前　言

农业是国民经济的基础。三中全会后，党的农业政策极大地激励了广大农民的积极性，促进了农业生产迅速发展。随着生产的发展，农民和农业科技干部要求有关适地、适种和合理施肥的农业科学技术。土壤农化分析技术是这方面的重要手段之一，为适应这一需要，我们应农业出版社的委托，编写了这本“手册”。

本“手册”内容包括五部分：土壤农化分析基本知识和几种常用仪器的使用；土壤物理性质测定方法；土壤化学分析方法；肥料分析方法和植物分析方法。每个项目的测定都选列几种比较成熟的方法，读者可根据具体条件和要求选择。分析步骤的叙述尽量求其详尽明确，于关键处并加注释(从经验中得到的)，供使用时参考。为提供查用资料的方便，本“手册”收集常用表解52种，基本上可满足土壤农化分析工作的一般需要。

全书由沈阳农业大学劳家柽、陈小萱、祁明楣和纪宝华编写，劳家柽主编。书中错误和不妥之处，恳希读者给予批评指正。

本书的大部分章节承蒙李酉开教授详细审阅，部分章节承蒙周鸣铮教授、胡童坤教授、刘孝义教授审阅，皆提出宝贵修改意见；书中插图由奚桂林、洪时二位同志清绘。谨此一并致以衷心感谢。

编　者

于沈阳农学院

目　录

前言
第一章　土壤农化分析的基本知识……（1）
第一节　分析天平的使用 ……（1）
一、天平的种类 ……（2）
二、天平的零点、灵敏度和感量 ……（5）
三、砝码和称量 ……（6）
四、天平的维护和一般故障的维修 ……（7）
第二节　纯水和分析试剂的制备……（8）
一、纯水的制备和质量检查 ……（8）
二、试剂的选用和试剂溶液的配制 ……（11）
第三节　器皿的种类、使用及洗涤 ……（19）
一、器皿的种类与性质 ……（19）
二、容量器皿的使用与校准 ……（22）
三、玻璃器皿的洗涤 ……（27）
第四节　土壤农化分析的结果表示与数据处理……（29）
一、有效数字及运算法则 ……（29）
二、误差来源及允许误差范围 ……（33）
三、误差的检验和减免 ……（35）
四、误差的表示方法和分析数据的处理 ……（38）
第二章　几种常用的仪器分析方法……（42）
第一节　比色分析的一般原理及应用 ……（42）
一、比色分析基本原理 ……（42）
二、比色分析方法 ……（45）
三、比色分析的误差 ……（50）
第二节　分光光度法 ……（51）
一、分光光度法的基本原理 ……（52）
二、分光光度计的构造及使用 ……（54）

第三节　火焰光度计 …… (58)
一、火焰光度法的基本原理 …… (58)
二、火焰光度计的构造及安装 …… (60)
三、火焰光度计的使用方法 …… (62)
四、定量分析法 …… (65)
五、误差、干扰及其消除 …… (65)
第四节　原子吸收分光光度计 …… (67)
一、基本原理 …… (68)
二、仪器装置 …… (73)
三、干扰及其消除与控制 …… (77)
四、原子吸收分光光度计的使用 …… (80)
第五节　电导仪 …… (84)
一、基本原理 …… (85)
二、电导仪的基本结构 …… (90)
三、电导仪的使用（DDS-11型为例） …… (91)
四、使用电导仪的注意事项 …… (93)
第六节　酸度计 …… (94)
一、酸度计的基本结构及性能 …… (94)
二、酸度计的基本原理 …… (98)
三、使用和注意事项 …… (99)
四、酸度计的应用举例（土壤pH值的测定） …… (101)
第七节　离子选择性电极 …… (102)
一、基本原理 …… (103)
二、离子选择性电极的几个重要特性 …… (105)
三、离子选择性电极的类型 …… (108)
四、分析方法 …… (115)
五、使用注意事项 …… (117)
第三章　土壤分析样品的采集和处理 …… (119)
一、土壤样品的采集 …… (119)
（一）土壤剖面样品的采集 …… (119)
（二）土壤物理性质测定样品的采集 …… (119)
（三）土壤盐分动态样品的采集 …… (120)
（四）耕作土壤混合样品的采集 …… (120)

二、土壤样品的处理 ……(121)
第四章 土壤基本物理性状的测定……(123)
第一节 土壤基本物理性质的测定 ……(123)
一、土壤比重的测定 ……(123)
二、土壤容重的测定 ……(126)
(一) 环刀法(容重环法) ……(126)
(二) 蜡封法 ……(127)
(三) 浸水法 ……(129)
三、土壤孔隙的测定……(130)
(一) 土壤总孔隙度的测定和计算 ……(130)
(二) 土壤毛管孔隙度的测定 ……(131)
(三) 土壤非毛管孔隙度的计算 ……(132)
(四) 土壤各级孔隙度的计算 ……(132)
(五) 土壤自然孔隙容积的测定 ……(133)
第二节 土壤的物理机械性质的测定 ……(136)
一、土壤坚实度的测定 ……(136)
(一) NTL-75型坚实度仪测定旱田土壤坚实度……(137)
(二) TE-3型土壤硬度计 ……(140)
(三) SY-1型水田静载式承压仪 ……(141)
(四) TFS-Ⅱ型土壤硬度计①……(142)
(五) 简易土壤坚实度仪 ……(143)
二、土壤粘着力和粘结力的测定……(144)
(一) 土壤粘着力的测定 ……(144)
(二) 土壤粘结力的测定 ……(147)
三、土壤塑性的测定……(148)
(一) 土壤流限的测定……(149)
(二) 土壤塑限的测定……(151)
(三) 土壤塑性指数计算 ……(151)
四、土壤膨胀性的测定 ……(152)
第五章 土壤机械组成及结构的测定 ……(155)
第一节 土壤机械组成的测定 ……(159)
(一) 筛分法……(159)
(二) 静水沉降法……(159)

（三）吸管法 ……(160)
（四）比重计法 ……(168)
（五）鉴别土壤质地的感官法测定 ……(173)
第二节 土壤结构的分析 ……(175)
一、土壤大团聚体水稳性的测定 ……(175)
（一）萨维诺夫法 ……(175)
（二）约得尔法 ……(177)
二、土壤微团聚体的测定 ……(179)
（一）土壤微团聚体组成的测定 ……(179)
（二）土壤分散系数、结构系数及团聚度换算 ……(181)
三、团聚体孔隙度的测定 ……(182)
（一）石蜡法 ……(182)
（二）显微镜法 ……(185)
第六章 土壤空气和温度的测定 ……(188)
第一节 土壤空气的测定 ……(189)
一、土壤空气采样 ……(189)
二、土壤空气中CO_2和O_2的分析 ……(190)
第二节 土壤温度的测定 ……(194)
一、轻便插入式温度计 ……(194)
二、曲管地温计 ……(195)
三、直管地温计 ……(196)
四、土壤温度的资料整理 ……(197)
第三节 土壤结冻及解冻深度的测定 ……(199)
一、挖坑测定法 ……(199)
二、土钻测定法 ……(200)
三、土温记录法 ……(200)
四、结冻仪测定法 ……(200)
五、电阻测定法 ……(201)
第七章 土壤水分、蒸发及渗透的测定 ……(203)
第一节 土壤自然含水量的测定 ……(203)
（一）烘箱法 ……(204)
（二）红外线法 ……(204)

（三）定容称量法……(205)
（四）土壤湿度计法……(206)
（五）中子测量法……(207)
第二节　土壤水分常数的测定……(208)
一、土壤最大吸湿水的测定……(208)
（一）10 %H_2SO_4溶液测定法……(208)
（二）饱和K_2SO_4法……(209)
二、土壤稳定凋萎含水量的测定……(209)
三、土壤田间持水量的测定……(212)
（一）铁框法……(212)
（二）环刀法（容重环法）……(213)
（三）原状土柱法……(213)
四、土壤田间持水当量的测定……(214)
五、土壤毛管持水量的测定……(215)
六、土壤饱和含水量的测定……(216)
第三节　土壤蒸发的测定……(217)
一、土壤蒸发器测定法（称重法）……(218)
二、水分平衡法……(219)
第四节　土壤渗透系数的测定……(220)
一、田间土壤渗透系数测定……(221)
（一）渗透筒法……(221)
（二）渗透管法……(225)
二、室内土壤渗透系数测定……(226)
（一）原状土柱法……(226)
（二）环刀法（容重环法）……(227)
第八章　土壤有机质的测定……(229)
一、干烧法……(230)
二、湿烧法……(231)
三、灼烧法……(233)
四、重铬酸钾容量法（外加热法）……(234)
五、重铬酸钾容量法（水合热法）……(236)
六、土壤腐殖质组成的测定（焦磷酸钠浸提-重铬酸钾法）……(237)

第九章　土壤中氮的测定 ……(241)
第一节　土壤中全氮量的测定 ……(241)
一、样品分解 ……(242)
（一）半微量开氏法（H_2SO_4-K_2SO_4-$CuSO_4$-Se混合消煮剂） ……(242)
（二）半微量开氏法（H_2SO_4-$HClO_4$消煮剂） ……(243)
二、消煮液中铵的测定 ……(244)
（一）蒸馏法 ……(244)
（二）扩散定氮法 ……(246)
（三）氨气敏电极法 ……(247)
（四）流动注射靛酚蓝比色法 ……(251)
第二节　土壤中水解氮的测定 ……(253)
一、碱解扩散法 ……(253)
二、酸解法（丘林法） ……(254)
第三节　土壤铵态氮及硝态氮的测定 ……(255)
一、土壤铵态氮及硝态氮总量的测定（蒸馏法） ……(255)
二、土壤铵态氮的测定 ……(257)
（一）蒸馏法 ……(257)
（二）靛酚蓝比色法 ……(258)
三、土壤硝态氮的测定 ……(260)
（一）酚二磺酸比色法 ……(260)
（二）锌还原的紫外分光光度法（称差值法） ……(262)
第十章　土壤中磷的测定 ……(266)
第一节　土壤全磷的测定 ……(266)
一、全磷样品的分解 ……(268)
（一）碳酸钠熔融法 ……(268)
（二）氢氧化钠熔融法 ……(269)
（三）硫酸高氯酸消煮法 ……(270)
二、溶液中磷的测定（钼锑抗比色法） ……(271)
第二节　土壤有效磷的测定 ……(273)
一、0.5mol碳酸氢钠浸提（钼锑抗比色法） ……(273)
二、0.03$N$$NH_4F-0.025N$HCl浸提（钼锑抗比色法） ……(275)
第三节　土壤磷的分级方法 ……(277)

一、无机磷的分离测定 ……(277)
（一）磷酸铝的分离测定 ……(277)
（二）磷酸铁的分离测定 ……(277)
（三）磷酸钙的分离测定 ……(278)
（四）还原态可溶磷酸盐（闭蓄磷酸铁和磷酸锰）的测定 ……(278)
二、有机磷的分离测定 ……(279)
（一）有机磷的分离测定（方法1） ……(279)
（二）有机磷的分离测定（方法2） ……(280)
第十一章 土壤中钾的测定 ……(282)
第一节 土壤全钾的测定 ……(284)
一、样品分解 ……(284)
（一）碳酸钠熔融法 ……(284)
（二）氢氧化钠熔融法 ……(284)
（三）氢氟酸—高氯酸消煮法 ……(285)
（四）碳酸钙—氯化铵法 ……(286)
二、溶液中钾的测定 ……(288)
（一）火焰光度法 ……(288)
（二）四苯硼钠重量法 ……(289)
（三）四苯硼钠容量法（季铵盐法） ……(291)
第二节 土壤缓效性钾的测定 ……(295)
1 *N* 热 HNO_3 浸提（火焰光度计法） ……(295)
第三节 土壤速效钾的测定 ……(296)
一、1*N* 中性醋酸铵浸提（火焰光度计法） ……(296)
二、1*N* 硫酸钠浸提（四苯硼钠比浊法） ……(297)
第十二章 土壤植株中养分的速测及诊断 ……(299)
第一节 土壤样品的采集与浸提 ……(299)
一、采样 ……(299)
二、浸提 ……(300)
第二节 土壤养分速测方法及诊断 ……(301)
一、土壤含水量的测定 ……(301)
二、土壤酸碱度（pH值）的速测 ……(302)
三、土壤硝态氮的测定 ……(304)

α-萘胺法（硝酸试粉法）……(304)
四、土壤铵态氮的测定……(305)
纳氏试剂比色法……(305)
五、土壤速效磷的测定……(306)
0.1N盐酸-钼酸铵浸提（钼蓝比色法）……(306)
六、土壤速效钾的测定……(307)
1N硫酸钠浸提(四苯硼钠比浊法)……(307)
第三节　植株内氮、磷、钾的速测及诊断……(308)
一、植株中硝酸态氮的速测……(310)
硝酸试粉一浸提速测法……(310)
二、植株中磷素营养的速测……(311)
汁液或水浸液的点滴比色法……(311)
三、植株中钾素营养的速测……(312)
六硝基二苯胺试纸法……(312)
第十三章　土壤阳离子交换性能的测定……(317)
第一节　中性、酸性土壤交换量和交换性阳离子的测定……(318)
一、交换量的测定……(318)
（一）醋酸铵法……(318)
（二）氯化钙-醋酸钠法……(321)
（三）氯化镁-EDTA快速法……(323)
二、交换性盐基总量的测定……(324)
（一）醋酸铵法……(324)
（二）0.05N HCl交换法（快速测定法）……(325)
三、交换性钙、镁的测定……(325)
（一）醋酸铵-EDTA容量法……(325)
（二）原子吸收光谱法……(327)
四、交换性钾、钠的测定……(329)
火焰光度法……(329)
五、交换性酸和水解性酸的测定……(331)
（一）氯化钾法……(331)
（二）氯化钡-三乙醇胺（TEA）法……(333)
六、活性酸（pH）的测定……(333)

（一）混合指示剂比色法 ……(333)
（二）永久色阶比色法 ……(335)
（三）电位测定法 ……(336)
七、盐基饱和度的计算 ……(339)
八、石灰需用率的测定及石灰施用量的计算 ……(339)
（一）石灰需用率的测定 ……(339)
（二）石灰施用量的计算 ……(340)
第二节　石灰性土壤交换量及交换性阳离子的测定 ……(341)
一、交换量的测定 ……(341)
（一）醋酸钠—火焰光度法 ……(341)
（二）醋酸钙法 ……(343)
二、交换性阳离子的测定 ……(345)
交换性钙、镁总量的测定(Н.В.马达诺夫、Л.М.伏以金法) ……(345)
第三节　盐碱土交换量和交换性钠的测定 ……(347)
一、交换量的测定 ……(347)
（一）醋酸钠法 ……(347)
（二）醋酸钠—氯化钠法 ……(347)
二、交换性钠的测定 ……(349)
（一）醋酸铵-氢氧化铵（火焰光度法） ……(349)
（二）盖德罗依茨法($CaCO_3-CO_2$浸提——中和滴定法) ……(351)
（三）石膏法 ……(352)
三、土壤碱化度的计算 ……(354)
第十四章　土壤中可溶性盐分的测定 ……(355)
第一节　土壤水溶性盐的浸提 ……(356)
一、饱和土浆浸出液的制备 ……(356)
二、1∶1水土比浸出液的制备 ……(358)
三、5∶1水土比浸出液的制备 ……(359)
四、火棉胶袋渗析法 ……(361)
第二节　土壤总盐量的测定 ……(362)
一、土壤泥浆电导法 ……(362)
二、电导法 ……(365)
第三节　阴离子的测定 ……(368)

一、碳酸根和重碳酸根的测定 ……(368)
（一）双指示剂滴定法 ……(368)
（二）电位滴定法 ……(369)
二、氯根的测定 ……(370)
（一）硝酸银滴定法（莫尔法） ……(370)
（二）硝酸汞滴定法 ……(371)
三、硫酸根的测定 ……(372)
（一）重量法 ……(372)
（二）硫酸钡比浊法 ……(373)
（三）EDTA容量法 ……(375)
第四节 阳离子的测定 ……(376)
一、钙、镁离子的测定 ……(376)
（一）EDTA容量法 ……(376)
（二）原子吸收光谱法 ……(377)
二、钾、钠离子的测定 ……(379)
（一）火焰光度法 ……(379)
（二）钠电极法 ……(380)
（三）钾的四苯硼钠比浊法 ……(381)
（四）差减法 ……(382)
第五节 土壤中的石膏及石膏需要量的测定 ……(383)
一、土壤中石膏的测定（电导法） ……(383)
二、土壤石膏需要量的测定 ……(384)
第六节 土壤中碳酸钙的测定 ……(386)
一、气量法 ……(386)
二、容量法 ……(389)
第十五章 土壤矿物成分的全量分析 ……(392)
第一节 矿物胶体样品的制备 ……(392)
第二节 样品的熔融与提取 ……(397)
一、碳酸钠熔融法 ……(397)
二、氢氟酸-高氯酸法 ……(399)
第三节 硅的测定 ……(400)
一、重量法 ……(400)

二、容量法 ……(404)
第四节 铁、铝氧化物总量的测定 ……(407)
一、氢氧化铵法 ……(407)
二、醋酸钠法 ……(409)
第五节 铁的测定 ……(410)
一、重铬酸钾容量法 ……(410)
二、邻啡啰啉比色法 ……(412)
三、原子吸收分光光度法 ……(413)
第六节 铝的测定 ……(415)
一、差减法 ……(415)
二、氟化钾取代EDTA容量法 ……(415)
三、氟电极电位滴定法 ……(418)
第十六章 土壤中还原性物质及活性硅铁铝锰的测定 ……(420)
第一节 土壤还原性物质的测定 ……(420)
一、还原性物质总量的测定〔$Al_2(SO_4)_3$浸提—$K_2Cr_2O_7$滴定法〕 ……(420)
二、活性还原物质的测定〔$Al_2(SO_4)_3$浸提-$KMnO_4$滴定法〕 ……(422)
第二节 酸性土壤中活性硅的测定（硅钼蓝比色法） ……(423)
第三节 酸性土壤中活性铝的测定（氟化钾取代EDTA容量法） ……(425)
第四节 酸性土壤中活性铁的测定（邻菲啰啉比色法） ……(426)
第五节 酸性土壤中活性锰的测定 ……(427)
一、过硫酸铵比色法 ……(427)
二、活性铁、锰的原子吸收光谱法 ……(428)
第十七章 肥料样品的采集、水分测定及养分简易鉴定 ……(429)
第一节 肥料样品的采集和处理 ……(429)
一、样品采集 ……(429)
（一）无机肥料 ……(429)
（二）有机肥料 ……(430)

二、样品处理 ……(431)
(一) 无机肥料 ……(431)
(二) 有机肥料 ……(431)
第二节 肥料中水分测定 ……(432)
一、烘干法 ……(432)
(一) 105℃恒重法 ……(432)
(二) 130℃快速烘干法 ……(433)
(三) 60℃真空恒重法 ……(433)
(四) 25—30℃真空干燥法 ……(434)
二、电石气量法 ……(434)
三、中和滴定法 ……(435)
四、平衡干燥法 ……(436)
第三节 肥料中养分简易鉴定 ……(438)
一、无机肥料鉴别 ……(438)
二、有机肥料及肥源质量鉴定 ……(443)
第十八章 氮素化肥的含氮量测定 ……(447)
第一节 铵态氮肥中氮的测定 ……(448)
一、蒸馏法 ……(448)
二、甲醛法 ……(449)
三、甲醛改进法 ……(450)
四、中和法 ……(452)
五、比重法 ……(454)
第二节 硝态氮肥中氮的测定 ……(454)
一、硫酸亚铁-锌还原法 ……(454)
二、铁粉还原法 ……(456)
三、达氏（德瓦达）合金还原法 ……(457)
四、差值法 ……(457)
第三节 硝铵态氮肥中氮的测定 ……(458)
第四节 酰胺态氮肥中氮的测定 ……(459)
一、酸水解法 ……(459)
二、尿素酶水解法 ……(460)
第五节 氰氨态氮肥中氮的测定 ……(461)

一、蒸馏法 ……(461)
二、硝酸银容量法 ……(462)
第十九章 磷素化肥中含磷量的测定 ……(465)
第一节 磷肥中磷素测定的待测液制备 ……(467)
一、水溶性磷 ……(467)
二、有效磷 ……(467)
(一) 微碱性柠檬酸铵浸提 ……(467)
(二) 中性柠檬酸铵浸提 ……(469)
(三) 2%柠檬酸浸提 ……(470)
三、全磷 ……(471)
(一) 王水分解法 ……(471)
(二) 盐酸分解法 ……(472)
(三) 硫酸分解法 ……(473)
第二节 磷肥中磷素的测定方法 ……(473)
一、磷钼酸喹啉重量法 ……(473)
二、磷钼酸喹啉容量法 ……(475)
三、磷钼酸铵重量法 ……(476)
四、磷钼酸铵容量法 ……(478)
五、柠檬酸铵-磷酸镁铵重量法 ……(480)
六、钒钼黄比色法 ……(481)
第二十章 钾素化肥及复合肥料的测定 ……(484)
第一节 钾素化肥中钾的测定 ……(484)
一、火焰光度法 ……(484)
二、四苯硼钠重量法 ……(485)
三、四苯硼钠容量法 ……(486)
第二节 复合肥料中氮、磷、钾含量的测定 ……(486)
一、复合肥料中氮的测定 ……(486)
二、复合肥料中磷的测定 ……(487)
三、复合肥料中钾的测定 ……(487)
第二十一章 化肥中有害成分的测定 ……(488)
第一节 游离酸的测定 ……(488)
一、游离硫酸（包括硝酸和盐酸）的测定 ……(488)

二、游离磷酸、硫酸的测定 ……(489)
（一）溴甲酚绿指示剂法 ……(489)
（二）甲基红、酚酞双指示剂法 ……(491)
第二节 硫氰酸盐的测定 ……(492)
一、铁盐限量检验法 ……(492)
二、铁盐比色法 ……(492)
三、硫酸铜容量法 ……(494)
第三节 缩二脲的测定 ……(495)
一、限量检验法 ……(495)
二、铜复盐比色测定法 ……(496)
第四节 亚硝酸的测定（高锰酸钾容量法） ……(497)
第五节 氟的测定 ……(499)
一、氟电极法 ……(499)
二、硝酸钍滴定法 ……(501)
第六节 氯化钠的测定 ……(503)
一、硝酸银容量法（莫尔氏法） ……(503)
二、火焰光度法 ……(504)
第七节 碳化钙的测定（电石法） ……(506)
第二十二章 有机肥料的分析 ……(508)
第一节 有机肥料中全氮量的测定 ……(509)
一、待测液的制备 ……(509)
（一）包括硝态氮的消煮方法 ……(509)
（二）不包括硝态氮的消煮方法 ……(512)
二、氮的测定 ……(513)
（一）蒸馏法 ……(513)
（二）扩散法 ……(513)
第二节 有机肥料中速效氮的测定 ……(513)
一、铵态氮和硝态氮总量测定（锌粉-硫酸亚铁还原法） ……(513)
二、铵态氮的测定 ……(514)
（一）纳氏比色法 ……(514)
（二）靛酚蓝比色法 ……(515)

三、硝态氮的测定 ……(516)
(一) 硝酸试粉法……(516)
(二) 水杨酸法……(517)
四、水解性氮的测定 (碱解蒸馏法) ……(518)
第三节 尿及粪汁中全氮测定 (硫酸消煮-甲醛容量法) ……(518)
第四节 有机肥料中磷钾的测定……(519)
一、全磷钾的测定 ……(519)
(一) 待测液制备……(519)
(二) 磷的测定……(521)
(三) 钾的测定……(522)
二、速效磷的测定 (0.2N硫酸浸提—钒钼黄比色法) ……(522)
三、速效钾的测定 (火焰光度法) ……(523)
第四节 有机肥料中有机碳及有机物总量测定 ……(523)
一、有机碳的测定 (重铬酸钾法)……(523)
二、有机物总量测定 (灼烧法)……(523)
第二十三章 骨肥、灰肥和腐肥的分析 ……(525)
第一节 骨肥的测定……(527)
一、全氮测定 ……(527)
(一) 硫酸-混合盐消煮法 ……(527)
(二) 硫酸-高氯酸消煮法 ……(528)
二、全磷测定 ……(528)
(一) 待测液制备……(528)
(二) 磷的测定……(528)
三、钙镁的测定 ……(529)
(一) EDTA返滴定法……(529)
(二) 原子吸收分光光度法 ……(531)
第二节 灰肥 (草木灰、窑灰钾肥) 的测定……(533)
一、草木灰中钾磷及总碱度测定 ……(533)
(一) 草木灰中钾磷的测定 ……(533)
(二) 草木灰中总碱度测定 (中和滴定法) ……(533)
二、窑灰钾肥中全钾测定 ……(534)

（一）钾电极法……(534)
（二）火焰光度法……(535)
第三节　腐殖酸类肥料的原料及成品分析……(535)
一、原料和成品中腐殖酸总量的测定（重铬酸钾法）……(535)
二、原料和成品中游离腐殖酸的测定……(536)
三、原料加氨量的确定……(537)
四、原料中钙镁含量的约测……(538)
五、腐殖酸肥料成品分析……(539)
（一）腐殖酸铵成品分析……(539)
（二）腐殖酸磷肥中磷的测定……(539)
第二十四章　灌溉水质分析……(541)
第一节　水样的采集与保存……(542)
第二节　水样总酸度、碱度及pH值的测定……(543)
第三节　烘干残渣总量及盐分总量测定……(546)
一、重量法……(546)
二、电导法……(547)
第四节　水样中养分离子的测定……(547)
一、总氮量的测定……(547)
二、总磷量的测定……(547)
三、铵离子测定……(547)
（一）蒸馏法……(547)
（二）比色法……(548)
四、硝酸根离子的测定（酚二磺酸法）……(548)
五、亚硝酸根离子的测定（对氨基苯磺酸-α-萘胺
比色法）……(550)
六、磷酸根离子的测定（钼锑抗法）……(552)
七、钾钠离子的测定（火焰光度法）……(553)
八、钙镁离子的测定……(553)
（一）钙镁离子总量（总硬度）的测定（EDTA容量法）……(553)
（二）钙离子含量测定……(554)
（三）镁离子含量测定……(555)
九、氯离子的测定（硝酸银滴定法）……(555)

十、硫酸根离子的测定（硫酸钡比浊法）……(555)
第二十五章　植物样品的采集、制备和保存……(556)
第一节　籽粒样品的采集、制备和保存……(556)
第二节　水果蔬菜样品的采集、制备和保存……(556)
第三节　植株样品的采集、制备和保存……(558)
第二十六章　种子品质鉴定……(562)
第一节　水分测定……(564)
一、105℃(常压)烘干法……(564)
二、130℃快速烘干法……(565)
三、二次烘干法……(565)
四、减压干燥法……(566)
五、蒸馏法……(568)
第二节　粗灰分的测定……(569)
第三节　蛋白质的测定……(571)
一、开氏法测定粗蛋白质……(571)
二、染料结合法……(573)
三、双缩脲法……(575)
四、铜盐沉淀法测纯蛋白质……(576)
第四节　种子中赖氨酸和色氨酸的测定……(578)
一、染料结合赖氨酸法（DBL法）……(578)
二、茚三酮比色法测赖氨酸……(581)
三、酶水解-三氯化铁-冰醋酸法测色氨酸……(583)
第五节　粗脂肪的测定……(585)
一、油重法……(585)
二、残余法……(588)
三、研磨浸提法……(589)
四、折光法……(590)
第六节　淀粉的测定……(593)
一、酸水解法……(594)
二、酶水解法……(596)
三、比重法约测马铃薯中淀粉……(598)
四、$CaCl_2$-HOAc浸提——旋光法测淀粉……(599)

第七节　粗纤维素的测定 ……(601)
一、酸—洗涤剂法 ……(601)
二、重量法 ……(602)
第八节　植物无氮浸出物的计算 ……(604)
第九节　高粱籽粒中单宁含量的测定 ……(604)
第二十七章　水果与蔬菜的品质鉴定 ……(607)
第一节　糖分测定 ……(608)
一、别尔特朗法测定还原糖 ……(608)
二、Lane-Eynon铜还原直接滴定法测定还原糖 ……(610)
三、斐林-碘量法测还原糖 ……(612)
四、氰化盐-碘量法测定还原糖 ……(615)
五、旋光法测定蔗糖 ……(617)
第二节　维生素C的测定（2,6-二氯靛酚滴定法） ……(620)
第三节　总酸度的测定 ……(624)
第四节　果胶物质的测定 ……(625)
一、重量法 ……(625)
二、比色法 ……(626)
第二十八章　植株中碳水化合物及氨基态氮等的测定 ……(629)
第一节　碳水化合物的测定 ……(629)
一、可溶性糖的测定（索姆吉法测还原糖） ……(629)
二、可溶性糖的测定（蒽酮比色法测还原糖） ……(632)
三、淀粉的测定（比色法） ……(633)
四、淀粉的测定（酸水解法） ……(635)
五、纤维素的测定 ……(636)
第二节　植株中尿囊素态氮的测定（铁氰化钾比色法） ……(636)
第三节　氨基态氮的测定（茚三酮-酚-吡啶比色法） ……(638)
第二十九章　植物中常量元素的测定 ……(640)
第一节　全氮的测定 ……(641)

