

土壤全量 N、P、K 试样联合 消解方法研究*

卢明远 杨玉兰

(中国科学院沈阳应用生态研究所, 110015)

王玉连

(江苏电分析仪器厂)

STUDY ON THE COMBINED DIGESTION OF TOTAL N, P AND K IN SOIL

Lu Mingyuan and Yang Yulan

(Institute of Applied Ecology, Academia Sinica, Shenyang, 110015)

Wang Yulian

(Jiangsu Electric Analysis Instrument factory)

关键词 联合消解, 全量, 特制聚四氟乙烯管

十九世纪末叶, J. Kjeldahl, J. Lawrence Smith 等相继提出了土壤全量 N、P、K 的分析方法。百余年来其分析, 检测技术虽然发展较快, 但上述三元素试样的熔融和消煮等所需的时间与最后检测所需时间之比, 仍为 5:1 至 20:1, 耗时甚多。况且尚无三元素一次性联合消解方法和仪器^[1,4-6], 严重影响了分析速度。

经多年实验研究, 我们提出了在 80—260℃ 条件下土壤全量 N、P、K 试样一次性联合消解的原理、方法和仪器, 均取得了满意的结果。

一、联合消解仪及实验方法

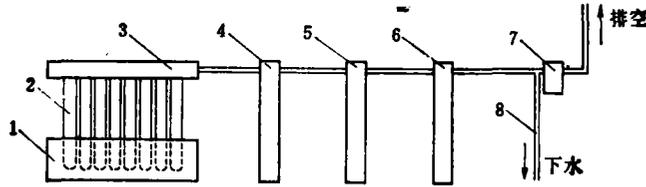
(一) 联合消解仪的设计

1. 联合消解仪的基本原理: 试样在聚四氟乙烯消解管中于 80—260℃ 条件下与 H₂SO₄、HF 及 HClO₄ 共热消解样品。土壤中全量 N、P、K 99% 以上可转化为 (NH₄)₂SO₄、H₂PO₄ 及 K₂SO₄ 等供测化合物, 待进行上述三元素的分析和检测。

2. 联合消解仪的结构: 40 孔 (φ = 26mm) 的铝锭为加热器, 聚四氟乙烯消解管 (长 180mm, φ =

* 研究工作在沈善敏先生指导下进行。王德禄、卢立新、张璐、赫荣臻、邱岚、鲍丹、董学智、鲍傅利和张宏军等同志参加了工作, 谨此致谢。

24.5mm)。40 个消解管上部由塑料联通排出废气。废气再通过冷凝器和吸收器,最后由减压泵将空气排出(图 1)。



- | | |
|---------------|-------------|
| (1) 40 孔铝锭加热器 | (2) 特制联合消解管 |
| (3) 特制联通罩 | (4) 冷凝器 |
| (5) 吸收器 | (6) 自制减压水泵 |
| (7) 排气泵 | (8) 胶管 |

图 1 联合消解仪工作原理

3. 消解液: H_2SO_4 (96—98%)4ml, HF (37—40%) 0.6ml, $HClO_4$ (70%)0.08ml 左右。

(二) 实验方法的研究

1. 消解时 H_2SO_4 用量实验: 取黑龙江省海伦市黑土试样 8 份, 每份为 0.5000 克。在其它条件相同情况下, 加入不等量的浓 H_2SO_4 , 试样经消解后进行 N、P、K 三元素的含量分析, 以便选择适宜的 H_2SO_4 用量。

2. $HClO_4$ 用量对 N 测定的影响试验: 实验分两组进行, 每组 8 份试液, 每份 NH_4-N 为 1mg。加入适量 H_2SO_4 及 HF 后, 分别再加入不等量的 $HClO_4$ 。一组在 40 分钟内快速升温至 290℃ 进行消解; 另一组 90 分钟加温至 260℃ 再消解 1 小时, 最后测其 N 的回收率。

