

前 言

本标准是对 GB/T 7872—1987《森林土壤粘粒的提取》的修订。在修订中,对不符合国家法定计量单位标准的单位、不符合全国科学名词审定委员会公布的土壤学名词的名词予以修改;在编写上,按 GB/T 1.1—1993 的要求执行。

本标准采用虹吸管法和离心机法,其原理都是以司笃克斯定律为基础,利用土粒在静水中沉降规律,将小于 0.002 mm 粘粒部分收集起来,用于分析其化学成分、鉴定矿物组成等。

自本标准实施之日起,原 GB/T 7872—1987 作废。

本标准由中国林业科学研究院林业研究所归口。

本标准起草单位:中国林业科学研究院林业研究所森林土壤研究室。

本标准主要起草人:张万儒、黄钺、杨光滢、屠星南、张萍。

Extraction of forest soil clay

1 范围

本标准规定了采用虹吸管法和离心机法提取粘粒矿物质全量分析中土壤粘粒的方法。

本标准适用于粘粒矿物质全量分析中土壤粘粒的提取。

2 虹吸管法

2.1 方法要点

风干土样除去有机质与碳酸盐以后,用分散剂使成悬液,按司笃克斯定律计算粘粒(粒径小于 0.002 mm)的沉降时间,用虹吸管反复吸取粘粒部分,经 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干即成;如果为鉴定粘土矿物类型,为了不破坏晶体结构,烘干温度宜在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 试剂

2.2.1 1:4 过氧化氢溶液:取 20 mL 过氧化氢(化学纯),加 80 mL 水。

2.2.2 1:9 盐酸溶液:1份浓盐酸(密度 1.19 g/mL ,分析纯)加9份水。

2.2.3 20 g/L 碳酸钠溶液:称取 20 g 无水碳酸钠(分析纯),溶于水,稀释至 1 L 。

2.2.4 0.2 mol/L 盐酸溶液:取 25 mL 浓盐酸(化学纯),用蒸馏水稀释至 $1\ 500\text{ mL}$,摇匀。

2.2.5 0.05 mol/L 盐酸溶液:取 6.25 mL 浓盐酸(化学纯),用蒸馏水稀释至 $1\ 500\text{ mL}$,摇匀。

2.3 主要仪器

高型烧杯(1 L 及 400 mL),细口瓶(5 L),小铜筛(孔径 0.25 mm),有柄瓷蒸发皿(500 mL),虹吸弯管。

2.4 测定步骤

2.4.1 除去有机质:称取通过 2 mm 筛孔的风干土样 $50\sim 100\text{ g}$,置于高型烧杯(400 mL)中加水润湿,滴加1:4过氧化氢溶液,其用量视有机质多少而定,并小心用带橡皮头的玻璃棒随时搅拌,使其充分氧化,如氧化强烈,发生大量气泡,样品将要溢出时,应立即滴加异戊醇(或乙醇)数滴,消除泡沫,以免损失粘粒,然后继续加1:4过氧化氢氧化,直至有机质完全除去为止,残留的过氧化氢应加热煮沸除去。

2.4.2 除去碳酸盐:如果土样中含有碳酸盐,先滴加 0.2 mol/L 盐酸溶液。为避免烧杯中盐酸浓度降低,需要不断倾去上部清液;然后继续滴加 0.2 mol/L 盐酸溶液,直至无气泡发生;再继续用 0.05 mol/L 盐酸洗至无钙,每次用少量 0.05 mol/L 盐酸加至烧杯内的土样中,搅动静置后将上部清液倾入漏斗中。

检查钙:用小试管收集少量滤液(约 5 mL),滴加1:4氨水中和,再加数滴1:9乙酸钠,使呈微酸性,然后加几滴 40 g/L 草酸铵(稍加热),若无白色草酸钙沉淀物,则表示已无钙离子。

