

# 土壤膠體半微量全量速測法 (氟氫酸—硝酸消化法)

王振權 張國珠 馮秀美

(中國科學院土壤研究所)

土壤和土壤膠體的全量分析，一般多採用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融法。但此法手續甚繁，特別是脫砂過程尤為費時。C. A. 華西里耶夫<sup>[1]</sup> 曾用動物膠脫砂，但仍未能予以滿意的改進。左藤三郎<sup>[2]</sup> 應用  $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$  消化土壤樣品，用減重法計算  $\text{SiO}_2$  的含量。這樣簡化了操作手續，提高了工作效率；但其本身却存在有難以克服的缺點，因鹼金屬和鹼土金屬的硫酸鹽只有在  $1000^\circ\text{C}$  以上才能變為氧化物，特別是硫酸鈣，需要在  $1400^\circ\text{C}$  左右始能變為  $\text{CaO}$ ，而要完成這樣高溫的灼燒是有困難的，因而，當土樣中  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$  和  $\text{Na}$  總量超過 1% 時， $\text{SiO}_2$  的測定，將產生較大的誤差。

表 1 本法與常法的比較(以灼燒重為 100%)

樣品 分析方法	黃土膠體 <1 $\mu$	紅壤膠體 I <1 $\mu$	紅 壤	黃土膠體 <1 $\mu$
$\text{SiO}_2$				
本 法	52.0	43.5	81.6	51.0
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 熔融法	51.7	43.6	81.6	50.4
$\text{R}_2\text{O}_3$				
本 法	38.7	52.5	16.7	40.9
A.O.A.C.	38.4	52.5	16.8	40.9
$\text{Al}_2\text{O}_3$				
本 法	26.1	36.1	12.4	—
A.O.A.C.	25.5	36.5	12.7	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$				
本法 ( $\text{HgNO}_3$ 法)	12.6	16.4	4.30	—
$\text{KMnO}_4$ 滴定	12.9	16.9	4.10	12.9
$\text{MgO}$				
本 法	4.28	—	1.05	3.58
Oxine 重量法	4.28	—	1.05	3.58

我們在工作中，試用  $\text{HF}-\text{HNO}_3$  消化土樣，經過一系列的試驗後，初步獲得了滿意的結果，使工作效率較  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融法提高了 4—5 倍。

方法的原理在於：當土樣和  $\text{HF}-\text{HNO}_3$  在一定溫度下灼燒時，一方面， $\text{Si}$  將成為  $\text{SiF}_4$  逸去，另一方面，殘餘物將均轉變為硝酸鹽。我們利用後者在較低溫度下即可轉變為氧化物的特點，克服了  $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$  法的上述缺點，使  $\text{SiO}_2$  的測定時間縮短為 2.5—3 小時。

殘渣的溶解與  $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  的分離，通常也是一件甚為費時費力的操作。在我們的工作中，利用  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  熔融，從而加快了殘渣的溶解。另外，在用常法 (1:1  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 分離  $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$  的過程中，藉助於紙漿，大大提高了過濾的

速度；在我們的試驗條件下，由於標本取用量較少，一般沉澱一次Fe、Al即可分離完全。

Ca、Mg的測定，目前以EDTA法最為簡便。用埃列絡黑T為指示劑，測定Ca、Mg總量，用紫尿酸銨為指示劑測定Ca，鎂量由差異法求得。應用上述方法測定Ca時，終點顏色往往不易辨認，因而難於掌握；同時，在一般土壤中Ca多Mg少的情況下，鎂的測定結果的精確度很差。為了克服這些缺點，我們曾進行了一系列的試驗，我們發現：當Ca、Mg待測液中酒精的濃度保持為14%時，草酸鈣的溶度積將小於Ca—EDTA的穩定常數，從而有可能在有Ca存在的情況下，直接用EDTA測定Mg的含量（用埃列絡黑T為指示劑），這樣就大大提高了Mg的結果的精確度。

