

钾钠电极互参电位法同时测定土壤浸提液中钾和钠

王保莉¹⁾ 曲东²⁾ 田华¹⁾(西北农业大学中心实验室¹⁾, 基础课部²⁾, 陕西杨陵·712100)

摘 要 以钾钠电极互为参比, 采用一次标准加入法可以分别求出钾钠离子的浓度。电极的测定斜率为: 钾 53.9 mV, 钠 52.7 mV。标准混合物的测定误差分别为: 钾 -0.23% ~ +2.4%, 钠 -1.5% ~ +4.7%。实验中采用 0.5 mol/L BaCl₂ 溶液作为浸提剂及离子强度调节剂, 电位法同时测定了 5 种不同盐化程度的壤土、潮土及水稻土中钾钠的含量。回收率为: 钾 98.7% ~ 102%, 钠 98.6% ~ 102%。以火焰光度法作为对照, 其结果与电极法完全一致。

关键词 钾, 钠, 土壤浸提液, 离子选择性电极法

中图分类号 S158.3

离子选择性电极法提供了快速、准确地测定钾、钠的方法^[1~4]。以钾电极或钠电极作指示电极, 以甘汞电极或 AgCl/Ag 电极为参比电极, 利用标准曲线法或添加法分别可测得钾和钠的浓度。其准确度与火焰光度法相似。利用两支指示电极互为参比, 同时测量共存的两个组分, 近年来也有报道。欧阳荣添等^[5]测定了 F⁻和 Cl⁻体系; 钱国英等^[6]也对几种离子的二次添加系统进行了探讨。本文根据钾钠电极的特点, 以钾钠电极互为参比, 采用一次标准加入法同时测定钾钠含量。

1 实验原理

钾电极和钠电极共同组成电池时, 其电动势(E)与钾钠离子浓度(或活度)的关系由 Nernst 方程给出:

$$E = b + S \lg \left(\frac{C_{Na^+}}{C_{K^+}} \right) \quad (1)$$

式中, b 表示包括标准电极电位在内的常数, S 为电极斜率。对体积为 V_x 的待测液, 添加标准前测得电动势为 E_0 , 当加入浓度为 C_{s1} 的钠标准溶液 V_{s1} 毫升后, 测得电动势为 E_1 , 按一次标准加入法处理, 得:

$$C_{Na^+} = \frac{C_{s1} \cdot V_{s1}}{V_x + V_{s1}} \cdot \left(10^{\frac{E_1 - E_0}{S_{Na}}} - \frac{V_x}{V_x + V_{s1}} \right)^{-1} \quad (2)$$

向上面溶液中再添加浓度为 C_{s2} 的钾标准溶液 V_{s2} 毫升后, 测得电动势为 E_2 , 同理可得出:

$$C_{K^+} = \frac{C_{S2} \cdot V_{S2}}{V_X + V_{S1} + V_{S2}} \cdot \left(10^{\frac{E_2 - E_1}{S_K}} - \frac{V_X + V_{S1}}{V_X + V_{S1} + V_{S2}} \right)^{-1} \quad (3)$$

含有钾钠离子的待测溶液, 可以通过分别加入钾钠标准溶液, 测得其电动势的变化量, 按式(2)和(3)计算其钾钠浓度。

2 实验方法

2.1 仪器和试剂

仪器: ORION 811 微处理机 pH/mV 计(美国); ORION 971100 钠玻璃电极; 401-1 钾 PVC 膜电极(江苏电分析仪器厂); ORION ATC 温度补偿探针; 康氏振荡机; 电磁搅拌器; 离心机; Zeiss III 型火焰光度计(德国)。

试剂: 0.1 mol/L 钾标准溶液; 0.1 mol/L 钠标准溶液; 0.5 mol/L BaCl₂ 溶液; 1 mol/L NH₄Ac 溶液。以上试剂均为分析纯。

2.2 电极响应曲线与斜率

用含 K⁺10⁻³mol/L 及 Na⁺10⁻⁵~10⁻¹mol/L 范围的标准溶液系列, 以 0.5 mol/L BaCl₂ 溶液为离子强度调节剂, 测得随钠离子浓度变化而改变的一系列电动势 E_{Na} 值。同样, 用含 Na⁺为 10⁻³mol/L 及 K⁺10⁻⁵~10⁻¹mol/L 的标准系列测得 E_K 值。绘制电极响应曲线, 确定钾钠电极的线性响应范围, 并计算钾钠电极的平均电极斜率 $\bar{S}_{Na}$ 和 $\bar{S}_K$ 。将 $\bar{S}_{Na}$ 和 $\bar{S}_K$ 分别代入(2)和(3)式中, 用于计算 C_{Na⁺} 和 C_{K⁺} 值。