3. HF 用量的选择试验: 用黑土和草甸棕壤两种土壤, 各取 7 份, 每份 0.5000 克在其他条件都相同情况下, 改变 HF 的用量 (0—1ml), 经消解后测其全量 K, 并与常规法 ($NaOH$ 熔样法) 进行比较。

4. N、P、K 的回收实验: 实验分 A、B 两组进行, A 组试样为 0.5000 克, 加入 $(NH_4)_2SO_4-N$ 1mg, KH_2PO_4-P 1mg 及 K_2SO_4-K 25mg; B 组试样重量同前, 加入 $(NH_4)_2SO_4-N$ 2mg, KH_2PO_4-P 3mg 及 K_2SO_4-K 50mg。每组均为 6 次重复, 本底为黑土, 消解后测其 N、P、K, 计算回收率。

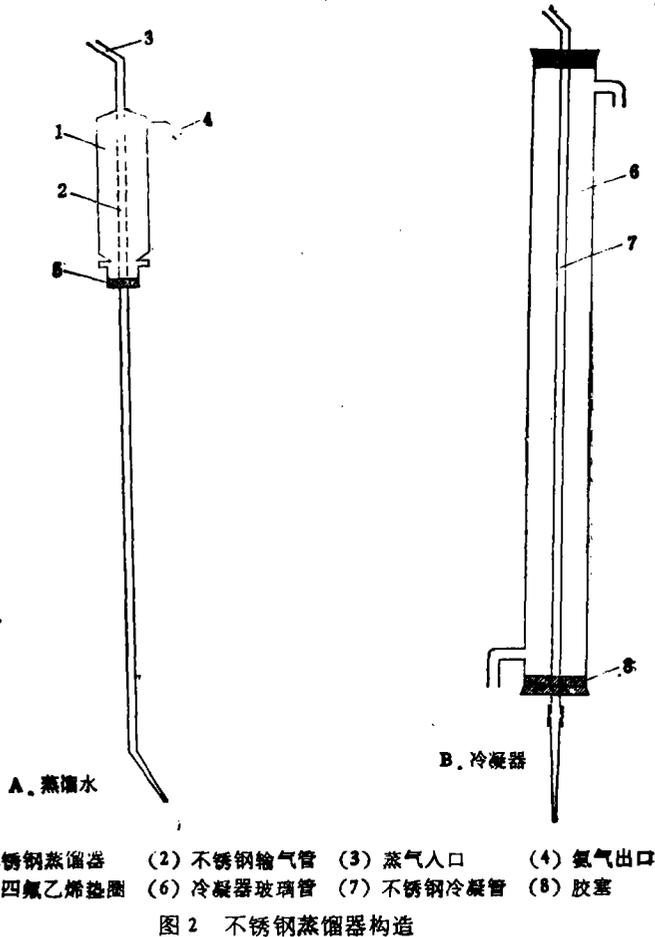
5. 联合消解法与常规分析方法的比较: 全国各主要土壤 13 种, 过 0.25mm 筛孔后 105℃ 烘干备用。试样分别用常规和联合消解法进行分析。A. 常规方法中 N 用开氏法; P 用 Na_2CO_3 熔融法; K 用 $NaOH$ 熔样法。B. 联合消解方法。然后比较 N、P、K 三元素的分析结果。

6. 联合消解法与国家标准样品的比较: 用联合消解法处理国家计量局批准的土壤标准样品 (GBW 08302), 测其三元素的含量, 与已知的标样进行比较。

7. 联合消解法的精度: 分别用联合消解法和常规法处理同一试样, 各重复 11 次, 测其三元素, 计算标准偏差和变异系数。

8. 联合消解步骤: 称取 105℃ 烘干土样 0.5000 克于消解管中。加浓 H_2SO_4 4ml, 用塑料滴管加 HF (37—40%)0.1ml 并与试样充分摇匀, 赶出气泡。10 分钟后再追加 0.1ml, 再次摇匀。如此加 6 次共计加 0.6ml。然后加 $HClO_4$ (70%)0.08ml, 摇匀并放置过夜。次日升温消解: 80、100、120 及 140℃ 各恒温 10 分钟。再直接升至 260℃ 恒温 60—90 分钟。待消解物变为灰白色或浅灰绿色为止。取下消解管, 冷却。用带胶皮头的玻璃棒及蒸馏水将消解物全部洗入 100ml 容量瓶中, 定容摇匀后待测。