我們曾用一些土壤膠體和土壤作為供試樣品，將本文所建議的方法與常法進行了比較，現將比較結果列為表1。由表1可見，本法與常法的測定結果是十分一致的。

## 分析方法

### (一)試劑的配製

(1)1:1 HNO<sub>3</sub> 溶液。(2)40% HF 溶液。(3)焦硫酸鉀(C. P.)。(4)1:1 氨水。(5)1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。(6)0.2N NH<sub>4</sub>Ac 溶液：稱取15.42克 NH<sub>4</sub>Ac 用水溶解後稀釋為1升。(7)40% NH<sub>4</sub>SCN。(8)0.02 N HgNO<sub>3</sub> 溶液：稱取 HgNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 56.13克，用5% 硝酸溶解並用其稀釋至1升，放置一週後用標準高鐵銨校正其濃度以後數月不變。(9) EDTA 溶液(0.0180 N)；溶解8.25克 EDTA 二鈉鹽於46毫升1 N NaOH 溶液中，然後用無CO<sub>2</sub>的蒸餾水稀釋至2.5升。取鈣標準液20毫升加水30毫升及緩衝液(一)1毫升，指示劑Eriochrome black T 0.2克用EDTA 溶液滴定至終點(紅—藍)，計算出EDTA 的濃度。(10)鈣標準液；稱取A. R. CaCO<sub>3</sub> 0.420克，溶於25毫升0.5 N HCl 中。煮沸之除去CO<sub>2</sub>，洗入500毫升量瓶內。冷至室溫，用無CO<sub>2</sub>蒸餾水稀釋至刻度，此溶液每毫升含Ca<sup>++</sup> 0.336毫克。(11)緩衝溶液(一)；NH<sub>4</sub>Cl 6.75克，MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.062克，EDTA 二鈉鹽0.093克溶於水中，加比重0.88的NH<sub>4</sub>OH 57毫升。加水至100毫升，應用時將此液17毫升用水稀釋至50毫升，即得緩衝溶液(一)。(12)緩衝溶液(二)；NH<sub>4</sub>Cl 33.75克溶於水中，加比重0.88的NH<sub>4</sub>OH 285毫升。最後稀釋至500毫升。(13)Eriochrome black T 指示劑；稱取此藥品0.2克與50克NaCl 1研細混勻。(14)95%酒精(普通的)。(15)5%草酸銨溶液。

### (二)分析步驟

稱取土壤膠體0.1—0.2克，放在已知重量的30毫升的白金坩堝中，置於高溫電爐內在900°C時燒灼40分鐘，然後取出在乾燥器內冷卻30分鐘後稱重(用以計算燒失量)。再小心的向白金坩堝內先加入1:1 HNO<sub>3</sub> 5毫升，搖動使成懸濁液，隨後馬上加入40% HF 5毫升，小心地搖動坩堝混合均勻，將其放在四孔電爐上<sup>2)</sup>加熱蒸發<sup>3)</sup>，在這一過

1) 先加入1:1 HNO<sub>3</sub>，然後再加HF時可以避免硫酸鹽等與HF激烈作用，造成濺出的損失。

2) 四孔電爐：即是將2000瓦的電爐絲放在一個正方形的(15.52厘米)耐火磁盤上，電爐的四壁高出磁盤2厘米左右，內鑲以石棉板，然後再用正方形(每邊18厘米)的石棉板在其上打四個孔(孔的大小把坩堝的2/3能放進為宜，但坩堝底與磁盤要有0.25—0.5厘米的距離)蓋在電爐的上面。

3) 在加熱時，應當用變壓器來調節溫度，使坩堝內的溶液不沸騰為佳，注意不能加蓋。

程中每隔 15 分鐘左右搖動一次，蒸乾後，再加 10 滴 1:1 HNO<sub>3</sub> 及 1 毫升 40% HF，搖動混合後加熱蒸乾，最後再加 1:1 HNO<sub>3</sub> 1 毫升，加熱蒸乾至無白烟發生為止<sup>1)</sup>，取下稍稍冷卻後小心地用紗布擦去坩堝外面粘附的灰塵，然後放在高溫電爐內在 870—900°C<sup>2)</sup> 的溫度下灼燒 30—40 分鐘。取出放在乾燥器內冷卻 30 分鐘，稱重，減重即為 SiO<sub>2</sub>。

將坩堝內的殘餘物加入 4 克 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在四孔電爐上熔融<sup>3)</sup> 5—10 分鐘，將殘渣完全溶解後(透明見底無黑紅點)即可取出，冷卻後小心地用手指從四面捏動坩堝，使熔塊與坩堝壁脫離，然後將其放在 100 毫升的燒杯中，再向坩堝內加入 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 毫升，加蓋後在電爐上加熱使發生白烟<sup>4)</sup>，稍冷卻後加入蒸餾水洗四次，每次洗液均倒入同一燒杯中(其中溶液的總體積不要超過 30 毫升為宜)，將燒杯在電爐上加熱至微沸，取下滴加 1:1 NH<sub>4</sub>OH 使 Fe、Al 沉澱，隨後再加一些紙漿在電爐上煮沸，驅除過剩的 NH<sub>4</sub>OH 至無氨味為止，取下後稍加靜置趁熱過濾。濾液盛於 100 毫升量瓶中，用溫熱的 0.2 N NH<sub>4</sub>Ac 溶液洗滌沉澱，一直洗至濾液近刻度為止，然後用自來水將其冷卻，再加水至刻度，搖動均勻後，以備測定 Ca、Mg 之用。

將漏斗中的沉澱放在原來的坩堝內在四孔電爐上灰化後再放在高溫電爐燒至 900°C 經 40 分鐘，取出後在乾燥器內冷卻 30 分鐘。再稱重，即為 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物的重量。

