示意图

在混有其它阴离子的氯化物盐类溶液中检验了电极的功能和选择性。为进行测量组成了下列电池:



在配有 ЛПУ-01 放大器作为示零器的电位差计 P 307 上测定电池电动势(E), 准确度达 0.1 毫伏。为检验电极的功能以重结晶的 NaCl 或 KCl 制备了一系列标准溶液。根据等式 $a = c\gamma$ 计算了这些溶液中的氯离子活度, 式中 c ——溶液中的

盐浓度， γ ——活度系数。

以玻璃电极为基础的薄层银—氯化银电极的标准曲线如图 1—2 所示。图中直线表明电池电动势与氯离子活度负对数的关系 $p_{\text{Cl}^-} = -\lg a_{\text{Cl}^-}$ 。直线的斜率与理论值相符。曾把薄层银—氯化银电极与以热电解法制备的以铂电极为基础的银—氯化银电极作了比较。根据依兹马依洛夫 (Н.А.Измайлов)、亚历山大洛夫 (В.В.Александров) 和拉普柯娜 (Ю.И.Лапкина) 的研究，这些电极按其电位的再现性和稳定性可作为标准。在氯化物的纯溶液中橡皮膜的 Pungor 电极表现相似。确定以玻璃电极为基础的银—氯化银电极的电位比经典的以铂电极为基础的银—氯化银电极要快得多。

被研究的 Pungor 系统的离子选择膜^[29]用于纯溶液测定时电位值稳定，再现性好，但是其机械强度不高，大大降低其工作质量。甚至这些电极在不连续用于土壤溶液和土糊中的测定时，也会导致薄膜的电极功能的消失。以铂电极为基础的银—氯化银电极就其机械性能而言，对于在土糊中和土壤中的测定也不适用。

因此，所有以下的研究均采用机械强度大的以玻璃电极为基础的薄层银—氯化银电极。

第一组试验研究了在广泛 pH 范围内电极读数的稳定性。为此目的取了 pH 1.63、4.01、6.86 和 9.18 的缓冲溶液^[30]，并用这些溶液配制了浓度从 0.001 到 0.1 当量的标准氯化钾溶液。

试验表明，在 pH 为 1.5—9.2 的范围内，薄层银—氯化

银电极的电位，实际上与环境反应无关（图 1—3）。因此，这

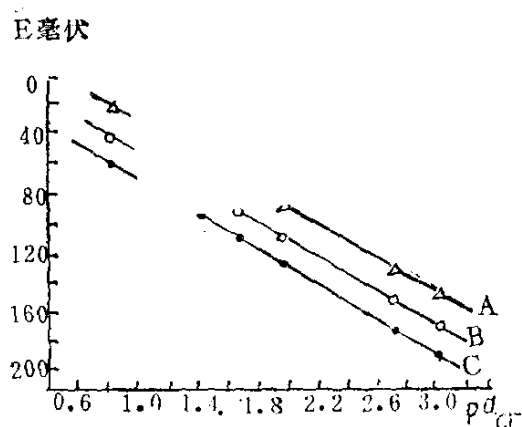


图 1—2 银—氯化银电极的标准曲线

a—以铂电极为基础的经典电极，b—玻璃电极类，B—Pungor系统的橡皮膜电极
(为了使图明显起见，电位轴按每20毫伏挪动一点)

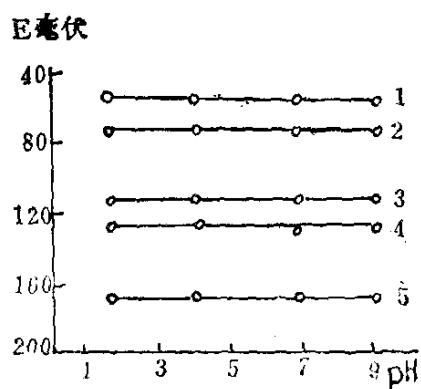
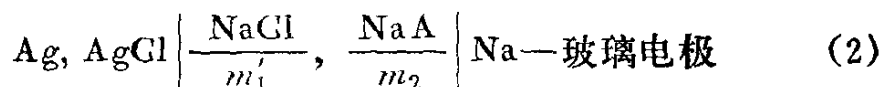
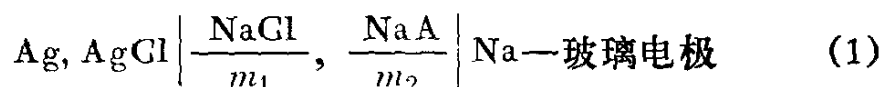