一、待测液制备 ……(641)
二、氮的测定 ……(644)
（一）蒸馏法 ……(644)
（二）靛酚蓝比色法 ……(644)
第二节 全磷的测定 ……(644)
一、待测液制备 ……(644)
二、磷的测定 ……(645)
（一）钒钼黄比色法 ……(645)
（二）1，2，4-氨基萘酚磺酸比色法 ……(646)
（三）钼蓝比色法（固体抗坏血酸还原法） ……(647)
第三节 钾钠的测定 ……(648)
一、钾的测定 ……(648)
（一）火焰光度法 ……(648)
（二）四苯硼钠重量法 ……(648)
（三）钾电极法 ……(648)
二、钠的测定（火焰光度法） ……(649)
第四节 钙镁的测定 ……(650)
一、待测液制备 ……(650)
二、钙镁的测定 ……(650)
（一）EDTA容量法 ……(650)
（二）原子吸收分光光度法 ……(653)
第五节 铁的测定 ……(654)
一、a，a′-联吡啶比色法 ……(654)
二、原子吸收分光光度法 ……(656)
第六节 二氧化硅的测定（重量法） ……(656)
第七节 氯的测定（硝酸银滴定法） ……(656)
第八节 粗灰分的测定 ……(657)
第三十章 土壤植物中微量元素的测定 ……(658)
第一节 土壤和植物中硼的测定 ……(658)
一、土壤中水溶性硼的测定（姜黄素法） ……(661)
二、土壤中水溶性硼的测定（甲亚胺法） ……(663)
三、土壤中全硼的测定（姜黄素法） ……(664)

四、植物中硼的测定……(666)
第二节　土壤和植物中锰的测定……(667)
一、土壤中水溶性锰的测定（高锰酸盐法）……(671)
二、土壤中交换性锰的测定（高锰酸盐法）……(672)
三、土壤中易还原态锰的测定（高锰酸盐法）……(673)
四、土壤中全锰的测定（高锰酸盐法）……(674)
五、植物中锰的测定（甲醛肟法）……(674)
六、土壤、植物中锰的原子吸收分光光度法……(675)
第三节　土壤和植物中钼的测定……(676)
一、土壤中有效钼的测定（硫氰酸钾比色法）……(677)
二、土壤中有效钼的测定（极谱法）……(680)
三、土壤中全钼的测定（硫氰酸盐比色法）……(681)
四、植物中钼的测定（硫氰酸盐比色法）……(682)
五、植物中钼的测定（极谱法）……(683)
第四节　土壤和植物中锌的测定……(684)
一、土壤有效锌的测定……(686)
（一）0.1*N* HCl浸提（双硫腙比色法）……(686)
（二）DTPA浸提（双硫腙比色法）……(690)
（三）0.1*N* HCl浸提（原子吸收分光光度法）……(690)
（四）DTPA浸提（原子吸收分光光度法）……(692)
（五）EDTA—$(NH_4)_2CO_3$浸提（原子吸收分光光度法）……(692)
（六）极谱分析法……(692)
二、土壤全锌的测定……(693)
（一）氢氟酸-硫酸溶解（双硫腙比色法）……(693)
（二）氢氟酸-硫酸溶解（原子吸收分光光度法）……(695)
（三）极谱分析法……(696)
三、植物中锌的测定……(698)
（一）干灰化法……(698)
（二）湿灰化法……(699)
第五节　土壤和植物中铜的测定……(700)
一、土壤中有效铜的测定……(701)
（一）0.1*N* HCl浸提（DDTC测定法）……(701)

（二）EDTA浸提（DDTC测定法）……(702)
（三）0.1N HCl浸提(原子吸收分光光度法）……(703)
（四）DTPA浸提（原子吸收分光光度法）……(703)
二、土壤中全铜的测定……(704)
（一）HF-H_2SO_4分解（DDTC测定法）……(704)
（二）HF-H_2SO_4分解（联喹啉法）……(705)
三、植物中铜的测定……(706)
第六节　一次处理样品测定土壤、植物中铜、锌、锰、铁的原子吸收分光光度法……(706)
附录……(710)
一、常用元素的原子量表（1977年）……(710)
二、元素表……(710)
三、一些酸的化学式及其名称……(714)
四、常见化合物的俗名或别名……(715)
五、常用无机化合物的物理常数……(719)
六、不同组成形式的换算因数表……(731)
七、毫克数、毫克当量数、百万分数及每百斤数换算表……(733)
八、标准筛孔对照表……(734)
九、常用标准物质的称量和处理方法……(735)
十、指示剂……(735)
十一、缓冲溶液的配制……(742)
十二、干燥剂的干燥效率……(746)
十三、元素的焰色反应……(746)
十四、普通酸、碱的浓度及比重简表……(747)
十五、酸、碱水溶液的比重详表……(748)
十六、氨水比重和含氮（氨）量查对表（15℃）……(756)
十七、不同温度下水的蒸汽压……(757)
十八、不同压力下水的沸点……(758)
十九、液体密度和波美度对照表……(759)
二十、pH的概念及与$[H^+]$，$[OH^-]$的关系……(759)
二十一、二氧化碳比重表（μg/ml）……(762)
二十二、元素的电离电位、分析线波长、激发能和灵敏度……(763)
二十三、标准电极电位（25℃）……(764)

二十四、我国主要土壤类型养分含量变幅表 ……(776)
二十五、我国主要农业土壤类型耕层中有机质、氮、磷、钾含量及酸碱度 ……(777)
二十六、AE、S值与土壤全氮含量的对照表* ……(779)
二十七、土壤速效性钾测定结果计算表（钾电极法）……(782)
二十八、土壤中微量元素测定方法和临界值汇总表（ppm） ……(783)
二十九、不同作物吸收氮、磷、钾的大致数量 ……(784)
三十、几种作物中微量元素的含量范围（全B、Cu、Zn、Mn、Fe、ppm，干基） ……(785)
三十一、作物微量元素全量分析的参考指标（全硼、铝、铜、锌、锰、铁ppm，干基）……(788)
三十二、作物生长适宜的pH范围……(789)
三十三、几种作物产品成分含量表 ……(790)
三十四、几种蔬菜成分表（每100g可食部分所含成分数量） ……(790)
三十五、几种水果成分表（每100g可食部分所含成分数量） ……(791)
三十六、主要化学肥料的组成及含量 ……(792)
三十七、几种磷矿粉的含磷量 ……(793)
三十八、有机肥料的养分含量（%） ……(794)
三十九、各种栽培绿肥养分含量 ……(796)
四十、常见草木灰的养分含量（%）……(798)
四十一、肥水的化学组成 ……(798)
四十二、肥水的分级标准 ……(799)
四十三、城市污水农田灌溉水质标准（1977年）……(800)
四十四、石油工业污水农田灌溉水质标准（北京）……(800)
四十五、土壤分析结果允许相差（2次平行测定结果之间所允许的差数）……(801)
四十六、土壤农化分析常用符号和代号 ……(802)
四十七、国际制单位的词冠 ……(803)
四十八、相关系数（r）显著临界值表……(804)
四十九、t值表……(805)
五十、5%及1%显著标准的F值表* ……插页
五十一、四位对数表 ……(807)
五十二、化验室的临时急救措施 ……(811)
主要参考书 ……(813)

第一章　土壤农化分析的基本知识

第一节　分析天平的使用

分析天平是分析工作中的最基本工具。分析的土壤、植物和肥料样品首先须经精确地称量；各种试剂也必须经称量后配制。所以了解和熟习分析天平的使用十分必要。

分析天平按其结构，可分为普通等臂天平、空气阻尼分析天平、链码分析天平和光幕单盘分析天平等类。按其精密度，可分普通天平和分析天平等类。普通天平又可分为十分之一天平（感量0.1g）和百分之一天平（感量0.01g）；分析天平包括千分之一天平（感量0.001g）；万分之一天平(感量0.1—0.4mg)和十万分之一天平(感量0.01mg)等。粗天平的精密度较低，用作数量较大的样品称量，和配制浓度的准确度要求不高的试剂称量；分析天平精密度较高，可作为称量基准物，配制标准溶液和称取少量样品用。

表1-1　国产分析天平型号与规格

名　　称	型　　号	最大称量（g）	感量（mg）
普通等臂分析天平	TG-528A	200	0.4
阻尼分析天平	TG-528B	200	0.4
半自动电光天平	TG-328B	200	0.1
全自动电光天平	TG-328A	200	0.1
单盘减码全自动电光天平	TG-729B	100	1.0
单盘电光天平	TG-729—1	100	0.1
单盘精密天平	DT-100	100	0.1
微量天平	TG-332A	20	0.01

一、天平的种类

（一）普通等臂天平　天平是依据杠杆原理设计的，如下图，设一杠杆ABC，B为支点，AB、BC是杠杆的两臂，其长为l_1和l_2，杠杆两端分别载重质量为m_1和m_2的物体和砝码，当到达平衡时，作用于两臂的力F_1和F_2与两臂长l_1和l_2的关系为：

$$F_1 l_1 = F_2 l_2$$

因$F = mg$（g为重力加速度）

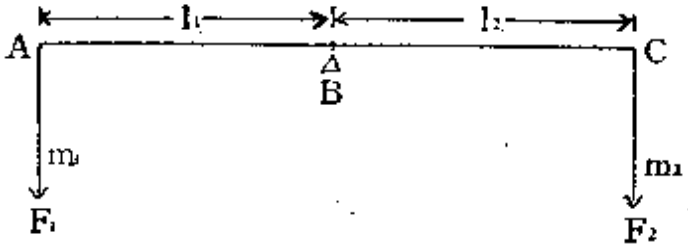
所以　　$m_1 g l_1 = m_2 g l_2$

使B点为杠杆ABC的中点，则两臂相等：

$$l_1 = l_2$$

代入上式得：　　$m_1 = m_2$

由上式可知，等臂天平称量达平衡时，物体质量m_1等于砝码质量m_2。所以，严格地说，天平称量的结果是物体的质量。



普通等臂天平主要由天平横梁、天平支柱、附属部件及砝码等构成，如图1－1。

（二）空气阻尼分析天平　空气阻尼分析天平的结构与普通等臂天平基本相同。但为了提高称量速度，减少称量时天平的摆动，尽快使天平静止，在盘的上部装有两只阻尼器。天平摆动时，两盘上的阻尼器借空气一边压缩、一边膨胀而产生阻尼作用，阻止天平摆动而迅速静止。其结构如下图1－2。

（三）单盘光幕分析天平　单盘光幕分析天平为不等臂的分析天平，又称为自动电光分析天平，如北京产的DT-100型精密

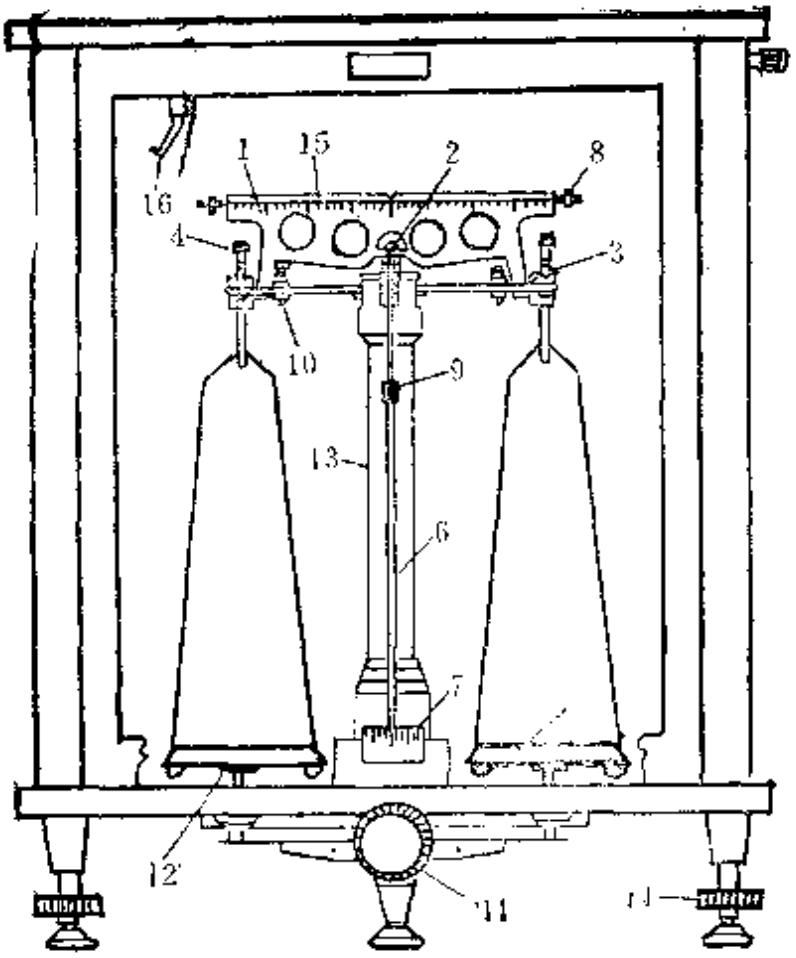


图1-1　普通等臂天平构造示意图

1.天平横梁　2.支点刀　3.承重刀　4.吊耳　5.盘　6.指针　7.刻度标牌　8.平衡调节螺丝　9.灵敏度调节圈　10.托叶　11.升降钮　12.托盘　13.天平柱　14.天平足　15.游码标尺　16.游码操纵杆

天平，见图1-3。此天平只有一只盘，盘上部悬挂有天平最大载重的全部砝码。梁的另一端，由重锤和阻尼器与天平盘平衡。称量时，盘上加物体，减去与物体等量的砝码，使天平平衡。平衡后减少砝码的重量即为物体的重量。单盘光幕分析天平的优点很多，它因其不须外加砝码，从整数到小数均在下端及光幕屏上以数字表示出来，节省称量时间，且具有极高的准确性。

（四）精密分析天平　精密分析天平的最大载重量为20或30g，感量为0.01mg。此类国产天平有上海产的TG-332A型精密分析天平，还有北京产的WT-2A及WT-2B型精密天平等。近年来，已有自动调零（容器重量可在称量时自动扣除）和快速

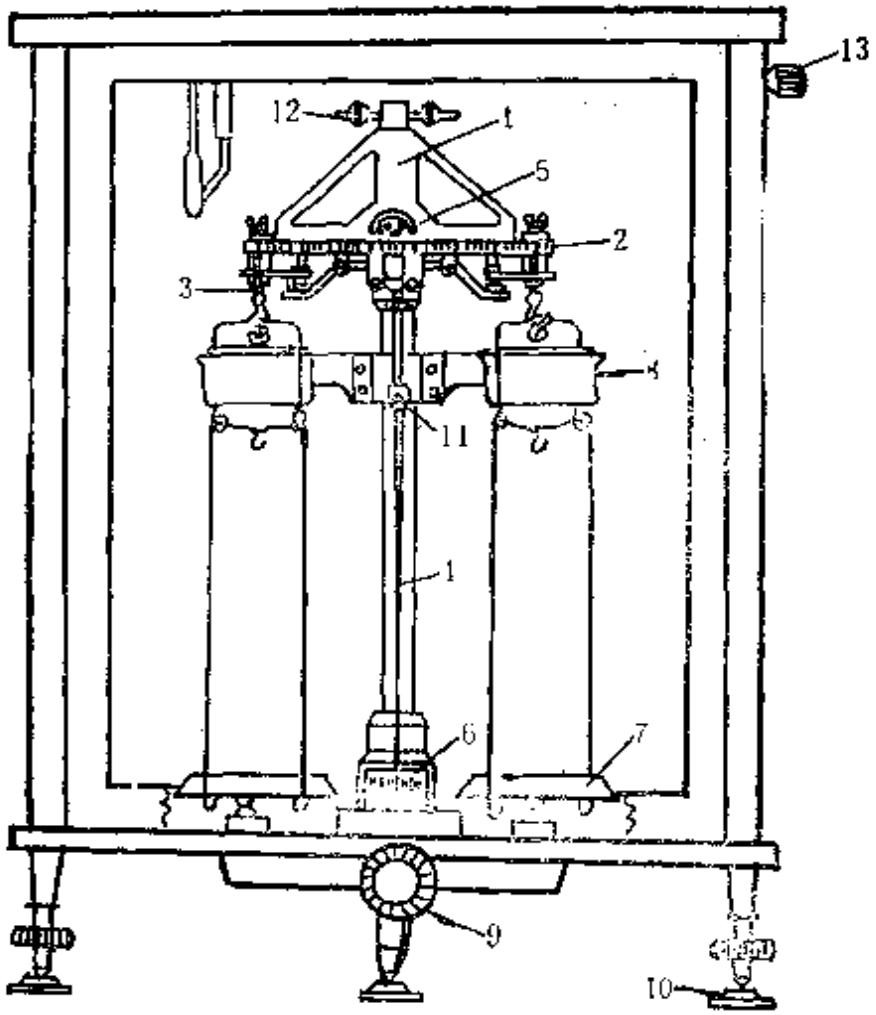


图 1 - 2　空气阻尼分析天平

1.天平横梁　2.游码标尺　3.吊耳　4.指针　5.支刀点　6.刻度标牌　7.盘　8.阻尼器　9.升降钮　10.垫脚　11.感盘调节圈　12.平衡调节螺丝　13.游码操纵杆

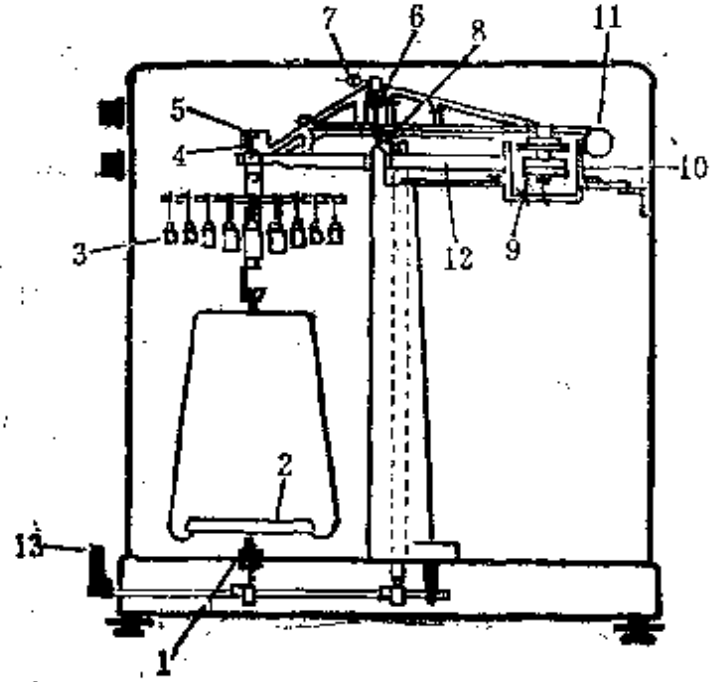


图 1 - 3　单盘光幕分析天平

1.托盘　2.盘　3.砝码　4.承重刀　5.吊耳　6.感盘调节圈　7.平衡调节螺丝　8.支点刀　9.平衡锤　10.阻尼器　11.光学刻度标尺　12.横梁托架　13.升降钮

测出所称物体的近似值等装置的电子天平。

二、天平的零点、灵敏度和感量

天平的零点指未载重天平处于平衡状态时，指针偏斜的位置。而天平载重后处于平衡状态时指针的位置则称为天平的平衡点。

天平的灵敏度是指在准确平衡了的天平的一个平盘上，增加一个小质量所引起指针偏移的程度。指针的偏移距离愈大，表示天平愈灵敏。天平的灵敏度按一般规定为1 mg重量引起指针在读数标牌上偏移的格数。

$$\text{灵敏度} = \frac{\text{指针偏移的格数}}{\text{毫克数}}$$

天平在一臂载重时，指针偏移的程度与载重量有关。载重（m）愈大，偏移愈大。当载重一定时，指针偏移与臂长成正比，与天平横梁的重量（w）及重心与支点的距离（d）成反比。一架天平横梁的重量和臂长是一定的，唯有重心的位置可以通过移动感量调节圈的上下位置进行调节。感量调节圈上移，减小重心与支点的距离，可以增加天平的灵敏度。天平的灵敏度一般保持在2—3格为宜。灵敏度太低，称量误差增大；太高，则指针摆动大，不稳定，不便于称量。

天平的灵敏度就是能够察觉出两盘载重重量差的能力。灵敏度高，表示感觉能力强。所以灵敏度也可以用感量表示。感量是指指针偏移一格所需的毫克数，所以：

$$\text{感量} = \frac{1}{\text{灵敏度}}$$

例如TG-528B型阻尼分析天平灵敏度为2.5格/毫克，则其感量为：感量 $= \frac{1}{2.5} = 0.4$ 毫克/格。也称此天平为万分之四天平。

三、砝码和称量

每一架分析天平都应有与它配套的一盒砝码，不能和其他砝码调换或混合使用。砝码的准确度必须与天平的准确度相适应。每一盒砝码都由大小质量不同的砝码组成，并按一定次序放在砝码盒内。单盘光幕分析天平等自动天平的砝码已装在天平箱内，使用时只须用旋钮或按钮，无需另外配备砝码。准确的砝码须具备以下条件：在空气中难氧化，不带磁性，不变颜色，不含气泡。使用时必须用装有角质尖头的专用镊子移取砝码，决不可用手拿砝码，以免沾污。砝码更要避免与酸碱性气体接触，也要防潮。砝码在使用一年后应当进行一次校正。

天平称重时应注意下列事项：

（1）开始称量时，首先应当鉴定天平是否处于水平位置。如果指针距离中点太远，有光幕装置的分析天平的标尺“0”超出光幕的移动范围，则应检查天平的三个脚是否处于水平位置；玛瑙刀口有无脱落；称盘和阻尼器有无脱钩；阻尼内外盒是否隔开一定距离。如果没有上述情况需要校正，可以转动横梁两边的平衡螺丝校正之。

（2）称重物最好先用小台秤求得它的大约重量。切不可称取超过该天平最高载重量的物品。

（3）砝码放在右边的天平盘上，称重物放在左边的天平盘上。砝码按照一定次序放在天平盘上，由大的开始，然后顺次改换以下小砝码。每次取放砝码或称量物品（单盘天平无砝码，在旋钮或扭钮时也同样）必须在天平关好的状态下进行。

（4）较重的砝码或物品要尽可能放在盘的中央。转动升降枢轴或旋钮、按钮要缓慢而小心，以避免天平盘剧烈震动而致镫钩或箱内砝码脱落，损伤刀口。

（5）热或冷的称物都不可在天平盘上称量。称前应放置或放在干燥器中温度平衡后，然后称量。

（6）如果称量物不需要准确到以克为单位的小数后第四位

或第三位，应选用千分之一或百分之一分析天平，不要用万分之一分析天平。

四、天平的维护和一般故障的维修

（一）天平的维护

（1）分析天平应安置于干燥的专用天平室内，不可有腐蚀性气体侵入。房间最好朝北及有双层门窗，以免太阳直射及风沙吹入。

（2）分析天平须放在固定的水泥台上，不要靠近窗户、暖气管或火炉。

（3）天平匣内应保持干燥，须在匣内放置干燥剂，如变色硅胶，吸湿后应即更换。

（4）天平匣内和盘上的灰尘须用软毛刷或绸布拂拭。玛瑙刀口和平板可以用纯酒精或上等汽油（不得用机油等）醮湿的绸布擦拭，然后仔细擦干。升降框轴的机件不灵活时，可在摩擦处加一点纯净机油。

（5）天平搬动时，必须卸下天平盘、吊耳、横梁，然后搬动。短距离的移动，也应该尽量保护刀口，勿使震动损伤。

（二）天平一般故障的维修

（1）分析天平盘晃动不停或开关时有抖动现象，系盘托位置不适当，可调整盘托上调节螺丝以改变距离。

（2）称量时指针摆幅有碰撞现象，可能由于盘托未落下，使天平无法悬空；也可能天平各部件脱离原来位置所造成，须小心检查，加以调整。

（3）分析天平开、关时针尖有颠动不平衡现象，可能是由于天平横梁的支承点有前后高低不匀或部件移动所致。

（4）光幕天平光幕上的微分刻度形象暗亮不均匀，可能是灯头位置倾斜及发光太暗等原因，可以调节光源灯泡螺丝，重新调整光点。

（5）光幕天平的光幕上微分刻度影象不清，系透光镜筒

的距离不恰当，应调整焦距，直到成像清晰，再紧固螺钉。若微分刻度板上看不到光幕影象，系反射镜位置不恰当，光束未投射至反射镜上，可调整反射镜的角度，使微标刻度出现，调节满意为止。

（6）光幕天平零点不对但相距不大时，可调整零点调节螺旋。若仍调不到零点，可关闭开关，轻轻开启天平盖，用手小心调节平衡螺帽。

（7）使用分析天平应随时检查。但操作者不得擅自拆修。

第二节　纯水和分析试剂的制备

一、纯水的制备和质量检查

（一）蒸馏水的制备　一般分析工作须用大量蒸馏水，经一次蒸馏即可。蒸馏水由于经过高温处理，不易长霉；但因蒸馏器为铜等金属制的，因此蒸馏水中可能有痕量这些金属离子存在。如须更优质的纯水，可将一次蒸馏水经石英蒸馏器或硬质玻璃蒸馏器重蒸馏，得到重蒸馏水。

（二）去离子水的制备　将水通过阳阴离子交换树脂净化，可得到去离子水。它是利用阳、阴离子交换树脂上大量的H^+和OH^-，可分别与水中各种阳、阴离子交换后得到的纯水——去离子水。其交换反应可表示如下：

当水通过强酸性阳离子交换树脂时，

$$R\begin{matrix}SO_3^-H^+\\SO_3^-H^+\end{matrix} + M^{2+} \rightarrow R\begin{matrix}SO_3^-\\SO_3^-\end{matrix}M^{2+} + 2H^+$$

$$R\begin{matrix}SO_3^-H^+\\SO_3^-H^+\end{matrix} + M^{+} \rightarrow R\begin{matrix}SO_3^-M^+\\SO_3^-H^+\end{matrix} + H^+$$

当水通过强碱性阴离子交换树脂时，

$$R\begin{matrix}N^+OH^-\\N^+OH^-\end{matrix} + A^{2-} \rightarrow R\begin{matrix}N^+\\N^+\end{matrix}A^{2-} + 2OH^-$$

$$R\begin{matrix}N^+OH^-\\N^+OH^-\end{matrix} + A^{-} \rightarrow R\begin{matrix}N^+A^-\\N^+OH^-\end{matrix} + OH^-$$

经两次交换生成的等当量的H^+和OH^-结合成纯水，而将金属离

子留在树脂上：　$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

去离子水的制备方法：商品树脂多为中性盐式，即$R-SO_3Na$和$R\equiv NCl$等型式。因之使用前要进行“转化”处理，可分别装入阳、阴离子交换柱，用稀HCl和NaOH溶液浸洗阳、阴离子树脂，使转型为H^+或OH^-式树脂，再用纯水洗去过量的酸、碱和生成的盐。转型后，按照阳→阴→阳→阴的顺序串联，然后将自来水（天然水）通过各柱，即得去离子水。树脂使用“老化”后，又须用稀HCl和NaOH进行“再生”，重新获得H^+和OH^-式树脂。

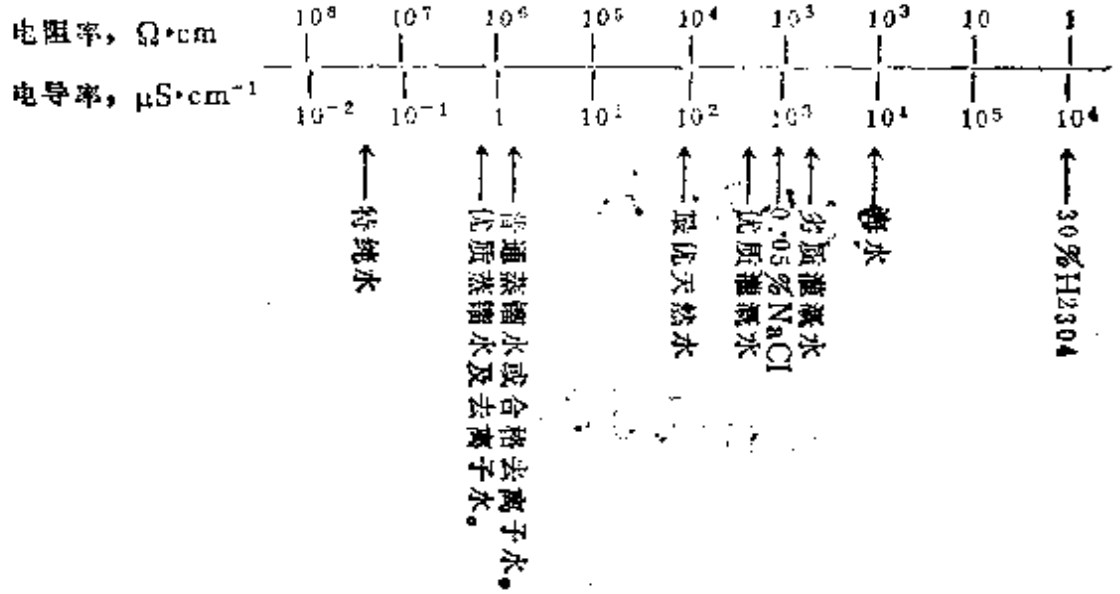
处理方法：①漂洗。将新树脂放在盆内，用自来水反复漂洗，除去其中的色素、水溶性杂质、灰尘等，直至洗出液不浑浊为止。并用蒸馏水浸泡24h。②醇浸泡。当蒸馏水中无明显混悬物后，将水排尽，加入95%乙醇浸没树脂，搅拌匀再泡24h，以除去油脂性质的杂质。再将乙醇排尽，又用自来水洗至无色无醇味为止。③酸碱处理。阳离子交换树脂中加入7%HCl，浸没树脂，放置2—3 h，将HCl排尽，用水洗至pH 3—4为止。再用8% NaOH按上法操作，用水洗至pH 9—10止。最后再用7%HCl浸泡4 h，不时搅拌，浸泡完之后，将HCl排尽，用蒸馏水反复洗至pH4为止。阴离子交换树脂，则先加入8%NaOH浸泡，操作方法同阳离子交换树脂，后用7%HCl浸泡，同上操作，最后用8% NaOH浸泡4 h，不时搅拌，浸泡完之后，将NaOH排尽，用蒸馏水洗至pH约为8止。