在白金坩堝內的 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物再用 4 克 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在四孔電爐上熔融 5—10 分鐘，如上法將熔塊取下後再用 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 毫升洗入到 250 毫升三角瓶中<sup>5)</sup> 溶液體積約為 40 毫升左右。加熱煮沸使熔塊溶解<sup>5)</sup> 冷卻後，加入 40% NH<sub>4</sub>SCN 溶液 2 毫升為指示劑，用 0.02 N HgNO<sub>3</sub> 滴定由紅變為無色或微黃即達終點。由 HgNO<sub>3</sub> 的用量來計算 Fe 的含量。Al 可由 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中減去 Fe 而得。

#### Ca、Mg 總量的測定(此法僅限於系統分析):<sup>6)</sup>

用吸管取待試液 20 毫升，放在 150 毫升的三角瓶中，加入 30 毫升的蒸餾水，稀釋為 50 毫升，再加入緩衝溶液(二) 4 毫升(調節溶液 pH = 10)，以埃列絡黑 T (Eriochrome black T) 為指示劑(加入 0.2 克左右)，再用 EDTA 溶液滴定由紅變藍(天藍)即達終點，所得結果是 Ca、Mg 總量。

#### Mg 的測定(僅限於系統分析):

用吸管取待試液 20 毫升。放在 150 毫升的三角瓶，加入 1 毫升草酸銨，然後在電爐上加熱至沸 2—3 分鐘，取下放在冷水中冷卻(假若無白色草酸鈣沉澱產生，可加入約含 0.5—1 毫克的 Ca 溶液，促進草酸鈣沉澱完全，這時應重新加熱處理或冷卻)，最後加入 7

1) 應儘量將揮發的酸全部趕掉，以防止後來在高溫電爐燒灼時的侵蝕作用。

2) 在高溫電爐灼燒時，不能超過 910°C，否則將引致 SiO<sub>2</sub> 的測定值偏高，原因尚待進一步研究。

3) 加 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 後在四孔電爐上熔融時，最初就應加高溫，此時電壓可以升到 220 V。坩堝要加蓋，使坩堝燒紅有大量 SO<sub>2</sub> 發生，然後用白金鉗小心地搖動，使坩堝壁上的氧化物全部熔掉，假若不激烈發泡時電壓可以不必降低，若發現溶液澄清後即可取出，一般 5—10 分鐘即可全部熔好(注意時間不能過長，否則 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 被燒的過度，到後來用水及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解時發生混濁，就要完全作廢，只有溶解後透明澄清才合乎要求)。

4) 使 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 發生白烟，為了溶掉在坩堝邊沿或蓋上的氧化物。

5) 假若發現尚有許多白色沉澱不溶時，但對 Fe 的測定無影響，可以照常用硝酸亞汞滴定之。

6) 用 EDTA 法，對 Ca、Mg 總量的測定，只能應用這一系統分析上，因此它的緩衝液的用量不同於一般方法，並且待試液中又無其他離子干擾，所以不加任何掩蔽劑(但要作空白試驗)。

毫升 95% 酒精<sup>1)</sup>搖動混合後再冷至室溫，三角瓶內溶液應再用水稀釋到 50 毫升，隨後加入緩衝溶液(二) 4 毫升，埃列銘黑 T 指示劑約 0.2 克左右，用 EDTA 溶液滴定至藍色出現即達終點(這一終點可保持 1.5—2.0 分鐘)。所得結果為 Mg，而 Ca 可由 Ca、Mg 總量的毫當量減去 Mg 的毫當量求得。

### 參 考 文 獻

- [1] C. A. 華西里耶夫, 1955. 矽酸鹽快速分析法. 地質出版社, 第 2 頁.  
 [2] 左藤三郎, 1951. 矽酸鹽類分析方法之研究. 東北科學研究所彙報, 第 1 卷第 1 期, 第 21 頁.

## A RAPID SEMIMICRO METHOD FOR COMPLETE ANALYSIS OF SOIL COLLOID (HF—HNO<sub>3</sub> METHOD)

C. C. WANG, K. C. CHANG and S. M. VONG

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

(SUMMARY)

A new method for complete analysis of soil colloid was proposed.

The SiO<sub>2</sub> content was determined by the loss of weight of HF—HNO<sub>3</sub> evaporation and ignition at 870—900°C for 30—40 minutes.

The residue was dissolved by K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> fusion, and R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was determined by conventional gravitational method after precipitation with ammonia. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was determined by HgNO<sub>3</sub> titration method, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—by difference.

Mg was directly titrated by EDTA, using Eriochrom black T as indicator. In the presence of 14% alcohol, the interference of Ca could be illuminated by the addition of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The Ca content was determined either by direct method or by difference.

1) 用草酸銨將 Ca<sup>++</sup> 沉澱後加入 7 毫升 95% 酒精，爲了降低草酸鈣的溶解度，藉以阻止 Ca<sup>++</sup> 與 EDTA 起作用，假若酒精加得過多時，則草酸銨也將有部分沉澱，並使滴定反應緩慢，極易產生誤差。加得過少時終點的穩定時間短促，不易掌握。按規定量加入時終點的穩定時間可以保持 1.5—2 分鐘，若以後再變紫時，也不必再重滴定(也要作空白試驗)。