

土壤中含鉀測定方法(J. L. Smith法)的改进

周維珍 王振農 黃 鏡 戴根榮 張連弟

(中国科学院土壤研究所)

以碳酸鈣、氯化銨混合体,来熔化土壤中鉀矿物的方法 [Lawrence Smith (史密司)法] 是分析化学上通用了最久的方法之一^[1]。这个方法,显然具有分解作用比較彻底的优点,而土壤及岩石中某些原生鉀矿物又为一般酸液所不能溶解。分析化学家在最近 20—30 年以来,企图用各种混合酸液(特别是氟氢酸——过氯酸——硫酸)来代替史密司的冗长熔化步骤^[2],但是在对待某些富有 Al、Ti、Ba 等含鉀矿物的土壤时,显然没有达到完全分解的目的。因此,在土壤的全量分析时,习用了九十年之久的史密司方法,在今天还是被認為是最精确的方法。

但是史密司熔化法的操作步骤是比較冗长的,本文的目的是設法加以簡縮,主要的工作包括:(一)应用 NH_4Cl 溶液来代替固体 NH_4Cl , 这样节省了磨研和混合的步骤。(二)在 700°C 电炉中直接加热,省略了焙熔过程中的低温阶段,这样,可以把大量样本利用一个电炉連續工作。

在史密司方法建立以后的半世紀以內 (1871—1920), 測定鉀的方法还是局限于重量和容量分析。因此,在进行鉀的測定以前,反复的去除溶液中的鈣离子,成为方法上最冗长而且不可少的一部分。当火焰光度計普遍应用以后,說明了浓度在一定范围以內的鈣离子,其光谱对鉀光谱并不会干扰現象^[3]。因此鈣离子的去除,已經没有必要。本文对于这一点通过試驗加以闡明。由于火焰光度計的应用,使史密司方法的測定部分得到很大的方便。

試驗方法及結果

1. 氯化銨溶液的应用

在史密司焙熔法中,須要把土壤与氯化銨固体細細磨研,再与碳酸鈣混和,以求焙熔时所产生的氯化鈣能与土壤均匀接触。一般講来,每个样本要 20 分鐘左右的磨研時間。这里建議用氯化銨溶液代替固体氯化銨,縮短了样本处理上的操作过程。

分析步骤:先将土壤(0.3—0.5克)与 CaCO_3 (是土壤的八倍) 在銀坩堝中用玻棒攪均匀,拍平,加 15% NH_4Cl 水溶液 2 毫升湿润之,放在紅外綫灯光下烘干,大約 20 分鐘(或用其他方法烘干)。最后用 1 克 CaCO_3 盖在样本的表面上,放在茂福炉內架空的带小孔的石棉板上(为了防止坩堝底部过热)。

2. 关于熔化温度的研究

由于 NH_4Cl 在較高的温度中易于揮发,因此,在史密司法的焙熔过程中,非常注意調节温度的措施。过去我們利用高温电炉焙熔时,为了防止 NH_4Cl 的驟然揮发,总在炉体冷

却的情況下慢慢加熱，這次試驗，證明把試樣直接放在 700°C 電爐中焙燒（在大量的 CaCO_3 混合和掩蓋下）不致引起 NH_4Cl 的驟然揮發。為此，我們做了檢定 NH_4Cl 是否揮發的試驗（表 1）。

表 1 在 700°C 高溫下放入樣本時氯離子的揮發情況

號	碼	1	2	3	4	5	6	7	8
加入 Cl^- 毫克數		49.53	49.53	49.53	49.53	43.64	42.64	41.68	39.40
測得 Cl^- 毫克數		49.53	49.45	49.53	49.53	42.68	42.22	36.03	38.31
Cl^- 的測得回收率		100	99.8	100	100	99.9	99	86.4	97.2

表 1 可以看出，在 700°C 高溫下，氯化銨不至於大量的揮發，致引起 CaCl_2 在焙燒過程中不足的危險。

現在將應用 NH_4Cl 溶液濕潤法在 700°C 電爐中直接加熱所測得的結果與史密司原來方法相比較，結果列於表 2。

表 2 液體 NH_4Cl 法和固體 NH_4Cl 研磨法分析結果比較

採集地點	標本號碼	質地	15% NH_4Cl (銀坩堝) (K_2O ,%)	固體 NH_4Cl (瓷坩堝) (K_2O ,%)
溧陽竹箐農場	鎮 149	中壤土	1.22	1.23
溧陽竹箐農場	鎮 145	中壤土	1.24	1.23
溧陽竹箐農場	鎮 144	中壤土	1.67	1.64
丹陽珥陵	練湖 44	壤質砂土	1.70	1.70
丹陽珥陵	練湖 36	壤質砂土	1.77	1.73
安徽碭山農場	安 30	重壤土	1.95	2.00

從表 2 中可以看出，用 15% NH_4Cl 溶液濕潤法和固體 NH_4Cl 研磨法兩種處理的分析結果極為相近。

3. 鈣離子的干擾問題

按照史密司法的原來步驟，土壤樣本經過焙燒以後，用水來溶解可溶性鉀鹽。由於過去所通行的容量及重量定鉀方法中鈣離子的存在都要引起干擾。因此，必須用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液來反復沉澱鈣離子（主要是氯化鈣及重碳酸鈣）。這樣，在沉澱、淋洗和蒸發上，需要極為冗繁的操作步驟，並且加入了很多引起沾污的機會。