2.3 标准混合物测定

配制不同浓度的钾钠混合溶液, 以 0.5 mol/L BaCl₂ 溶液为离子强度调节剂, 搅拌下插入电极, 测得 E₀ 值。加入 1.00 mL 0.1 mol/L 钠标准溶液, 测得 E₁, 再加入 1.00 mL 0.1 mol/L 钾标准溶液, 测得 E₂, 将测得的 E₀, E₁ 和 E₂ 及钾钠标准溶液加入的体积数代入式(2)和(3)中, 可分别计算出 C_{Na} 和 C_K, 计算其测定误差。

2.4 土壤浸提液制备⁽³⁾

称取过 1 mm 筛孔的风干土样 5.000 g 于 100 mL 锥形瓶中, 加入 0.5 mol/L BaCl₂ 溶液 50.00 mL, 加盖置振荡机上振荡提取 30 min, 将土壤溶液离心, 得清亮的交换性钾和钠提取液。

2.5 土壤浸提液中钾钠同时测定

吸取上述土壤浸提液 45.00 mL 于 100 mL 烧杯中, 放入磁子搅拌下插入电极, 测得 E₀ 值。响应时间固定为 3 min。添加 0.1 mol/L 钠标准溶液 1.00 mL, 测得 E₁, 再添加 0.1 mol/L 的钾标准溶液 1.00 mL, 测得 E₂, 代入公式(2)和(3)中, 计算 C_{Na} 和 C_K 值, 按称样量和稀释倍数换算成每克风干土样中含钾钠的毫克数。

2.6 土壤样品中回收试验

取上述土壤浸提液 45.00 mL, 分别添加不同量的钾钠标准溶液, 用添加法测定 E₀, E₁ 和 E₂ 值, 计算钾钠的回收率。

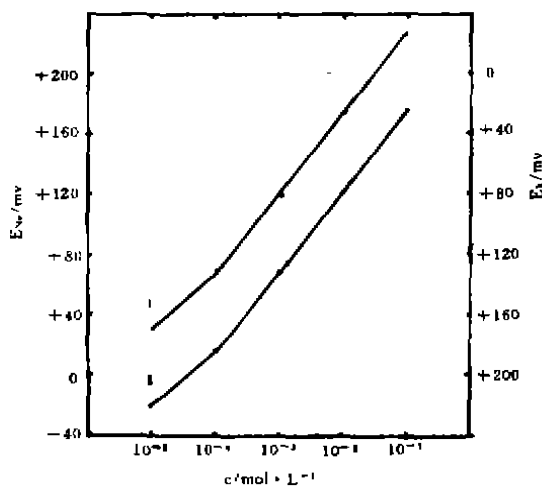
2.7 火焰光度法测定

土壤中交换性钾钠通常采用 1 mol/L NH_4Ac 溶液浸提, 火焰光度法测定^[3]。称取过 1 mm 筛孔的风干土样 5.000 g, 用 50 mL 1 mol/L 的 NH_4Ac 溶液振荡提取 30 min, 离心、过滤。用火焰光度计分别测定钾钠含量。

3 结果与讨论

当浓度大于 10^{-4} mol/L 时, 钾电极和钠电极均有很好的线性响应(见附图)。电极响应曲线的斜率也是衡量电极性能的重要参数之一。实验测得钾电极的电极斜率为 53.9 ± 0.3 mV, 钠电极 52.7 ± 0.2 mV。

标准混合物的测定结果见表 1。测定误差为: Na $-1.50\% \sim +4.70\%$, K $-0.23\% \sim +2.40\%$ 。



附图 钾钠电极响应曲线

I 含 Na 10^{-3} mol/L, K $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L

II 含 K 10^{-3} mol/L, Na $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol/L

表 1 钾钠标准混合物测定

mol/L

No	钠			钾		
	理论值	测得值	误差%	理论值	测得值	误差%
1	2×10^{-3}	1.994×10^{-3}	-0.31	1×10^{-3}	1.014×10^{-3}	+1.40
2	5×10^{-3}	4.925×10^{-3}	-1.50	1×10^{-2}	9.997×10^{-3}	-0.23
3	1×10^{-2}	1.019×10^{-2}	+1.90	1×10^{-3}	1.020×10^{-3}	+2.02
4	1×10^{-2}	1.047×10^{-2}	+4.70	1×10^{-2}	1.024×10^{-2}	+2.40

土壤样品中钾钠的测定结果及回收试验结果见表 2 及表 3。在表 2 中, 电极法测定的重复数 $n_1 = 5$, 火焰光度法测定的重复次数 $n_2 = 3$ 。显著性差异检验值列于表 2。

