

土壤全钾测定方法

(火焰光度法 火焰光度计)

一、方法原理

用 NaOH 熔融土壤与 Na_2CO_3 熔融土壤原理是一样的，即增加盐基成分，促进硅酸盐的分解，以利于各种元素的溶解。NaOH 熔点 (321°C) 比 Na_2CO_3 (853°C) 低，可以在比较低的温度下分解土样，缩短熔化所需要的时间。样品经碱熔后，使难溶的硅酸盐分解成可溶性化合物，用酸溶解后可不经脱硅和去铁、铝等手续，稀释后即可直接用火焰光度法测定。

火焰光度法的基本原理。当样品溶液喷成雾状以气—液溶胶形式进入火焰后，溶剂蒸发掉而留下气—固溶胶，气—固溶胶中的固体颗粒在火焰中被熔化、蒸发为气体分子，继续加热即又分解为中性原子（基态），进一步供给处于基态原子以足够能量，即可使基态原子的一个外层电子移至更高的能级（激发态），当这种电子回到低能级时，即有特定波长的光发射出来，成为该元素的特征之一。例如，钾原子线波长是 766.4 nm、769.8 nm；钠原子线波长是 589 nm。用单色器或干涉型滤光片把元素所发射的特定波长的光从其余辐射谱线中分离出来，直接照射到光电池或光电管上，把光能变为光电流，再由检流计量出电流的强度。用火焰光度法进行定量分析时，若激发的条件（可燃气体和压缩空气的供给速度，样品溶液的流速，溶液中其它物质的含量等）保持一定，则光电流的强度与被测元素的浓度成正比。即可用下式表示，即 $I=ac^b$ ，由于用火焰作为激发光源时较为稳定，式中 a 是个常数，当浓度很低时，自吸收现象可忽略不计，此时 $b=1$ ，于是谱线强度是试样中欲测元素的浓度成正比关系： $I=ac$ 。

把测定的强度与一种标准或一系列标准的强度比较，即可直接确定待测元素的浓度而计算出未知溶液含钾量（有关仪器的构造及仪器使用方法详见仪器说明书）。

二、主要仪器

高温电炉、银或镍坩埚或铁坩埚、火焰光度计或原子吸收分光光度计。

三、试剂

1. 无水酒精（分析纯）。
2. H_2SO_4 (1:3) 溶液：取浓 H_2SO_4 （分析纯）1 体积缓缓注入 3 体积水中混合。
3. HCl (1:1) 溶液：盐酸（ HCl , $\rho \approx 1.19 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 分析纯）与水等体积混合。
4. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液。
5. $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{K}$ 标准溶液：准确称取 KCl （分析纯， 110°C 烘 2 h） 0.1907 g 溶解于水中，在容量瓶中定容至 1 L，贮于塑料瓶中。

吸取 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{K}$ 标准溶液 0、2.5、5.0、7.5、10、15、20 mL，分别放入 50 mL 容量瓶中，加入与待测液中等量试剂成分，使标准溶液中离子成分与待测液相近（即各加入 5.00 mL 或 10.00 mL 空白溶液），用水定容至 100 mL。此为含钾 $\rho(\text{K})$ 分别为 0、5、10、15、20、30、40 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 系列标准溶液。

四、操作步骤

1. 待测液制备：称取过 0.15 mm 筛的烘干土样约 0.25 g（精确到 0.0001 g）于银（或镍）坩埚底部，用无水酒精湿润样品，然后加固体 NaOH 2.0 g^(注1)，同时做空白实验，平铺于土样的表面，暂放在大干燥器中，以防吸湿。

将坩埚加盖留一小缝放在高温电炉内，先以低温加热，然后逐渐升高温度至 450°C （这样可以避免坩埚内 NaOH 和样品溢出），保持此温度 15 min，熔融完毕^(注2)。如在普通电炉上加热时则待熔融物全部熔成流体时，摇动坩埚然后开始计算时间，15 min 后熔融物均匀流体时，即可停止加热，转动坩埚，使熔融物均匀地附在坩埚壁上。

将坩埚稍冷却后，加入 10 mL 水，加热至 80°C 左右^(注3)，待熔块溶解后，再煮 5 min，用漏斗转入 50 mL 容量瓶中，然后用少量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液清洗数次，一起倒入容量瓶内，使总体积至约 40 mL，再加 $\text{HCl}(1:1)$ 5 滴和 H_2SO_4 (1:3) 5 mL^(注3)，用水定容，过滤。此待测液可供磷和钾的测定用。

2. 测定：吸取待测液 5.0 mL 或 10.00 mL 于 50 mL 容量瓶中（K 的浓度控制在 10~30 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ），用水定容，直接在火焰光度计上测定，记录读数，然后从工作曲线上求得待测液的 K 浓度（ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ）。注意在测定完毕之后，用蒸馏水在喷雾器下继续喷雾 5 min，洗去多余的盐或酸，使喷雾器保持良好的使用状态。

3. 标准曲线的绘制：将配制的钾标准系列溶液，以浓度最大的一个定到火焰光度计上

的满度 (100) , 然后从稀到浓依序进行测定, 记录检流计的读数。以检流计读数为纵坐标, $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\text{K}$ 为横坐标, 绘制标准曲线。

五、结果计算

$$\text{土壤全钾量 (K, g}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\rho \times \text{测读液的定容体积} \times \text{分取倍数}}{m \times 10^6} \times 1000$$

式中 ρ ——从标准曲线上查得待测液中 K 的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) ;

m ——烘干样品质量 (g) ;

10^6 ——将 μg 换算成 g 的除数。

样品含钾量等于 $10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 两次平行测定结果允许差为 $0.5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

六、参考文献

鲍士旦主编. 土壤农化分析 (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000: 101~103.