2.4.3 悬液的制备:将全部无钙的土样倒入漏斗滤纸上,用水洗至无氯。将无氯土样用水冲洗至有柄瓷蒸发皿中,加 50 mL 20 g/L 碳酸钠分散剂后加热沸腾 15 min 。冷却后将土液通过 0.25 mm 小铜筛,用蒸馏水洗入 1 L 高型烧杯中。然后在烧杯外壁距杯底 5 cm 和 15 cm 处各划一条线。加水定容至液面上

升达 15 cm 处。

2.4.4 粘粒提取:用带橡皮头玻璃棒搅拌悬液 1~2 min,使 1 L 高型烧杯中的悬液均匀分布,在停止搅拌前再向相反方向搅拌数次,以减少悬液继续旋转。搅拌一停止,此即沉降开始时间,记录该时间并盖上表面皿。在每次沉降过程中,均需测记液温 3 次以上,取其平均值,查表确定吸取粘粒的时间(表 1)。

表 1 土壤粘粒(<0.002 mm)提取静置时间表

取样深度 cm	温度 ℃	静置时间			取样深度 cm	温度 ℃	静置时间		
		h	min	s			h	min	s
10	4	12	6	4	10	18	8	8	52
10	5	11	43	49	10	19	7	56	51
10	6	11	22	30	10	20	7	45	9
10	7	11	1	39	10	21	7	34	2
10	8	10	42	12	10	22	7	23	16
10	9	10	23	40	10	23	7	13	5
10	10	10	6	3	10	24	7	2	47
10	11	9	48	47	10	25	6	53	24
10	12	9	32	31	10	26	6	44	2
10	13	9	17	15	10	27	6	35	9
10	14	9	2	26	10	28	6	26	30
10	15	8	47	55	10	29	6	18	3
10	16	8	34	29	10	30	6	10	13
10	17	8	21	31	10				

在规定吸取时间前 30 s 将吸管轻轻插入 1 L 高型烧杯中,用真空泵抽气吸取,或用水吸取悬液至 5 L 试剂瓶中(图 1)。

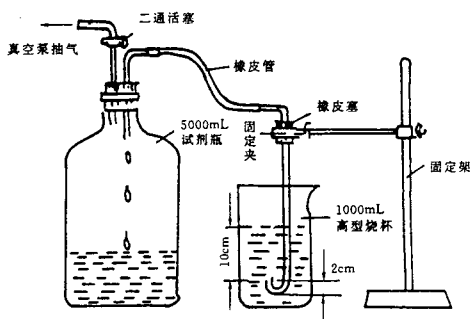


图 1 粘粒提取装置图

再向高型烧杯中加 20 g/L 碳酸钠分散剂,调节悬液 pH 至 8~9,再加水使液面仍到 15 cm 处;按上法,反复进行分散、定容、搅拌、沉降、吸取等步骤,直至在规定吸液时间,自液面下 10 cm 高度内的悬液几乎全部澄清为止。

向盛有吸出的胶体悬液的试剂瓶中,滴加 1:9 盐酸,边加边搅拌,直至分散的胶体悬液出现絮凝为止。澄清后,将上部清液吸出弃去,将下部絮凝物移至 400 mL 高型烧杯中,用水洗至无氯。

2.4.5 粘粒的处理:将已除去氯离子的粘粒置于水浴上蒸干,以 105℃ 下烘干,研磨过 0.149 mm 筛,装瓶待用。若要进行矿物晶体结构的研究,则必须在 50℃ 以下烘干后研磨过筛装瓶备用。

注

- 1 土壤悬液的密度应小于 30 g/L, 以保证土粒自由沉降。
- 2 样品分散时, 悬液 pH 应在 8~9 范围内, pH 过低则分散不易完全, pH 过高又会影响胶体性质。
- 3 沉降过程应在恒温或温度变化较小的条件下进行, 以避免紊流。
- 4 在吸取悬液时, 吸管不能插入烧杯沉积土粒中, 也不可搅动下部悬液, 防止粒径大于 0.002 mm 的颗粒混入胶体悬液被一起吸出。
- 5 土壤胶体在烘干前, 应将电解质洗净。