9. 联合消解液土壤全量 N 的分析: 文章中全量 N 的分析全部采用快速蒸馏法, 因为我们自行设计和制作的不锈钢蒸馏器(图 2), 可明显的消除氨的滞留, 加快蒸馏速度, 3 分钟内可将试液中 NH_4-N 全部蒸出。亦可用流动注射比色分析方法^[2]。



10. 联合消解液土壤全量 P 和 K 的分析: 消解液中的 P, 均采用硫酸钼锑抗比色法或流动注射快速法^[1]进行分析。全量 K 则采用火焰光度法测定。

二、实验结果与讨论

(一) 浓 H_2SO_4 用量的研究

多次实验结果表明, 一般情况下 3—8ml H_2SO_4 消解 0.5 克试样, 其结果是一致的。但对于有机质含量在 3% 以上的试样来说 5—8ml 更为适宜。

(二) $HClO_4$ 用量应严格控制

消解液中 $HClO_4$ 的用量如果少于 0.08ml, 土壤中有机质很难氧化完全。但 $HClO_4$ 用量过多极易造成氮素的损失(图 3), 特别是在 290℃ 条件下损失更为明显。但如果不超过 0.2ml, 对氮素测定几乎无影响。

(三) HF 的最佳用量

在试样消解过程中, 如果 HF 的用量小于 0.3ml, 则很难使试样中的钾、钠等矿物分解完全, 造成全量 K 的测定结果偏低(图 4) 但 HF 本身有较强的毒性和腐蚀性, 用量又

表 1 N、P、K 回收率 (%)

加入 (mg)		测得 (mg)	回收 (%)	平均 (%)	标准偏差
N	1.0	0.9978	99.78	99.44	0.3762
		0.9895	98.95		
		0.9995	99.95		
		0.9950	99.50		
		0.9923	99.23		
		0.9923	99.23		
	2.0	1.9983	99.91	99.70	0.4943
		1.9955	99.76		
		1.9983	99.91		
		1.9955	99.76		
		1.9873	99.37		
		1.9901	99.50		
P	1.0	1.000	100.00	99.55	0.5838
		0.985	98.50		
		0.996	99.60		
		1.001	100.10		
		0.993	99.30		
		0.999	99.90		
	3.0	2.990	99.67	99.84	0.1353
		2.993	99.77		
		2.993	99.77		
		3.000	100.00		
		2.994	99.80		
		3.000	100.00		
K	25.0	24.75	99.00	99.44	0.9880
		24.80	99.20		
		25.00	100.00		
		25.00	100.00		
		24.81	99.24		
		24.80	99.20		
	50.0	49.44	99.88	99.82	0.3160
		50.10	100.02		
		50.10	100.02		
		49.60	99.20		
		49.40	98.80		
		50.00	100.00		

