

测定土壤全钾的几种熔样方法的比较

傅绍清

(四川省农科院中心实验室)

王永真

(中国农科院中心分析室)

张汝英

(黑龙江省农科院综合化验室)

赵明德

(陕西省农科院农业测试中心)

摘要

本文通过四个实验室间协作,对 Na_2CO_3 熔融法、HF 消解法、NaOH 熔融法测定土壤全钾作了比较实验,结果表明: NaOH 法对土壤全钾的测出率平均为 Na_2CO_3 法的 98.5%,为 HF 法的 99.5%; HF 法为 Na_2CO_3 法的 99.1%。三种方法重复测定的标准差多数未超过 0.05 (K%), 变异系数未超过 2%。对标准样品的测定值与标准值比较,绝大多数未超过一个标准差值。NaOH 法和 HF 法对土壤全钾的测定值 t 检验差异不显著。协作实验表明,两方法的精密度基本等效。因此,在大批量样品的常规分析中,NaOH 法可代替 HF 法。

在土壤全钾测定的样品分解方法中, Na_2CO_3 熔融法和 HF 消解法一直是国内外土壤分析工作者认为分解土壤含钾矿物较完全的方法。近年来,国内许多土壤分析室多采用 NaOH 熔融法。该法快速简单,勿需铂坩埚,但对土壤全钾熔出率的实验报告,尚未见报道。本文拟通过实验室协作对方法进行对比实验,以 Na_2CO_3 法和 HF 法为参比,探讨 NaOH 法对土壤全钾的熔出率、精密度及准确度。

一、实验方法

土壤全钾测定的样品分解方法为 Na_2CO_3 熔融法^[1]、HF 消解法^[2]、NaOH 熔融法^[1-2];钾的定量用火焰光度法。

本实验由四个实验室按《环境监测分析方法》^[3]中的数据处理方法,对 1—11 号样品的 NaOH 法和 HF 法(表 5)测定数据进行统计。用 Dixon 法作单个离群值检验;用 Cochran 法和 Grubbs 法分别作实验室之间方差一致性检验和平均值一致性检验,再分别计算室内样品标准差 (S_w)、实验室之间样品标准差 (S_b)、总标准差 (S_t)、室内允许差 (r) 及室间允许差 (R)。

二、结果与讨论

(一) 土壤全钾熔(溶)出率比较实验 各实验室三种方法的测定值列于表 1, 实验

1) 城乡建设环境保护部环境局, 1983: 环境监测分析方法。

表 1 不同方法土壤全钾测定值 (K%)
Table 1 Results of total potassium content of soil determined by various methods (K%)

