

土壤矿质全量分析中 不同熔融方法对比的初步研究*

赵 兰 珍

(吉林省农科院土肥所公主岭土壤测试中心)

分析土壤中矿质全量成分,对了解土壤矿质元素的迁移变化情况,阐明土壤化学组成在土壤发育发生过程中的演变规律,了解土壤肥力状况等都具有非常重要的意义^[1,2,3]。

土壤矿质全量分析难度较大,难以掌握,在我国一直沿用的经典 Na_2CO_3 碱熔法^[4],操作程序烦索,尤其受到使用的器皿—铂坩埚的限制,很难在一般及中等实验室推广使用,在大批量的分析中受到约束。本试验采用了 NaOH 碱熔法, H_2SO_4 — HClO_4 酸熔法与经典 Na_2CO_3 碱熔法对比试验,力求得到更简便易行的矿质全量测定方法,从中也可根据不同的测定项目选用适宜的熔融方法进行测定。

一、试验材料与方法

(一) 试验材料

本试验选用了吉林省中层黑钙土,银川黄绵土、杭州黄斑田与红松泥土做为试验材料。

(二) 试验测定方法

1. 样本前处理

样本风干后,磨细通过100号筛,经 105°C 烘干备用。

2. 熔样

(1) 经典 Na_2CO_3 碱熔法^[5] 称取0.5克左右样品,用大约8倍的 Na_2CO_3 混均铺平置铂金坩埚中,放入高温电炉中熔融(900 — 920°C),恒温30分钟,稍冷后取出轻轻敲击坩埚底部,使熔块完全脱离坩埚后转移至250毫升烧杯中,用稀盐酸及蒸馏水洗净坩埚,加盖后加入1:1盐酸20毫升,使熔块完全溶解,做为测定矿质全量的原液。

(2) NaOH 碱熔法^[6] 称取0.3—0.5克样品于银坩埚中,用大约7倍的 NaOH 浮盖于样品上并铺平后放入高温炉中熔融(650°C),恒温30分钟,稍冷取出加入蒸馏水加热使之溶解,转移到250毫升烧杯中,加盖后加入1:1盐酸15毫升,做为测矿质全量的原液。

(3) H_2SO_4 — HClO_4 酸熔法 称取样品0.3—0.5克于消煮管中,加入3毫升 H_2SO_4 与5滴 HClO_4 ,于消煮炉上消煮(380°C),直至硫酸迴流,样品消煮至灰白色

* 参加本项目试验的有:任怡、董领杰、周海青、曾军、宋刚。

为止, 取下各做测定矿质全量的原液 (HClO_4 不要加多, 以免测硅时喷溅或引起损失)。

3. 硅铁铝钛锰钾和磷的测定方法

(1) 硅的测定 经用 Na_2CO_3 和 NaOH 熔融的原液, 用动物胶脱硅后, 用滤纸过到 250 毫升容量瓶中, 反复用热蒸馏水淋洗到无铁离子反应为止。滤渣用重量法测硅, 滤液定容后, 测其它元素用。

经用 H_2SO_4 — HClO_4 硝煮的原液, 可直接过到 250 毫升的容量瓶中, 反复用热蒸馏水淋洗到无铁离子反应为止, 液渣用重量法测硅, 滤液定容到 250 毫升, 测其它原素用。

(2) 铁锰用原子吸收法测定

(3) 钾用火焰光度计法测定

(4) 铝用氟化钾取代 E b T A 容量法测定

(5) 钛用二安替比林甲烷比色法测定

(6) 磷用钼锑抗比色法测定

二、试验结果与讨论

用三种不同的熔洋方法对 4 个不同类型的土壤进行熔融处理, 并按上述测定方法对硅、铁、铝、钛、锰、钾和磷分别进行了测定, 其测定结果详见表 1、表 2 及表 3。

表 1 不同前处理的 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 测定结果比较

单位: %

结 果 项 目	方 法			SiO ₂			Fe ₂ O ₃			Al ₂ O ₃		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
中层黑钙土A层	67.34	67.67	75.56	3.62	3.77	3.62	12.59	12.76	0.23			
中层黑钙土B层	65.63	65.80	72.91	3.81	3.82	3.66	12.48	12.59	6.92			
黄 绵 土	59.26	59.27	67.62	4.11	4.14	4.16	11.19	11.31	6.61			
黄 斑 田	63.41	63.17	67.48	4.93	4.71	4.75	14.76	14.96	11.31			
样本数n	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
平均值 \bar{X}	63.92	63.98	70.89	4.12	4.11	4.05	12.76	12.91	7.77			
标准值S	3.501	3.601	4.009	0.573	0.432	0.529	1.480	1.512	2.373			
t 值		0.033	3.478		0.046	0.265		0.198	4.197			