交换柱中先注入水半柱，然后将新处理的树脂和水一起倒入柱中。装柱时注意，柱中水不能漏干，否则树脂间形成空气泡，将影响交换量和流速。

树脂装柱高度约相当于柱直径的4—5倍。一般连结方式可按：阳离子交换树脂→阴离子交换树脂→混合树脂。阴离子应为阳离子的1.5—2倍量。

（三）水的质量检查　纯水的质量可用电导仪测量（或用水质纯度测量仪）电阻率或用化学方法检查。电阻率在50万（5×10^5）Ω·cm左右的普通纯水即可用于常量分析。微量元素分析、

离子电极法和原子吸收分光光度法须用100万（10^6）Ω·cm以上的优质纯水。特纯水可达1.8×10^7Ω·cm以上(纯度达99.99999%以上)，此时水中尚有0.01mg/L的杂质。下图为几种水的电阻率和电导率：



水质的化学检查方法：

1.pH值　应在pH5.5—7.5范围以内。即水样加0.1%甲基红不应呈红色而为黄色；加0.1%溴百里酚蓝不应呈蓝色而为草绿或黄色；加1%酚酞应完全无色。纯水由于常溶有CO_2，pH小于7，太小则表明溶解的CO_2太多，或者经离子交换器有H^+漏出；pH太大则表明含HCO_3^-太多，或者离子交换器有OH^-漏出。

2.氯离子　水样10ml中加浓HNO_3 1滴和0.1N$AgNO_3$溶液5滴，几分钟后在黑色背景上观察，应完全澄清而无乳白色浑浊生成。否则表明Cl^-较多，去离子水已不合格，树脂需再生。

3.氨离子　在50ml比色管中加水样近50ml，加入纳氏试剂1ml，置白纸上，自上透视溶液只准稍微带黄色，如有明显黄色，说明去离子水已不合格。

4.重金属离子　水样10ml，加铬黑T-氨缓冲溶液（0.5g铬黑T溶于10ml氨缓冲溶液，加酒精至100ml）2滴，应呈蓝色。如为紫红色，表明含有Ca、Mg、Fe、Al、Cu等金属离子。此时可加入1滴0.01mol EDTA二钠盐溶液，如能变为蓝色，表明纯度

尚可，否则为不合格。严格要求时为50ml水样检查，如加1滴EDTA不变蓝即不合格。

5.硅酸盐　水样30ml中加1∶3.5HNO_3 5 ml和5%钼酸铵溶液5 ml，室温放置5 min（或水浴中放30s），加10%亚硫酸钠溶液5 ml，如有蓝色说明有硅酸盐存在。

6.二氧化碳　水样30ml放入具玻璃塞磨口的三角烧瓶中，加$Ca(OH)_2$溶液25ml，塞紧，摇匀后静置1 h，产生浑浊为不合格。

7.不挥发物　水样100ml在水浴上蒸干并在烘箱中于105℃干燥1 h，所遗残渣不得超过1 mg。

二、试剂的选用和试剂溶液的配制

（一）试剂的分级、选用和保存　分析试剂一般分为六级：光谱纯、一级、二级、三级、四级及工业用试剂。光谱纯试剂（S.P.）为光谱分析用的标准物质。一级又称保证试剂（G.R.绿色标志），这种试剂纯度高，杂质含量低，一般作为标定剂和配制基准溶液之用。二级又称分析纯试剂（A.R.红色标志），适用于准确度较高的分析及配制标准溶液。三级又称化学纯试剂（C.P.蓝色标志），适用于一般常规分析试剂的配制。四级（L.R.实验室试剂蓝色标志）及工业用试剂含杂质较多，适于某些大量和精度要求不高的试剂配制。各级试剂价格可相差甚多，因之，不需要用更高一级的试剂就不要用；相反，有时经过检验，还可用较低级的试剂代替。例如经检验不含氮的四级及工业用的浓硫酸和氢氧化钠，也可用于全氮的测定。当缺乏二、三级试剂时，也可自行将低级试剂进行重结晶、蒸馏、升华等提纯制成。

试剂种类很多，贮存时应按酸、碱、盐类、指示剂、有机试剂、元素等分别存放。盐类中又可按阳、阴离子顺序排列存放。强酸、强碱、强氧化剂、易燃品和挥发性试剂应单独存放于荫凉、干燥、通风之处。氨水和HCl、HNO_3极易挥发性药品，应远离其他试剂，以免被污染。定氮用的浓H_2SO_4和定钾用试剂尤须

严防NH_3的沾污，否则将引起分析结果的严重错误。启开氨水、乙醚等易挥发性试剂应特别小心，瓶口不要面对着人，防止试剂喷出发生事故。H_2O_2能溶解玻璃的碱质而加速分解，所以应用塑料瓶或涂腊的瓶贮存在暗处。70%的高氯酸与有机物接触易引起爆炸，稀释至50—60%则较安全，应用时亦是如此。氯化亚锡、硫酸亚铁等易被空气氧化的试剂，必须注意密封保存，防止吸湿等。氢氟酸有腐蚀性和毒性，除能腐蚀玻璃外，接触皮肤产生剧疼和灼伤，因此使用时要戴手套并在通风橱中进行。

（二）溶液浓度表示与溶液配制方法

1.体积比　液体试剂的体积与水的体积比例，如1：3盐酸溶液，即1体积的浓盐酸与3体积的水混合。

2.重量比　固体试剂混合时，常用此法表示。例如，1：9的$CuSO_4$：Na_2SO_4，即1份重量的$CuSO_4$与9份重量的Na_2SO_4混合，粉碎过筛。

3.重量百分浓度，%（*W*/*W*）　100g溶液中含溶质的克数。例如，5%NaCl水溶液，即100g溶液中含5 gNaCl和95g水。

4.体积百分浓度，%（*V*/*V*）　100ml溶液中含溶质的毫升数。例如，70%酒精，即100ml溶液中含70ml无水酒精和30ml水。

5.重量对体积百分浓度，%（*W*/*V*）　100ml溶液中含溶质的克数。例如3%的H_3BO_3溶液即3 gH_3BO_3溶解于100ml水中。

6.摩尔浓度（mol）　1L溶液中含溶质的摩尔数。例如，0.2500mol EDTA二钠盐水溶液，即将372.3×0.2500≈93.06g EDTA二钠盐溶于水后，加水稀释成1L（372.3为EDTA二钠盐的式量）。

7.当量浓度（*N*）　1L溶液中含溶质的克当量数。例如，0.4*N* H_2SO_4水溶液，即1L溶液中含0.4克当量的H_2SO_4。H_2SO_4的当量为98÷2=49，0.4克当量H_2SO_4为0.4×49=19.6g，而商品浓H_2SO_4的比重为1.84，含$H_2SO_4$98%，故19.6gH_2SO_4为$\frac{19.6}{1.84\times0.98}$=10.9ml浓$H_2SO_4$。配法：取浓$H_2SO_4$10.9ml徐

用水稀释至1 L。

标定方法：称取硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）① 4.500—5.000g，加水溶解后，全部洗入250ml容量瓶中，定容，即加水至刻度，充分摇匀（上下摇动至少30次）。吸取硼砂溶液25ml，放入125ml三角瓶中，加水约至50ml，加入甲基红指示剂2—3滴，用0.1*N* HCl滴定至溶液由黄色转为微红色为终点，重复标定2—3次，平行标定结果的相对相差不得超过0.2%。

计算：

$$N_{HCl} = \frac{\text{硼砂重量(g)} \times \frac{25}{250}}{V_{HCl} \times \frac{381.4}{2000}}$$

式中381.4是硼砂$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$的式量。

（2）0.1*N* H_2SO_4溶液：市售分析纯H_2SO_4的比重约为1.84，含H_2SO_4约98%，当量浓度约为36。需配0.1*N* H_2SO_4 1 L溶液时，

$$0.1N \times 1000ml = 36N \times x\ ml,\quad x = 2.78ml。$$

可量取浓H_2SO_4 2.8ml，徐徐倒入约800ml水中，冷却后加水至1 L。其标定方法与HCl同。

（3）0.1*N* NaOH溶液：固体NaOH易吸收空气中的CO_2和水蒸气而生成Na_2CO_3和潮湿。Na_2CO_3与酸作用即生成CO_2，将影响滴定终点的判断和测定的准确度。由于Na_2CO_3难溶于浓NaOH，所以较好的配法，是先将固体NaOH配成50%的浓溶液，密闭放置数天，待Na_2CO_3沉降后，取上面的澄清液使用。

配制时量取8.4ml 50% NaOH澄清液放在烧杯中，用无CO_2的蒸馏水（新煮沸和冷却的蒸馏水）稀释至1 L。

标定方法：称取4.000—5.000g预先在125°C烘干的邻苯二甲

① 硼砂较易提纯，不易吸湿，比较稳定，当量也很大，符合标定剂的条件。使用前应先将硼砂在水中重结晶两次，滤出的结晶放在装有蔗糖和NaCl两者都饱和的溶液的干燥器中干燥，然后保存在密闭瓶中，以防止结晶水的部分逸失。无水Na_2CO_3也可作为标定剂，用前应在180℃烘箱中干燥2—3 h，放干燥器中冷却后备用。

酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$），放入烧杯中用水溶解，然后洗入250ml容量瓶中定容。然后吸取25ml入125ml三角瓶中，再加30ml水，加2—3滴酚酞指示剂，用配制的NaOH溶液滴定至溶液呈粉红色，并在半分钟内不褪色为终点。重复标定2—3次，计算NaOH的当量浓度，要求相对相差不超过0.2%。

计算：

$$N_{NaOH}=\frac{\text{邻苯二甲酸氢钾重 (g)}\times\frac{25}{250}}{V_{NaOH}\times\frac{204.23}{1000}}$$

式中204.23是$KHC_8H_4O_4$的式量。

标定NaOH也可以用草酸为基准物质。称量也可以分别称取三份，每份0.4000—0.5000g，作为平行测定。

2.氧化还原用标准溶液

（1）0.1*N* $K_2Cr_2O_7$液：重铬酸钾由于易获得纯品，并且很稳定，所以是较好的基准物质。配制时，称取已在105—110°C烘干的$K_2Cr_2O_7$ 5.000g，加水溶解，然后全部洗入1L容量瓶中定容。其准确浓度可直接计算得到：

$$N_{K_2Cr_2O_7}=\frac{\text{称取}K_2Cr_2O_7\text{的克数}}{49.03}$$

式中49.03是$K_2Cr_2O_7$的当量。

（2）0.1*N* $KMnO_4$液：称取分析纯$KMnO_4$ 3.2g，置于1L烧杯中，加入蒸馏水1L，加热近沸，并保持30min，或在室温下放置2—3 d，使充分氧化水中的杂质，生成的MnO_2沉淀后用玻璃棉过滤。滤液收集于棕色试剂瓶中，贮于暗处备用。

标定方法：标定$KMnO_4$溶液的标定剂有$Na_2C_2O_4$、$H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$、$FeSO_4\cdot 7H_2O$、$FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$、$As_2O_3$和纯铁丝等，常用的是$Na_2C_2O_4$。

称取在110°C烘干的分析纯$Na_2C_2O_4$约1.000g，放入烧杯中，加水溶解，然后全部洗入250ml容量瓶中定容。用吸管吸取50ml $Na_2C_2O_4$溶液放入250ml烧杯内，加6 *N* H_2SO_4 10 ml，加热到

75—85℃，趁热以KMn
动，待颜色褪去后，再
加滴定速度。直至滴定
在1 min内不褪去为终点
的用量。计算$KMnO_4$的当量

$$N_{KMnO_4}=\frac{Na_2C_2O_4}{V_{KMnO_4}\times 0}$$

式中0.06701是$Na_2C_2O_4$的当量。

（3）0.1N $FeSO_4$或0.1N $FeSO_4$

酸亚铁（$FeSO_4\cdot 7H_2O$）和硫酸亚铁铵
$6H_2O$）都是浅绿色晶体，在空气中极易氧化
盐。因之标准溶液须经常标定。一般常测定亚铁
液的滴定度，也可以计算亚铁溶液的当量浓度。

配制及标定方法：称取28克$FeSO_4\cdot 7H_2O$或
$(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$于1L烧杯中，加500ml水及30ml
溶解后稀释至1L。用吸管吸取0.1N $K_2Cr_2O_7$标准溶
250ml三角瓶中，加5 ml浓H_2SO_4和5 ml浓H_3PO_4，加
ml，加2—3滴邻菲啰啉指示剂，用0.1N $FeSO_4\cdot 7H_2$
定至溶液呈褐红色为终点。

计算：

$$N_{Fe^{2+}}=\frac{N_{Cr_2O_7^{2-}}\times V_{Cr_2O_7^{2-}}}{V_{Fe^{2+}}}$$

（4）0.1N KIO_3溶液和I_2溶液：配制0.1N KIO_3溶液
则称取$KIO_3$3.600g，溶于适量水中，洗入1L容量瓶定容，倾入
棕色试剂瓶贮于暗处。KIO_3为基准物质，可直接计算其准确浓度。

$$N_{KIO_3}=\frac{KIO_3克数}{\frac{214.002}{6}}=\frac{KIO_3克数}{35.667}$$

式中214.002为KIO_3式量。

配制0.1N I_2溶液，可称取$I_2$6.5g及KI20g，加水溶解并稀释
至1 L。贮于玻塞棕色瓶中，放在暗处，数天后才标定。

0.1N I_2的标定，从滴定管中放出20ml $Na_2S_2O_3$标准溶液入250ml三角瓶中，加水至约100ml，加入淀粉指示剂1 ml，用0.1N I_2液滴定至溶液现稳定蓝色为终点。

计算：

$$N_{I_2}=\frac{N_{Na_2S_2O_3}\times V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}}$$

（5）0.1N $Na_2S_2O_3$溶液：称取25g $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$，溶解于新煮沸而冷却的蒸馏水中，加入0.1gNa_2CO_3，稀释至1L。贮于棕色试剂瓶中，一天后标定。

0.1N $Na_2S_2O_3$溶液的标定：称取$K_2Cr_2O_7$ 0.1000—0.1200 g于500ml三角瓶中，加25ml水使溶解，加20ml 4 N H_2SO_4及10% KI溶液10ml，混匀，稀释至200ml，用0.1N $Na_2S_2O_3$溶液滴定至黄绿色（I_2为黄色，Cr^{3+}为绿色），此时加入1%淀粉指示剂1 ml，继续滴定至蓝色消失呈亮绿色为终点。并作空白试验。

计算：

$$N_{Na_2S_2O_3}=\frac{K_2Cr_2O_7(g)}{V_{Na_2S_2O_3}\times\frac{294.19}{6000}}$$

$$=\frac{K_2Cr_2O_7(g)}{V_{Na_2S_2O_3}\times 0.04903}$$

（6）0.05N $K_3Fe(CN)_6$液：称取分析纯$K_3Fe(CN)_6$ 16.5g，Na_2CO_3 70g，溶解于水后，稀释至1 L。用标准0.1N $Na_2S_2O_3$标定。为此可吸取0.05N $K_3Fe(CN)_6$溶液50ml于250 ml三角瓶中，加入KI 3 g和$ZnSO_4\cdot 7H_2O$ 3 g，完全溶解后，再加9%醋酸10ml，用0.1N $Na_2S_2O_3$标准液滴定至淡黄色，然后加1 ml淀粉指示剂，继续滴定至溶液蓝色消失为终点。

计算：

$$N_{K_3Fe(CN)_6}=\frac{N_{Na_2S_2O_3}\times V_{Na_2S_2O_3}}{V_{K_3Fe(CN)_6}}$$

3.沉淀滴定法用标准溶液

（1）0.1N $AgNO_3$液：$AgNO_3$系标定剂之一，可直接称量

配制标准溶液。称取在110℃烘1—2 h的分析纯$AgNO_3$ 17.00g（或纯银10.80g），溶于少量1：1 HNO_3中，洗入1L容量瓶中定容。贮于棕色瓶中，保存在暗处。

计算：

$$N_{AgNO_3}=\frac{AgNO_3(g)}{169.874}$$

也可用NaCl标定$AgNO_3$。称取已在400—500℃灼烧至恒重的NaCl 0.1500g入250ml三角瓶中，加25ml水使溶解，加入1 ml 5%K_2CrO_4溶液，在剧烈摇动下用$AgNO_3$液滴定，至溶液刚摇动后仍呈浅砖红色为终点。

计算：

$$N_{AgNO_3}=\frac{NaCl的(g)}{V_{AgNO_3}\times\frac{58.44}{1000}}$$

（2）0.1*N* KCNS液或0.1*N* NH_4CNS液：硫氰酸钾和硫氰酸铵皆易吸湿，所以配制后须经标定。称取NH_4CNS 9 g溶于1L水中，标定时吸取0.1*N*$AgNO_3$标准液25ml入250ml三角瓶中，加入新煮沸冷却后无NO_2的6 *N* HNO_3 3 ml，再加铁铵矾指示剂1 ml，在剧烈摇动下用NH_4CNS溶液滴定，接近终点时，溶液显橙红色，经摇动仍不消失为终点。

计算：

$$N_{NH_4CNS}=\frac{N_{AgNO_3}\times V_{AgNO_3}}{V_{NH_4CNS}}$$

铁铵矾指示剂：铁铵矾50g溶于100ml水中，加入浓HNO_3直到溶液褐色消失和溶液澄清为止，贮于棕色瓶中。

4.络合滴定法用标准溶液

（1）0.01mol EDTA液：称取分析纯EDTA二钠盐（$C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2\cdot 2H_2O$）1.9g，溶于200ml温水中，稀至1L。标定时，准确称取金属锌约0.1500g放入250ml烧杯中，加1：1 HCl 10ml，盖好表面皿，必要时微微加热，使锌完全溶解。然后全部洗入250ml容量瓶中，定容。计算其准确浓度。吸其锌溶液25ml入

250ml三角瓶中，滴加1：1氨水至开始出现$Zn(OH)_2$白色沉淀，再加pH10的缓冲溶液10ml，加水至约100ml，加约0.1g固体铬黑T指示剂，用EDTA液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色为终点。同时作空白试验。

计算：

$$M_{EDTA}=\frac{\text{锌的克数}\times\frac{1}{10}}{V_{EDTA}\times\frac{65.37}{1000}}$$

（2）pH10缓冲液：称取NH_4Cl 154g，加无CO_2的水溶解，加比重0.9的氨水380ml，稀释至1L。

（3）固体铬黑T剂：称1g络黑T指示剂与100g NaCl混合，磨细备用。

第三节　器皿的种类、使用及洗涤

一、器皿的种类与性质

（一）玻璃器皿　玻璃器皿有软质、硬质和石英玻璃等种类。软质玻璃中常有钠等可溶性硅酸盐类，化学抗蚀力差，可溶性杂质多，热膨胀系数大，只宜盛放冷的及稀酸、稀碱溶液和作速测用。硬质玻璃器皿的抗蚀力较强，膨胀系数小，便于加热处理，可盛放酸、碱溶液，是最常用的玻璃器皿。但测定微量元素时应注意玻璃组成中该元素的含量，如pyrex，95料、GG-17等硬质玻璃不适用于测B；Zn等。详见“北京仪器玻璃”的组成表。石英玻璃器皿的抗蚀力强，热膨胀系数极小，熔点高，但价格昂贵，一般作为某些微量元素分析之用。

（二）瓷质器皿　瓷质器皿有蒸发皿、坩埚、瓷质漏斗等等。它是用质量较高的高岭土（$Al_2O_3\cdot2SiO_2\cdot2H_2O$）制成，其化学抗蚀力及物理性能都较玻璃器皿好，尤其对碱性溶液抗蚀性能强。适宜于100℃以上的蒸发加热用，但对碱性试剂不能在瓷质器皿中烧灼或熔融，否则将引起腐蚀作用，氢氟酸也不能放入瓷质

表 1-2　北京仪器玻璃的组成、性能和用途

玻璃类别	特硬玻璃	硬质玻璃	一般玻璃仪器	量器玻璃	安瓿玻璃
通称	pyrex	95料	管料	白料	中性玻璃
喷砂标志	□	⬡	☆		
特性	高硅硼，低碱，高熔点，化学和物理性能优良	硅硼较高，低碱，化学和物理性良好	钠钙较高，硅稍低，耐热性稍差	优良的钠钙玻璃，透明度高，熔点较低，易吹制成型	钠钙中性玻璃
化学组成%					
SiO_2	80.7	79.1	74.0	73.0	71.1
Al_2O_3	2.1	2.1	4.5	5.0	5.1
B_2O_3	12.8	12.5	4.5	4.5	6.5
K_2O+Na_2O	3.8	5.7	12.0	13.2	11.8
CaO	0.6	0.6	3.3	3.8	3.5
ZnO	0	0	1.7	0.7	2.0
软化点，℃	820	770	750	740	740
耐热急变温度，不低于，℃	270	220	140	120	120
线膨胀系数	32×10^{-7}	$41—42\times10^{-7}$	71×10^{-7}	73×10^{-7}	71×10^{-7}
抗酸蚀性，级别	1	1	1	1	
抗碱蚀性，级别	2	2	1	1	
抗水侵蚀，级别	1	1	2	2	
中性pH值					4.2—6.0
制作的仪器品种示例	高温烧器、高级精密仪器	烧器、滤器、真空系统	滴定管、吸管、培养皿、扩散皿	量筒、量杯等量器	医学用安瓿和制剂瓶、管

摘自全国高等农业院校试用教材《土壤农化分析》，南京农学院主编，农业出版社，1980年。

器皿中。瓷质器皿可加热到1000℃而无重量改变，故可作重量法的称量容器。

（三）玛瑙器皿　玛瑙是一种特殊的SiO_2物质，可制成耐磨的玛瑙研钵，用于研磨指示剂及土壤全量分析时的土样。

玛瑙质较坚而脆，可以用力研磨，但不可将杆击打碰撞研钵。玛瑙导热性差，遇热容易破碎，所以切勿烘烤或加热。玛瑙是层状多孔体，液体能渗入层间内部，所以玛瑙研钵勿用水浸洗，只用湿布擦净晾干。

（四）铂质器皿　铂质器皿熔点很高（1700°C），用于高温处理样本。铂对化学试剂稳定，不溶于单独的强酸如H_2SO_4、HCl、HNO_3、HF，对碱金属的碳酸盐也有很大的抗蚀性。但可溶于王水，反应如下：

$$3HCl + HNO_3 \longrightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$$

$$Pt + 2Cl_2 \longrightarrow PtCl_4$$

$$PtCl_4 + 2HCl \longrightarrow H_2PtCl_6$$

褐红色络合物铂在高温下能与卤素（Cl_2、Br_2、F_2）生成卤化物；与强碱NaOH、KOH、LiOH、$Ba(OH)_2$等共熔也能变为可溶性化合物；灼热时会与金属Ag、Zn、Hg、Sn、Pb、Sb、Bi、Fe等生成易熔的合金，与B、C、Si、P、As等生成变脆的合金。

铂的价格昂贵，使用铂质器皿时须根据其性质，特别注意以下几点：

（1）铂器皿质软易变形，勿用力捏或与坚硬物品碰撞。变形后可用木制的圆整形棒整形。

（2）砷、银、锑、汞、锡等金属及其化合物，硫化物，磷酸化物，碱金属的氧化物、氰化物、氢氧化物、硝酸盐、亚硝酸盐及氧化钡等，均不可在铂器皿中灼烧或熔融。

（3）铂在高温缺氧时易与碳形成碳化铂，因之放在铂坩埚中带有沉淀的滤纸，在放入高温炉灼烧前，先在通气条件下灼烧灰化。如灼烧含有机质较高样品时，也应先将大部分有机质烧掉，然后再放入高温炉内灼烧或熔融。

（4）可生成卤素的混合物，如王水、盐酸和硝酸盐的混合物，氯化高铁和盐酸的混合物等，有害于铂，切不可放于铂器皿。

（5）赤热的铂器皿不得用一般坩埚钳，而只能用镶有铂头的坩埚钳夹取，以免高温时铂与金属形成质地脆弱的合金。取出的铂坩埚应放在干净的泥三角架上，慎勿接触铁丝网。石棉垫板也须灼尽有机质后才能应用。

（6）铂器皿的洗涤可用单独的HCl或HNO_3煮沸，以溶解一般难溶的碳酸盐和氧化物；耐酸的氧化物可用$K_2S_2O_7$或$KHSO_4$熔融；硅酸盐可用Na_2CO_3、$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$熔融，或用HF加热洗涤。

（7）铂器皿长久灼烧后有重结晶现象而失去光泽，严重的会产生裂缝。一般灼烧5—6次后，可用滑石粉的水浆擦拭，恢复光泽后洗净备用。

（五）银、镍、铁质器皿　银、镍、铁的熔点皆高，分别为961℃、1452℃、1535℃；对强碱的抗蚀力也都较强；而价格比铂低得多。所以通常可用于Na_2O_2和NaOH的熔融，一般约700℃灼烧10min即可。铁坩埚一般可熔融10多次，虽较易损坏，但价较廉。这三种金属器皿的表面皆易在空气中氧化而改变重量，故不可用于沉淀物的灼烧和称重。这些器皿可用NaOH熔融洗涤，也可用1∶3 HCl短时间浸泡后用水冲洗。

（六）塑料器皿　塑料器皿对HF和碱性溶液的抗腐蚀力强。为防止玻璃器皿中杂质进入溶液，在测定微量元素及钾、钠等元素时，可将待测液和标准溶液装在塑料器皿中。塑料器皿有聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯等多种。聚四氟乙烯制的坩埚能耐热至260℃，但不可超过300℃，可代替铂坩埚进行HF的处理。

二、容量器皿的使用与校准

（一）滴定管　滴定管是具有准确均匀刻度的玻管，用来测量滴定时所消耗溶液的体积。常用的有5、10、25和50ml滴定管，读数可估计至小数后两位，即液体体积可量至0.01ml。通常又可分为酸式（管的下端具有磨砂玻璃塞）及碱式（下端连接着

一段橡皮管，管中有玻璃珠作为活塞)两种。酸式滴定管不能用来装碱溶液，因为碱能腐蚀玻塞以致不能转动。相反地，能与橡皮作用的物质如I_2、$KMnO_4$、$AgNO_3$等溶液则不可装在碱式滴定管中。避光的溶液还应装在茶色的滴定管中。

读数时滴定管应垂直夹在滴定管架上，读取管中溶液弯月形的底点与刻度标线相切处。而对深色溶液，则读取弯月形上部圆圈的读数。有的乳白色条的滴定管的一侧划有蓝色垂直线，则读数应取蓝线二边水弯月形的二尖为准。

滴定管的校准：溶液的体积及器皿的容积都随温度改变而变化。所谓1L乃指在真空中1000g的纯水在密度最大时（即4℃）所占有的体积。而器皿的使用只能在室温时进行，且称量也只能在空气中进行，故必须选择一适当温度作为校准器皿的标准温度。通常以20℃作为标准。如果器皿不在20℃使用时，则必须按此标准温度加以校正，但不足10ml之容器，对于温度在20℃±4℃者，校正值并无多大影响，可以略而不计。超越此温度范围时须校正之。校正方法如下：

将需要校正的滴定管借一段橡皮管同一小的移液管相连接，如下图1-4。

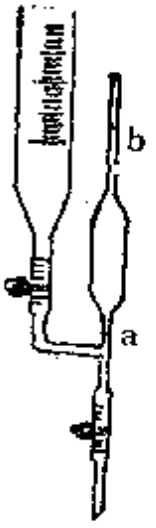


图1-4　移液管校正

移液管a和b线的刻度，以称量法确定。校正时，先将滴定管和移液管充满蒸馏水，并使滴定管水弯月面与零度相切，移液管水弯月面与a线相切，然后打开弹簧夹使水恰充至b线，读取滴定管之读数。这个读数应相当于已确定的移液管的容积。按上述操作反复进行，直到滴定管的最末读数。设移液管的容量经称量法确定为4.813ml，而相应滴定管的读数为4.90，则滴定管每毫升等于$\frac{4.813}{4.90}=0.982$真实毫升。假如第二次充满移液管时刻度降到

9.78，则在这段滴定管每毫升为 $\frac{4.813}{9.78-4.90}=0.986$真实毫升。

根据这一系列实验数据作成一个表，供操作用。

（二）移液管　移液管是用以准确地量取一定体积液体的量器，又分为带均匀刻度的玻管形（又称吸量管）和无刻度而中部膨大而下端缩小的玻管二类。后者又称移液管或大肚吸管，膨大部分标明移液管的体积和温度。在实验室常用的是1、2、5、10、20、25和50ml的二类移液管。