3 离心机法

3.1 方法要点

使用离心机提取粘粒的目的是为了节省沉降静置时间, 其原理是根据斯托克斯定律, 颗粒在液体中沉降的速度和颗粒的半径的平方成正比, 而和粘滞系数成反比。即不同粘度的颗粒沉降速度不一样, 如受到同样的外加力时, 所有颗粒沉降速度仍服从上面的定律。

当离心机工作时, 产生离心力, 离心管中的土壤颗粒受到离心力的影响, 很快下降, 按斯托克斯定律:

$$v = \frac{0.222gr^2(d_1 - d_2)}{\eta} \quad \dots\dots\dots (1)$$

若离心管是自由式, 可甩成水平, 土壤颗粒沉降呈直线运动, 则其时间公式为

$$t = \frac{\eta \log \frac{R_2}{R_1}}{3.81v^2r^2(d_1 - d_2)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

若离心管是固定的, 管不能甩成水平, 则管中土壤颗粒要碰撞管壁, 不呈直线运动, 则其时间按下述离心公式计算:

当离心机运转时, 产生离心力 p :

$$p = m \frac{v^2}{R} \quad \dots\dots\dots (a) \quad \text{而 } v = R \cdot \omega \quad \dots\dots\dots (b)$$

式(b)代入式(a):

$$p = mR\omega^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: v ——线速度;

ω ——角速度;

R ——颗粒至轴心的距离(半径), cm。

离心机旋转时间延长一瞬时间, 则 R 值亦增加极微小的一段距离, 它们的商就是颗粒在一瞬间内沉降的速度:

$$\frac{\partial R}{\partial x} = \alpha \quad \dots\dots\dots (4)$$

将式(3)、(4)代入斯托克斯定律:

$$\frac{\partial R}{\partial x} = \frac{2R\omega^2(d_p - d)r^2}{9\eta} \quad \dots\dots\dots (5)$$

将式(5)积分: 时间的极限由 $t_0 \rightarrow t$, R 的极限由 $R_1 \rightarrow R_2$ 。

$$\text{则得: } \int_{t_0}^t \alpha = \frac{1}{2\omega^2(d_p - d)r^2} \int_{R_1}^{R_2} \frac{\partial R}{R}$$

$$\text{则: } t = \frac{9\eta \ln \frac{R_2}{R_1}}{2\omega^2 r^2 (d_p - d)}$$

因: $\omega^2 = (2\pi N)^2$ $\ln = 2.303 \log$ 代入上式

$$\text{得: } t = \frac{972.303 \log \frac{R_2}{R_1}}{2 \times 39.44 N^2 r^2 (d_p - d)} = \frac{\eta \log \frac{R_2}{R_1}}{3.81 N^2 r^2 (d_p - d)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: R_1 ——液面至轴心的距离, cm;
 R_2 ——颗粒沉降处至轴心的距离, cm;
 N ——离心机每秒的速度, r/s;
 r ——土粒半径, cm;
 d_p ——土粒的密度, g/cm³;
 d ——水(介质)的密度, g/cm³;
 η ——水(介质)的粘滞系数, g/(cm·s)。

若离心管是固定式, 在离心过程中始终与离心机轴呈一角度(θ), 此时粘粒不呈直线运动, 粘粒势必与管壁碰撞, 其离心时间的计算公式为:

$$t = \frac{\eta \log \frac{R_2}{R_1} \times (R_2 - R_1)}{3.81 N^2 r^2 (d_p - d) \times \cos \theta}$$

$$= \frac{\eta \log \frac{R_2}{R_1} \times (R_2 - R_1)}{3.81 N^2 r^2 (d_p - d) \times \sin(90 - \theta)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

在日制“精工”RS-20 III型离心机上, 时间公式应为(固定式离心公式):

$$t = \frac{\eta \log \frac{R_2}{R_1}}{0.228 2 N^2 r^2 (d_p - d)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中: R_1 ——液面至轴心距离, cm;
 R_2 ——颗粒沉降底部至轴心距离, cm;
 N ——离心机转速, r/s;
 r ——土粒的半径, cm;
 d_p ——土粒的密度, g/cm³
 d ——介质的密度, g/cm³。