注: 1. Na_2CO_3 碱熔法

2. NaOH 碱熔法

3. H_2SO_4 — HClO_4 酸熔法

当 $df=3$ 时 $t_{0.01}=2.353$

$t_{0.05}=3.182$

(一) 以 Na_2CO_3 碱熔法为标准方法^[7], 对 NaOH 碱熔法, H_2SO_4 — HClO_4 酸熔法所测定结果进行的统计测验表明: 用 NaOH 碱熔法测定的硅、铁、铝、钛和磷与标准 Na_2CO_3 碱熔法所测结果比较无明显的差异, 结果是一致的。而用 H_2SO_4 — HClO_4 酸熔法熔融只有铁、锰和钛与标准 Na_2CO_3 法无明显差异。

用 NaOH 碱熔法测得钾元素与 Na_2CO_3 碱熔法比较有明显的差异, 而且所测结果明显提高, 说明提取土壤中的钾元素, NaOH 碱熔法比 Na_2CO_3 碱熔法更为完全彻底。

用 H_2SO_4 — HClO_4 酸熔法熔融测定的硅、铝及钾与标准 Na_2CO_3 法比较有明显的差异, 测得硅值明显的高于标准 Na_2CO_3 法, 而其它元素则明显偏低, 说明酸熔融难溶矿物是不太完全的。

表2

不同前处理的TiO₂、MnO、K₂O测定结果比较

单位: %

项 目	TiO ₂			MnO			K ₂ O		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
中层黑钙土A层	0.590	0.605	0.570	0.083	0.083	0.082	3.26	4.54	0.69
中层黑钙土B层	0.596	0.612	0.585	0.086	0.087	0.085	3.39	4.68	0.75
黄 绵 土	0.630	0.623	0.550	0.077	0.078	0.077	2.59	3.79	1.25
黄 斑 田	0.970	0.882	0.836	0.039	0.039	0.037	3.65	4.87	1.88
样本数n	4	4	4	4	4	4	4	4	4
平均值 \bar{X}	0.672	0.681	0.630	0.071	0.072	0.070	3.22	4.47	1.14
标准差S	0.134	0.135	0.137	0.022	1.022	0.022	0.452	0.473	0.552
t 值		0.134	0.609		0.090	0.		5.284	7.540

注: 1. Na₂CO₃碱熔法

2. NaOH碱熔法

3. H₂SO₄-HClO₄酸熔法当df=3时 t_{0.01}=2.353t_{0.05}=3.182表3 不同前处理SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、MnO、P₂O₅测定结果比较

土壤名称	测定元素	Na ₂ CO ₃	NaOH	H ₂ SO ₄ -HClO ₄	平均值 X	标准差 S	变异系数 C.V.(%)
		碱熔法(%)	碱熔法(%)	酸熔法(%)			
红 松 泥 (杭州)	SiO ₂	48.15	48.07	48.74	48.32	0.366	0.75
	Fe ₂ O ₃	10.64	10.73	10.02	10.46	0.387	3.69
	Al ₂ O ₃	26.71	26.40	26.14	26.41	0.285	1.08
	TiO ₂	1.092	1.074	1.012	1.056	0.038	3.63
	MnO	0.026	0.024	0.025	0.025	0.001	4.00
	P ₂ O ₅	0.062	0.060	0.057	0.060	0.003	4.20

(二) 对酸性红泥土用NaOH碱熔法、H₂SO₄-HClO₄酸熔法与标准Na₂CO₃碱熔法比较所测得的硅、铁、铝、钛、锰和磷都无明显的差异, 变异系数均在5%之内。

(三) 在酸熔法中所以采用H₂SO₄-HClO₄做比较试验是因为HF不能测定硅, 用HNO₃-HClO₄-H₂SO₄时在测定硅的过程中易引起喷溅而引起损失, 所以采用H₂SO₄中几滴HClO₄, 而HClO₄又不能用的太多。

(四) Na₂CO₃碱熔法使用在铂坩埚价格昂贵, 熔融时间长, 温度高, 耗虫量大。NaOH碱熔法需要的银坩埚, 一般化验室均可购到, 快速节电并可大批量分析。当然, 用酸熔法只测定矿质全量中的铜、锌、铁、锰等金属元素是更为有利的。因此, 在实际工作中应根据所要测定的元素及不同土壤类型, 而选用不同的适宜的熔样方法是十分必要的。