移液管用口吸时必须小心，切勿将液体吸入口里，因此，必须注意容器内装的液体应超过该移液管之容量，此外抽取液体时应该将移液管的尖端伸入容器底部。

对浓酸浓碱及有毒液体绝对严禁用口直接吸移。在这种情况下，可用吸水球或水压抽气筒抽取液体。

移液管之校准：将移液管洗净，吸取蒸馏水至刻度处，然后将水放入外部干燥洁净并已称量过的碘价瓶小锥瓶中，使水放完后将吸管的尖端接触到瓶壁约1分钟后，将瓶加盖，称得称瓶与水之共重。按照该温度下水的密度计算其容量。

例如：在18°C时校准25ml移液管，放出的水重为24.97g，查表可得18°C水的密度为0.99756。移液管的容量为：

$$\frac{24.97}{0.99756}=25.03ml$$

（三）容量瓶和量筒　容量瓶是一个具有细而长瓶颈的玻璃瓶。颈上一般刻有一个刻度（有的有二个刻度，上刻度表示倾出量，下刻度表示容量）充入液体达到这个刻度的水平时，液体的体积就相应于瓶上所表明该温度时的体积。常用的有25、50、100、250、500及1000ml的容量瓶。

容量瓶不宜加热，因为加热能使它的容积发生变化。如果内容物必须加热，应先在烧杯中进行，待冷后再移入容量瓶中定容。或可于水浴中加温至100°C以下。装碱性溶液的容量瓶，不可使用玻璃塞；而装$KMnO_4$、$AgNO_3$、I_2液的容量瓶不可使用

橡皮塞和软木塞，以免腐蚀。

量筒常有5、10、25、50、100、250、500、1000及2000ml等容积的。依其容量大小分成许多刻度，每一分度由0.1ml至10ml不等。读数时视线与液体的凹面要在同一水平线上。量筒仅作粗略地量度液体体积之用。

容量瓶的校正：洗净容量瓶内外壁，使其干燥。然后称重，装入蒸馏水至刻度处（此时容量瓶内壁不应有水珠，若有水珠，可用滤纸吸去）然后再称重。按照水在校正温度下的密度求得其容量。

举例：一个容量瓶标明20°C容积1L，即表明此容量瓶在20°C的容积等于1000g水在4°C时所占有的体积。如在24°C使用则其校正结果如下：

设该容量瓶充水至刻度（24°C）的重为：1136.40g

空容量瓶重：140.58g

水重为：1136.40－140.58＝995.82g

玻璃的膨胀系数为：0.000025

24°C水的密度为：0.99629

故容量瓶增加的容积为：$1000\times0.000025\times(24-20)$

$=0.10$ml

0.1ml体积很少，可用0.1g代用计算即可。如果容量瓶并不因温度升高（20°C至24°C）而发生体积膨胀，则容量瓶在24°C时所装水之重为：

$$995.82-0.10=995.72\text{g}$$

则容量瓶在20°C时的准确容积应为：

$$\frac{995.72}{0.99629}=999.43\text{ml}$$

故其校正值为－0.57ml。

（四）烧杯、三角瓶和干燥器　烧杯常用的有50、100、150、200、400、600、800、1000及2000ml。实验室最常用来配制试剂；烧杯可置于铁丝网或石棉网上加热；烧杯亦可用于试验

表 1-3　15—30℃时1ml水的重量（g）

℃	在真空中1ml的水重	在空气中1ml的水重
4	1.00000	
15	0.99913	0.99805
16	0.99897	0.99790
17	0.99880	0.99774
18	0.99862	0.99756
19	0.99843	0.99738
20	0.99823	0.99718
21	0.99802	0.99697
22	0.99780	0.99676
23	0.99756	0.99653
24	0.99732	0.99629
25	0.99707	0.99604
26	0.99681	0.99579
27	0.99654	0.99552
28	0.99626	0.99524
29	0.99597	0.99496
30	0.99567	0.99466

中产生沉淀以及倾倒过滤等用。由烧杯向外倾倒溶液，可藉助玻璃棒接着烧杯的嘴徐徐倒出，如此可确保溶液不损失。烧杯中溶液的搅动亦须用玻璃棒而不可采用摇动，以免杯中溶液溅失。

三角瓶有50、125、250、300及500ml的。三角瓶也可以直接在石棉网、铁丝网上加热；三角瓶可用于溶液的滴定以及接受滤液等。但三角瓶不便定量地倾出溶液，此时可用烧杯。三角瓶也不必加玻璃搅动，可紧握三角瓶颈后作水平摇动即可达使溶液均匀混合的目的。

干燥器内分上下二层，中间以带大孔的瓷板隔开。下层放干燥剂，上层放置坩埚等物。干燥剂种类很多，常用的有氯化钙、氧化钙、变色硅胶等，也可用浓H_2SO_4，最好的干燥剂是$Mg(ClO_4)_2$。

从高温炉或烘箱中取出的坩埚等，放入干燥器中温度很高，

故最初干燥器的盖勿盖严，可错开一小缝，使热空气逸出，须反复数次。如此可防空气受热膨胀而顶掉干燥器盖。亦应防止热空气时紧闭后，里面空气冷却收缩，压力变小而打不开干燥器的盖子。干燥器盖边沿涂有润滑剂凡士林，开启时应水平推开而不是揭开；放置桌上时应朝上，以免粘上尘土，影响其密封性。

三、玻璃器皿的洗涤

（一）洗涤剂的配制

1.重铬酸钾洗液　分为二种。一种是不含氧化铬结晶的洗液：称取约50g工业用重铬酸钾，加水约100ml，加热助溶，冷却后边搅边徐徐加入约900ml工业用浓硫酸；或称30g粗$K_2Cr_2O_7$，然后加1L工业用粗H_2SO_4，边加边搅，冷却后贮于瓶中。另一种是氧化力较强的含有氧化铬结晶洗液：称取80g工业用$K_2Cr_2O_7$，溶于30ml水中，加热助溶，冷却后徐徐加入1L工业用浓H_2SO_4，此时有大量红色氧化铬（CrO_3）析出。

2.碱性酒精洗液　用普通酒精加在等体积的30%NaOH中即成。

3.王水　3份浓HCl和1份浓HNO_3混合而成。

4.1∶1和1∶3 HCl洗液　1份HCl和1份或3份水混合而成。

5.1∶1和1∶3 HNO_3洗液　1份HNO_3和1份或3份水混合而成。

6.NaOH的$KMnO_4$洗液　高锰酸钾4g溶于少量水中，向该溶液中徐徐注入100ml 10%NaOH溶液即成。

7.草酸洗液　5g草酸溶于1L10%的H_2SO_4中。

8.肥皂水或去污粉洗液。

（二）器皿的洗涤　实验室分析所用玻璃器皿要求十分清洁，洗涤工作十分重要，严格要求洗净的玻璃器皿内外壁不挂水珠，为合格。

（1）对未曾用过的新的玻璃器皿和瓷质器皿，先用水冲

洗，然后用热的重铬酸钾洗液浸泡，除去可溶性物质。

新的器皿最好以蒸汽处理，这样可将玻璃的可溶性组成部分洗去。可按图1－5装置供蒸汽处理器皿用的简单设备，取2—3 L的烧瓶用水装满约一半，瓶内放置一些一端封闭的玻璃毛细管等物，以使水均匀沸腾。瓶口插以具玻管的大漏斗。将要洗的仪器用铁夹夹在铁台上，使仪器的口罩在蒸汽出口上，水蒸汽即喷入要洗的仪器。蒸汽凝聚而成的水滴落入漏斗，又从其中经旁管放入到烧瓶中。如此处理约一小时，直至仪器内壁无水滴滞留为止。

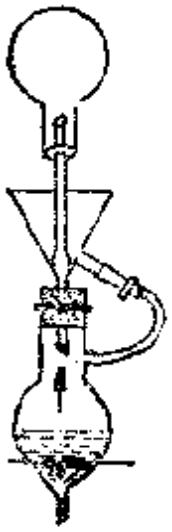


图1－5　蒸汽洗涤图

（2）器皿中大多数的无机物质都可以用少量粗HCl或1：3 HCl洗去。灼烧过的瓷坩埚，可用热的1：1 HCl洗涤，此时常不易除去坩埚底部的沉淀（例如Fe_2O_3、CuO等），它们已与瓷釉熔合，但这些坩埚在分析上仍是可使用的。

（3）器皿上的油脂，可用热肥皂水或碱性酒精洗液洗涤。也可用浓的碱液（30—40%）洗去。

（4）盛过$KMnO_4$容器内壁常残留有棕色的二氧化锰（MnO_2）沉淀，可用热的稀草酸洗液处理后洗净。也可用粗浓H_2SO_4洗涤掉。

（5）铝器和搪瓷器皿中的沉垢，可用1：5的HNO_3除去。酸宜分次加入，每一次都要在气体停止析出后再加。

（6）塑料器皿和沾污$AgNO_3$的器皿，可用1：3硝酸洗涤。

（7）银质器皿，可用NaOH熔融洗涤，或用1：3 HCl暂短时间浸泡，然后用水冲洗。

（8）铂金器皿，可用1：3 HCl（或1：3 HNO_3）单独煮沸洗涤，而切不可用HCl与HNO_3混合或王水洗涤。洗不净时，可加焦硫酸钾固体熔融，也可加碳酸钠在900°C高温熔融，或用氢氟酸加热洗涤。

所有器皿经用洗涤液清洗后，先用自来水后用蒸馏水冲洗，再使水沿着器皿的壁完全流掉。如果器皿已经洗净，壁上便留有均匀的一层薄水膜。

（三）器皿上标刻记号　在进行一些分析实验时，为了不使器皿混乱，除用铅笔及玻璃铅笔写临时用编号外，有时有必要在器皿上标刻较永久性号码。

对于玻璃称量瓶和盖子可以在磨砂过的表面上，用铅笔做上记号。通常有的厂出的产品，常已有氢氟酸所刻的号码，如称量瓶脂肪抽提器等，这时就不必再刻号码。

在玻璃器皿上蚀刻记号的方法如下：先将腊熔化后在玻璃器皿上涂薄薄一层，然后用小刀在腊上刻上要求的记号，再在刻号上滴入几滴HF，放置片刻用水冲洗后将腊除去。

对于瓷质坩埚和盖上记号，可用磨尖的火柴梗用三氯化铁（1％$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶液写上记号，然后烧干。

在玻璃上写字的涂料可按以下处方：

	（按重量计）
可溶性钠玻璃	12
淘洗的白色粘土或$BaSO_4$	10
硅酸	1
蒸馏水	15—18

其中硅酸可用HCl处理可溶性玻璃的方法制取。这时硅酸分离成胶态而析出，将其洗涤后干燥粉碎即可。涂料中还可加入无机颜色使带色，如铅丹、赭石、碳黑等。

这种涂料写在玻璃上很牢固，水、有机溶剂以及大多的酸和碱都洗不掉它。

第四节　土壤农化分析的结果表示与数据处理

一、有效数字及运算法则

土壤农化分析结果数据的记载、计算和报告中，有效数字问

题十分重要。有效数字是表示测量的精确程度。那种认为在一个数值中写的位数愈多，就愈精确，或者在计算结果中保留的位数愈多，准确度就愈高的想法都是错误的。

（一）有效数字的位数　在土壤农化分析中，数可有两类，一类是用以表示不连续物理量的“数目”的，例如化学式H_3PO_4中的“3”，“4”数字；在中和法中“H_3PO_4当量$=\frac{1}{3}$分子量”，其中的1/3；在这些数字中没有可疑数字，其有效数字位数可认为是无限制的。另一类是用来表示测量连续物理量的结果，这一类数值的末一位是估计得来的，因而具有一定的误差或不确定性。任何测量数据，其数字位数与所用测量仪器及方法的精确度相当，不应任意增加或减少。例如一滴定管读数为10.25，因为刻度只刻到十分之一，百分位上数字为估计，所以末一位数字可认为是不准确的或可疑的，称为可疑数字；而其前边各数所代表的数量，则均为准确知道的，称为可靠数字。我们称此时所记的数字为有效数字。也即此滴定管读数“10.25”的有效数字为四位。

关于数字0，需要特别提一下，它可以是有效数字，也可以不是有效数字。在一项数字中，列于数字中间或末端的“0”都是有效数字，例如30.10。但列于数字之前的“0”是用来确定小数点的位置，不能按有效数字考虑。如在长度0.00320m中，则前面三个0均非有效数字，因为这些0只与所取单位有关，而与测量的精确度无关。若改用毫米为单位，则变为3.20mm，前面三个0全消失。故其有效数字实际位数为三位。

（二）运算法则

（1）记录测定数值时，只保留一位可疑数值。

（2）有效数字位数确定后，其余数字一律弃去，余弃办法是按4余6入5留双。等于5时，其前一位为奇数，则增加1，如前一位为偶数，则弃去不计。例如对10.0647取四位有效数字为10.06，取五位有效数字为10.065。如对10.065与10.075取四位

有效数字时，则分别为10.06与10.08。

（3）几个数据相加或相减时，其加减的各数可保留的小数点后的位数，应与各数字中的小数点后的位数最少者相同。例如将0.0724，1.30792及34.21三数相加，应为：

$$0.07+1.31+34.21=35.59$$

（4）在乘除法中，各数保留的有效数字位数，以百分误差最大或有效数字最小的为标准，所求积或商的精确度，不应大于精确度最小的因子。例如将$0.0724\times1.30792\times34.21$：

0.0724的相对百分误差为$\frac{1}{724}\times100=0.1$

1.30792的相对百分误差为$\frac{1}{130792}\times100=0.0008$

34.21的相对百分误差为$\frac{1}{34.21}\times100=0.03$

上式中0.0724的误差最大，所以它为标准，确定其它位数和所乘之积的有效数字位数，即应为：

$$0.0724\times1.31\times34.2=3.24$$

（5）在对数计算中，所取对数位数应与真数有效数字数位相等。

（6）在所有计算式中，常数π、e等的有效数字以及乘数为$\sqrt{2}$、$\frac{1}{3}$等的有效数字，可认为无限制，即在计算中需要几位就可以写几位。

（三）数据的取舍　在一系列实验测定结果中，常会有个别数据偏离平均数较远，如不弃去则会影响平均结果的准确性。舍弃不合理数据的方法有：4 d法，2.5d法，Q检验法（或称极差法），离均差平方和（Σd^2）法，改良3 S法等等，此将前三法介绍如下：

1.4 d法　一组4个以上的数据中，有一个偏离较大的数值，此数值与不将其计算在内的平均值的偏差大于平均偏差的4倍时则舍弃不用，此方法称4 d法。

例：有一组测定值：10.34，10.31，10.25，10.64.10.19，其中10.64是否太大，应否弃去，用4d法计算如下：

（1）去掉可疑值，求得从各测定值减去$\overline{X}'$的偏差，再求其平均值。

（2）可疑值$-\overline{X}'=10.64-10.27=0.37$

（3）平均偏差$=0.052$，4倍平均偏差$=0.208$

（4）可疑值的偏差大于4倍平均偏差，$0.37>0.208$，故此可疑值应舍弃不用。

测 定 值 X_i	偏 差（$\lvert X_i-\overline{X}\rvert$）
10.34	0.07
10.31	0.04
10.25	0.02
10.64(?)	
10.19	0.08
$\overline{X}'=10.27$	平均偏差$=0.052$

2.5d法是舍弃大于2.5倍平均偏差的可疑值的方法，此法舍弃的数据似过多些。

2.Q检验法（极差法） 这个方法是先求出可疑值（极值）与其邻近的一个数值间的偏差，然后用全距除，所得商称为Q值：

$$Q=\frac{\text{可疑值}-\text{与其邻近的值}}{\text{范围}}=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}$$

式中：$X_n>X_{n-1}>X_{n-2}\cdots\cdots X_2>X_1$

X_n为可疑值（或X_1）

计算值等于或大于Q表值，则该值可有或不到90%置信应予弃去。

例如上组测定值：10.34，10.31，10.25，10.64，10.19，其中10.64可疑值可否舍弃？

（1）计算Q值：

$$Q=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}=\frac{10.64-10.34}{10.64-10.19}=\frac{0.30}{0.45}=0.666$$

（2）查Q检验法表

由上式计算得的Q＝0.666大于Q检验法表上的0.642，故可疑值10.64应弃去。

测定次数n	Q（90%置信界）
3	0.941
4	0.765
5	0.642
6	0.560
7	0.507
8	0.479
9	0.441
10	0.409

二、误差来源及允许误差范围

测定结果与真实数值之间的差数称为误差，误差依其来源可分为三类：系统误差，偶然误差和过失误差。

（一）系统误差（可测误差） 系统误差是由于分析过程中某些确定的、经常的原因造成的误差。它对分析结果的影响比较固定，误差的正、负常是一定的，其大小也有一定的规律性，在重复测定时可以重复出现。因此这类误差大小往往是可估计的，並可设法减小或校正。产生系统误差的原因有：

1.仪器不准或试剂不纯所引起误差 如天平、砝码、滴定管等测定用仪器的精度不够引起的误差；所用试剂含有杂质以及蒸馏水质量不佳；以及容器被侵蚀引入杂质等，都能带来误差。

2.方法误差 这种误差是由于分析方法造成的。如沉淀的溶解、共同沉淀的影响；高温时物质的挥发和分解；滴定中反应不完全、终点与等当点不符等分析方法所引起的误差。

3.操作误差 一般是指在正常操作条件下，由于各人掌握操作规程和实验条件有出入而引起的误差。例如调节溶液pH偏高

或偏低；洗涤沉淀的过分或不足；以及观察颜色的敏锐程度不同所造成的误差等等。

（二）偶然误差（难测误差） 偶然误差又称难测误差或未定误差。偶然误差不是由于一定的原因，而是由于多种可变的原因引起的，因此是偶然的或不易控制的，有时正，有时负，有时大，有时小。如周围环境中的温度、气压、湿度等变化引起的误差；又如滴定管读数彼此常会相差±0.01ml；称量用感量0.1mg的分析天平，读数之间彼此有±0.1mg的差别等等。这类误差即使选用良好的方法，采用完善的仪器，合格的试剂，经过认真细致的操作，仍然会出现。由于土壤农化分析的步骤繁复，这一类难于控制的，找不出确定原因的偶然性因素多，更难免有偶然误差。

大量的生产实践和科学实验说明，当对一个量进行重复多次的测量，然后把所得结果进行统计，就可得到偶然误差为常态分布曲线，其有如下规律：

（1）正误差和负误差出现的机会相等。

（2）小误差出现的次数多，大误差出现的次数少，个别特别大的误差出现次数就极少。

偶然误差的常态曲线图如下：横座标为测量值，纵座标为获得相同数值的测量次数（即频率）。图1-6中的$\bar{X}$是多次分析结果的算术平均值，是常态分布曲线中出现次数最多（频率最高的测量值），因而在消除引起系统误差的因素后，多次测量的算术平均值最接近真实值。

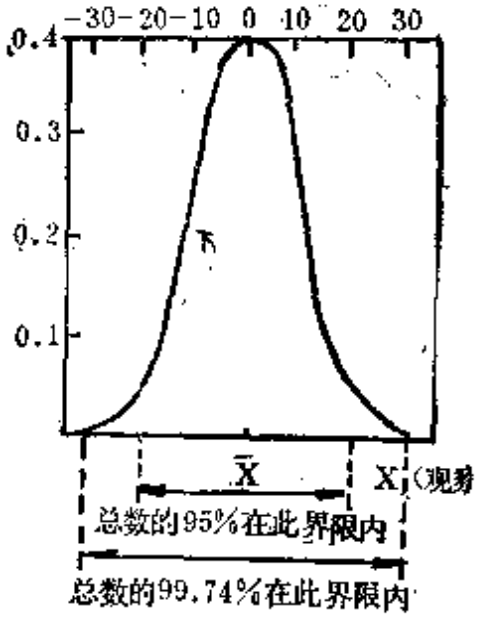


图1-6 常态分布曲线图

（三）过失误差 过失误差是由过失造成的误差，如读错刻度，看错砝码，加错试剂，记录及计算错误等

产生的误差等，不在上述误差讨论之列。已发现的错误结果，必须除去，不得参加数据处理计算平均值。

允许误差的范围：在分析工作中，可有一定的偶然误差的允许范围。两次平行测定结果相差超过允许误差的，该项分析就应该重做。所以允许误差是衡量分析结果的精密度是否符合要求的一个标准。一般测定高含量的成分时，允许绝对误差大而允许相对误差较小；测定低含量成分时，允许绝对误差小而允许相对误差较大。附录中土壤分析结果允许相差的表是允许误差的范围，供参考。

三、误差的检验和减免

为提高测定方法的准确度和测定结果的可靠性，应对误差进行检验，并进一步采用各种方法，使误差减免至最小，达到允许误差的范围。一般可采用下列方法：

（一）对试验用仪器、器皿及试剂进行检验和校正　各种计量测试仪器，如天平、砝码、温度计、分光光度计等，应按规定定期由计量管理部门检定，以保证仪器的灵敏度和准确度。使用的标准容量器如滴定管、移液管等，最好经过标定，按校正值使用。各种试剂应按规格使用；标准溶液要按规定定期标定，以保证试剂的质量和浓度。

（二）增多测定次数　一般来说，测定次数愈多，则平均值越接近真实值，偶然误差可以抵消。但测定次数太多浪费太大，而且往往是不必要的。一般每个样品可平行测定二次，误差在允许范围内，取其平均值计算。若误差较大，则应增加1或2次。要求精密的测定，还可增加测定次数。利用多测可减免偶然误差，并往往可以检验出误差来源。

（三）空白试验　在测定同时作空白试验，然后在测定值中扣除空白值，就可以减免许多尚不明了的因素产生的误差。

（四）对照试验　用标准样品（或称参比样品）进行对照试验；或者用标准方法（或称参比方法）进行对照；或者由本单位

不同人员或不同单位进行分析对照试验，都可以检验和校正分析结果的误差。

（五）回收率试验　用已知量待测成分的标准物质按照所定操作步骤和条件进行测定，计算回收率：

$$回收率\% = \frac{C}{A} \times 100$$

C为实际测得的标准物质量，

A为加入的标准物质量。

回收率可以检验分析方法的准确度和样品所引起的干扰误差，并可同时求出精确度。

还可以将已知量的待测成分标准物加入样品中，与另一份样品同时测定，由二者之差与已知加入量计算回收率，此法常称为“标准加入法”，所得结果则更可靠。

（六）作工作曲线及回归方程　在用比色、荧光、火焰光度、原子吸收分光光度等方法分析时，常常需要制备一系列标准溶液，测定其参数（吸收值、荧光强度、峰高等）绘制其与标准溶液浓度之间的关系曲线，称为工作曲线，这是最常用的一种方法。但有时工作曲线的点阵往往不在一直线上，此时可用回归法求出该线的方程，就能最合理地代表此工作曲线。

一般将物质的含量或浓度作为变数（x），标绘在横坐标上；测得的参数作因变数（y），标绘在纵坐标上。根据最小二乘法原理，计算出直线方程的截距b和斜率a之值：

$$a = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

式中：n——测定的次数；

x——物质的含量或浓度（即变数），为横坐标；

y——测得的参数（即因变数），为纵坐标。

则回归后的直线方程为：$y = ax + b$

也可以由上二式中任一式求得a或b后，代入$y = ax + b$方程

$$b=\bar{y}-a\bar{x}=\frac{11.23}{10}-0.005\times\frac{231.0}{10}$$

$$=1.12-0.11=1.01$$

则$y=0.005x+1.01$为回归方程。

利用回归方法不仅可求出平均的直线方程式，还可以检验结果的可靠性。

四、误差的表示方法和分析数据的处理

（一）误差和偏差　误差是衡量分析方法准确度的尺度，它表明某一成分的测得值与该成分在样品中的真实值的符合程度。测得值与真实值之差为绝对误差，但在实用上多以相对误差来说明测得值的准确度：

$$\text{相对误差}=\frac{\text{测得值}-\text{真实值}}{\text{真实值}}\times 100$$

由于真实值不易得知，故常用多次测定的平均值来代替，测得值与平均值之差称为绝对偏差，用百分率表示相对偏差：

$$\text{相对偏差}=\frac{\text{绝对偏差}}{\text{平均值}}\times 100$$

精密度则表示n次测定结果与测定平均值的偏差，是由偶然误差造成的。准确度高，表示测定结果很好，而精密度高，是说明测定方法很稳定，重现性好。正如射击打靶一样，射击子弹偏离靶心很远，且不集中于一处，表示准确度和精密度都很差；射击子弹虽偏离靶心，但集中于某一很小范围，则表示准确度差而精密度高；射击子弹集中击中靶心附近，则表示准确度和精密度都很高。理想的测定是很高的准确度和精密度。

（二）平均值　分析结果的精密度决定于偶然误差，偶然误差的出现是符合正态分布曲线规律的，所以应用多次测定结果的平均值来代表分析结果，以消除大部分偶然误差。

（三）离均差　精密度通常以离均差来表示，是偶然误差的简单表示方法。它是各次测定值与平均值之绝对差值的平均数。

设各次测定值分别为x_1，x_2，……x_n，它们的算术平均值

为$\bar{x}$，测定值与平均值之差为$d_1 = x_1 - \bar{x}$，$d_2 = x_2 - \bar{x}$……$d_n = x_n - \bar{x}$，共测定n次，则离均差为：

$$\delta = \frac{(x_1 - \bar{x}) + (x_2 - \bar{x}) + \cdots\cdots (x_n - \bar{x})}{n}$$

$$= \frac{\Sigma |x_1 - \bar{x}|}{n}$$

或 $$\delta = \frac{d_1 + d_2 + \cdots\cdots d_n}{n} = \frac{\Sigma d}{n}$$

相对离均差为离均差在平均值中所占的百分数，即为：

$$\delta = \frac{\Sigma |x - \bar{x}|}{n\bar{x}} \times 100 = \frac{\Sigma d}{n\bar{x}} \times 100$$

对做两次重复测定结果，可较方便地求其相对相差，用γ表示，其定义为：

$$\gamma = \frac{|x_1 - x_2|}{\frac{1}{2}(x_1 + x_2)} \times 100$$

（四）标准差　标准差是表示偶然误差的一种较好的方法。它可以说明单次测定值围绕平均值的密集程度，也即分析结果的精密度大小。

单次测定的标准差为：

$$s = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 \cdots\cdots + d_n^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n - 1}}$$

s值小，说明单次测定结果之间的偏差小，精密度高，平均值的代表性高。

单次测定标准差求出后，一般写在平均数之后：$\bar{x} \pm s$。

平均值的标准差：一组多次平行测定结果用平均值表示时，一般都用平均值的标准差$s_{\bar{x}}$以表平均值的精密度大小。$s_{\bar{x}}$的大小与测定次数n有关：

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{n}$$

平均值的标准差是重要的误差指标，它的表示方式是：$\bar{x} \pm s_{\bar{x}}$。

c系
相关
算t值

$$= \frac{260.76 - \frac{231.0 \times 11.23}{10}}{\sqrt{\left(5629.54 - \frac{(231)^2}{10}\right)\left(12.616 - \frac{(11.23)^2}{10}\right)}}$$

$$= 0.92$$

再用公式：$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$ 求相关系数的显著性检验。

$$t = \frac{0.92\sqrt{10-2}}{\sqrt{1-0.92^2}} = 18.77$$

以自由度 $n-2 = 10-2 = 8$ 查t分布表得：$t_{0.05} = 2.31$，$t_{0.01} = 3.36$，现计算得t值为18.77＞3.36。可以判定马铃薯块茎中淀粉含量与其比重之间有非常显著的正相关性。

又本例查r值表，当自由度 = 8时，$r_{0.01} = 0.765$，今计算得r值为0.92＞0.765，也表明相关性非常显著。

第二章　几种常用的仪器分析方法

第一节　比色分析的一般原理及应用

许多化合物具有颜色，例如高锰酸离子（MnO_4^-）是红紫色，硫氰酸铁络合离子（$FeCNS^{2+}$）是血红色等等。含有这种有色化合物的溶液浓度愈大，颜色就愈深。因此可以利用比较和测量溶液颜色的强度来决定溶液中有色化合物的浓度。这种利用待测定的组分，在一定条件下，与试剂作用产生有色化合物，然后测量有色溶液颜色的强度并与标准溶液相比较，从而测定组分含量的分析方法，称为比色分析法。

比色分析法已广泛应用于测定微量及痕量组分的方法，具有较高的灵敏度。其测定浓度下限可达每毫升10^{-7}g。对测定组分含量更低的试样，还可采取萃取、其沉淀等方法浓集后，再用比色法来测定。测定低含量组分时，比色法的相对误差通常为1—5%。由于特效显色试剂的应用以及比色条件的选择，可以减少分离手续，加快测定的速度。由于测量仪器的不断改进，比色分析的准确度也逐步提高。所以比色分析法是一种灵敏、准确、快速简便的微量分析方法。

比色分析法根据的化学反应是显色反应。并且显色反应必须是生成的有色物与被测组分之间具有某种定量关系。比色分析法除了要求发色反应作为基础外，还需要有测量有色物颜色强度的方法，因此比色分析须了解显色反应和测量方法两个方面。