图 1—3 电池电动势 E 与 pH 值的关系

$p^{a_{Cr}}$ 值: 1—1.11; 2—1.39; 3—2.05; 4—2.33; 5—3.02

些电极可在广泛的 pH 范围内用来研究土壤。

在下一批试验中，检验了薄层银—氯化银电极在混有下述阴离子(A)的情况下，对氯离子的选择性： SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} ，比例 $Cl^-:A$ 为 20:1 到 1:10。使用下列无液接电位电池：



各个单个离子的电池(1)和(2)的差别仅在于 NaCl 的浓度(m_1 和 m'_1)不同，但是由于 $NaA(m_2)$ (A 为干扰阴离子)浓度不变，所以氯离子和干扰阴离子的浓度比例是变化的。

因为两个电池电动势之差 $\Delta E = E_1 - E_2$ 是离子浓度比的函数，那末比较 ΔE 的理论值和实测值，就可以判断干扰阴离子对电极功能的影响。为了比较，用实测的电池(1)和(2)电动势之差求出 $\Delta E_{\text{实测值}}$ ，并根据无液接电位电池方程式算出 $\Delta E_{\text{理论值}}$ 。对于电池(1)：

$$\begin{aligned} E_1 &= -E_{\text{Ag, AgCl}}^{\circ} + \frac{2.3 RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-} + E_{\text{Na}^+}^{\circ} + \frac{2.3 RT}{F} \lg a_{\text{Na}^+} \\ &= E^{\circ'} + \frac{2.3 RT}{F} \lg m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Na}^+} \\ &= E^{\circ'} + \frac{2.3 RT}{F} \cdot \lg (m_1 + 2 m_2) m_1 \gamma_{\text{NaCl}}^2 \end{aligned}$$

相应的对于电池(2)：

$$E_2 = E^{\circ'} + \frac{2.3 RT}{F} \lg m_1' (m_1 + 2 m_2) (\gamma_{\text{NaCl}}')^2$$

这些电池的电动势之差等于：

$$\begin{aligned} \Delta E = E_1 - E_2 &= \frac{2.3 RT}{F} \lg \frac{(m_1 + 2 m_2) m_1}{(m_1' + 2 m_2) m_1'} \cdot \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}'} \right) \\ &= \frac{2.3 RT}{F} \lg \cdot \frac{(m_1 + 2 m_2) m_1}{(m_1' + 2 m_2) m_1'} + 2 \frac{2.3 RT}{F} \lg \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}'} \\ &= \theta \lg \frac{(m_1 + 2 m_2) m_1}{(m_1' + 2 m_2) m_1'} + 2 \theta \lg \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}'} \end{aligned}$$

式中 $\theta = \frac{2.3 RT}{F}$

我们用 $\text{Cl}^-:\text{A}=10:1$ 的比值的溶液作为标准溶液，根据与标准溶液的比例计算 ΔE 值； m_1 、 m_1' 和 m_2 值——已知，而比值 $\frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}'}$ 则可根据斯特兰肯 (Сторонкин) 和罗古诺夫 (Логунов) 法进行计算^[31]。在离子强度无表列数值的情况下，

活度系数 $\gamma_{\pm}$ ，可在根据资料编制的 NaCl 活度系数与其浓度的关系的图表中查出^[32]。对于含有硝酸根离子的混合溶液的计算结果列入表中。其它结果以图表表示（图 1—4）。通过

**硝酸根离子对以玻璃电极为基础的薄层银—氯化银
电极的氯功能的影响**

混合溶液中的氯 离子浓度 (M/升)	在 0.005M NaNO ₃ 溶液中的 $C_{Cl^-}:C_{NO_3^-}$	电池电动势 (毫伏)	$\Delta E_{\text{实验值}}$	$\Delta E_{\text{理论值}}$
0.0005	1:10	-194.0	-166.0	-167.9
0.001	1:5	-175.4	-147.4	-148.2
0.005	1:1	-123.6	-95.6	-95.9
0.010	2:1	-97.3	-69.3	-69.2
0.025	5:1	-58.0	-30.0	-30.6
0.050	10:1	-28.0	0.0	0.0
0.100	20:1	1.0	30.0	31.1

