

在土壤矿质全量分析中用聚环氧乙烷 (PEO) 脱硅的方法*

郑莲芬

(中国科学院南京土壤研究所)

硅是土壤中的大量元素。在土壤矿质全量分析中,土壤脱硅效果不仅影响测定结果,同时还影响钙、镁、铁、铝等元素的测定。目前,通常以动物胶作絮凝剂,使硅酸以二氧化硅形态沉淀(简称脱硅)。此法虽较成熟,但较繁琐。

笔者根据有关资料并经反复试验,选定以PEO作硅酸絮凝剂^①,取得十分满意的效果。是一种简便、效率高的方法。

一、原 理

PEO是由一万至数万个环氧乙烷分子开环聚合而成的固体高分子聚合物。在酸性介质中带正电荷:

$$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n + \text{H}^+ \rightleftharpoons \left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n \text{H}^+$$
 而硅酸在酸性介质中带负电荷。此两质点彼此发生中和反应后,硅酸便凝聚成二氧化硅而沉淀。

二、方法试验

(一)PEO作絮凝剂SiO₂的回收率

表1结果表明,平均回收率达99.73%,符合化学分析要求。

(二)与动物胶法比较

表2表明,用PEO作絮凝剂所得结果的标准差在0.068—0.380之间,变异系数在0.11—0.44%之间,说明PEO法的可靠性。与动物胶方法相比,结果的绝对偏差在0.320—0.065之间,相对偏差在0.21—0.08%之间,达到我国森林土壤矿质全量分析方法国家标准(GB—7873—87)的要求。

表1 PEO作絮凝剂时SiO₂的回收率

样 品	称样重(g)	回收重量(g)	回收率%
SiO ₂	0.4455	0.4429	99.4
SiO ₂	0.5066	0.5081	100.3
SiO ₂	0.4111	0.4091	99.5
SiO ₂	0.4935	0.4920	99.7
平均值 \bar{X}			99.7
标准差 S_x			0.40
变异系数C.V.%			0.40

(三)盐酸用量对PEO脱硅效果的影响

表3表明,脱硅时若向溶液中只加入1:1 HCl 20毫升,由于酸度不够,不能使硅酸完全凝聚成二氧化硅沉淀,而结果偏低;若加8摩尔/升HCl 40毫升或1:1 HCl 50毫升,则所得结果正常,且与表2所列结果相符合。在实际工作中为了提高工作效率,缩短溶液的蒸干时间,

* 在试验过程中得到上海化工研究院有机化学研究所涂嘉坤工程师,南京土壤研究所土壤地理分析室张连第技师的热情帮助,一并感谢。

① 岩矿测试技术研究所:岩矿分析试行操作方案(一),1980。

表2 PEO法与动物胶法的结果比较

样品号	PEO 法			动物胶法		绝对偏差	相对偏差(%)
	SiO ₂ (gkg ⁻¹)	S _x	C.V.%	SiO ₂ (gkg ⁻¹)			
3	842.4(5)*	0.034	0.11	839.3		0.175	0.21
5	861.7(4)	0.390	0.44	860.4		0.065	0.08
16	361.7(5)	0.068	0.19	355.3		0.320	0.10
02	704.4(4)	0.310	0.44	307.0		0.130	0.18

* 括号中示分析次数。

表3 盐酸用量对PEO脱硅效果的影响

样品号	SiO ₂ (gkg ⁻¹)		
	加1:1HCl20ml	加1:1HCl 50ml	加8molL ⁻¹ HCl40ml
3	801.6	841.3	844.6
5	797.5	860.4	867.0
16	291.3	360.9	361.0
02	616.1	705.6	705.9

表4 PEO溶液贮存时间对脱硅影响试验

样品号	SiO ₂ (gkg ⁻¹)		
	现配现用	贮存20天	贮存60天
3	841.3	842.4	844.1
5	860.1	858.7	863.3
16	360.9	362.0	365.1
02	705.6	706.1	705.0

表5 PEO法与动物胶法对溶液中SiO₂残留量的影响

样品号	PEO方法溶液中的残留量	动物胶方法溶液中的残留量
	SiO ₂ (gkg ⁻¹)	SiO ₂ (gkg ⁻¹)
1	0.6	1.3
3	0.8	1.0
8	0.6	1.1

表6 PEO法与动物胶法对土壤全量分析结果的影响(单位: %)

土壤名称	样品号	方法	烧失量	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	全量
砂姜黑土	1	动物胶法	6.77	64.55	5.98	15.27	1.89	1.32	0.81	0.191	1.96	0.73	0.093	99.56
砂姜	3		27.13	27.79	2.77	7.02	32.55	0.28	0.36	0.099	0.99	1.05	0.027	100.05
砂姜黑土	8		9.56	58.32	6.31	14.99	4.46	1.96	0.85	0.096	2.16	0.70	0.080	99.49
砂姜黑土	1	PEO法	6.84	65.00	5.94	15.02	1.89	1.54	0.73	0.191	1.96	0.73	0.093	96.93
砂姜	3		27.18	28.11	2.70	6.98	32.33	0.28	0.33	0.099	0.99	1.05	0.027	100.05
砂姜黑土	8		9.59	58.73	6.32	15.34	4.46	1.55	0.76	0.096	2.16	0.70	0.080	99.79

表7表明,PEO法用于分析土壤标准物质(GBW08303),所得结果,其误差均落在所允

(下转第54页)