一、比色分析基本原理

（一）有色化合物溶液显色原理　不同的溶液可显示各种不

同的颜色，其原因是由于它们对光的吸收具有选择性。具有同一波长的光线，称为单色光。自然光是包含有多种波长组合而成的光线，称为混合色光，它是波长在4000—7500埃(Å) 的电磁波，即由紫、蓝、青、绿、黄、橙、红等光按一定比例混合而成。例如蓝光与黄光可以混合为白光，这两种光色称为互补色。

当一束白光通过溶液时，如果溶液不吸收该波长范围内的任何光线，则溶液呈透明无色。如果溶液选择吸收了白光中某波段的光，则透射光中除白光外，还有白光中未被吸收的那一部分光，即被吸收的那个波段光的补色光，这就是溶液所呈现的颜色。例如黄绿色光与紫色光互补，MnO_4^-溶液具有选择吸收黄绿色光的特性，因此MnO_4^-溶液呈紫色。其浓度愈大，吸收的黄绿色光愈多，则透射光中紫色光部分愈占优势，即被“补”掉的愈少，因而呈现的紫颜色也就愈深。

如果溶液对多种波段的光都有吸收，则溶液的颜色也将是相应于几种被吸收光的补色光的混合色。如果溶液对白光中各种波长都是相当均匀地吸收，则溶液将呈暗灰色。

（二）朗伯-比尔定律　当一束单色光通过有色溶液时，由于溶液中溶质的原子或分子吸收了一部分光，光的强度就减弱，这种现象就是溶液对光的吸收作用。一部分光从溶液中透过，而有一小部分光被反射。所以入射光的强度I_0应等于吸收光I_a、透过光I_t和反射光I_R的总和，由下式表示：

$$I_0 = I_a + I_t + I_R$$

如果比色杯规格不变，比色操作条件一致时，被反射光的强度是不变的。比色分析实际上是测量透过光强度的变化。透过光的强度与被测物质的浓度和有色溶液的厚度有一定关系。

根据朗伯定律：一定强度的单色光通过有色溶液时，若有色溶液的浓度一定，则入射光的强度和透过光的强度的比值的对数值与溶液的光径（厚度）成正比：

$$\log\frac{I_0}{I_t} = K_1 \cdot L = A$$

L——有色溶液的光径；

K_1——比例常数；

$\log\frac{I_0}{I_t}$——吸光度A，或称光密度D、消光值E。

又根据比尔定律：一定强度的单色光通过有色溶液时，若有色溶液的光径一定，则吸光度与有色溶液中被测物质的浓度成正比：

$$A = K_2 \cdot C$$

C——有色溶液的浓度；

K_2——比例常数。

合并上面朗伯—比尔两式则得朗伯-比尔定律：

$$\log\frac{I_0}{I_t} = A = abc$$

式中K为吸收系数，对于某种有色物质在一定波长的入射光时，K为一定值。K值大小则随L及C的单位而改变，如果L以厘米，C以摩尔浓度为单位，则此常数称为摩尔吸收系数。

由朗伯—比尔定律可知：吸度A与被测物质的浓度C和溶液的光径L成正比。

（三）显色剂的选择　比色分析法要求较高的灵敏度和准确度，其重要条件是选择合适的显色剂，使被测物质生成稳定的有色溶液。一般生成有色化合物的化学反应主要有氧化还原反应、络合反应以及其它反应，其中以络合反应应用最广。元素的简单离子生成络离子后，常能吸收更多的光能，因而使该溶液呈现更深的颜色。例如二价铜离子(Cu^{2+})是蓝色、二价锰离子(Mn^{2+})是淡红色、三价铬离子（Cr^{3+}）是绿色，而生成络离子后，颜色大大加深，如二价铜氨络离子〔$Cu(NH_3)_4^{2+}$〕是深蓝色、高锰酸络离子（MnO_4^{-1}）是深紫红色、铬酸络离子（CrO_4^{2-}）是深黄色，因此可以提高反应的灵敏度。所以在比色测定中常常选择生成颜色较深的络离子。

有色络合物的吸光系数要大。其吸光系数愈大，比色测定的

灵敏度就愈高。有色络合物的解离常数则要小，其解离常数愈小，络合物就愈稳定；络合物愈稳定，比色测定的准确度愈高，而且可以避免或减少其他离子的干扰。另外络合物的组成要恒定，最好具有一定的组成。组成发生变化容易引起色调的改变。显色剂的用量须保证有色溶液离子浓度的形成，同时标准溶液与未知溶液中显色剂浓度应一致，才能避免两个溶液中有色络合物的解离度不同所造成的误差。

二、比色分析方法

比色分析方法可分为目视比色法和光电比色法。

（一）目视比色法　目视比色法是用肉眼来观测溶液对光的吸收程度，即观测颜色的深浅，而不是测定其吸光度。一般是以被测定溶液与已知浓度溶液比较，来确定待测物的含量。目视法又可分以下二种：

1.色阶法或标准系列法　最早用的标准系列法，是利用纳氏比色管。纳氏比色管是一套特制的、大小形状完全相同的玻璃管，体积50或100ml，并有刻度指示其容量。比色时下面垫上白色瓷板以便观察颜色。

测定时先配制系列各已知浓度的标准溶液。取一定量置于比色管中；未知的待测溶液亦在同条件下完全相同地显色，注入另一比色管中至同一高度，然后由管口向下注视，若待测溶液管与标准系列溶液某管的颜色相同，则说明该二管中的溶液浓度相等，即可得知待测液中该物质的含量。

目视标准系列比色法的优点是：比色管很长，很浅的溶液也易于观察；使用的仪器简单经济；比色溶液即使不严格符合比尔定律，也影响不大。但系列标准溶液常常不稳定，不能久放，所以又有配制模拟的永久性系列色阶。无论是永久性液体或固体标准色阶，都只适用于准确度要求较低的工作中。

2.滴定比色法　滴定比色法是将未知的待测溶液与一个标准溶液相比较。测定时取两个大小相同、色泽一致的玻璃管，在管

1 加入一定量待测溶液，加入显色剂显色，稀释到适当的体积。在管2中放入显色剂，稀释到稍小于管 1 中溶液的体积，然后从微量滴定管中缓缓将标准溶液滴入管 2 中，不断摇动，并自上而下地观察比色，直滴至管 2 中溶液颜色与管 1 相同为止。调节两管中溶液体积一致后，再观察滴定使二溶液颜色完全一致，由管 2 中滴定标准溶液用量即待测物质量。

采用滴定比色法时，发色反应需要较快，生成的有色溶液颜色与各种试剂混合顺序无关。此法可用于微量Mo、Cu、Zn的测定。

（二）光电比色法　光电比色法是用光电管或光电池代替视觉器官观测溶液对光的吸收，它可以免除一些主观误差。

用光电比色计测量光的强度，是以光电效应为基础。当光线通过吸收池的溶液后，使透射光照在光电池上，所产生光电流的大小与透射光的强度，在一定条件下成正比，因此通过测量光电流的强度，可以求得溶液的透光率和吸光率。

光电比色计的类型很多，一般都由光源、滤光片、吸收池、光电池或光电管及电流计等五种部件组成：

1.光源和聚光镜　光电比色计中，常利用的光波位于4000—8000埃(Å)可见光区，因此光源一般应用白炽电灯。最常用的是6—12V的钨丝灯泡。电源必须稳定，为此，需用磁饱和式稳压器均整电路电压的波动。

光电比色计都须设聚光镜，使从光源来的光线都成为平行光线，然后透过光电池。为调整光电池受光面积的大小，常使用光阑或光楔。

表 2-7　光源比较

比色计名称	光源灯泡	
	V	A
581-G型光电比色计	6.3	0.42
JGB-1A型光电比色计	3.8	0.30
72型分光光度计	10.0	7.50

2.滤光片　朗白特-比尔定律只适用于单色光的情况，最简单获得近似单色光的方法，是使用滤光片。白光通过滤光片，各种波长的光被吸收，只选择一近似单色光带可以通过。因之将滤光片置于光源与吸收池之间，使通过溶液的光为单色光。滤色片所选择的单色光带愈狭窄，滤光片的质量愈好。

测定时选择合适的滤光片的原则是：滤光片的最大透射光应是被测定溶液的最大吸收光的波段，所以滤光片的颜色就是被测溶液的互补色。

表2-2　滤光片的选择

溶液的颜色	滤光片的颜色（即溶液颜色的互补色）	滤光片相当波长埃（Å）
紫　外	无	＜4000
黄　绿	紫	4000—4350
黄	蓝	4350—4800
橙	绿　蓝	4800—4900
红	蓝　绿	4900—5000
紫　红	绿	5000—5600
紫	黄　绿	5000—5800
蓝	黄	5800—5950
绿　蓝	橙	5950—6100
蓝　绿	红	6100—7500
绿	紫　红	7500—8000

3.吸收池或比色杯　比色杯或吸收池采用优质无色玻璃制成，形状有长方形、正方形、圆形等。在比色法中溶液的厚度是固定的，因此在测定中标准溶液和待测液所用比色杯大小，厚度必须相同。比色杯的厚度可有多种，如0.5、1.0、2.0、5.0cm等。其厚度在出厂时已经严格测定和校准。检验办法，可用同一浓度的有色溶液，分别测定其吸收值，如果相同，可说明比色杯的厚度、质量一致；不同的最好弃去不用，或用空白调整。

4.光电池及光电管　光电池不需外加电压，在光线照射下直接产生光电流，最常用的是硒光电池。

将半导体硒涂一层在铁或铜的金属底板上，作为导电之用。在半导体硒的表面上，涂上一薄层透明的金属膜（金或铂等金属），膜有一金属环M。金属环收集电子作为光电池的负极，半导体和金属底板为光电池的正极。在半导体硒和金属膜的接触面处，构成有单向导电性的薄层，即所谓“单流层”或称“阻挡层”。当光线照射到半导体硒的表面上时，半导体放出电子。由于“阻挡层”的存在，电子只能由半导体流向金属膜，而不能由金属膜流向半导体。因此，光电所产生的电子都聚集在金属环M上，在金属环M与金属底板之间就形成了电位差。如用导线将二者连接就有电流通过。这一光电池称为光伏电池或“阻挡层”光电池。在适当条件下，光电流的大小与照射到光电池上的光强度成正比。

光电池受强光照射或连续使用的时间太长，会产生“疲劳”现象（即在光的照射下光电流逐渐减弱）。遇到“疲劳”现象，应将光电池置于干燥器内放在黑暗处一段时间，使其恢复原有的灵敏度。使用比色计时，不能在无滤光片的情况下开亮灯泡，以免强光照射光电池。在测定过程中光门应随测随开。另外要注意勿使光电池受潮。

硒光电池对于各种不同波长光的灵敏度是不同的，对于5000—6000Å波长特别灵敏，而对于紫外和红外则不能应用。

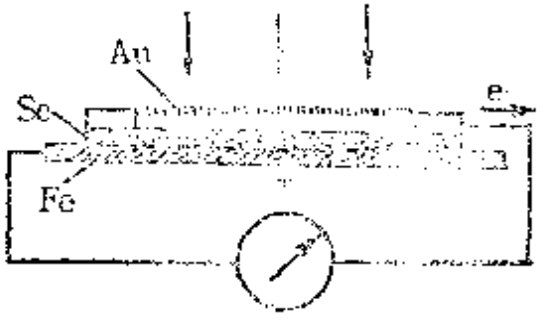


图2-1 硒光电池

光电管或叫光电发射管。其阴极为一片金属，金属片上涂一层化学物质（例如氧化铯），此种物质经光照射后可放出电子。当光电管的阳极与直流电源的正极、阴极与直流电源的负极相连时，这些电子由阴极流到阳极，即有电流在线路上通过。但光电管内阻很大，所生电流较光电池要小，需用一套放大装置（如电子管放大器）将其电流

放大后才能从电流计上读出。因此可用来测量很微弱的光强。

通过光电管的电流强度与照射光电管的光强度成正比。因此光电管可以用来比较通过溶液后的光的强度。

5.电流计　光电池产生的光电流大小是通过检流计计量的。常用的检流计是光点反射式微电计（是灵敏度很高的电流计，它的灵敏度为10^{-8}—10^{-9}A/mm），其标尺上有两种刻度，一种是百分刻度（等分刻度），为百分透光度（T）；另一种是不等分刻度，按对数关系刻度为吸光度（A）。如下图2-2。

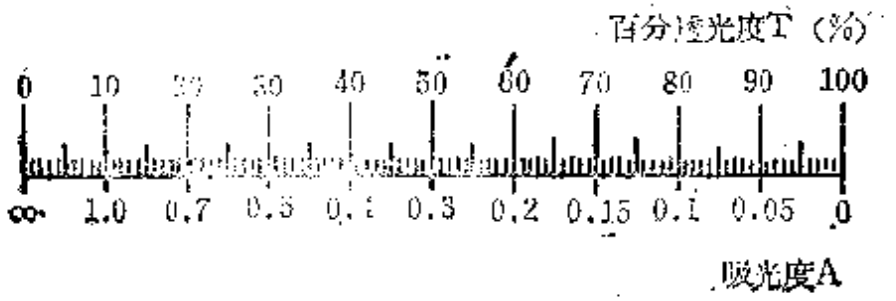


图2-2　吸光度标尺图

百分透光度（T）和吸光度（A）的关系是：

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

$$A = \log\frac{I_0}{I_t} = -\log T = -\log\frac{100T}{100}$$

$$= -\log\frac{1}{100} - \log 100T$$

$$= 2 - \log 100T$$

例如：T＝100%时，$A = 2 - \log\left(100 \times \frac{100}{100}\right) = 0$

T＝50%时，$A = 2 - \log\left(100 \times \frac{50}{100}\right) = 0.3$

实际工作中，使用吸光度（A），用方格纸作图比较方便。而使用透光度（T），则须用半对数纸作图。

光电比色计的测定方法有二种：

（1）直接比较法：有一个已知浓度的标准溶液和待测溶液

吸光度读数之比，即为其浓度之比：

$$A : A_1 = C : C_1$$

$$C_1\% = \frac{C\%}{A} \times A_1$$

A和A_1——标准溶液和未知溶液的吸光度；

C和C_1——标准溶液和未知溶液的浓度；

当有空白溶液时，其吸光度为A_0，则计算改为：

$$C_1\% = \frac{C\%}{A - A_0} \times (A_1 - A_0)$$

（2）工作曲线法：测定大批样品时，则可先测读一系列已知的标准溶液的吸光度以溶液浓度为横座标，其吸光度为纵座标，绘制工作曲线。若符合朗伯—比尔定律，就必须得到一条通过零点的直线（图2-3）。然后将未知样本溶液测得的吸光度，在工作曲线上找出相应的浓度。

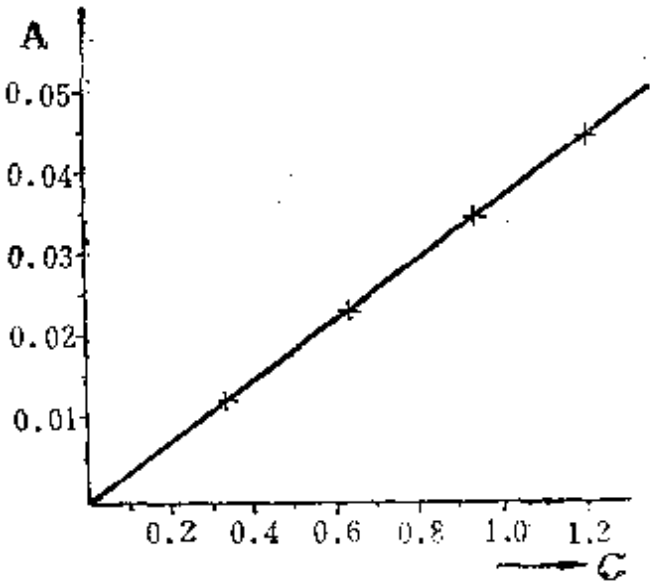


图 2-3　吸光度A与浓度C关系曲线图

三、比色分析的误差

比色分析误差来源主要有下列几种：

1.有色溶液偏离朗伯-比尔定律　根据朗伯-比尔定律，溶液浓度与吸光度成正比，当溶液浓度改变时，吸光度应按比例改变。但有时由于有色化合物的电离、水解等，溶液稀释后，有色化合物的浓度不一定按比例降低，浓度与吸光度不成正比关系，因而产生误差。

2.反应条件　显色反应条件，如温度、酸度、时间、试剂浓度等，对显色反应皆有关系，反应条件如不一致，将影响结果，

产生误差。

3.主观误差　用目视比色法进行比色时，由于人的眼睛对颜色的感觉往往不够灵敏，因而产生主观误差。人眼辨别各种颜色的灵敏度不同，例如对黄光最不灵敏，故对黄色溶液目视比色测定，误差就可能大些。另外，颜色太深太浅时，眼睛常不能很灵敏地辨别其微小差别，也就得不到准确的结果。

4.仪器误差　光源不稳定，滤光片质量差，光电池"疲劳"，比色杯质量差或厚度不一致，以及比色杯放置位不够正确等仪器上的问题，都给测定带来误差。

5.杂质引起的误差　干扰杂质或是本身具色，或是也与显色剂生成有色化合物或沉淀，或与待测物质发生反应等等，都将影响测定结果。如有干扰物质存在，可采用控制酸度、改变离子氧化态，或加入掩蔽剂等办法来消除干扰，必要时应分离除去。

影响比色分析的因素诸多，实际情况很复杂，应根据情况全面分析，找出最适的比色测定条件。

第二节　分光光度法

分光光度法是测量物质吸收或辐射强度的分析方法，或称吸收光谱法，其基础是比色分析法。分光光度法像比色分析一样，是测量具色溶液对光的选择吸收方法。分光光度法是使用分光能力很强的单色器，如棱镜或光栅代替光电比色计中的滤光板，可以连续地得到波长范围很窄或更近于单色光的各种波段的光线。这样就可以连续地研究物质对各种波长的光的吸收性质。

在比色分析中，让一种单色光通过被测定的溶液，然后测定其吸收。在吸收光谱分析中，则是让一个光谱区域中的每一个单色光，分别依次序地通过溶液，来分别测定溶液对每一光波的吸收，然后绘制吸收-波长曲线。这样的曲线称为吸收光谱曲线。物质对光的吸收性质，可用吸收曲线来描写。在曲线中光密度A最大时的波长(λ_m)，称为最大吸收。可见及紫外光区的吸收光谱，

称为可见及紫外吸收光谱。吸收光谱来源于物质对光的选择吸收。

利用分光光度计，可以使通过溶液的光束更加接近于单色光，而大大减少杂色光，增加溶液的总吸光率。溶液中其他颜色物质的干扰作用也可以大大减少或消除。因而分光光度法与比色分析法比较，其准确度、灵敏度都有很大提高。在两种甚至两种以上的有色物质同时存在时，只要它们的吸收曲线不是十分重迭，就可以选用适当两个波长的光，对它们同时加以测定。

利用分光器不仅能将可见光区的光分开，而且选用不同单色器，也可将紫外区和红外区的光进行分光。比色分析及分光光度法一般皆限于真溶液的测定。

国产72型和721型分光光度计是属于可见分光光度计一类的仪器。721型、WFD-72型与72型不同点在于前者采用了晶体管放大线路和电表直读的结构，较灵巧方便。国产紫外分光光度计主要有751型和WFD-G型两种，它们都是单光束、手录式的。WFD-G型紫外-可见分光光度计是采用光栅作分光器的。适用波长范围200—800纳米(nm)即2000—8000埃（A）$^{\circ}$。751型分光光度计是棱镜式分光光度计，适用波长范围为200—1000nm，包括紫外、可见和近红外区。与751型相近的国外分光光度计有希尔格（Hilger）H-700型，尤尼肯（Unicam）SP-500型，岛津QR-50型，贝克曼（Beckman）DU型以及Cф-4型等。

一、分光光度法的基本原理

可见和紫外吸收光谱是在电磁辐射的作用下，多原子分子的价电子发生跃迁而产生的分子吸收光谱，又称为电子光谱。为了避免激发时分解，多原子分子光谱一般不研究它们的发射光谱，而研究它们的吸收光谱。

在吸收过程中，物质的原子或分子吸收了入射的辐射能，从基态跃迁至较高能级的激发态。吸收的能量与电磁辐射的频率成正比，符合普朗克公式：

$$E = h\nu$$

E——是一个光子的能量（每个分子吸收的能量）；

h——是比例常数，即普朗克常数（6.62×10^{-27}尔格·秒/分子）；

ν——是辐射的频率，以秒$^{-1}$为单位（或以赫兹为单位）。

辐射能习惯上以波长λ表示，它为光速c除以频率ν：

$$\lambda=\frac{c}{\nu}$$

λ——波长，单位纳米（nm），1nm＝10Å

波数ω是波长的倒数，即单位距离中的波长数目（以厘米$^{-1}$（cm^{-1}）为单位）也是吸收光谱法中有时应用的一种单位，因能量与频率成正比，故波数也和能量成正比：

$$\omega=\frac{\nu}{c}=\frac{1}{\lambda}$$

可见光区的波长为750—400nm，紫外区为400—200nm。按波数计，可见光区为13300—25000cm^{-1}，紫外区为25000—50000cm^{-1}。

表2－3为可见区电磁辐射的频率、波长和波数的相互关系。

表2－3　频率、波长和波数

颜　色	频率（Hz）	波长（nm）	波数（cm^{-1}）
红	4.2×10^{14}	670	16000
橙	5.1×10^{14}	590	17000
黄	5.4×10^{14}	560	18000
绿	5.9×10^{14}	510	19500
蓝	6.3×10^{14}	480	21000
青　紫	6.7×10^{14}	450	22000
紫	7.1×10^{14}	420	24000
紫　外	8.6×10^{14}	350	29000

各种物质分子各有其特征的分子吸收光谱。吸收光谱曲线的形状和物质的特性有关，可作为定性鉴定的依据，而在某些选定

的波长下测量吸光度即可对物质进行定量测定。

通常吸收曲线的横坐标表示波长λ，或波数ω，或频率ν。纵座标表示透光度T，吸光度A（或消光度E），或摩尔吸光系数ε或其对数lgε。对于尚不知道分子量的物质不能使用摩尔吸光系数，习惯上将浓度c和吸收杯厚度b记在A的右上角和右下角来表示吸收能力。例如$a_{1cm}^{1\%}$400nm是指浓度为1%的溶液对400nm波长的比吸光系数。

吸收最大波长以λ_{max}表示，在可见区溶液的颜色主要是根据这个数值决定。ε_{max}为最大吸收波长下的摩尔吸光系数。使用T为纵座标的吸收曲线最低点是最大吸收，反之，使用A或ε或lg_{ε}为纵座标的吸收曲线的最高点是最大吸收。

绘制吸收曲线，通常是使待测物质的溶液浓度不变，然后不断改变入射波长，依次测量溶液在各波长下的吸光度或透光度，根据所得数据绘制吸收曲线。一般情况下，选用不同的固定浓度的溶液测得的吸收曲线形状是完全一致的。若以摩尔吸光系数ε为纵座标，则更消除了浓度的因素。图2-4是高锰酸钾水溶液的吸收曲线。

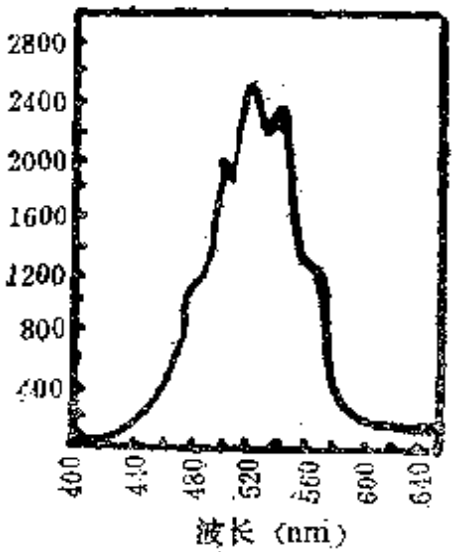


图2-4　高锰酸钾的吸收曲线

二、分光光度计的构造及使用

（一）构造　分光光度计的型号很多，按光束可区分为单光束和双光束；按记录方式有手录式和自动记录式。

目前国内应用最普遍的是72型光电分光光度计。它是初级型式的光电分光光度计，专供一般实验室在可见光区(400-700nm)作比色分析之用，其结构示意图2—5：

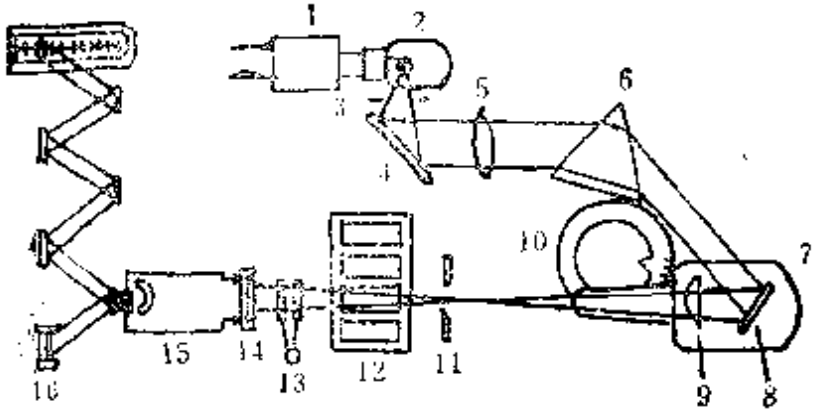


图 2－5　72型分光光度计结构示意图

1.磁饱和稳压器　2.光源　3.透光窗　4.反光镜　5.透镜　6.玻璃棱镜　7.转盘　8.反光镜　9.透镜　10.转轮　11.出光狭缝　12.比色杯架　13.光量调节　14.硒光电池　15.悬镜式微电计　16.光“线”投影光源

1.光源　72型分光光度计的光源是10V7.5A的灯泡，由交流电通过变压器供电。由于这种单光光电分光光度计是直接在微电检流计上读数的，因此光源强度的些微变化对读数都有影响，所以必须保持光源的强度稳定，也即保持电源电压不变。为此，这类型分光光度计都附有稳压器装置。

2.单色器　单色器即分光器。包括棱镜、出口狭缝及聚焦透镜等。它的作用是将光源的多色光分成波长范围很窄接近于单色光的各波段的光线。72型分光光度计是用玻璃棱镜和玻璃透镜所组成的单色光器。当白色光源经过进光狭缝、反射镜和透镜后，成为平行光进入棱镜，经棱镜色散后的各种波长的单色光被渡铝反射镜反射而经过透镜，再聚光于出光狭缝上。测定时旋转波长调节器就可选择所须波长的单色光，通过出光狭缝照在装有色溶液的比色杯上。此单色光通过被测溶液后，再照射至硒光电池上。通过光量调节，可以调节进入硒光电池光亮的大小。

3.比色杯　比色杯由光学玻璃胶合而成。一般不耐碱能耐酸，但不应装入酸时间太长，使用后应立即洗净。因为有色溶液对入射光的吸收程度不仅与溶液浓度成正比，亦与液层厚度即比色杯的厚度成正比，所以进行比色测定时，所用比色杯必须一致，其两者百分透光度相差不得大于0.5%，必要时应校对之。

4.光电池和检流计　72型光电比色计采用硒光电池为测光仪器。光电计部分的结构和光电比色计相似。

（二）操作步骤

（1）在波长550—700nm范围内，一般光源电压可用5.5V。为提高在波长540—420nm的检测灵敏度，光源电压可采用10V。将稳压器上10V或5.5V接线柱同单色器接线柱相连。另将微电检流计上的＋、－、地三个接线柱同单色器上相应的三个接线柱连接。然后接通电源。注意电源与仪器所标的电压必须相符（一般皆为220V）。

（2）将单色光器上的光电闸门扳至“黑”点位置(不透光位置），再将微电计电源开关打开，此时指示光点即出现在标尺上。用检流计上部的“0”位调节将指示光点准确调于透光度标尺“0”位上。

（3）将波长旋至所需的波长处。开启稳压器的电源开关和单色光器的光源开关，将光路闸门扳至“红”点，以顺时针方向调节光量调节器至适当启开，使微电计的指示光点达到标尺上附近以预热约10min，待硒光电池趋于稳定后再开始测定工作。

（4）再一次将单色光器上光路闸门扳到“黑”点处，以再校正微电计的指示光点在“0”位处。

（5）将比色杯暗盒盖打开，取出四只比色杯，其中一只装蒸馏水，另三只装标准溶液或待测溶液，将四只比色杯置暗盒中关好。

（6）先将蒸馏水(或为空白溶液)的比色杯置于光路上，把光路闸门扳到“红”点上，将光量调节器以顺时针方向或相反方向轻轻旋动，使光度计指示光点调节到透光度“100”处。

（7）上项操作完成之后，就可以将比色杯架拉杆轻轻地拉出一格，使第二个比色杯进入光路，此时微量计标尺上所指读数即为该溶液的吸收值及透光度。第二第三个溶液按同样操作进行比色。