计算举例:

从固定式离心机量 $R_1=5.3$ cm, $R_2=15$ cm, 离心机的预定转数 $N=6\ 000/60=100$ r/s, 土粒的密度 $d_p=2.658$ g/cm³, 水的密度 $d(20^\circ\text{C})=0.998\ 23$ g/cm³, 土粒半径

$$r = \frac{0.002\ 0}{2} = 0.001\ 0(\text{mm}) = 0.000\ 15(\text{cm})$$

即 $r=10 \times 10^{-5}$ (cm), 水的粘滞系数 $\eta(20^\circ\text{C})=0.010\ 05$ g/(cm·s)。

根据公式(8):

$$t = \frac{0.010\ 05 \times \log \frac{15}{5.3}}{0.228\ 2 \times 100^2 \times (10 \times 10^{-5})^2 \times (2.65 - 0.998\ 23)}$$

$$= \frac{0.010\ 05 \times 0.451\ 79}{0.228\ 2 \times 10^4 \times 10 \times 10^{-9} \times 1.652}$$

$$= 120 = 2 \text{ min}$$

即离心需 2 min/次, 管中上部悬浊液即为所需粘粒, 倒出后, 再加碳酸钠使 pH 为 9, 用玻璃棒将沉淀搅起, 再离心, 倒出, 反复操作, 直至上部液体经离心后为清液为止。

3.2 主要仪器

离心机。

3.3 测定步骤

3.3.1 按自然沉降法处理、制备的悬液，分别移入 300 mL 固定式离心试管中(或 50 mL 活动式离心试管中)，对称两个离心管质量必须相等，移入离心机中，盖好机盖，按不同仪器要求的公式计算离心时间。

3.3.2 调节离心机各自动控制系统(高速离心机要调节温度、时间、转速等)，开动离心机开关，达到所需的转动时间，应立即停止离心，停稳后开盖，取出离心机管并将上悬液收集于 5 L 容器中。

3.3.3 管内土粒加水并用 20 g/L 碳酸钠调节 pH 至 8~9，用玻璃棒搅拌，对称两管称至平衡，并移至离心机中对称放置，继续离心。反复操作直至上悬液接近透明为止。

3.3.4 收集的悬液，按自然沉降法所述，将粘粒凝聚、洗氧、烘干、研磨、贮于瓶中待用。

注：1 每次上机前必须将悬液 pH 调至 8~9。对称两个离心管质量必须相等才能上机。

2 液面高应一致，否则 R_1 不准，离心所需时间也不准，提取的粘粒也不符合要求。故每次液面都必须达到离心管口下沿。

3 在工作前应先量出 R_1 、 R_2 、 N 、 r 等值以及所需控制的温度，并查该温度下水的密度(d)及该温度下水的粘滞系数(η) (见下表)，然后才能计算离心所需转速及时间。

不同温度下水的粘滞系数(η)及密度(d)表

温 度 ℃	η g/(cm·s)	d g/cm ³	温 度 ℃	η g/(cm·s)	d g/cm ³
4	0.015 67	1.000 000	18	0.010 56	0.998 623
5	0.015 19	0.999 992	19	0.010 30	0.998 432 1
6	0.014 73	0.999 968	20	0.010 05	0.998 232
7	0.014 28	0.999 929	21	0.009 81	0.998 021
8	0.013 86	0.999 876	22	0.009 58	0.997 799
9	0.013 46	0.999 809	23	0.009 36	0.997 567
10	0.013 08	0.999 728	24	0.009 14	0.997 326
11	0.012 71	0.999 633	25	0.008 94	0.997 074
12	0.012 36	0.999 525	26	0.008 74	0.996 813
13	0.012 03	0.999 404	27	0.008 55	0.996 542
14	0.011 71	0.999 271	28	0.008 36	0.996 262
15	0.011 40	0.999 126	29	0.008 18	0.995 974
16	0.011 11	0.998 970	30	0.008 01	0.995 676
17	0.010 83	0.998 802	31		0.995 369