| 土号 Sample No. | 土 壤 Soil | 地 点 Locality | 方 法 Method | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------------|-----------------|---------------------------------|----------------|---------------------------|----------------|----------------|---------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------|----------------|--|
| | | | Na ₂ CO ₃ | | | HF | | | NaOH | | | | | |
| | | | 北 京 Beijing | 四 川 Sichuan | 黑 龙 江 Heilong jiang | 北 京 Beijing | 四 川 Sichuan | 黑 龙 江 Heilong jiang | 陕 西 Shannxi | 北 京 Beijing | 四 川 Sichuan | 黑 龙 江 Heilong jiang | 陕 西 Shannxi | |
| 1 | 黑土 | 黑龙江北安 | 2.07 | 2.09 | 2.05 | 2.07 | 2.03 | 2.05 | 2.14 | 2.02 | 2.05 | 2.00 | 2.11 | |
| 2 | 草甸土 | 黑龙江 | 2.25 | 2.25 | 2.76 | 2.20 | 2.19 | 2.16 | 2.26 | 2.20 | 2.23 | 2.16 | 2.25 | |
| 3 | 潮土 | 山东黄安 | 1.91 | 2.00 | 7.96 | 1.92 | 1.89 | 1.94 | 1.91 | 1.87 | 1.92 | 1.89 | 1.88 | |
| 4 | 棕壤土 | 山东胶县 | 1.66 | 1.75 | 1.70 | 1.62 | 1.60 | 1.67 | 1.65 | 1.58 | 1.63 | 1.61 | 1.67 | |
| 5 | 熟红土 | 湖南长沙 | 1.36 | 1.39 | 1.34 | 1.34 | 1.28 | 1.39 | 1.43 | 1.32 | 1.28 | 1.34 | 1.43 | |
| 6 | 红黄泥 | 湖南长沙 | 1.35 | 1.30 | 1.34 | 1.33 | 1.27 | 1.34 | 1.46 | 1.32 | 1.28 | 1.34 | 1.45 | |
| 7 | 垆土 Soil | 陕西武功 | 2.21 | 2.15 | 2.16 | 2.16 | 2.13 | 2.16 | 2.21 | 2.19 | 2.11 | 2.19 | 2.19 | |
| 8 | 褐土 | 北京昌平 | 1.88 | 1.85 | 1.83 | 1.87 | 1.89 | 1.89 | 1.82 | 1.84 | 1.83 | 1.83 | 1.85 | |
| 9 | 潮土化褐土 | 北京昌平 | 1.91 | 1.89 | 1.89 | 1.89 | 1.86 | 1.89 | 1.90 | 1.88 | 1.88 | 1.89 | 1.90 | |
| 10 | 水稻土 | 江苏南京 | 1.64 | 1.64 | 1.67 | 1.63 | 1.64 | 1.67 | 1.64 | 1.64 | 1.59 | 1.67 | 1.66 | |
| 11 | 旱地土 | 江苏南京 | 1.43 | 1.41 | 1.44 | 1.40 | 1.44 | 1.39 | 1.46 | 1.40 | 1.40 | 1.44 | 1.42 | |
| 12 | 冲积土 | 四川郫县 | 2.26 | 2.79 | 2.17 | 2.21 | 2.26 | 2.29 | 2.27 | 2.22 | 2.21 | 2.26 | 2.16 | |
| 13 | 紫色土 | 四川简阳 | 2.27 | 2.22 | 2.23 | 2.22 | 2.25 | 2.25 | 2.25 | 2.25 | 2.22 | 2.25 | 2.26 | |
| 14 | 黄泥 | 四川夹江 | 1.02 | 1.01 | 0.98 | 0.99 | 1.00 | 1.02 | 0.98 | 0.99 | 0.98 | 0.92 | 1.00 | |
| 15 | 白浆土 | 吉林通化 | 2.07 | 2.09 | 2.05 | 2.07 | 2.03 | 2.05 | 2.14 | 2.02 | 2.05 | 2.00 | 2.11 | |
| 16 | 砖红壤 | 广东湛江 | 0.26 | 0.24 | 0.23 | 0.26 | 0.23 | 0.21 | 0.16 | 0.26 | 0.23 | 0.20 | 0.16 | |
| 17 | 水稻土 | 浙江杭州 | 1.70 | 1.66 | 1.61 | 1.68 | 1.65 | 1.56 | 1.49 | 1.69 | 1.62 | 1.56 | 1.47 | |
| GSS-2 | 栗钙土 | 内蒙古四子王旗 | 2.76 | 2.11 | 2.22 | 2.14 | 2.14 | 2.12 | 2.10 | 2.14 | 2.14 | 2.12 | 2.13 | |
| GSS-4 | 石灰岩土壤 | 广西宜山 | 0.90 | 0.86 | 0.86 | 0.88 | 0.90 | 0.83 | 0.87 | 0.89 | 0.89 | 0.82 | 0.87 | |
| GSS-6 | 黄色红壤 | 广西阳春 | 1.46 | 1.38 | 1.41 | 1.45 | 1.40 | 1.39 | 1.43 | 1.40 | 1.40 | 1.39 | 1.44 | |

注: 全部数据均系三次以上测定的算术平均值。

表 2 实验室间土壤全钾测定的加权平均值 (K%)

Table 2 Weighted average values of soil total potassium content-determination in laboratories

| 土 号 Sample No. | 方 法 Method | | | 比 值 Ratio | | |
|-------------------|----------------------------------------|-----------|-------------|--------------|------------|------------|
| | Na ₂ CO ₃ (1) | HF (2) | NaOH (3) | (2) (1) | (3) (1) | (3) (2) |
| 1 | 2.07 | 2.05 | 2.02 | 99.0 | 97.6 | 98.5 |
| 2 | 2.22 | 2.18 | 2.20 | 98.2 | 99.1 | 100.9 |
| 3 | 1.96 | 1.92 | 1.89 | 98.0 | 96.4 | 98.4 |
| 4 | 1.70 | 1.63 | 1.61 | 95.9 | 94.7 | 98.8 |
| 5 | 1.36 | 1.34 | 1.31 | 98.5 | 96.3 | 97.3 |
| 6 | 1.33 | 1.31 | 1.31 | 98.5 | 98.5 | 100.0 |
| 7 | 2.17 | 2.15 | 2.16 | 99.1 | 99.5 | 100.5 |
| 8 | 1.85 | 1.88 | 1.83 | 101.6 | 97.3 | 97.3 |
| 9 | 1.90 | 1.88 | 1.88 | 98.9 | 98.9 | 100.0 |
| 10 | 1.65 | 1.65 | 1.63 | 100.0 | 98.8 | 98.8 |
| 11 | 1.43 | 1.41 | 1.41 | 98.6 | 98.6 | 100.0 |
| 12 | 2.20 | 2.25 | 2.23 | 102.3 | 101.4 | 99.1 |
| 13 | 2.24 | 2.24 | 2.24 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 14 | 1.00 | 1.00 | 0.96 | 100.0 | 96.0 | 96.0 |
| 15 | 2.17 | 2.14 | 2.14 | 98.6 | 98.6 | 100.0 |
| 16 | 0.24 | 0.23 | 0.23 | 95.8 | 95.8 | 100.0 |
| 17 | 1.66 | 1.63 | 1.63 | 98.2 | 97.6 | 99.4 |
| GSS-2 | 2.16 | 2.13 | 2.13 | 98.6 | 98.6 | 100.0 |
| GSS-4 | 0.88 | 0.87 | 0.87 | 98.9 | 98.9 | 100.0 |
| GSS-6 | 1.41 | 1.41 | 1.42 | 100.0 | 100.7 | 100.7 |
| 平 均 | | | | 99.1 | 98.5 | 99.5 |