（8）绘制工作曲线：将标准系列溶液比色测得的吸光度或透光度的读数记下。以系列标准溶液浓度为横座标，吸光度为纵座

标，用方格纸绘成工作曲线。或以浓度为横座标，透光度为纵座标，则用半对数纸绘制工作曲线如图 2－6 。然后将待测溶液所测得的读数，在曲线上查得相应的浓度。

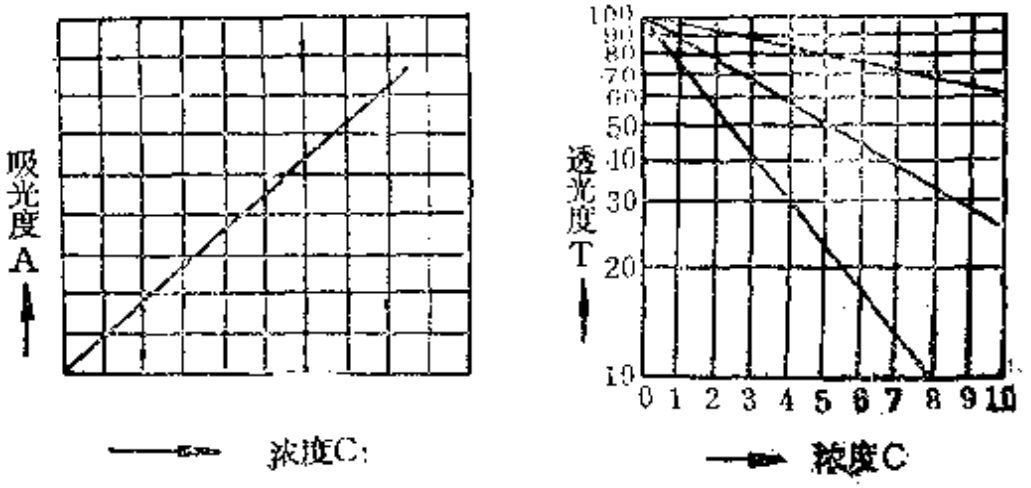


图 2－6　浓度与吸收值A和透光度T

（9）仪器使用过程中，应不时校正微电检流计的“0”位是否移动，同时也用蒸馏水或空白溶液校正微电检流计指针是否在“100”处。

（三）使用注意事项

（1）光电分光光度计应安装在固定的水泥台上，勿使振动。周围环境应清洁、干燥和无腐蚀性气体，室内光线不宜太强。

（2）线路要接的准确（按接线上色点将单色器与微量计接好，将单色器与稳压器接上）。如待测液颜色较浅时，尽量采用低压5.5V，可延长光源灯泡的寿命。

（3）仪器连续使用不应超过 2 h，否则间歇半小时后再用，因灯很热，时间长易烧坏。使用过程中暂时不用时，应关上光路闸门，以保护光电池的灵敏度。

（4）使用时应首先将比色杯皆盛上蒸馏水进行比较，以检查其透光度是否一致，否则应进一步清洗或更换。比色时比色槽位置应放正确，盒盖盖好以免产生不必要的误差。

（5）测定时待测液的吸光度应在0.1—1.0之间（或透光度在40—80%范围内），而在0.4的准确度最高。

(6) 波长调节旋钮要慢慢旋转，如若在刻度之外时，用力过猛易使旋钮位置变动使波长改变。

(7) 每次用毕比色杯，应用蒸馏水洗净倒置晾干，放入盒内。擦比色杯应先用软纸将液滴吸干，后用绸布或软纸擦净。尤应保护比色杯的透光面，使其不受丝毫损伤。

第三节　火焰光度计

火焰光度计是用火焰使原子激发，并以光电系统来测量被激发元素辐射强度的仪器。这种测定方法称为火焰光度法。

由于火焰激发的能量较低，因此只能激发较少元素，所得光谱谱线比较简单（有时仅二，三条），所以对某些元素进行分析时干扰就较少，使分析大为简化。本法特别适于较易激发的碱金属及碱土金属元素的测定。目前，这种仪器广泛应用于硅酸盐，土壤、肥料、植物、医药等的钾、钠、钙等元素的测定。随着仪器的改进及生产的要求，火焰光度法的应用范围日益扩大。目前，能进行火焰光度分析的元素已达40多种。此外，利用间接方法还可测定硫酸盐、磷酸盐及卤素化合物等。

一、火焰光度法的基本原理

火焰光度法属于发射光谱分析，元素发射谱线的强度是随该元素含量而变化的，即含量越高，谱线强度越大。这就是光谱定量分析的基础。

$$I \propto c, \qquad I = fc$$

I为谱线强度；c为元素浓度；f为常数。又由实验得知，谱线强度与许多条件有关，如元素的激发位能、激发温度、试样成分的蒸发速率、仪器的类型、其它元素的干扰等，故上式应改为下列实验式：

$$I = ac^b$$

式中a决定于所有上述的外界条件因素，b决定于光源内部发生的

辐射，经过光源外部不同温度的气层时所发生的自吸现象，此值称为谱线的自吸常数。一般的元素的含量越高，即辐射越强，自吸现象也越显著，此时b值也越小。当含量较低时，b接近于1，因此，上式可改写为：

$$I = ac$$

即谱线强度在一定实验条件下与元素含量成正比。

进行分析时利用压缩气体（空气或氧气）将待测液喷成细雾，使形成气溶胶，并随着压缩气体的气流与燃料气体（乙炔气或汽油气等）混合后，在喷灯上燃烧，被测元素受火焰能量的激发，发射出特有的辐射线。

火焰中被测元素的辐射线和其它元素的辐射线通过单色器而分离，并且使这种被测元素的辐射线投射在光电池上，由此而产生的光电流可用灵敏的电流计测量。最后由电流计读数来确定被测物质的含量，这就是火焰光度法的过程。

根据以上原理，火焰光度计一般由下列三个部分构成：雾化系统及喷灯；单色器；光度计。见图2－7。

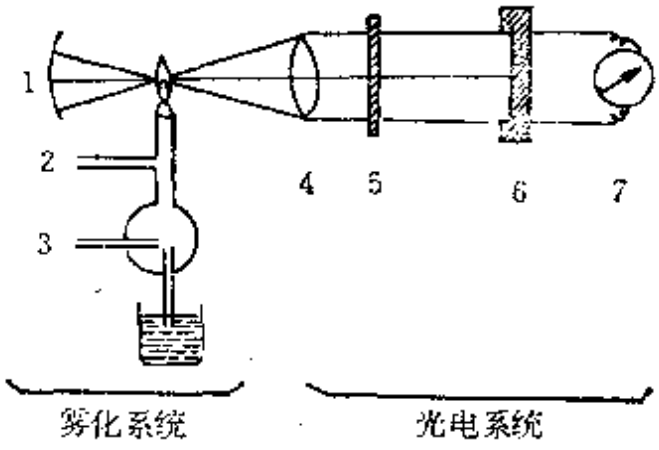


图2－7　火焰光度计示意图

1.反射镜　2.燃料气体　3.压缩空气　4.透镜　5.滤光片　6.光电池　7.检流计

由于各种元素激发温度不相同，碱金属和碱土金属元素较易激发，即在低温火焰中能引起完全的激发，所以可使用压缩空气和煤气（1900℃）。如果使用压缩空气和乙炔（2300℃）压缩氧

气和氢气（2500—2700°C）以及压缩氧气和乙炔(3000—3150°C)的混合气体，则还可激发稀土元素以及一些重金属元素。

二、火焰光度计的构造及安装

（一）构造　火焰光度计国产的型号较多，如630-A型，燃料是乙炔；630-B型，燃料是煤气；630-C型与HG-1型，燃料是气油。上海新生产的6400型，用汽油，同时测读K，Na，很好。进口的有蔡氏三型，燃料为乙炔等。各种型号的构造大同小异，都主要包括三个部分，即光源、单色器和光度计。光源包括气体供应、喷雾器、喷灯等。单色器有简单的也有复杂的。简单的像有些国产火焰光度计所用的几个滤光片。复杂的是利用玻璃或石英的棱镜与狭缝来选择光线，正和普通光谱仪所有的一样。图2-8为一般火焰光度计的构造。

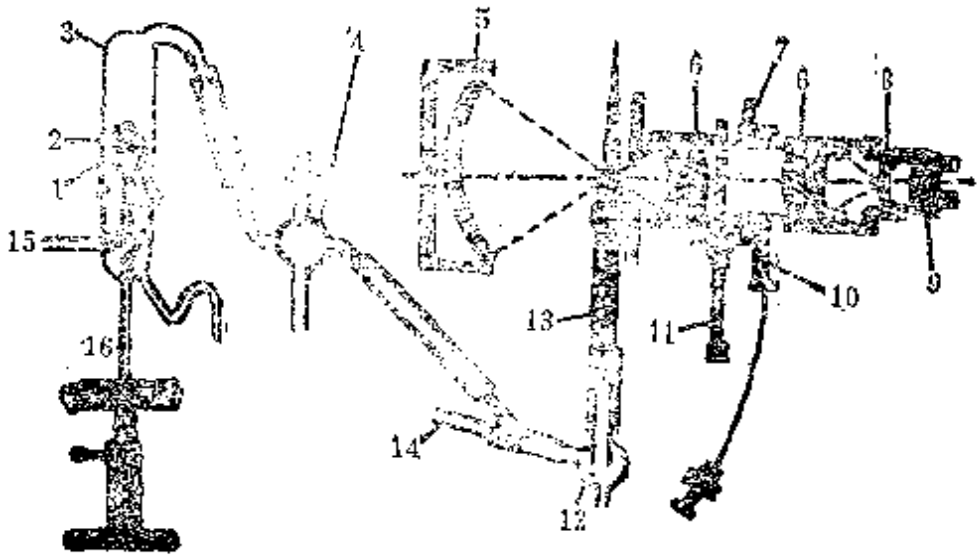


图2-8　火焰光度计构造图

1.压缩空气瓶　2.液体喷出嘴　3.喷雾器　4.球形冷凝管　5.凹镜　6.透镜　7.光栅　8.火焰焦距间有前细形毛玻璃　9.硒光电池　10.开关　11.滤光片座　12.混合气体球形管　13.喷灯　14.可燃气体进口　15.压缩空气进口　16.液体吸管

（二）仪器主要部分的安装——以国产630-A型为例

（1）乙炔钢瓶和减压器的安装：先将钢瓶和减压器擦洗干净，并将钢瓶的开关小心地开放，使气体溢出少许再关紧，这样

可使气体出口地方的灰尘吹掉。安装减压器时，先衬垫一块无油污的橡皮垫圈，然后将减压器固定在钢瓶上，再用橡皮管和减压器接好，橡皮管的另一端依次连接硫酸、水、空气三个洗气瓶，以纯化乙炔。然后把洗气瓶的出气口用橡皮管与乙炔压力计相接。

试验减压器的安装是否紧密，可将有星形把手的开关拧紧，旋开有十字形把手的开关，再将钢瓶开关轻轻旋开，于是减压器上的压力表指出钢瓶里气体的压力。在钢瓶开关关紧以后，减压器的指针假如稳定不动，表示并无气体漏出，连接是够紧密的。假如指针摆动压力减少，表示有的地方漏气，需要找出漏气的地方。检查漏气时，可用肥皂水抹涂在每一个接头的地方，观察有无肥皂泡出现来判断是否漏气。勿用其他有危险性的方法来检查。

（2）空气压缩泵的出气处，接上两个5000ml的缓冲瓶，中间[illegible]一个三路活塞和二个带有脱脂棉的过滤瓶放在木匣子里，以防玻璃瓶破裂伤人，最后用橡皮管与空气压力表接好。

（3）喷雾器的安装：首先将喷雾器部分的仪器擦净，检查是否完整，各接头部位要旋紧，然后用布罩把光学部分盖好，小心取下喷雾器的上半部，调节压缩空气使压力约在0.4—0.6kg/cm^2间，用蒸馏水喷雾，轻轻旋转喷口，交换位置，调节到能使蒸馏水喷起的最高位置（一般喷雾1m以上），然后盖上喷雾器上半部，并使其固定。

（4）灯管火焰的调节：火焰必须稳定，无嘶嘶的声音。内焰（蓝绿色，小圆锥形）的高度应为2—3mm，边缘清晰。在蓝绿色圆锥形的上面是火焰的温度最高部分，必须将这部分照在光电池最灵敏的部位，可以把光圈打开，启开快门开关，由仪器右端的毛玻璃板上，可以看到火焰的形象。如果所看到的形象位置不适当，可以移动灯管的位置，使校光器上的正倒影像重合在一起，同时火焰的蓝绿色的小圆锥形部分恰在校光器的黑色圆圈外，而圆圈所包括的部分正好是光电池最灵敏部分，调整后就固定下来，一般情况就不移动了。

三、火焰光度计的使用方法

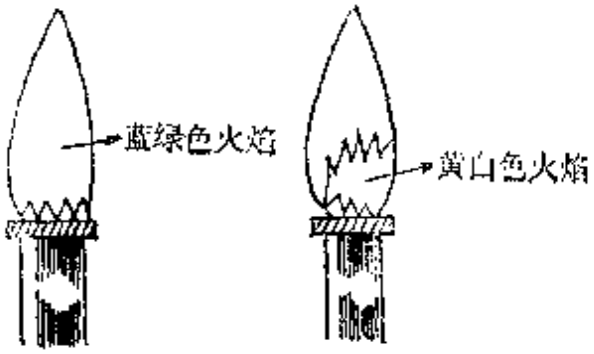
（一）检查和准备

（1）首先检查仪器各部分是否完整，有无漏气和橡皮管破裂等现象。

（2）插上电源，开动空气压缩泵，当缓冲瓶中有一定压力后，开启压力表的开关，调到所须要的压力。同时将检流计预热20—30分钟，调整零点。

（3）拆下校光器后装上光电池，把导线正负极接到检流计的相应接线柱上，装上所须要测定的滤光板。

（4）当空气压力稳定之后，用蒸馏水喷雾，并缓慢地开启乙炔钢瓶开关，并调节乙炔压力，使U形管水柱约在20—40mm左右，当压缩空气和乙炔气体通入10秒钟后，即可在喷灯上点火燃烧。当时液体细雾和混合气体的燃烧应产生明亮的蓝绿色火焰，如图2-9。



火焰比较

图2-9　火焰图

假如乙炔太多，则内焰呈黄白色火焰，乙炔过多的时候火焰中将有黑烟产生。假如空气多，火焰不稳，发出嘶嘶声，并且有突然熄灭的趋势。气体压力不合适时，必须减少一种气体的压力或增加另一种气体压力，或同时调节之。火焰的稳定决定于气体的混合比例，仪器不同，这种比例亦不同。要使测量结果有良好的再现性，必须使激发条件保持不变，即使气体压力维持不变。

要保持激发条件的稳定，也须考虑在单位时间内进入火焰内液体的量。液体进入的速度，决定于吸管浸于溶液皿中的深度，测定过程中如溶液深度改变，则结果将使电流计读数也发生改变。由此，须用面积较大的试液皿来装分析溶液，测定过程中液

面深度的变化较小。

乙炔的气压要多么大才合适，可用下法决定。例如，取0.01%食盐溶液，在0.4大气压下使其喷雾。开始先调节乙炔的气压，使水管压力计上的读数为20mm，然后逐次增加1mm水柱的压力，并读取每个压力时电流计的偏转读数，然后绘出电流计读数对水管压力计的读数曲线图(图2—10)。在0.4大气压力下，在曲线的最大处为28mm水柱，此即为分析上述溶液最适宜的乙炔气体压力。

（二）测定

（1）调节光圈到一定范围，将液体吸管下端插入中等浓度的标准溶液中，打开快门开关，使光电池预热3—5 min，在检流计上有一定读数。

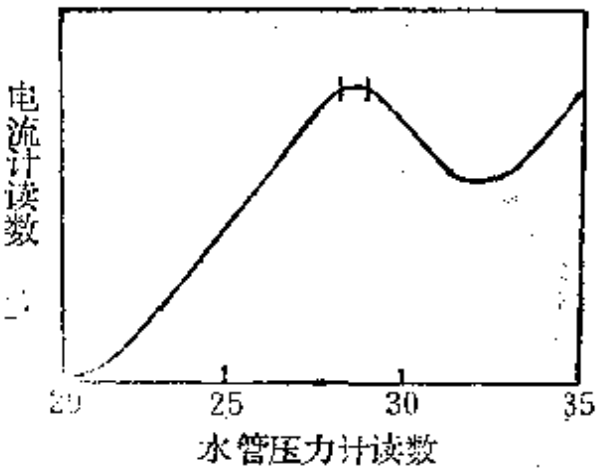


图2-10 电流计读数对水管压力计读数曲线

（2）测定蒸馏水或空白液的读数，然后测定由稀到浓的一系列标准溶液，再测定待测液。每个试样间必须用蒸馏水吸洗喷雾器及液体吸管下端部分，同时，每测5—10个样本后，就须用标准溶液校正一次，使检流计读数保持前后一致，若不一致可用光圈调整。

（3）测定完毕后，用蒸馏水洗涤仪器。先关闭乙炔（熄火），然后关闭压缩气泵，次序决不能颠倒。卸下光电池和滤光片放入干燥器保存，换上校光器，光圈转到最小位置，同时关闭检流计的电源，用金属片短路。将球形冷凝管及混合气体球形管内的液体排除，再用干净吸水纸或棉花吸干，盖好套子。检查钢瓶是否关紧，电源开关是否皆已切断，最后才离开。

（三）使用注意事项

（1）仪器必须放在专门的实验室水泥平台上，保持室内整洁和干燥。为排除火焰的废气，在火焰上方必须装通向室外的排

气设备。在不影响火焰波动的情况下，在墙上装一个固定的排气风扇，以免废气侵害工作人员的身体健康。

（2）工作时要严格遵守操作规程，特别注意先开空气开关，后开乙炔开关。关闭时则相反，先关乙炔开关，后关空气开关，次序切勿颠倒，才能达到安全的目的。

（3）仪器长期不使用时，橡皮管易老化，使用时必须严格检查有无漏气现象，只能用肥皂水涂在接头处检查，勿用其它有危险性的方法。

（4）喷雾器毛细管易被阻塞，溶液中不应有沉淀、滤纸纤维等进入溶液中。如发现喷雾器的毛细管、喷口和乙炔进口等处有阻塞现象，立即关闭乙炔，可用细的金属丝清除阻塞物。

（5）如产生火焰跳动，可能是混合气体球形管上端有水滴阻塞，必须熄火后用吸水纸或棉花吸去重新测定；但也可能是灯管里有脏物，如有黑色碳粒必须拆下擦洗干净。

（6）在测定前调好零点，随即测蒸馏水读数，如发现蒸馏水读数很大，不一定是含有K、Na等元素，而可能是乙炔中杂质引起的。它是通过浓硫酸洗气的，硫酸用的时间过长，杂质增多，蒸馏水的读数增大，必须更换硫酸，特别是乙炔快用完时更应勤换硫酸。

（7）同一批待测液，空气压力、乙炔压力、光圈大小等应保持不变，否则会影响结果。

（8）光电池有疲劳现象，要求有节奏地工作，工作2—3 h后应停止使用半小时以上。光电池不用时，用黑布包好放在干燥器中。

（9）开启乙炔钢瓶时，不可开的过猛，以免剧烈摩擦发热而产生危险。另外，用减压调节器调节乙炔时，要轻而缓慢。钢瓶内乙炔压力降到低于5 kg/cm^{2}时须重装。

（10）工作人员首次使用此类仪器，必须经熟练人员指导，逐步独立工作，以免发生危险。若发生乙炔着火，应首先立即灭火、关活门、用水冷却，移往安全地带。

四、定量分析法

（一）标准曲线法　配制一系列不同的已知浓度的标准溶液，须使标准溶液浓度接近被测液的浓度。然后先将纯水吸入火焰，首先将仪器调至零，其次，用最浓的标准溶液调节电流计读数至最大，直至不变。然后测定其余的标准溶液和待测液的发射强度。其各测定读数要减去空白液读数来校正本底的影响。在方格纸上以元素浓度为横座标，以发射强度为纵座标，绘制标准曲线。然后由待测液读数，从标准曲线上查得相应浓度。

（二）内标准法　在测定过程中，空气压力、燃料气体（乙炔）压力及液体进入喷雾器流速的改变，溶液中酸或盐存在引起的干扰等均将引入误差，为了消除或减少这些误差，可采用发射光谱所使用的“内标准法”，这是测定内标准与被测元素的发射强度的比，这样，影响被测元素的因子同时也影响内标准，也即在同样的相对的程度下来影响被测元素与内标准。所以它们的发射强度的比是不变的。作为内标准的物质必须是可以由火焰激发的元素，同时在待测液中应不含有内标准元素，否则就不免要产生误差，分析结果低于应有的数值。

例如在国产630-A型火焰光度计上，用“内标准法”进行分析，如测定Na时，在几个标准Na溶液中各加入等量的Li盐，对每一标准溶液，用Na滤光片和Li滤光片各读数一次，求两次电流计读数之比$\frac{i_{Na}}{i_{Li}}$，用这些比率与对应浓度绘工作曲线。测定待测液时加入同样的Li盐，测定电流读数比率，由工作曲线上找出待测液的浓度。通常测定K、Na时，加入Li盐，使其浓度达200ppm即可。

（三）标准加入法（可参看原子吸收分光光度法）

五、误差、干扰及其消除

火焰光度法中的误差和干扰，主要由于激发条件的改变和探

测器的不稳定，以及由于待测液和标准溶液的组成分的差异引起的，有以下几方面。

（一）激发条件改变　激发条件的稳定性与很多条件有关，前面已提到的气体压力及喷雾情况的改变皆影响火焰的稳定。乙炔压力改变时，会使读数变化很大，所以每次测定时，空气和乙炔压力应保持不变。喷雾器中须保持非常洁净，否则一颗很小的灰尘或滤纸纤维停留在喷雾口尖端，就会造成很大误差。每次测定完毕皆必须用蒸馏水或用适宜的无机酸或有机溶剂清洁喷雾器。乙炔不纯或空气压缩泵的油类进入喷雾器，都会使火焰带有颜色或产生不稳定现象，致使产生误差。

（二）光谱干扰　引入火焰中的元素所发射出的谱线、谱带、连续光谱或散射辐射，其额外增加的辐射都可能造成干扰。减少这种干扰的方法：（1）选择远离干扰辐射的波长；（2）改变火焰温度，以使干扰辐射相对降低；（3）从试样溶液中去除干扰物。

（三）阴离子干扰　有些阴离子对许多阳离子发射的强度有抑制作用。如草酸盐、硫酸盐和铝酸盐可以减低碱土金属的发射强度。阴离子抑制发射是由于与阳离子产生化合物，在火焰温度下，这种化合物较难气化，分解成原子态较慢，因而产生阴离子干扰。这可采用事先用沉淀剂或释放剂以去除这些离子。例如在钙的测定中，磷酸盐的干扰，可外加锆或镧离子来排除，这种释放剂由于与磷酸盐具有很强的结合力，而使钙易于激发。EDTA也常用作释放剂。

（四）阳离子干扰　阳离子干扰应注意各元素谱线间的距离，如Li、K、Na发射线距离很大，为排除它们相互的干扰，用简单的滤光片系统排除即可。反之，Na、Li二线与Ca、Sr发射带很近，则Ca、Sr对Na、Li的分析将产生严重误差。实验证明，钙在2000ppm以下对K测定影响不大，而对Na则有影响。铵离子、氢离子对K、Na测定无影响。

（五）电离干扰　当火焰中原子外壳层上的电子（价电子）

获得足够的能量，从基态跳跃脱离了该原子核的范围，成为自由电子，这时原子变为正离子，这种现象称为电离。为使原子发生电离所需的能量称为电离能，其相应的电位，称为电离势。不同的原子其电离能大小是不同的，易激发的碱金属等也同样易电离，如锂（Li）的一次电离能为5.39电子伏特（eV），钠为5.14 eV，钾为4.34eV。电离电位在6 eV左右或低于6 eV的元素，在火焰中易于电离，碱金属和多数碱土金属元素，甚至在空气—乙炔火焰的温度下也发生电离。电离的结果使原子数减少并降低原子吸收和发射的信号。例如钾的标准曲线常常在低浓度是非线性的，这直接是由于低浓度时电离明显增加产生的。为了克服电离干扰，可以在标准溶液及样本中同时加入过量容易电离的金属元素（称电离抑制剂）来克服。例如在乙炔—空气火焰中，钾有较强的电离作用，在测定过程中，会使标准曲线下凹，而当有些易电离的元素如钠、锂共存时，浓厚的电子云抑制了钾的电离作用，增强了钾共振线的强度，而使标准曲线变为直接。

（六）自吸干扰　用发射方法测定易电离元素时，往往遇到纯盐溶液的标准曲线可呈“S”形，因为低浓度时电离作用明显，曲线呈凹形，而高浓度则产生自吸作用，即火焰中心发射的被测元素的共振线遭到火焰外焰“冷区”中该元素的基态原子所吸收，使发射强度减弱，这种自吸现象是高浓度时发生的干扰，将试液稀释即可减少这种干扰。由于镁元素的自吸现象严重，因此用火焰光度法测镁不太理想。

第四节　原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计是应用原子吸收光谱进行分析的仪器，这种方法称为原子吸收分光光度法，又称原子吸收光谱法。这种方法是20世纪50年代提出，60年代有较大发展应用的一种仪器分析新方法。现在已经广泛应用于冶金、采矿、化工、医药、农业、食品等各部门，几乎全部的金属和一些半金属都可以应

用。它的优点是：灵敏度高、干扰少、准确、快速、设备简单和容易操作。

原子吸收光谱分析方法的原理，是基于从光源辐射出待测元素的特征光波，通过样品的原子化蒸汽时，被蒸汽中待测元素的基态原子所吸收后，由辐射光波强度减弱的程度，以求出样品中待测元素的含量的。

一、基本原理

（一）共振发射线和吸收线　根据玻尔氢原子理论，由氢原子能级图说明：

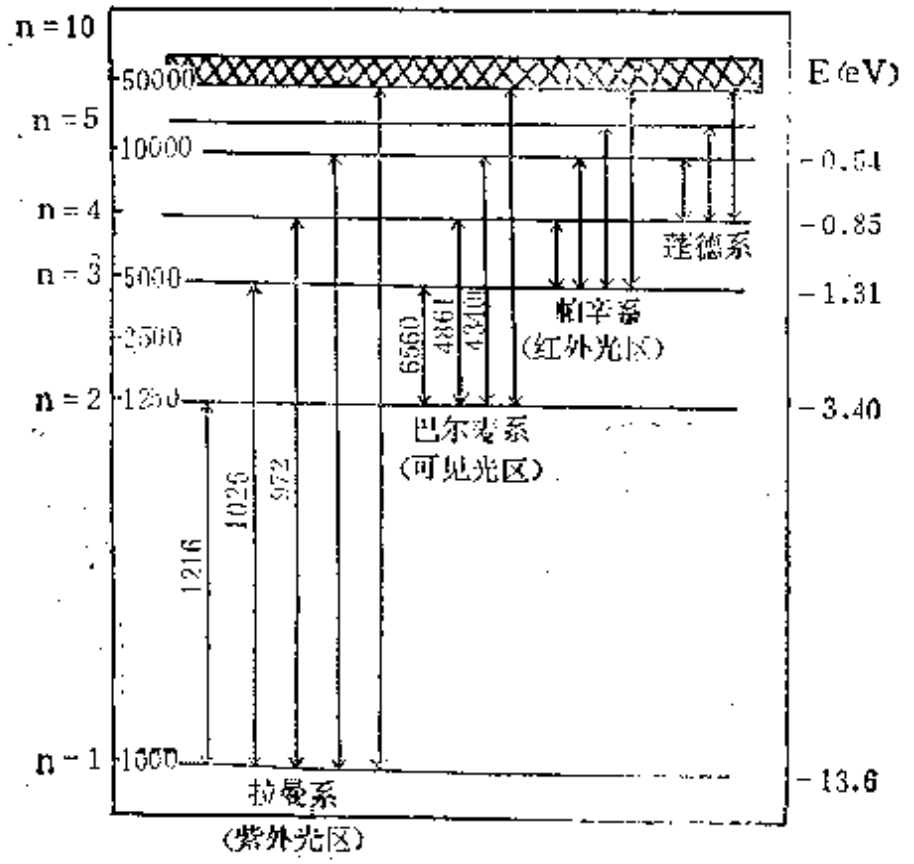


图 2-11　氢原子的能级图

（1）电子有基态、激发态和离子三个能级，激发态又有n=1至n=∞的许多能级；

（2）处于基态的电子，在轨道上运动，没有辐射产生；

（3）当电子获得能量跃迁时，才产生辐射。辐射为一系列

不连续值，所以原子光谱为线光谱，并且是负值。即电子须获得一定能量才可跃迁。见图 2-12。

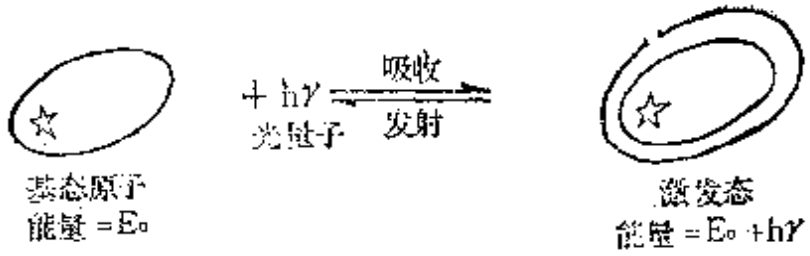


图 2-12 电子跃迁示意图

h——为普朗克常数 $=6.63\times10^{-34}J\cdot s$ ν——为频率

举例说明：H原子中电子由E_3跃迁至E_2则

$$h\nu = E_3 - E_2$$

而E_3为 $-1.51eV$

E_2为 $-3.4eV$

则

$$h\nu = E_3 - E_2$$
$$= -1.51 - (-3.4) = 1.89eV$$

又因为

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

则

$$\lambda = \frac{hc}{h\nu}$$

$$\lambda = \frac{6.63\times10^{-34}J\cdot s\times 3\times10^{8}m/s}{1.89\times(1.6\times10^{-19}J)}$$
$$= 6.56\times10^{-7}m$$
$$= 6560\text{Å}\ (\text{在可见光区})$$