應用火焰光度計的定鉀法，在一定的含鉀量的情況下，可以不把鈣離子去除^[3]。我們把含鈣和鉀不同比例的溶液，在火焰光度計上進行測定，結果見表 3。

從表 3 中可以看出，溶液中在 Ca^{++} 含量 30—350 ppm， K_2O 含量在 5ppm 時， Ca^{++} 對於 K^+ 的干擾誤差在正 2—24.5%，並且隨着 Ca^{++} 的增加而干擾增大； K_2O 含量在 10ppm 時， Ca^{++} 對 K^+ 的干擾誤差在正 1—12% 之間，也是隨着 Ca^{++} 的增加而干擾增大；如果 K_2O 含量在 20 ppm 時， Ca^{++} 對 K^+ 的干擾在 0—3.5% 之間，影響很小； K_2O 含量在 30 ppm 時， Ca^{++} 對 K^+ 的干擾只在正負 1% 之間，可以說沒有多大影響。並且 Ca^{++} 含量的多寡對 K^+ 影響都不大；若 K_2O 含量在 50 ppm 以上時則有負 0.4—4% 的誤差。

从而,如果把 K_2O 含量控制在 20—50 ppm 之間測定时,使 Ca^{++} 含量不高出于 350 ppm, 均能得到滿意的結果。

表 3 用火焰光度計比色时 Ca^{++} 对 K^+ 的干擾試驗結果

加 Ca^{++} ppm 数	加 K_2O ppm 数		5ppm		10ppm		20ppm		30ppm		50ppm		70ppm	
	测得数	测得数	测得 (ppm)	誤差 (%)										
不加 Ca^{++}			5.0	0	10.0	0	20.0	0	30.0	0	50.0	0	70.0	0
30			5.2	+4.0	10.2	+2.0	20.4	+2.0	30.0	0	49.6	-0.8	70.2	+0.3
60			5.2	+4.0	10.1	+1.0	20.4	+2.0	29.6	-1.3	49.2	-1.6	70.4	+0.6
80			5.1	+2.0	10.3	+3.0	20.0	0	30.0	0	48.2	-3.6	69.6	-0.6
100			5.5	+10	10.5	+5.0	19.6	-2.0	30.0	0	48.4	-3.2	69.8	-0.3
200			5.6	+12	10.7	+7.0	20.3	+1.5	30.0	0	48.2	-3.6	69.2	-1.1
230			5.9	+18	11.0	+10	20.6	+3.0	30.3	+1.0	49.2	-1.6	70.1	+0.1
250			6.2	+24	10.9	+9.0	20.6	+3.0	30.0	0	48.2	-3.6	70.0	0
270			6.1	+22	11.2	+12	20.4	+2.0	29.6	-1.3	49.4	-1.2	69.0	-1.4
300			6.5	+24.5	11.0	+10	20.5	+2.5	30.0	0	48.0	-4.0	69.4	-0.9
350			6.3	+22.5	11.0	+10	20.7	+3.5	30.0	0	49.0	-2.0	69.0	-1.4

其实,在用史密司法的水提取液中, Ca^{++} 的含量并不很高,如果我們把提取液定容在 200 毫升量瓶中,其溶液中的 Ca^{++} 含量在 200—300 ppm 之間,正好在該表范围之內。

我們应用了簡化的史密司法,进行回收試驗,結果見表 4, 可以看到回收率在 98—101% 間。

表 4 土壤标本中加入 KCl 后測其回收率表

土壤标本	山东章邱,中壤土(一号)			山东章邱,中壤土(二号)		
	1	2	3	4	5	6
土壤重(毫克)	300.2	301.5	300.8	300.2	300.0	300.2
加入 K_2O (毫克)	—	11.85	62.31	—	34.62	24.59
測出 K_2O (毫克)	6.12	18.15	67.6	5.86	40.0	30.0
回收率 (%)		101.2	98.9		98.5	98.3

最后,我們把应用这里所建議的簡化史密司法(应用氯化銨溶液,在 700°C 电炉中直接熔化,不去鈣离子,在火焰光度計上定鉀)和史密司原来方法进行比較(表 5)。从表 5

表 5 測出 K_2O (%) 結果对照表

采集地点	标本号码	質地	史密司法	混合酸消煮法	簡速史密司法
山东章邱	华土 44	中壤土	2.11	2.09	2.13
江西东乡	西土 5	砂壤土	0.79	0.72	0.75
江西东乡	西土 9	砂壤土	0.89	0.89	0.90

中的結果,我們認為簡速方法与史密司方法有同样的精确度,但是在操作時間上縮短了很多。

参 考 文 献

- [1] 原文見: Smith, J. L.: American J. Sci. (2) 50,269 (1871)。参考 Treadwell, H.: Analytical Chem. Vol. II, 416—418 (1945)。
- [2] Kallmann S.: Determination of Sodium and Potassium in Silicates. Anal. Chem. Vol. 18 678—680 (1946)。
- [3] 刘錚: 火焰光度計与火焰光度量法(土壤通訊)。3.15, 1956。

**MODIFICATION OF L. SMITH'S METHOD FOR THE
DETERMINATION OF SOIL POTASSIUM**

CHEW WEI-CHEN, WONG CHEN-NU, HUANG YÜEH, TAI KEN-YÜENG AND CHANG LIAN-TI
(*Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

(SUMMARY)

In the original procedure of J. L. Smith's method for determining potassium in soils, solid ammonium chloride is pulverized with soil sample and then mixed with calcium carbonate. The writers recommend to mix soil and calcium carbonate in advance, and the mixture is moistened with 15% NH_4Cl solution. Experimental results also show that the fusion can be done directly in a muffle of 700°C without significant volatile of ammonium chloride.

Potassium can be determined in a portion of water extract in flame photometer without the previous removal of Ca^{++} ion. Results show good agreement with the original method.