表 3 方法间 t 检验

Table 3 t test between for methods

| 实验室 Lab. | 北 京 Beijing | | 四 川 Sichuan | | 黑 龙 江 Heilongjiang | | 三室平均 ¹⁾ Average of Lab | | 陕 西 Shannxi |
|-------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|----------------|
| | Na ₂ CO ₃ | HF | Na ₂ CO ₃ | HF | Na ₂ CO ₃ | HF | Na ₂ CO ₃ | HF | |
| NaOH | 5.781*** | 0.848 | 2.487* | 1.236 | 1.931 | 1.926 | 4.248*** | 0.803 | 0.893 |
| HF | 6.147*** | | 1.478 | | 0.194 | | 2.256* | | |

1) 北京、四川、黑龙江三实验室平均值。 * P<0.05; ** P<0.01, *** P<0.001。

室间的加权平均值列于表 2, 方法间差异的配对 t 检验结果列于表 3。

从上述 3 表可见, NaOH 法和 HF 法差异不显著, Na₂CO₃ 与其余两法比较, 有的实验室的测定结果有一定显著水平的差异。但 NaOH 法的测定值平均为 Na₂CO₃ 法的 98.5%, 为 HF 法的 99.5%。HF 法为 Na₂CO₃ 法的 99.1%。上述结果表明, NaOH 法

表 4 精密测定
Table 4 Precision of various determination methods

| 实验室 Lab. | 方法 Method | 12 | | | | | | 13 | | | | 14 | | | |
|-------------|---------------------------------|----------|----------------|--------|--------|-------|----------------|--------|--------|-------|----------------|--------|--------|--|--|
| | | N* 或 L** | \bar{x} (K%) | S (K%) | CV (%) | N 或 L | \bar{x} (K%) | S (K%) | CV (%) | N 或 L | \bar{x} (K%) | S (K%) | CV (%) | | |
| 北京 | Na ₂ CO ₃ | 3 | 2.26 | 0.0058 | 0.26 | 3 | 2.27 | 0.0100 | 0.44 | 3 | 1.02 | 0.0058 | 0.57 | | |
| | HF | 30 | 2.21 | 0.0214 | 0.97 | 35 | 2.22 | 0.0333 | 1.50 | 30 | 0.99 | 0.0096 | 0.97 | | |
| | NaOH | 23 | 2.22 | 0.0336 | 1.51 | 23 | 2.25 | 0.0294 | 1.31 | 21 | 0.99 | 0.0177 | 1.79 | | |
| 四川 | Na ₂ CO ₃ | 3 | 2.19 | 0.0100 | 0.46 | 3 | 2.22 | 0.0265 | 1.19 | 3 | 1.01 | 0.0058 | 0.57 | | |
| | HF | 25 | 2.26 | 0.0379 | 1.68 | 24 | 2.25 | 0.0298 | 1.32 | 25 | 1.00 | 0.0144 | 1.44 | | |
| | NaOH | 24 | 2.21 | 0.0568 | 2.57 | 24 | 2.22 | 0.0454 | 2.04 | 25 | 0.98 | 0.0319 | 3.87 | | |
| 黑龙江 | Na ₂ CO ₃ | 3 | 2.17 | 0 | 0 | 3 | 2.23 | 0 | 0 | 3 | 0.98 | 0 | 0 | | |
| | HF | 25 | 2.29 | 0.0218 | 0.95 | 25 | 2.25 | 0.0138 | 0.61 | 25 | 1.02 | 0.0250 | 2.45 | | |
| | NaOH | 25 | 2.26 | 0.0203 | 0.90 | 25 | 2.25 | 0.0150 | 0.67 | 25 | 0.92 | 0.0094 | 1.02 | | |
| 陕西 | HF | 15 | 2.27 | 0.0450 | 1.98 | 15 | 2.25 | 0.0330 | 1.17 | 15 | 0.98 | 0.0325 | 3.59 | | |
| | NaOH | 9 | 2.16 | 0.0430 | 1.99 | 9 | 2.26 | 0.0313 | 1.38 | 9 | 1.00 | 0.0240 | 2.40 | | |
| | Na ₂ CO ₃ | 3 | 2.20 | 0.0454 | 2.06 | 3 | 2.24 | 0.0265 | 1.18 | 3 | 1.00 | 0.0190 | 1.90 | | |
| 室间 | HF | 4 | 2.26 | 0.0351 | 1.55 | 4 | 2.24 | 0.0159 | 0.71 | 4 | 1.00 | 0.0197 | 1.79 | | |
| | NaOH | 4 | 2.21 | 0.0410 | 1.86 | 4 | 2.24 | 0.0188 | 0.84 | 4 | 0.97 | 0.0358 | 3.69 | | |