注释：

（1） 1 eV(电子伏特) $=1.60203\times10^{-12}$尔格
$=1.6\times10^{-19}J$

（2） c（光速） $= 3\times10^{8}m/s$

而当跃迁返回时，就发射光量子即发射光波，此光波有一定

的波长。一个原子有许多许多发射线，这就构成原子的线光谱。光电子从第一激发态跃迁回基态时，所发射的谱线称为该元素的共振发射线。共振线是由基态原子吸收入射光电子跃迁仅达第一激发态（即能量最低的激发态）时退激过程所产生的。一般为时一瞬仅10^{-8}s。一定的原子体系吸收其相应原子发出的共振发射线，称为该元素的共振吸收线（共振吸收线常常在更广泛的含义下使用，即凡是由基态引起的跃迁吸收线，不管它上面能级的位置如何，都可叫共振线）。原子吸收分光光度法首先须共振线，才能使待测基态元素吸收能量，产生吸收跃迁谱线。所以原子吸收光谱现象虽早已发现，但只有在获得发射共振线的空心阴极灯后，才有可能利用这一原理测定元素。

（二）原子对共振发射线的吸收，符合朗伯-比尔定律

$$I_\nu = Io_\nu \, e^{-K_\nu CL}$$

公式中：I_ν——吸收后频率为ν的光强；

Io_ν——光源频率为ν的光强；

e——自然对数；

K_ν——吸收系数；

C——原子浓度；

L——火焰厚度。

将上式化为：

$$\log \frac{Io_\nu}{I_\nu} = K_\nu CL$$

也即是发射光强和吸收后光强弱的对数与原子浓度、通过原子火焰厚度在一定范围内成直接关系。

但Io_ν发射线和I_ν吸收射皆不可能是一条细线，而实际是一个面，其形状图2-13所示。横轴为频率ν，纵轴为吸收系数K_ν，一般谱线的“半宽”Δ_ν来表述其宽度特征。当很多原子共同存在时，由于外界条件及其本身的互相影响造成原子吸收的微扰，使其不可能仅仅吸收对应于ν_0的一条线，而是具有一定的宽度。这样，凡是影响谱线宽度的因素，必然对原子吸收法产生各种影

响。一般有以下几种。

1.自然宽度（以$\Delta\nu_N$表示） 它与电子在原子内部的振动受到阻尼有关。对共振线来说，其自然宽度一般在10^{-2}—10^{-4}数量级。与其他变宽比较，在原子吸收中自然变宽可以不预考虑。

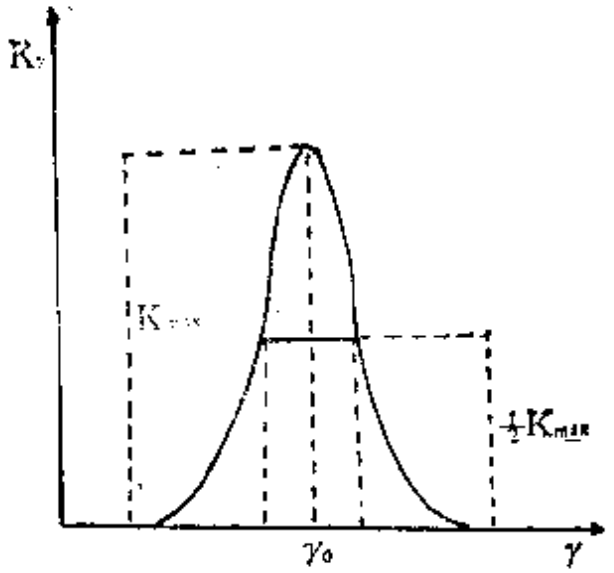


图2-13 吸收线的形状图

2.多普勒（Doppler）变宽（以$\Delta\nu_D$表示）或称温变宽 它与相对于观察的原子无规则热运动有关。

$$\Delta\nu_D \propto \sqrt{\frac{T}{A}}$$

式中：A——为元素的原子量；

T——为绝对温度。

所以在一定范围内，温度的微小变化对谱线宽度的影响并不很大。但从式中可见，待测元素的原子量A越小，温度越高，则谱线的多普勒变宽越大。所以对原子量小的钠，不如用火焰法，而少用原子光谱法。

3.劳伦茨（Lorentz）变宽（以$\Delta\nu_L$表示） 吸收原子与外界气体分子间相互作用引起此种变宽，故又称为压变宽。火焰喷雾原子化时，压变宽是主要的，一个大气压引起变宽约在0.01—0.1Å范围内，表2-4是Ca4226.73Å线的变宽。

（三）基态原子与激发态原子 待测化合物溶液在火焰原子

表2-4 Ca4226.73Å线的变宽

变宽原因	宽度（Å）	
	300°K	2000°K
自然宽度	0.00018Å	
多普勒变宽	0.0082Å	0.021Å
劳伦茨变宽	0.00082Å	0.00011Å

化时，是否皆以基态原子存在？还是也有激发态原子？这是影响原子吸收分光光度法准确度的问题。

当绝对温度T达到温度平衡时（即等温状态，热力学平衡的条件下），激发态与基态原子数目的比值，原子按能级分布，可近似服从波茨曼（Boltzmann）分布定律，由公式表示如下：

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-E_j/K_T}$$

公式中：N_j，N_0——分别为激发态、基态原子数目；

g_j，g_0——分别为激发态、基态的统计权重（统计权重是指粒子在某一能级下可能具有的几种不同状态数）；

e——自然对数；

E_j——激发能量；

K——波茨曼常数 $= 1.38\times^{-16}$尔格/度；

T——绝对温度。

在原子光谱学中，P_j/P_0及E_j都是已知，所以只要确定火焰温度T后，就可以求出N_j/N_0值。

在常用温度2000—3000°K范围，大多数化合物可成原子态，其中可能有部分为激发态，也即火焰中的原子有基态，也有激发态。由表2-5可见，最低激发态的原子数与基态原子数的比值是比

表2-5　温度对各种元素共振线的N_j/N_0比值的影响

元素	共振线波长 Å	激发能(eV)	P_j/P_0	N_j/N_0		
				T = 2000°K	2500°K	3000°K
Na	5890	2.104	2	1.99×10^{-5}	1.14×10^{-4}	5.03×10^{-4}
Ba	5535.6	2.239	3	6.23×10^{-6}	3.19×10^{-5}	5.19×10^{-4}
Sr	4607.3	2.690	3	4.59×10^{-7}	1.02×10^{-6}	9.07×10^{-5}
Ca	4226.7	2.932	3	1.32×10^{-7}	2.67×10^{-6}	3.55×10^{-5}
Fe	3719.9	3.332	—	2.20×10^{-8}	1.04×10^{-7}	1.31×10^{-6}
Co	3526.9	3.514	—	6.03×10^{-10}	3.41×10^{-8}	5.09×10^{-7}
Cu	3247.5	3.817	2	4.93×10^{-10}	4.04×10^{-8}	6.65×10^{-7}
Mg	2852.1	4.343	3	3.35×10^{-11}	5.20×10^{-9}	1.50×10^{-7}
Zn	2138.6	5.795	3	7.45×10^{-15}	6.22×10^{-12}	5.50×10^{-10}

较小的。如3000°K时，Ba的比值只有10^{-4}左右，因之N_j比N_0小到可以略而不计。火焰中基本上是呈基态原子状态存在的。火焰温度稍发生改变，N_j就发生较大的变化，但对N_0的影响都很小，因此，原子吸收分光光度法可获得较好的稳定性。

二、仪器装置

原子吸收分光光度计主要由四大部分组成：

光源——发射待测元素的锐线光谱；

原子化器——产生待分析试样的原子蒸汽；

分光系统——分出共振线波长；

检测系统——检测器、放大器、读数装置和测量吸收。

（一）光源　光源的作用是供给原子吸收所需要的足够尖锐的共振线。

1.空心阴极灯　当前应用最广泛的原子吸收光源就是普通空心阴极灯。

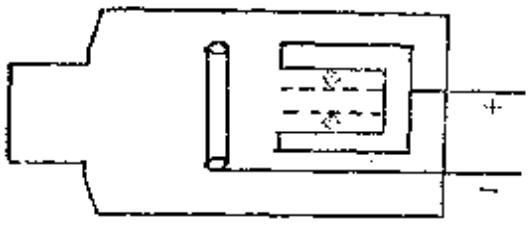


图 2-14　空心阴极灯示意图

内充低压惰性气体（氖、氩、氙、氦）

d—阴极位降区　g—负辉区

当空心阴极灯的正负极通电后，电子由空心阴极位降区、负辉区流向阳极，并使充入的惰性气体电离。然后惰性气体的⊕离子碰撞空心阴极内壁（每一种元素阴极灯内壁上涂以该元素），引起阴极元素的溅射。溅射出来的原子再与电子、充入气体的原子、离子等……碰撞而被激发，于是在阴极的辉光中出现阴极物质的元素特征光谱线。

空心阴极灯的光强度与灯的工作电流有关，增加工作电流可增加灯的发射强度。但灯的工作电流过大，会使阴极溅射增强，产生自吸现象。如图2-15。

工作电流过高还会使填充气体“消耗”加快，从而缩短灯的寿命，使阴极温度过高，造成阴极物质熔化。但灯的工作电流过

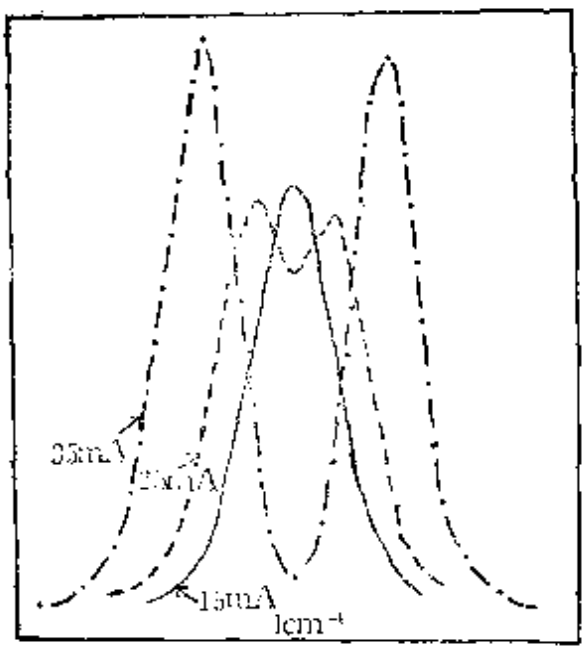


图 2 -15　不同电流时Mg2852,1Å形状

低也不好，因为放电不稳定，而且光强度过低也不利于测量。由于每种灯都选定了一个最大工作电流值，使用时不应超过此极值。

2.多元素空心阴极灯

采用多元素灯可免去换灯的麻烦，减少预热消耗的时间，还可降低原子吸收的成本。现已应用的多元素灯中，一灯可测六、七种元素，它是在同一个灯中用几种元素制成阴极，要求各元素的挥发率和原子蒸汽浓度要趋向一致。对谱线复杂的元素，要注意相互间的干扰。对组成元素要进行适当选择，使吸收线和干扰线之间至少要相距 2 Å，测定用的吸收线就不受其他谱线干扰。

（二）原子化系统

原子吸收光谱主要是基态原子参与吸收，因此，必须将以化合物或分子状态存在的试样进行原子化。分析的灵敏度、准确度和精密度等，在很大程度上取决于原子化情况，所以，试样的原子化是原子吸收光谱法的关键之一。一般还分为非火焰原子化及火焰原子化系统二种方法，常用的是火焰原子化法。即试样经化学处理制成溶液后由喷雾器吸入雾室，然后以雾珠状态进入火焰，最后在火焰高温下蒸发解离成基态原子。

将喷雾试样原子化的方法又分二种类型：全消耗型和预混合型。全消耗型的燃烧器，是将溶液直接喷入火焰，亦称素流燃烧器。预混合型是用喷雾器将试样溶液雾化，在雾化室内将较大的雾滴除去，以使试样雾滴均匀化，再喷入火焰，亦称层流燃烧器，一般仪器多采用此种方法，简图见图 2 -16。

喷雾器的构造多用同心圆式的，雾化速度 2—20ml/min，其

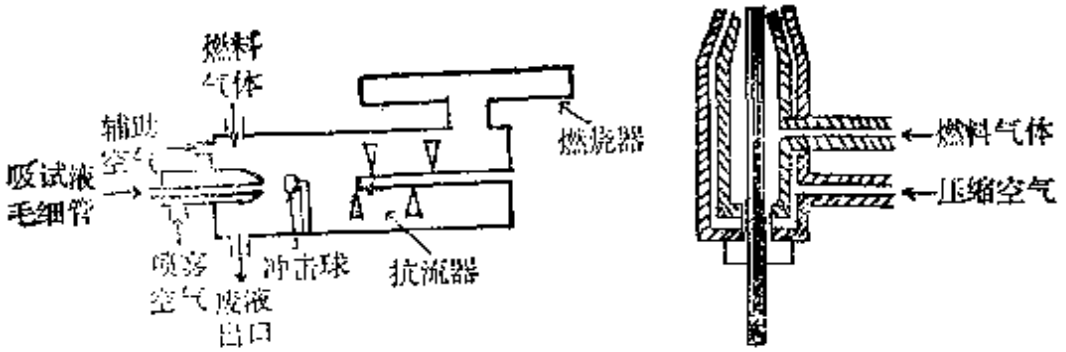


图 2-16　喷雾—燃烧器示意

雾化效率在 5 —10%之间，在雾化器喷嘴处5—10mm间安装冲击球，对提高雾化效率有显著作用，有的还在混合器中设扰流器。燃烧器的种类有单缝燃烧器、三缝燃烧器、气体屏蔽式燃烧器等。通常空气—乙炔单缝燃烧器的火焰发射较弱、噪音较低、火焰中灵敏区较宽、易于对光、缝口不易堵塞，但气体耗量较多。

近年来非火焰原子化利用电流直接加热石墨或金属，取得较大成就，并已应用。其检出限可达10^{-12}g数量级，一些元素的灵敏度可达10^{-14}g，比火焰法高。但无火焰原子化的测定精密度较差，相对偏差约为 4 —12%，其中因试样微量引起的误差较大。

表 2-6　火焰的温度

火　焰	燃烧速度 (cm/s)	最高温度℃
空气—煤气	55	1840
空气—丙烷	82	1925
空气—氢	320	2050
空气—乙炔	160	2300
氧化亚氮—乙炔	180	2955
氧化氮—乙炔	90	3095

（三）分光系统　分光系统的作用是将欲测的吸收线与其他谱线分开。一般采用单色器。单色器的性能由色散率和集光本领决

定。单色器的色散元件可用棱镜和衍射光栅。但棱镜的色散率低，而且随波长而变化，且长波区分散率小，不利长波区的分散，所以现代的原子吸收分光光度计多采用衍射光栅。它是利用光的衍射（绕射）现象分光，在金属或玻璃上刻条，每毫米刻600—2800条平行线，每毫米刻的线条愈多，其色散率愈大，并且不随波长而改变。

其色散率为：

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{mf_z}{d\cos\theta}$$

式中：m——光栅级次；

f_z——暗箱物焦距；

d——光栅常数；

cosθ——衍射角。

由于θ很小，$\cos\theta \doteq 1$，所以 $\frac{dx}{d\lambda}$ 几乎与波长无关。由色散率公式可见，可减小d以增大色散率。一般用倒线色散率更为方便。一般仪器的倒线色散率从2.5Å/mm到66Å/mm不等。应用时由要求的单色器通带和仪器的倒线色散率求出机械狭缝的宽度。如Cu分开3274、3280二条线为6Å，即通带要求6Å，若仪器倒线色散率为21Å/mm，则机械狭线可求为：

$$S(mm) = \frac{\omega(Å)}{P(Å/mm)} = \frac{6}{21} = 0.26mm$$

S——机械狭缝（mm）；

ω——通带（Å）；

P——倒线色散率（Å/mm）。

在具体分析工作时，缝宽应通过实验来选定。

光栅分光系统是仪器最精密部位，不可轻易拆开，并须经常换硅胶防潮。

（四）检测系统　检测系统的作用是将来自锐线光源的入射光，经火焰样本原子吸收和经单色器色散后的光信号变成电信

号，然后用电学系统放大后进行测量。检测系统一般包括光电转换信号放大、线信转换、量程扩大等，最后用电表、记录器数字电压表或数字打印机指示出原子吸收的程度，即吸光度。

三、干扰及其消除与控制

原子吸收分光光度法与发射光谱分析等比较，其干扰较少并较易克服，但实际工作中仍不可忽视干扰问题。

以广泛应用的火焰原子化为例，在火焰中发生的过程如图2-17所示。

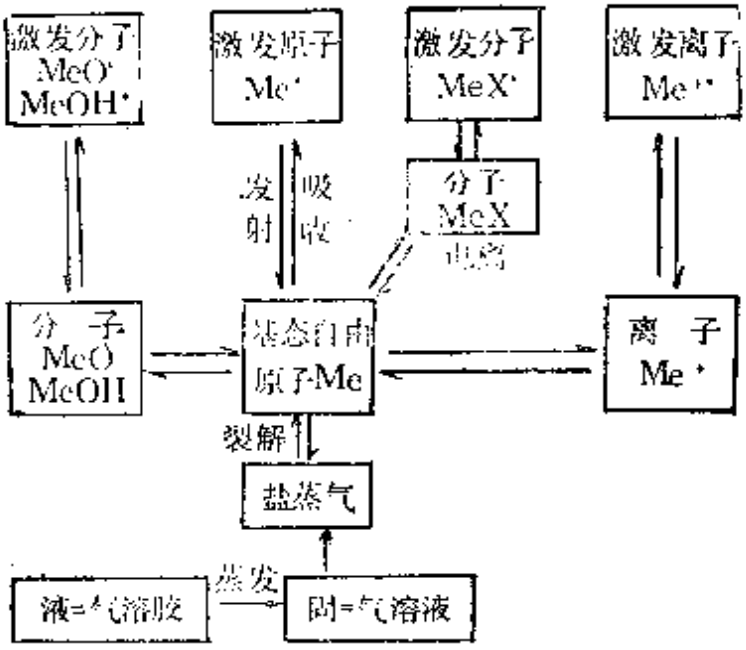


图2-17 发生在火焰光谱法中各种过程示意图

当金属盐溶液经喷雾器以气溶胶形式导入火焰，在短时期内将发生：①溶剂的蒸发；②固体盐微粒转化为气态；③气态盐裂解为金属原子、分子或原子团；④原子的电离；⑤火焰中存在的金属原子、分子或原子团形成新的气态化合物；⑥金属原子、分子甚至离子与其他分子或原子团碰撞而激发；⑦原子或分子向低能级或基态跃迁时发射光量子。

原子吸收的测量是基于基态原子吸收光源发射的同种元素的共振线，因此只有非化合、非电离和非激发的原子对吸收才有效。而在高温下，原子总是在相互矛盾的化合、电离和激发诸过程

的动态平衡下存在，在原子吸收中只要改变这些平衡（主要是化合和电离）或变动影响原子化效率的因素，都可能产生对测定结果的影响。所以必须创造条件使气态试样分子裂解为基态自由原子这一过程为主要矛盾，而使其他化合、电离等过程降为次要的矛盾，这就可能抑制或减少干扰的发生。

原子吸收光谱分析中的干扰主要有光谱干扰、物理干扰和化学干扰三种类型。三者的界线不很分明，是互相联系、相互依赖和相互制约的。

（一）光谱干扰　这种干扰主要来自仪器和光源，有时也与共存元素有关，常见的有以下四种情况：

（1）在测定波长附近有单色器不能分离的被测元素的邻近线。可以用较小的光谱通带（减小狭缝）来抑制这种干扰。

（2）灯内有单色器不能分离的非被测元素的发射。这种情况主要是由于空心阴极灯内杂质元素较多所造成的，使用纯度较高的单元素灯可避免这种干扰。

（3）灯的发射中连续背景发射。这种情况来自灯内杂质气体或阴极灯上有氧化物。可以用净化灯内气体或较长时间空点的办法解决。

（4）被测元素的分析线与另一元素吸收线十分接近，以至另一元素也能吸收被测元素的辐射。如果试样中有这种元素时，会得到错误结果，可用另选测定波长或化学分离干扰元素的方法解决。

（二）分子吸收　分子吸收是一种特殊的光谱干扰，对短波区的共振线，当用高浓度盐溶液喷雾时产生吸收，通常将这种不含被测元素的溶液引起的吸收称为分子吸收，有时也把这种非特征吸收称为背景吸收，主要来自三方面：

（1）火焰气体的分子吸收，可用零点扣除的办理解决。为了尽量减少火焰气体的吸收，在远紫外区测定时，可应用空气（或氩气）-氢气火焰。

（2）试样中盐或酸在火焰中的分子吸收，这种情况一般在

盐或酸的浓度较高时出现，可在标准溶液中加入相同基体后校正来解决。最好用氘灯背景校正器来校正。使用氘灯(或氢灯)的校正方法：使用被测元素的空心阴极灯，按常规操作步骤测得吸光度A(被测元素的吸收加背景吸收)。然后转动灯架，将氘灯(或氢灯)对入光路，并将单色器波长向长波长或短波长方向移动20Å左右，注意保持原子化系统及标尺扩展倍数等测定条件不变，再吸入被测溶液，测得吸光度B(背景吸收)。A-B即为扣除背景吸收后的真实吸光度。如果测得的吸光度很小，表示几乎没有背景吸收存在，则不必作背景校正。

（3）来自火焰本身或火焰中被测元素的发射，这种干扰在交流放大系统中，只增加噪音，可适当增加灯电流以提高发射强度来改善信号——噪音比。

（三）化学干扰　被测元素同某种阴离子形成了一些稳定化合物。这些化合物不能在火焰中分解，这样就会减少参与吸收或发射的被测元素的原子数目。在火焰中容易生成难挥发氧化物的元素有铅、硅、硼、钛、钙和钡等。使用高温火焰可以减轻这种干扰。

在标准液和待测液中加入一些试剂，常常可以控制化学干扰，这些试剂（如表2-7所示）有：

表2-7　一些消除干扰的试剂

试　剂	类　型	防止干扰离子	分析元素
1%$Al(NO_3)_3$	缓冲剂	凝相	Li、Na、K
锶盐	释放剂	P、Al、Si、S及其阴离子	Ca、Mg
锶盐	释放剂	Al、B、Sc、Te、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	Ca、Mg、Ba
甘油+$HClO_4$	挥发剂	Al、Fe、稀土、Si、Cr、Ti、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	Ca、Mg、Sr、Ba
NH_4Cl	保护剂	Al、Sr、Ca、Ba、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	Na、Cr、Mo
乙二醇	保护剂	PO_4^{3-}	Ca
甘露醇	保护剂	PO_4^{3-}	Ca
葡萄糖	保护剂	PO_4^{3-}	Ca、Sr
蔗　糖	保护剂	PO_4^{3-}	Ca、Sr
EDTA	络合剂	Se、Te、B、Al、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	Ca、Mg
8-羟基喹啉	络合剂	Al	Ca、Mg
HF+丁醇	挥发剂	凝相	Al

1.释放剂　释放剂与干扰的阴离子进行反应，以阻止它与被测元素共同形成稳定性化合物。

2.保护剂　由此试剂的加入，使待测元素不与干扰元素生成难挥发化合物。

3.络合剂　络合剂也起释放剂和保护剂的作用。

4.缓冲剂　即在试样与标准液中加入过量干扰元素来缓冲。

（四）物理干扰　由于溶质或溶剂特性的变化使喷雾效率或者使待测元素导入火焰中的速度发生改变而引起所谓基体效应的干扰。这会使单位时间内到达火焰中的试样量与标准溶液量不同而导致错误结果，为了防止这种干扰，一般可控制标准溶液与试样基体组成一致即可。也可用标准加入法来克服这种干扰。

四、原子吸收分光光度计的使用

原子吸收分光光度计应安装在水泥防震实验台上，场所应比较宽敞以便操作。使用空气压缩机时，应放在远离仪器的地方，燃气钢瓶应放在安全的位置。燃烧的废气影响健康，应在火焰上方安装通风设备。

仪器操作时应充分预热后才能使用。长时间测定应注意空心阴极灯、气压、喷雾状态等的变化。最好用标准溶液不时进行校正。

（一）仪器主要参数的选择　原子吸收分光光度法的灵敏度和准确度在很大程度上取决于仪器的工作条件，因此正确地选择仪器的参数是很重要的。

1.分析线的选择　每一个元素一般都有几条可使用的吸收线，其中均有一条最灵敏的吸收线，应该选择最灵敏的吸收线作为分析线。而对于高含量元素分析，可选用不太灵敏的吸收线作为分析线，以避免试液过分稀释，减少误差。有些元素的几条吸收线的灵敏度相差不大，则应着重考虑减少干扰方面来确定使用波长。各种元素常用的原子吸收光谱线波长列表2－8。

表 2-8　原子吸收分光光度法用的主要谱线

元　素	波长（Å）	元　素	波长（Å）	元　素	波长（Å）
Ag	3280.7	Cr	3578.7	Se	1960.9
Al	3082.2	Cu	5247.5	Si	2516.1
As	1937.6	Fe	2483.3	Zn	2138.6
B	2497.7	K	7664.9		
Ba	5535.5	La	5501.3		
Ca	4226.7	Mg	2852.1		
Cd	2288.0	Mn	2794.8		
Co	2407.2	Mo	3132.6		

2.空心阴极灯电流的选择　空心阴极灯的发射特性取决于工作电流，发射特性会影响吸收值，因此需要选择每只灯的合适灯电流。选择的电流必须满足：能辐射出稳定的、强度足够的、宽度很窄的元素特征谱线，一般约在5—25mA之间，不宜过高或过低。

3.空气—乙炔流量的选择　由于每台仪器的火焰原子化装置结构不同，它们使用的空气和乙炔流量及流量比也不同。一般空气和乙炔流量比3：1左右。通常调节空气和乙炔的流量使火焰呈蓝色状态下进行测定。只有几个元素如Cr、Mo等需要增加乙炔流量，使火焰呈黄色状态下（在强烈的还原性火焰中）进行测定，以使离分析的灵敏度。

4.燃烧灯高度的选择　燃烧灯是产生自由原子蒸汽的地方，必须将自由原子蒸汽送入来自空心阴极灯辐射的光路中。对空气—乙炔火焰原子化装置，一般说来，调节燃烧灯缝的顶部距光轴3—5 mm处较为合适。对某些元素需按所使用的仪器用实验决定最佳的燃烧灯高度。

（二）定量分析方法　原子吸收分光光度法具有操作简便快速；干扰较少或者较易克服等优点，但是在操作仪器和测定过程中仍须注意来自仪器本身和待测液中可能引起测定误差的因素，这些因素有来源于空心阴极灯、激发火焰和试样中的共存元素所

引起的光谱干扰、电离干扰、分子吸收干扰和化学干扰。这些干扰往往引起标准曲线的弯曲，测定灵敏度降低，直至得到其错误的结果，而要解决这些问题，首要的工作是选择适当的条件，加入消除干扰的试剂或用萃取法排除干扰物质等。另外须注意试样的污染。微量元素测定要严防污染，一般周围的气氛、容器、水、试剂等都是污染来源，因此，必须引起注意。

定量分析方法可有下列两种：

1.标准曲线法　用优级纯金属或试剂配制与待测试样相同的含有待测元素一系列不同浓度的标准溶液，按照与待测元素选定的完全相同条件下进行操作，分别测定吸光度，绘制吸光度（A）—浓度（C）的标准曲线（图2-18）。然后用试样测得的吸光度，在标准曲线上求出试样中待测元素的浓度，这种方法称为标准曲线法。

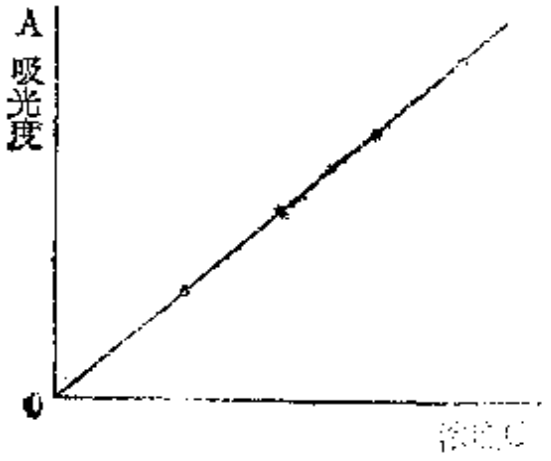


图 2-18　工作曲线示意图

标准曲线法简便、快速，但仅适用于较简单组成的试样。使用时须注意以下几点：

（1）配制标准溶液的浓度范围，应使吸光度与浓度成直线关系。

（2）须作空白试验，并从结果中扣去。

（3）标准溶液与待测溶液皆用相同的试剂处理。

（4）使操作条件在整个分析过程中保持不变。

（5）每次分析应重新绘制标准曲线图。

2.标准加入法　在低浓度范围内标准曲线呈线性关系的情况下，可采用标准加入法进行测定，标准加入法可分为计算法和作图法。

计算法：取相同体积的试样溶液两份，分别移入容量瓶A及

B中，另取一定量的标准溶液加入B中，然后将两份溶液稀释至刻度，测出A及B两溶液的吸光度。设样本待测元素在容量瓶的浓度为C_x，标准溶液加进B中的浓度为C_1，A溶液的吸光度为A_x，B溶液的吸光度为A_1。