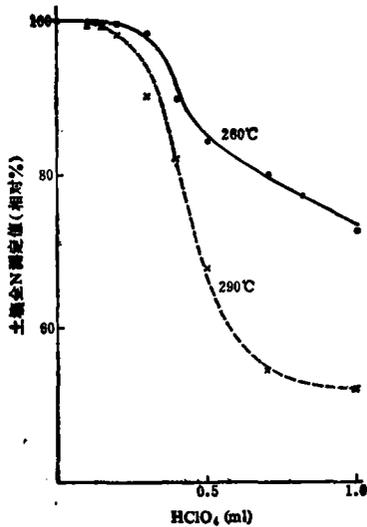
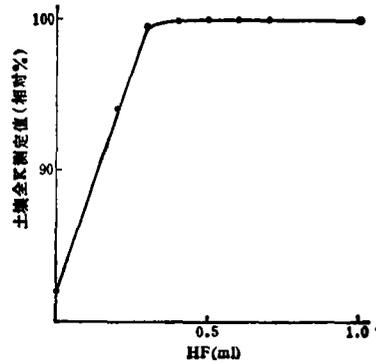
图3 HClO₄ 用量对N测定的影响

图4 HF 用量对K测定的影响

不宜过多,一般用 0.5—0.6ml 就可得到满意的结果。

(四) N、P、K 的回收率

只要严格控制消解条件, N、P、K 三元素的回收率均可达到 99.5% 左右(表1),而且平行实验的结果也比较好。

(五) 13种土壤全量 N、P、K 分析结果比较

从对全国 13 种主要土壤三元素的分析结果来看,联合消解法与常规法(分别消化和熔样)其 N、P、K 三个元素的分析结果是比较接近的(表2)。

表2 全国主要土壤全量 N、P、K 分析结果

编号	土壤名称	采集地	N(%)		P(%)		K(%)	
			常规法	联合消解	Na ₂ CO ₃ 法	联合消解	NaOH法	联合消解
1	碳酸盐土	西藏水曲县	0.18	0.18	0.059	0.060	1.91	1.92
2	黄壤	四川边马县	0.70	0.69	0.063	0.063	1.80	1.80
3	水稻土	广西防城县	0.07	0.07	0.011	0.011	0.80	0.80
4	盐化灰棕壤	甘肃敦煌县	0.06	0.05	0.043	0.044	1.97	1.98
5	灰棕壤	云南丽江地区	0.29	0.28	0.016	0.016	1.90	1.91
6	暗栗钙土	内蒙昭盟林西县	0.12	0.12	0.024	0.023	2.70	2.74
7	白浆土	黑龙江宝清县	0.14	0.14	0.025	0.025	2.31	2.33
8	灰棕荒漠土	新疆柴达木	0.11	0.11	0.058	0.059	2.59	2.60
9	氯化物盐土	辽宁大洼	0.24	0.24	0.036	0.037	2.98	2.99
10	黑砂土	云南江华县	0.48	0.47	0.066	0.065	3.34	3.40
11	黑土	黑龙江海伦县	0.47	0.47	0.180	0.180	2.88	2.88
12	棕壤	山东邹县	0.10	0.10	0.015	0.015	3.00	3.00
13	褐土	本所试验地	0.21	0.21	0.099	0.099	2.58	2.58

(六) 与标样的结果非常相近

由表 3 可知,用联合消解法处理的国家标准样品,其 N、P、K 三个元素的分析数据与标样原数据相符或非常接近。这再次证明了联合消解法方法的可靠性。

表 3 与国家标准样品的比较

采样地点		西藏、迦巴互峰 3000m
代号		GBW 08302
制样单位		中国科学院环境化学研究所
批准单位		国家计量局
N(%)	标样	0.28
	测得	0.26 ±0.02*
P(%)	标样	0.086 ±0.08
	测得	0.086 ±0.002
K(%)	标样	2.12 ±0.18
	测得	2.13 ±0.08