笔者建议以加8摩尔/升HCl 40毫升为宜。

(四)PEO溶液贮存时间对脱硅能力的影响

以动物胶作絮固,动物胶必须现配现用,否则将影响二氧化硅的絮固效果。表4表明,用PEO作絮固剂,其溶液在配制后的60天内使用,对分析结果无明显影响,可以一次配制,较长期的使用。

(五)PEO作絮固剂对溶液中残留SiO₂量的影响

表5表明,无论用PEO或动物胶作絮固剂,溶液中残留的SiO₂量都极少,因而对样品的测定结果无影响。这充分说明,此两种絮固剂的脱硅效果都较理想。但PEO比动物胶脱硅效果更好一点。

(六)PEO对土壤全量分析结果的影响

表6的试验结果表明,无论是PEO法还是动物胶法,土壤全量分析结果均能达到99—101%之间,表明它们对全量分析没有产生不良影响。

(七)PEO方法用于分析土壤标准样品所得结果及其与标准分析结果的比较

参 考 文 献

- [1] Healy, T. w., Herring, A. P. and Fuerstenau, D. W., J. Colloid and Interface Sci., 21:435—444 1966.
- [2] 汤丽雅、陈家坊, 土壤胶体中氧化物表面性质的初步研究. 土壤学报, 24: 306—312, 1987.
- [3] 张效年、蒋能慧, 土壤电化学性质的研究, III 红壤胶体的电荷特征. 土壤学报, 12: 120—130, 1964.
- [4] Perrott, K. W., Clays and Clay Mineral. 25:417—421, 1977.
- [5] Theng, B. K. G. et al., Clays and Clay Mineral. 30: 143—149, 1982.
- [6] Mekar, J. and Uehara, G., Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36: 296—300, 1972.
- [7] Mehlich, A., Trans. 7th Intern. Conger. Soil Sci., 2: 292—302, 1960.
- [8] Davis, J. A., James, R. U. and Leckie, J. O., J. Colloid and Interface Sci., 63: 480—499, 1978.
- [9] Uehara, G. and Gillman, G. P., Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 250—252. 1980.
- [10] Black, A. S. and Campbell, A. S., J. Soil Sci., 33: 249—262, 1982.
- [11] 袁朝良, 土壤胶体的电荷区分, 土壤胶体, 第二册(熊毅等编著。)350—413页, 科学出版社, 1985.
- [12] 陈家坊、高子勤, 中国某些红黄壤中吸附性铵的特性及其与土壤性质的关系, 土壤学报, 7: 78—84, 1959.
- [13] 陈家坊, 土壤阳离子交换容量和组成, 土壤分析化学(于天仁、王振权主编), 192—233页, 科学出版社, 1988.
- [14] 何群、陈家坊, 土壤胶体表面羟基释放的初步研究, 土壤学报, 21: 401—409, 1984.

(上接第46页)

表 7 PEO 法所得结果与标准结果的比较(单位: %)

方 法	烧 失 量	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
PEO	12.77	55.91	4.30	13.10	6.53	2.17	0.55	0.073	1.91	1.56	0.378
法	12.75	55.63	4.24	12.85	6.51	2.27	0.55	0.073	1.91	1.56	0.378
结	12.94	55.95	4.15	13.36	6.82	2.27	0.55	0.073	1.91	1.56	0.378
果											
标准结果	—	55.43	4.25	12.96	6.70	2.16	0.60	0.067	1.89	1.48	0.367

许范围内。

三、操作方法

土壤样本经碳酸钠熔融后, 把熔块倒入烧杯中, 加 8 摩尔/升盐酸 40 毫升, 待熔块完全溶解, 移至水浴锅中, 使溶液蒸至 15 毫升左右^①。把烧杯取出冷至室温, 加入 0.1% PEO 溶液 5 毫升, 轻轻搅拌使硅酸絮固, 放置约 5 分钟左右, 加 10 毫升左右蒸馏水稀释、过滤, 溶液注入 250 毫升容量瓶中, 用 5% HCl 冲洗烧杯和漏斗中的沉淀 5—6 次, 再用蒸馏水洗至无铁离子反应。最后用蒸馏水定容至 250 毫升, 供测定其它元素用。漏斗上的二氧化硅沉淀, 放入白金坩埚中, 经 900—920℃ 灼烧后, 冷却、称重, 得到二氧化硅重量。

0.1% PEO 溶液的配制: 称 0.1 克 PEO 试剂加入 100 毫升蒸馏水中, 搅拌, 待试剂溶解后, 即可使用(由于 PEO 较难溶解, 可搅搅停停, 配后第二天再用)。

本方法在土壤样本全量分析以及土壤标准样本分析结果的比较试验中, 没有发现对其它元素产生干扰现象, 所得分析结果符合要求。与动物胶脱硅方法相比, 具有简便, 效率高的优点。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所编: 土壤理化分析. 上海科技出版社, 1987.
- [2] 李庆远等编: 土壤分析法. 科学出版社, 1958.
- [3] L. M. 杰克逊著, 蒋柏藩等译: 土壤化学分析. 科学出版社, 1964.

^① 笔者试验证明, 溶液在水浴锅上蒸发至 25 毫升到湿盐状之间, 二氧化硅的分析结构均符合要求。如果不经过加热蒸发, 溶液很难过滤。为便于分析时掌握, 故取蒸至 15 毫升左右。