45°角的直线相应于 $\Delta E_{\text{实验值}}$ 和 $\Delta E_{\text{理论值}}$ 相等时的条件；在此情况下干扰阴离子对被研究电极的氯功能没有影响。如果硫酸根和磷酸根离子，在溶液中占优势，那末在一定的浓度比例下，这些离子就影响银—氯化银电极的电位；对 SO_4^{2-} 离子来说，当 $Cl^-:SO_4^{2-}$ 等于 1:5 时发现偏离，而对于磷酸根——2:1 时即已发现偏离。在这种情况下所讨论的关系式偏离于直线（图 1—4 中 a, ε ）。

碳酸根、重碳酸根和硝酸根离子，在浓度超过氯离子浓度 10 倍的情况下，不影响薄层银—氯化银电极的电位。

因此，在土壤溶液中所存在的阴离子比例条件下^[33]，薄层银—氯化银电极除氯化物—硫酸盐盐渍化的土壤外，可以在所有情况下用来测定氯离子活度。

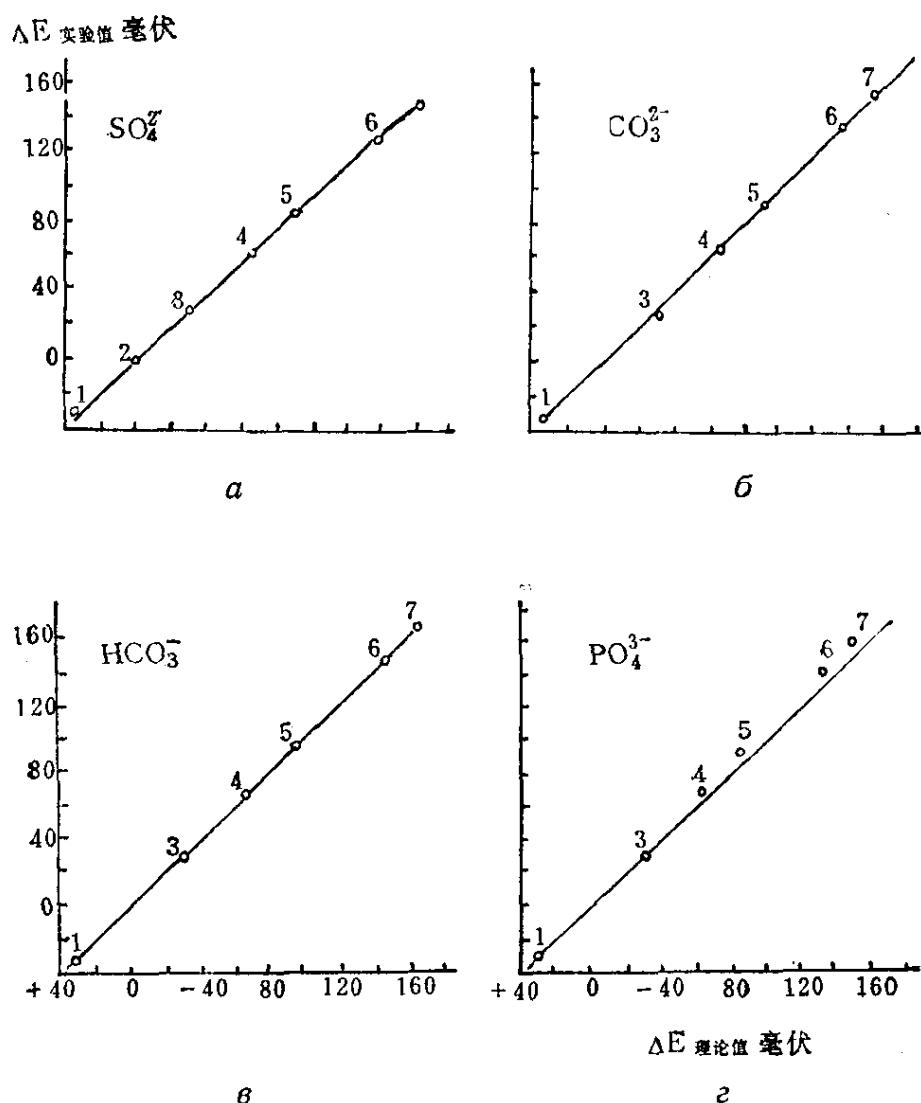


图 1—4 在存在不同阴离子的情况下 $\Delta E_{\text{实验值}}$ 和 $\Delta E_{\text{理论值}}$ 之间的关系

a —硫酸根； b —碳酸根； c —重碳酸根； d —磷酸根。氯离子和干扰离子的浓度比：1—20:1；2—10:1；3—5:1；4—2:1；5—1:1；6—1:5；7—1:10