* 2 倍标准偏差。

(七) 联合消解法具有更高的精度

表 4 列出了联合消解法与常规处理的测定结果。显然,联合消解法的精度较常规法更高。这主要是联合消解法具有一次性低温消解试样等优点所决定的。

表 4 不同方法的精度比较

样次号	N(%)		P(%)		K(%)	
	常规 H ₂ SO ₄ 法	联合消解法	Na ₂ CO ₃ 法	联合消解法	NaOH 法	联合消解法
1	0.170	0.171	0.118	0.122	2.71	2.81
2	0.164	0.168	0.112	0.120	2.73	2.86
3	0.170	0.171	0.124	0.120	2.73	2.81
4	0.175	0.173	0.118	0.120	2.76	2.84
5	0.181	0.171	0.122	0.122	2.80	2.82
6	0.170	0.176	0.118	0.120	2.68	2.84
7	0.175	0.171	0.120	0.122	2.90	2.81
8	0.170	0.173	0.122	0.122	2.90	2.81
9	0.170	0.173	0.122	0.120	2.86	2.80
10	0.181	0.171	0.122	0.120	2.85	2.82
11	0.175	0.172	0.127	0.122	2.76	2.82
平均	0.173	0.172	0.120	0.121	2.78	2.82
S	0.0052	0.002	0.004	0.001	0.048	0.023
C.V	3.01	1.16	3.30	0.83	1.72	0.82

(八) 土壤有机质含量较高(3% 以上)试样的消解

试样按前述程序消解完毕之后,含有机质较高的土壤,此时消解物仍为褐色,说明还未消解完全。应冷却消解管,并再追加 1—2 滴 HClO₄,重新消解,直至样品消解完全为止。

三、几点结论

(一) 用 4ml H_2SO_4 , 0.6ml HF 及 0.08ml $HClO_4$ 在特制的聚四氟乙烯管中, 于 80—260°C 条件下消解 0.5000 克土壤样品, 其消解液可同时分析全量 N、P、K 三种元素, 并可获得与常规法比较一致的结果。

(二) 与常规处理样品相比, 联合消解法一般可节能 85% 以上; 成本降低 60% 以上; 工时节省 70% 以上, 可提高工效 4—7 倍。除具有准确、快速、高效低耗的优点外, 消解时还可不用通风橱不污染环境等优点。

(三) 该方法和仪器是目前分析土壤全量 N、P、K 最为理想的一次性低温联合消解法。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 土壤理化分析。上海科技出版社。
- [2] 孙历敬等, 1981: 土壤消煮液中全量氮的流动注射分析。土壤通报, 第 3 期, 38 页。
- [3] 方肇伦等, 1982: 土壤消化液中全磷的流动注射分析。土壤通报, 第 4 期, 40 页。
- [4] Thomas, G. W., and Peaslee, D., 1985: Soil testing and plant analysis. Revised Edition, p. 115—130.
- [5] Cope, J. T., and Evanc, C. E., 1985: Advances in soil scienc. Vol. 1, pp 201—225.
- [6] W. Junk, 1982: Fertilizer Research. No. 3 p 37—62.

新书介绍

Irrigation of Agricultural Crops

《灌溉农业》

B. A. Stewart, D. R. Nielsen 编著

此书是美国农学会、作物学会和土壤学会于 1990 年共同出版的一本新书 (农学专著第 30 号), 与 1967 年出版的《Irrigation of Agricultural Land (农田灌溉)》(农学专著第 11 号) 相比, 不仅更新了原书内容, 而且从当今农业发展的角度对灌溉理论和灌溉实践进行了全面论述。

此书共分八章。第一章为总论, 系统地阐述了作者对灌溉农业的看法。接着论述了采取灌溉措施之前所必须考虑的社会问题和技术问题。第三章至第五章则全面介绍了土壤-水分、植物-水分以及土壤-植物-大气连续体系的基本原理, 其目的在于将土壤学和作物学的理论应用在具体的灌溉实践之中。因此, 第六章就讲叙了上述原理在灌溉实践中的应用, 重点强调了土壤系统在空间上的供水容量随时间变化的规律; 并且回顾了气候、土壤和水源等因素对不同灌溉制度的影响。最后两章, 作者论述了灌水定额、作物产量和耕作措施三者之间的相互影响, 以及灌溉对全球环境的影响。

(王学锋)