* N 为测定次数; ** L 为实验室数。

对土壤全钾的熔出率很接近 Na_2CO_3 法和 HF 法。

(二) 精密度实验 同一样品重复测定数次, 经 Dixon 检验法除去离群值后, 分别计算室内和室间的平均值 (\bar{X})、标准差 (S)、变异系数 (CV)。结果列于表 4。

从表 4 可见, 标准差多数未超过 0.05 (标准差、标准值、允许差的单位均为 K%), 变异系数未超过 2%。说明三种方法都有较好的精密度。

(三) 准确度实验 本实验用测定标准样品评价被试方法的准确度。标准样品购至地质矿产部化探分析质量监控站¹⁾。测定结果见表 1GSS-2、GSS-4、GSS-6 号样品, 它们的标准值分别为 2.11、0.86、1.41。进行标准值统计时的标准差分别为 0.051、0.047、0.058。测定值与标准值比较, 33 个测定值中有 32 个与标准值的差异都在一个标准差内, 说明三种方法都有较好的准确度。

(四) 协作实验 室间协作实验的统计结果列于表 5。由表可见, HF 法和 NaOH 法的室内标准差、室间标准差、总标准差都很相近, 平均值都未超过 0.05。室内允许差 (r) 和室间允许差 (R) 也很相近, HF 法的 r 为 0.0254—0.0917, 平均 0.0585; R 为 0.0406—0.2675, 平均 0.1258。NaOH 法的 r 为 0.0371—0.0885, 平均 0.0595; R 为 0.0496—0.2420, 平均 0.1213。因此, 可以认为两种方法的精密度和允许差都基本等效, 在大批量样品的常规分析中, NaOH 法可代替 HF 法。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 土壤理化分析。上海科学技术出版社。
- [2] 中国土壤学会农业化学专业委员会编, 1983: 土壤农业化学常规分析方法。科学出版社。
- [3] Knudsen, D., G. A., Peterson, P. F., Pratt, 1982: Lithium, Sodium, and Potassium, in "Method of Soil Analysis" part 2, Second Edition (Page, A. L., R. H. Miller, and D. R. Keeney, ed.). ASA, SSSA, pp. 225—246, Wisconsin, USA.

1) 地质矿产部地球化学标准参考样研究组, 1984: 地球化学标准参考样 GSR 1—6、GSS 1—8、GSD 9—12 可用值说明书。

COMPARISON OF SEVERAL FUSION METHODS FOR DETERMINATION OF TOTAL POTASSIUM IN SOILS

Fu Shaoqing, Jiang Yuyin

(Central Laboratory, Sichuan Academy of Agricultural Sciences)

Wang Yongzhen

(Central Analytical Laboratory, China Academy of Agricultural Sciences)

Chang Ruyin

(Comprehensive Laboratory, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences)

Zhao Minde

(Agricultural Testing Center, Shanxi Academy of Agricultural Sciences)

Summary

This paper deals with a comparative and collaborative study on determining soil total potassium with three fusion or digestion methods conducted by four laboratories. The result showed that the average percentage of soil total K value by NaOH fusion method was 98.5% of the value by Na_2CO_3 fusion method, and 99.5% of the value by HF digestion method. The precision and accuracy of the three methods were also very close. Therefore, the authors suggest that the NaOH fusion method can be used in routine work instead of HF digestion method for determining soil total potassium.