三、小 结

(一) 土壤矿质全量中的硅、铁、铝、钛、锰、钾及磷的测定可以采用NaOH碱熔法熔融测定, 而单项测定铁、锰等金属元素可以选用酸熔法。

(二) 土壤矿质全量中硅、铁、铝的系统测定不能选用酸熔法熔融测定。

(三) 酸性红松泥土硅、铁、铝的统统测定可以选用H₂SO₄-HClO₄酸熔法测定。

(下转第96页)

-0.7004, 并得出叶、穗颈瘟回归预测式。核算各年预测值与实际发生量符合率较高。

过去一般认为温度高, 阴雨天多, 是诱致稻瘟病流行的主因素, 经多年分析证明, 上述提法是不够确切的。根据我们的分析, 叶瘟是在低温多雨条件下, 容易导致流行; 穗颈瘟则在高温少雨时易发生流行。这一结果为稻瘟病预测提供了依据。同时通过数理统计说明, 只有积累多年的样本资料, 才能得到准确性高的预测式。但随着水稻生境条件的变化, 资料的增加, 方程式的回归系数应该不断地校正。另一方面, 稻瘟病的发生流行程度除受气象条件影响外, 还受菌源和植株生育状况的影响进行多因素分析的结果, 预测的准确性将会更高。

(上接第72页)

别、年龄、个体, 营养及季节有关。

(四) CPA对绵羊主要生产性能的影响比较明显。如体重增加, 是因早脱毛有利于抓膘的缘故; 产毛量增多是因毛茬短, 毛长增长的快的结果; 油汗增多, 且色深是由于CPA提高了皮肤腺体活动的结果。

(五) 关于CPA对绵羊是否有毒性残留问题, 现多趋于否定。CPA特有的中毒性膀胱炎是在大剂量注射时才出现的, 主要由水解产物在膀胱内浓集引起膀胱刺激症状和少尿、血尿和蛋白尿等。即使如此, 据资料记载, CPA在羊体内主要由泌尿系统排出, 给药后的1—3小时内尿里浓度最高, 24小时后尿内已几乎无此药; 给药后的2小时血中浓度最高, 6小时后不再存在; 给药后经24小时屠宰的羊肉和内脏里也无此药。这些都说明CPA在羊体内无明显的蓄积作用。毒性残留不复存在。

(六) CPA脱毛机制: 此药系抗癌药, 脱毛是利用其副作用。CPA本身无活性, 它含有氨基二氯乙烷和有机磷环状化合物的复合制剂, 在体内被肝微粒体将其羟化变成具有烷化作用的代谢产物(活性物质), 它主要与细胞内的核酸起烷化作用, 使细胞生长。它可使毛球细胞的分裂增殖暂时受到抑制, 并不破坏毛球及毛乳头细胞的结构, 这样在毛球颈部附近。就形成了类似“饥饿痕”的细部, 使羊毛很容易脱下来。由于CPA只是对上皮细胞起暂时性的抑制作用, 毛球及毛乳头并未遭到破坏, 所以停药后, 上皮细胞又很快恢复其正常的生理功能, 很快长新毛。

参 考 文 献

- (1) 马章全等: 绵羊化学脱毛试验报告, 《西北农学院学报》1980年, 第2期, 第93页。
- (2) 周波: 对绵羊采用化学脱毛的试验初报, 《畜牧与兽医》, 1982年, 第2期, 第27页。
- (3) 齐侃虎: 绵羊化学脱毛的理论、方法及其研究现状和进展, 《中国养羊》, 1988年, 第2期, 第19页。
- (4) 李涛等: 关于CPA毒理的研究, 《黑龙江畜牧兽医》, 1986年, 第1期, 第3页。
- (5) 张春林等: 绵羊药物脱毛实验的效果观察, 《畜牧与兽医》, 1985年, 第2期, 第85页。

(上接第86页)

参 考 文 献

- (1) 中国科学院南京土壤研究所, 《中国土壤》, 1978。
- (2) 蒋梅因等: 中国土壤胶体研究, 《土壤学报》, 1966, 14, 1。
- (3) 唐诵六等: 中国土壤胶体研究, 《土壤学报》, 1963, 11, 3。
- (4) 中国土壤学会土壤化学分析专业委员会编: 土壤常规分析方法, 1965。
- (5) 中国科学院, 南京土壤研究所: 《土壤理化分析》, 1978。
- (6) 郭大伦等: 用快速熔样方法测定土壤矿质元素, 《土壤通报》, 1986, 17, 9。
- (7) 中国土壤学会农业化学专业委员会: 《土壤农业化学常规分析方法》, 1983。