表 2 土壤浸提液中钾钠含量

No	土样种类	互参电位法		火焰光度法		t 检验	
		Na	K	Na	K	Na	K
1	轻度盐化壤土 蒲城, 0~23 cm	0.5976 ± 0.0103	0.1835 ± 0.0028	0.5925 ± 0.0043	0.1793 ± 0.0014	0.80	2.37
2	轻度盐化粘质潮土 蒲城, 0~15 cm	0.2033 ± 0.0033	0.2519 ± 0.0029	0.1982 ± 0.0033	0.2485 ± 0.0033	2.12	1.53
3	中度盐化潮土 西安草滩农场, 0~21 cm	0.7572 ± 0.0130	0.1338 ± 0.0011	0.7420 ± 0.0034	0.1308 ± 0.0033	1.93	1.95
4	重盐土 蒲城, 0~10 cm	1.326 ± 0.0279	0.2201 ± 0.0019	1.302 ± 0.0083	0.2165 ± 0.0049	1.41	1.53
5	水稻土 杨陵, 0~10 cm	0.1522 ± 0.0036	0.1677 ± 0.0041	0.1497 ± 0.0018	0.1693 ± 0.0020	1.10	0.62

按 95% 置信水平, $t_{0.05, 6} = 2.45$, 上述 t 值均小于 $t_{0.05, 6}$ 值, 故 5 个不同样品的电极

法测定结果与火焰光度法结果均无显著性差异。

表3 土壤浸提液中的回收试验结果

m · mol

No	钠			钾		
	添加量	回收量	回收率%	添加量	回收量	回收率%
1	0.1	0.101 9	102	0.4	0.406 4	102
2	0.2	0.201 3	101	0.3	0.297 2	99.1
3	0.3	0.299 4	99.8	0.2	0.197 3	98.7
4	0.4	0.394 3	98.6	0.1	0.101 8	102

回收率分别为: 钾 98.7%~102%, 钠 98.6%~102%。土壤样品选用瘠土(杨陵)。

土壤样品测定过程中的干扰情况可从离子选择性电极的选择性系数 $K_{M,N}$ 及测定土壤样品中干扰离子的存在量予以判断。土壤中尽管存在大量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子, 浸提时还加入有大量的 Ba^{2+} 离子, 但电极对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 离子的选择性系数均在 10^{-4} 数量级上, 因此, 当被测的钾钠离子浓度大于 $10^{-5} mol/L$ 时, 对测定不会有明显干扰。对 NH_4^+ , 其 K_{K^+, NH_4^+} 为 8.5×10^{-2} , 当 HN_3^+ 浓度大于 K^+ 浓度 10 倍以上时有干扰, 因而以 $1 mol/L NH_4Ac$ 浸提, 离子选择性电极法测定是正适宜的。故现用 $BaCl_2$ 浸提剂, 这样土壤中存在的少量 NH_4^+ 不致于对 K^+ 电极产生干扰。对玻璃钠电极, 当 pH 大于 10 时有一定的影响, 然而实验中所测土壤 pH 值大体在 8 左右, 不会对 Na 电极有严重干扰。温度对电极电位的影响通过接入 ATC 探针而自动校正。

以上实验结果表明, 钾钠电极互为参比电位法同时测定土壤浸提液中的钾和钠与火焰光度法测定的结果完全相符。其测定误差和回收率也是令人满意的。同时电极法又具备设备简单、操作方便、快速、灵敏及选择性好等优点。

致谢: 实验中的盐化土壤样品由陕西省农业科学院土肥所张金水同志提供; 土壤农化系胡定宇教授在方法应用和样品选择方面给予热情指导, 谨此致谢。

参 考 文 献

- 1 黄德培. 离子选择性电极的原理及应用. 北京: 新时代出版社, 1982
- 2 郭鼎力. 化学与生物敏感膜电极—原理机制及应用技术. 成都: 成都科技大学出版社, 1989
- 3 于天仁. 土壤分析化学. 北京: 科学出版社, 1988
- 4 中国科学院南京土壤所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978
- 5 欧阳荣添, 聂秀珍. 离子选择电极互参电位法同时测定煤粉中 F^- 和 Cl^- . 分析化学, 1987, 15(5): 409~413
- 6 钱国英, 吴国栗. 离子电极互为参比连续标准加入法的研究. 分析化学, 1987, 15(10): 929~931

Simultaneous Determination of Sodium and Potassium in Soil Extract by Ion Selective Electrode

Wang Baoli Qu Dong Tian Hua

(The Central Lab and Basic Course Department, Northwestern Agricultural University, Yangling, Shaanxi, 712100)

Abstract The ion concentration of sodium and potassium can be calculated using sodium and potassium electrodes as mutual references respectively. In the method, the slopes determined by electrode were 53.9 mv for potassium and 52.7 mv for sodium. The determined errors of standard mixtures are -1.5% to +4.7% for sodium and -0.23% to +2.4% for potassium. In this experiment, five kinds of soil extracts including manured loess and wet soil in different ranges of salinization and paddy soil were determined using 0.5 mol/L BaCl_2 solution as soil extractor and ionic strength adjustor. Recovery rates were 98.6% to 102% for sodium and 98.7% to 102% for potassium. At the same time, flame spectrophotometry was used as the control method. The measured results by ion selective electrode were in agreement with flame spectrophotometry.

Key words potassium, sodium, soil extract, ion selective electrode