结 论

1. 在三种类型(以铂电极为基础的经典电极、以玻璃电极为基础的薄层电极和 Pungor 离子选择膜电极)的银—氯化

银电极中，可以用来测定土壤氯离子活度的只有薄层银—氯化银电极。

2. 碳酸根、碳酸氢根和硝酸根，在 $\text{Cl}^-:\text{A}$ 不超过 1:10 时，对薄层银—氯化银电极的读数没有影响。硫酸根离子在比例小于 1:5 时不影响电极的氯功能，而磷酸根在其含量与氯离子的比例还不超过 2 时就已对电极电位产生某些影响。pH 值的变动不影响电极读数。

二、土壤氯离子活度测定中标准状况的选择

科鲁普斯基(Н. К. Крупский), 亚历山大洛娃(А. М. Александрова)等人, 以五种土水比(从流限到 1:5)论证了稀释对土壤中氯离子活度的影响。对于所研究的全部土壤来说, 土壤氯离子活度随稀释度增加而程度不同地减小。建议在稀释至流限的土糊中用以玻璃电极为基础的薄层氯化银电极测定土壤氯离子。

前面已经证明^[34], В. А. 道里德捷和 Э. П. 沙鲁哈诺娃薄层银—氯化银电极适用于土壤分析中的氯离子活度的测定。但是氯离子活度与稀释度有关, 根据 Ковда^[35]、包兹布茨卡娅^[33]、日耶木拉托夫^[36]的资料, 土壤溶液中氯离子的浓度通常比水浸提液中的增高些。所以我们研究了稀释对土壤中氯离子活度的影响。为此目的从 24 个剖面中采取了 57 个样品。如同我们做的其它试验那样^[21, 19], 用五个稀释度进行了测定: 稀释至流限的土糊中(流限根据 Васильев 平衡锥确定^[37])以及土水比分别为 1:0.5; 1:1; 1:2.5 和 1:5。将风干土样研细, 通过孔径 1 毫米筛, 称样并加蒸馏水至规定的稀释度; 仔细搅拌 5 分钟后, 用以玻璃电极为基础的氯化银电极测定氯离子的活度。测定所用的电池是:

表 2—1 土壤中氯离子活度与稀释度的关系

土 壤, 地 点	深 度 (厘米)	土:水 比例	悬液和 土糊中 的 p^{Cl}	a_{Cl^-} (毫克当 量/升)	p^{Cl} 和土壤湿度 的关系方程式
克里木州尼日涅高 尔斯克区盐化草甸碱 土	30—42	1:5	2.31	4.90	$p^{Cl} = 0.95 \lg x + 1.64$
		1:2.5	2.04	9.12	
		1:1	1.60	25.12	
		1:0.5	1.35	44.67	
		流限	1.18	66.07	
克里木州尼日涅高 尔斯克区盐化草甸碱 土	60—100	1:5	2.28	5.25	$p^{Cl} = 0.95 \lg x + 1.61$
		1:2.5	1.98	10.47	
		1:1	1.59	25.70	
		1:0.5	1.32	47.86	
		流限	1.11	77.62	
克里木州尼日涅高 尔斯克区盐化草甸碱 土	100—140	1:5	2.26	5.49	$p^{Cl} = 0.98 \lg x + 1.57$
		1:2.5	2.01	9.77	
		1:1	1.57	26.92	
		1:0.5	1.29	51.29	
		流限	1.08	83.18	
克里木州尼日涅高 尔斯克区盐化草甸碱 土	200—250	1:5	2.15	7.08	$p^{Cl} = 1.03 \lg x + 1.43$
		1:2.5	1.85	14.13	
		1:1	1.45	35.48	
		1:0.5	1.16	69.18	
		流限	0.89	128.80	
鲁刚斯克州李西强 西克区细草草原碱土	5—15	1:5	2.42	3.80	$p^{Cl} = 1.01 \lg x + 1.75$
		1:2.5	2.18	6.61	
		1:1	1.70	19.95	
		1:0.5	1.48	33.11	
		流限	1.19	64.57	
鲁刚斯克州李西强 西克区细草草原碱土	25—35	1:5	2.43	3.71	$p^{Cl} = 0.82 \lg x + 1.86$
		1:2.5	2.23	5.89	
		1:1	1.81	15.49	
		1:0.5	1.61	24.55	
		流限	1.47	33.88	