根据基本原理得：

$$A_x = KC_x$$

$$A_1 = K(C_1 + C_x)$$

上两式相比，即可求得试液中待测元素的浓度为：

$$C_x = \frac{A_x}{A_1 - A_x} \cdot C_1$$

作图法：吸取三份等量的试样溶液于三只等体积的容量瓶中，将第一份用水稀释至刻度摇匀，预测其试测元素的大致含量，然后第二份加入也近似于试液中被测元素一倍量的标准溶液，第三份加入近似于试液中待测元素二倍量的标准溶液，将这两份也用水稀释至刻度，摇匀。依次测定三份溶液的吸光度。以吸光度读数对元素的加入浓度作图，连接三坐标点并外推与浓度轴相交，浓度轴的截距即为试样中被测元素的浓度（图2-19）。

测定时注意以下几点：

（1）待测元素的浓度与其对应的吸光度应为线性关系。

（2）最少采用三个点（包括试样溶液）来作外推曲线，并且第一次加入的标准溶液与试样溶液浓度相当，这可通过试喷试样溶液和标准溶液，比较两者的吸光度来判断。

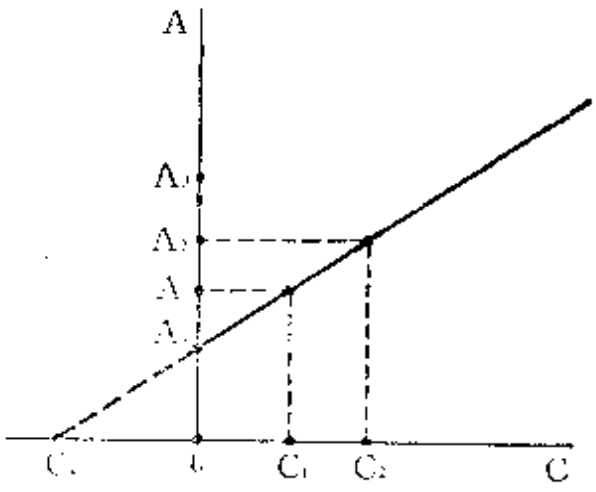


图2-19 标准加入作图法

（3）对于曲线斜率太小的吸收线，本法容易引进较大的误差。

原子吸收分光光度法的灵敏度和检出极限：通常把能得到1％吸收时溶液中元素浓度，定义为原子吸收分光光度分析的灵敏度，用μg/ml/1％表示或ppm/1％表示。灵敏度的高低决定标准曲线的斜率。这个指标说明所用仪器的性能并据此估计取样的适宜范围。一般说来，在相当于待测元素灵敏度为20—200倍的浓度范围内，都能得到良好的精密度。

检出极限也称波动的灵敏度，即在给定条件下，能产生两倍于背景大小的信号时的浓度。因此，噪音的大小影响检出极限。此一指标表示分析技术，仪器及其使用方法在内的极限性能，同时也反映出仪器的稳定性。

第五节　电导仪

电导仪是测定溶液电导或电阻值以及作电导滴定用的仪器，在土壤分析中常用它测定土壤中可溶性盐分总量、地下水矿化度及土壤的电导滴定等。

几种常见的电导仪见表2-9。

表2-9　常见电导仪的类型

电导仪型号	测量范围	基本误差（古籍）	产地
27	2×10^{7}—20Ω 5×10^{5}—50mΩ	<3%	天津
DDS-11	∞—2Ω 0—500mΩ	<1.5%	天津
DDS-11A	∞—10Ω·cm 0—100ms/cm	<1.5%	上海
JD-I	10^{5}—10Ω 10—10^{5}μΩ	<2%	沧州
BD-4	0—3mΩ	<2%	宁夏

27型电导仪：是一台交流电桥与电导电极相配合使用的高，低两种频率的电导仪。仪器表头指示为电导度。

DDS-11型电导仪：其结构全部晶体管化，体积小，携带方便，耗电量小。电表为直读式，配有信号输出，可连续自动测量。

DDS-11A型电导仪：除具有DDS-11型的特点外，另配有电极常数调节装置，测量结果为电导率。但无温度校正。若须知25℃时的电导率，仍需乘以校正系数。

一、基本原理

（一）电导的基本概念　在以电导仪测定溶液电导时，电导池中溶解于水中的电解质所电离出的带有正负电荷的离子，在外加电场的作用下，由于离子的移动而导电。根据欧姆定律，温度一定时，导体的电阻R与导体的长度1成正比，与导体的截面积A成反比，可用下式表示：

$$R=\rho\frac{1}{A}$$

式中R为电阻（单位为欧姆Ω），ρ为比例常数，称作比电阻或电阻率，其物理意义是长为1cm，截面积为1cm^2的导体的电阻值，电阻率因物体性质不同而异。

电导或电导度（L）是电阻的倒数，单位为西门子（西，S），旧称“姆欧”（℧）。即：

$$L=\frac{1}{R}=\frac{1}{\rho}\cdot\frac{1}{\frac{l}{A}}=K\frac{A}{l}=\frac{K}{Q}$$

式中$K=\frac{1}{\rho}$为比电导或电导率，是长1cm，截面积为1cm^2导体的电导。就溶液而论，它是电极面积为1cm^2，两极相距1cm时溶液的电导。单位为西门子/厘米（S/cm）。$Q=\frac{1}{A}$是电导池常数，也称电导电极常数。对于电解质溶液，电导率不仅决定溶液中所存在离子的

多少（浓度）及其性质（离子负荷，离子迁移率等）有关，而且与溶液的温度、电导电极常数Q值也有一定的关系。

（二）溶液温度对电导的影响　离子的电导（或电导度L）随温度而变。对于大多数离子而言，每增加1℃，电导约增加2%。各种离子电导的温度系数是不同的，就是同一离子在不同的温度范围内，温度系数也不相同。例如H^+温度系数为1.42%，OH^-为1.6%，Na^+为2.09%，Ca^{2+}为2.1%；土壤饱和浸出液在15—25℃的范围内温度系数为1.98%，而在25—35℃范围内则为2.07%。由此可见，在溶液和稀的土壤悬液的电导测定中，温度系数可按2%来计算。通常都把溶液的电导换算成25℃时的电导，若测量时温度不是25℃，可利用表2-10中的换算因数求出被测溶液在25℃时的电导率，以便于比较。

其计算公式为：

$$L_{t_0} = L_t \times f_t$$

式中：L_{t_0}——溶液在25℃时的电导；

L_t——待测液在t℃时的电导；

f_t——电导的温度换算因数。

（三）电导电极常数的测定　对某电极而言，电极铂片面积（A）及两极间距离（l）不是标准的，电极铂片的有效面积和两铂片间的距离是无法直接准确测量的。因此在电导测定中，一般须先测知电导电极常数，以后计算电导率。测定电导电极常数常用的方法是测量一个已知电导率溶液的电导，根据公式$Q = \frac{K}{L}$计算求得电导电极常数Q。已知电导率的溶液一般用氯化钾标准溶液，其电导率已被精确测知。现将不同浓度，不同温度氯化钾的电导率列表2-11。

例如：测出0.02*N*氯化钾的溶液25℃电导L是4.382×10^{-3}S，氯化钾溶液的电导率K是2.765×10^{-3}S/cm，则电导电极常数Q值为：

表 2-10　电导的温度换算因数

温　度 (℃)	换算因数	温　度 (℃)	换算因数	温　度 (℃)	换算因数	温　度 (℃)	换算因数
3.0	1.709	20.0	1.112	25.0	1.000	30.0	0.907
4.0	1.660	20.2	1.107	25.2	0.996	30.2	0.904
5.0	1.613	20.4	1.102	25.4	0.992	30.4	0.901
6.0	1.569	20.6	1.097	25.6	0.988	30.6	0.897
7.0	1.528	20.8	1.092	25.8	0.933	30.8	0.894
8.0	1.488	21.0	1.087	26.0	0.979	31.0	0.890
9.0	1.448	21.2	1.082	26.2	0.975	31.2	0.887
10.0	1.411	21.4	1.078	26.4	0.971	31.4	0.884
11.0	1.375	21.6	1.073	26.6	0.967	31.6	0.880
12.0	1.341	21.8	1.068	26.8	0.964	31.8	0.877
13.0	1.309	22.0	1.064	27.0	0.960	32.0	0.873
14.0	1.277	22.2	1.060	27.2	0.956	32.2	0.870
15.0	1.247	22.4	1.055	27.4	0.953	32.4	0.867
16.0	1.218	22.6	1.051	27.6	0.950	32.6	0.864
17.0	1.189	22.8	1.047	27.8	0.947	32.8	0.861
18.0	1.163	23.0	1.043	28.0	0.943	33.0	0.858
18.2	1.157	23.2	1.038	28.2	0.940	34.0	0.843
18.4	1.152	23.4	1.034	28.4	0.936	35.0	0.829
18.6	1.147	23.6	1.029	28.6	0.932	36.0	0.815
18.8	1.142	23.8	1.025	28.8	0.929	37.0	0.801
19.0	1.136	24.0	1.020	29.0	0.925	38.0	0.788
19.2	1.131	24.2	1.016	29.2	0.921	39.0	0.775
19.4	1.127	24.4	1.012	29.4	0.918	40.0	0.763
19.6	1.122	24.6	1.008	29.6	0.914	41.0	0.750
19.8	1.117	24.8	1.004	29.8	0.911		

$$Q=\frac{K}{L}=\frac{2.765\times10^{-3}S/cm}{4.765\times10^{-3}S}=0.63cm^{-1}$$

采用不同浓度的氯化钾溶液测得的电导电极常数往往不是相等的。为了避免由于K值的不一致而引起误差，在测量电导电极常数时最好选用一个适当浓度的氯化钾溶液，此溶液的电阻与欲测介质的电阻大致接近。或者用另一办法即测绘一条氯化钾溶液在不同浓度时的电导电极常数曲线。

表 2-11 氯化钾溶液的电导率 (S/cm)

温度(℃) \ 浓度	1N	0.1N	0.01N	0.02N	温度(℃) \ 浓度	1N	0.1N	0.01N	0.02N
1	0.06713	0.00726	0.000899	0.001623	20	0.10207	0.01167	0.001278	0.002501
2	0.06833	0.00757	0.000824	0.001514	21	0.10400	0.01191	0.001305	0.002553
3	0.06951	0.00779	0.000849	0.001579	22	0.10554	0.01215	0.001332	0.002606
4	0.07287	0.00800	0.000872	0.001635	23	0.10789	0.01239	0.001359	0.002659
5	0.07414	0.00822	0.000896	0.001752	24	0.10984	0.01264	0.001386	0.002712
6	0.07533	0.00844	0.000921	0.001800	25	0.11189	0.01288	0.001413	0.002765
7	0.07773	0.00866	0.000945	0.001843	26	0.11377	0.01313	0.001441	0.002819
8	0.07854	0.00888	0.000970	0.001896	27	0.11574	0.01337	0.001468	0.002873
9	0.08136	0.00911	0.000995	0.001954	28		0.01362	0.001496	0.002927
10	0.08319	0.00933	0.001020	0.001994	29		0.01387	0.001524	0.002981
11	0.08504	0.00956	0.001045	0.002043	30		0.01412	0.001552	0.003036
12	0.08689	0.00979	0.001070	0.002102	31		0.01437	0.001581	0.003091
13	0.08875	0.01002	0.001095	0.002142	32		0.01462	0.001609	0.003146
14	0.09063	0.01025	0.001121	0.002193	33		0.01488	0.001638	0.003201
15	0.09252	0.01048	0.001147	0.002243	34		0.01513	0.001667	0.003256
16	0.09441	0.01072	0.001173	0.002294	35		0.01539		0.003312
17	0.09631	0.01095	0.001199	0.002345	36		0.01564		0.003368
18	0.09822	0.01119	0.001225	0.002397					
19	0.10014	0.01143	0.001251	0.002449					

（四）测量原理　电导仪是采用交流电桥与电导电极相配合来测量溶液的电导。其线路结构如图 2 -20所示。

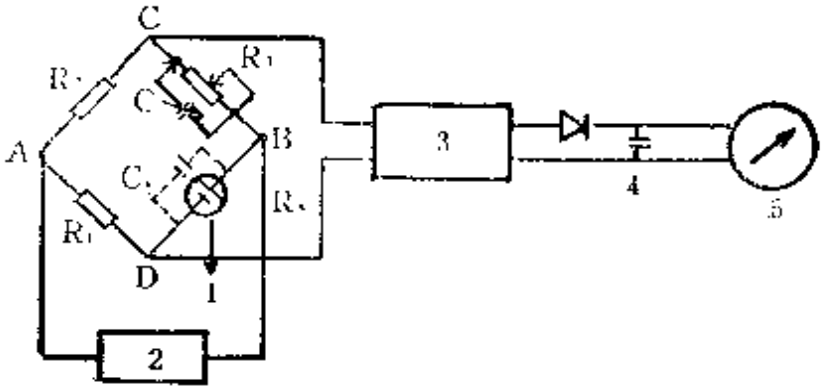


图 2 -20　电桥平衡法测量电导的线路结构图

1.电导池　2.振荡器　3.交流放大器　4.整流　5.电表

图中R_1、R_2、R_3、R_x构成韦斯顿电桥，其中 R_x 代表电导池的池电阻，振荡器产生交流电压施加至桥的AB端，从桥的CD端输出，经交流放大器放大后再整流以将交流讯号变成直流讯号推动电表。当电桥平衡时，电表指零，此时　$R_x=\frac{R_1}{R_2}\times R_3$，$R_1$，$R_2$称为“比例臂”，由准确电阻构成，可选择$R_1/R_2=0.1$、1.0及10，$R_3$是一个带刻度盘的可调电阻或精密的多位数字电阻箱（或称量程电阻）。现以国产DDS-11型电导仪为例：

国产DDS-11型电导仪是一种直读式电导仪，仪器的工作原理如图 2 -21所示。

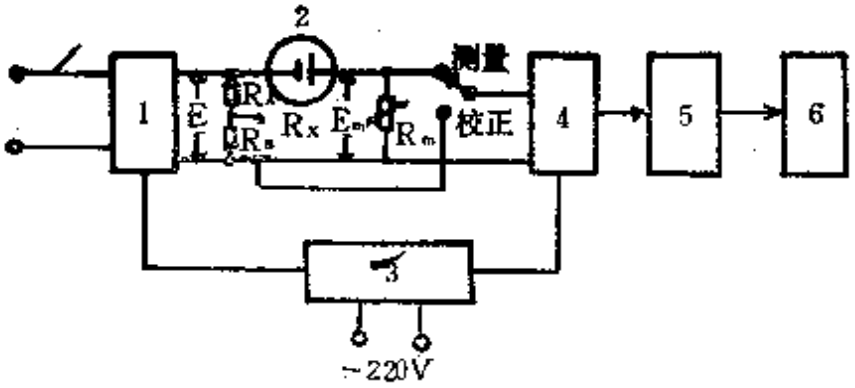


图 2 -21　DDS-11型电导仪测量原理图

1.振荡器　2.电导池量程电阻　3.稳压电流　4.放大器　5.讯号整流　6.表头

根据欧姆定律及图2-21可看出振荡器的输出电压E（标准电压）在电导池的等效电阻R_x与量程电阻R_m（标准电阻器）上进行分压。

$$E_m = \frac{ER_m}{R_m + R_x} = \frac{ER_m}{R_m + \frac{Q}{K}}$$

$$K = \frac{QE_m}{R_m(E - E_m)}$$

当E、R_m、及Q均为常数时，电导率K的变化必将引起E_m作相应的变化。所以通过测量E_m的大小，即可测出溶液电导率的高低。

二、电导仪的基本结构

各种类型的电导仪，结构不尽相同，但基本均包括以下四部分。

（一）电导池　由两片电极构成，为讯号的发出者。

（二）振荡器　为了降低电极极化作用所造成的附加误差，测量讯号采用交流电。此交流电由电感负载多谐振荡器产生，由转换开关改变电容而获得低周（约140c/s）及高周（约1100c/s）两个频率，分别作为低电导测量及高电导测量的信号源频率。

因为从低电导至高电导，测量范围很广，因而电导池的电阻变化范围很大，一般多采用变压器耦合输出，使测量讯号不随电阻变化而改变。

（三）放大器　一般输入阻抗很高，能与低电导测量范围阻抗讯号源相匹配，多采用放大深度负回授，使之具有良好的线性。

（四）指示器　放大的讯号经检波后，由刻有电导率读数的0—1μA的电流表直接指示出被测值。在电表回路里接有10Ω精密电阻器，由此可输出0—10mV的直流电压，以供给自动电子电位差计。

除此以外，多数电导仪都配有电容补偿。因为测量信号是交

流电，使电极极片间及电极引线，均出现了不可忽视的分布电容，电导池则有电抗存在，如果将电导池视作纯电阻来测量，则存在相当大的附加误差。特别在0—0.1μS/cm的低电导率量程里影响最显著，故有必要配有电容补偿以消除之。

三、电导仪的使用（DDS-11型为例）

（一）试剂及主要仪器

1.0.02*N*氯化钾标准溶液：称取经105℃烘4—6 h的分析纯氯化钾1.491g，溶于无二氧化碳的蒸馏水中，然后定容到1 L。

2.DDS-11型电导仪；260型光亮电极；260型铂黑电极；U型电极；U型电极夹架；CTB 3型电源线；CK 3插头。

（二）仪器使用

1.在未开电源开关前，观察表针是否指零，如不指零，可调整表头上的调整螺丝，使表针示零。

2.当电源线的插头被插入仪器的电源插孔（图2-22中的12）后，开启电源开关，指示灯即亮，稍经预热后即可开始工作。

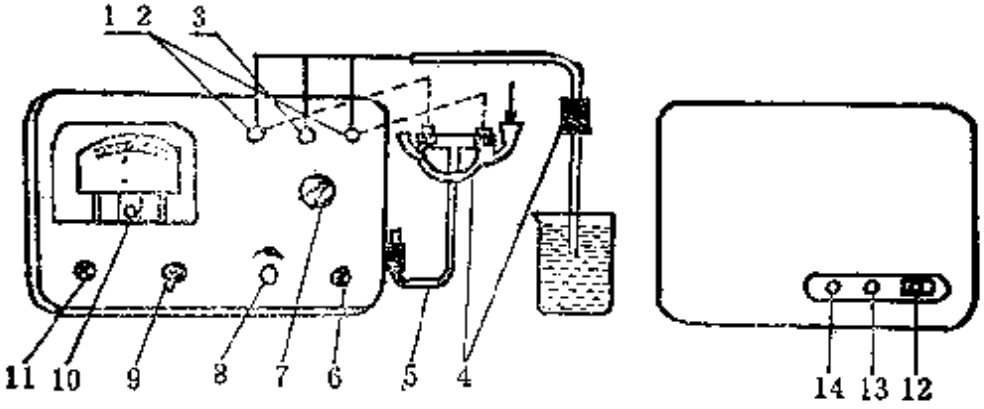


图2-22 DDS-11型电导仪示意图

1,2.电极接线柱 3.260型电极屏蔽线接线柱 4.电极 5.U型电极固定架 6.校正、测量换档开关 7.范围选择器 8.校正调节器 9.电流开关 10.指示电表 11.指示灯 12.三芯电源插孔 13.熔丝 14.三芯记录器插孔

3.将范围选择器（7）扳到所需要的测量范围。如不知被测量的大小，应先把它放在最大量程位置，以防过载使表针迅速转动而打弯，然后逐档下降。

4.连接电极引线。

（1）若被测溶液的电导很低（在5μS以下）或者其电阻很高（在200kΩ以上），例如蒸馏水或极淡的溶液，使用260型光亮电极。将电极引线端接至主机右上端接线柱上，电极的金属隔离线接中间的接线柱上，再把电极浸入欲测溶液中（液体盛器的表面须擦干）。

（2）若被测溶液的电导在150mS以下5 mS以上（即电阻大于6.67Ω小于200kΩ）用260型铂黑电极（铂片镀上了铂黑），其连接法同（1）。

（3）若被测溶液的电导很高(大于150mS，但小于500mS)或者其电阻很小（小于6.67Ω，但大于2Ω），则用U型电极，而范围选择器7放在第11档(150mS一档），把电极固定在主机右侧的夹架上，再把被测溶液从喇叭口倒进至浸没铂片，而其两根引线接在1、2接线柱上，把所得读数乘以U型电极的常数即为被测量的大小。

5.将开关板向“校正”，调整“调节器”(8)，使指针停在倒立三角形处。（必须在电极接线柱与电导池接妥的情况下进行校正）。

6.将开关6板向“测量”，这时，将读数乘以选择开关7上的倍率即为被测溶液的电导。例如，选择器7放在50μS档，指示是3.5则被测量值应为35μS；又如，它在1.5μS档，指示是12，则被测量值是1.2μS。

7.用1.5μS、15μS、150μS、1.5mS、15mS、150 mS各档测量时，都看表面的下面一条刻度（0—15），而当用5μS、50μS、500μS、5 mS、50mS各档测量时，都看表面的上面一条刻度（0—5）。

8.为保证读数精确，应尽可能使表针指示近于满度。例如，

被测量是4.5μS，应使选择器7放在5μS档，而不宜放在15μS档。

9.在使用过程中要经常检查“校正调节”是否准确，即开关6板向“校正”时，指针是否仍停留在倒立三角形处。尤其对高电导进行测量时，每次应在校正后读数，以提高测量精度。

10.测量待测液的温度。

11.取出电极，用蒸馏水冲洗干净，用滤纸吸干。

四、使用电导仪的注意事项

（1）电极引线不能潮湿，否则测量结果不准。容器要用去离子水冲洗。

（2）蒸馏水的纯度在电导测定中是影响结果的重要因素之一，一般化学分析用的蒸馏水总是含有CO_2及一些其他杂质，对影响电导的关系也是复杂的。因此在测定土壤水溶液的电导时简单地把蒸馏水的电导从其中扣除之，虽然也可以弥补一部分误差，但也不是完全合理的，所以应选用2—3次蒸馏水或去离子水，其电阻率应为$7\times10^6\Omega\cdot cm$以上。

（3）在测定电导很小的高纯水时，应迅速测量，每个样品最好读数3—5次，每次测定时间应尽可能一致，否则电导率降低很快，因为空气中CO_2溶入水中，使电导值发生变化。

（4）在绘制标准工作曲线时，应选取当地具有代表性的盐结皮或含盐分较高的表层土壤，制成不同浓度的浸出液（0.1—0.5%这一段取点应多，<0.1%和>0.5%的取点可少些），分别用电导法测取电导率读数，并用蒸干法求得其盐分含量（%），以盐分含量（%）为横座标，电导率为纵座标，在方格纸上绘制标准工作曲线。电导法测定的相对误差一般是6—7%（与蒸干法相比）。

（5）在测量系列溶液时，应先测量电导较低的溶液，然后再测量电导较高的溶液。

（6）待测液最好保持清澈状态。因为悬浊液增加溶液的电

阻，使电导值减小。因而在测定悬浊液时应先使其澄清，并在测定时不再搅动，以免损害铂黑层。

（7）如发现铂黑电极失灵，可将其浸入10%硝酸或盐酸中2 min，用蒸馏水冲洗后再行测定。若情况并无改善，则铂黑必须重新电镀。电镀的方法如下：先将电极浸入王水中电解数分钟，每分钟改变电流方向一次，铂黑溶解后，铂片恢复光亮，用重铬酸钾和浓硫酸的温热溶液（用1：1盐酸也可）浸洗，使其彻底干净，再用蒸馏水冲洗干净，然后将电极浸入100ml中含有3 g的氯化铂和0.03g的醋酸铅配制成的混合溶液中，用2 V蓄电池为电解电源，电解10min，每5 min改变电流方向一次，就可得到均匀的铂黑层。

第六节　酸度计

酸度计是利用电位测量法来测定土壤、水及各种溶液酸碱度的一种仪器。精密的酸度计亦能测量电极电位及配合电磁搅拌器作电位滴定等。

国内生产的酸度计的种类和型号很多见表2-12。

一、酸度计的基本结构及性能

酸度计是由一支指示电极、一支参比电极及一个电位计组成。

（一）pH玻璃电极

1.pH玻璃电极的构造　pH玻璃电极是测定pH值中最常用的指示电极，它主要由以下几部分构成。

（1）电极球泡：是由具有氢功能的钠玻璃或锂玻璃熔融吹制而成。膜的厚度通常是0.05—0.15mm。

（2）电极支持管：由绝缘性能良好的铅玻璃或容积比阻至少为$10^{14}\Omega/cm^3$的其他玻璃材料制成，其膨胀系数应与电极球泡玻璃一致，电极支持管的表面，一般涂一层硅薄膜，以改善电绝缘性和化学稳定性。

表 2-12 常用国产酸度计的型号、规格和性能

名　称	型　号	测量范围	精　度	产　地
pH快速测定仪		0—10pH	±0.2pH	江苏泰县无线电厂
便携式酸度计	29	2—7pH 7—12pH	±0.2pH/3pH	天津永红仪器厂
携式酸度计	pHS-29A	2—12pH	±0.2pH	上海第二分析仪器厂
酸度计	pH-25	0—14pH 0—±1400mV	±0.1pH/3pH <11.2mV	上海甘泉五金厂
酸度计	HSD-2	0—14pH 0—±1400mV	±0.1pH/3pH 10mV	成都仪器厂
酸度计	pH S	0—14pH 0—±1400mV	±0.1pH/3pH 10mV	天津永红仪器厂
酸度计	pHS-1	0—14pH 0—±1400mV	±0.1pH/3pH ±8.4mV	上海第二分析仪器厂
精密酸度计	pHS-73	0—14pH 0—±1400mV	±0.2pH/3pH ±2mV	天津永红仪器厂
精密酸度计	pHS-2	0—14pH 0—±1400mV	±0.02pH/3pH ±2mV	上海第二分析仪器厂
精密酸度计	pHT-1	0—14pH 0—±1400mV	±0.02pH/3pH ±2mV	江苏金坛电子仪器厂

（3）内参比电极：一般为银-氯化银电极，有时亦用甘汞电极。要求它电位稳定，温度系数小。

（4）内参比溶液：是具有一定pH值并含有氯离子的电解质溶液，最常用的是0.1*N*盐酸或中性磷酸盐和氯化钾的混合液。近来国产的玻璃电极中，内参比溶液大多已改用pH7.0。

（5）电极导线：其作用是把内部电极引出的电极电位传输到测量仪表。因pH玻璃电极的内阻极大，易受周围交流电场的影响及发生静电感应，故要求导线的绝缘性能好（>10 $^{\prime\prime}\Omega$）和有良好的屏蔽性能，一般是在电极口装以聚乙烯金属隔离线。隔离线可直接接地，也可以通过一个电容器再接地。

2.pH玻璃电极的性能：

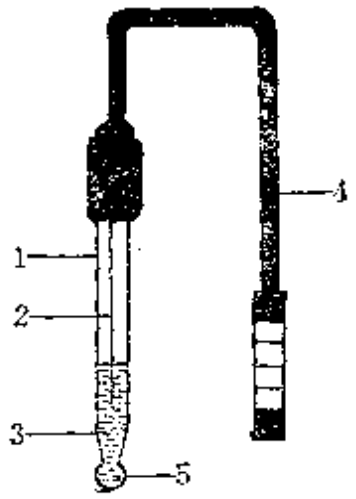


图 2-23　pH玻璃电极示意图

1.电极支持管（绝缘套管）
2.内参比电极（Ag-AgCl）
3.内参比溶液（0.1*N*HCl）
4.电极导线（屏蔽导线）
5.电极球泡（氢功能玻璃）

（1）不对称电位：由于电极的玻璃球膜内外表面性质的差异所引起的电位，称为不对称电位。良好的pH玻璃电极的不对称电位约为数毫伏，其大小决定于玻璃的组成，膜的厚度，吹制时的条件以及温度等。一般类型的玻璃电极，在刚浸入溶液时，不对称电位较大，而后随时间的推移不对称电位变小，直至降至一固定值。当温度与pH变化较大时，也能引起不对称电位的改变。在一定条件下不对称电位可保持恒定，只要不对称电位保持恒定，对测定电动势和pH就不发生影响。因此，在测量中用标准缓冲液校正电极时，其意义就是对消不对称电位。但当不对称电位过大时，在测定时其结果可能因环境条件的变化而改变，所以pH玻璃电极的不对称电位过大时不宜使用。

（2）电阻：pH玻璃电极的电阻一般在1—150MΩ之间，例如211、251、221型内阻为≤70MΩ，而231、65-1A型内阻为≤120MΩ。由漏电所引起的误差，决定于电极电阻与绝缘电阻和仪器输入阻抗的相对比值，所以选择pH玻璃电极的电阻与测定仪器的输入阻抗相匹配以及电极的绝缘防护是十分重要的。

（3）稳定性：稳定性是指电极玻璃抗化学侵蚀及机械破损的能力，一般pH玻璃电极的机械坚固性甚差，必须注意保护。化学侵蚀主要是使玻璃逐渐溶解，使膜变薄，内阻降低，功能减弱，所以玻璃电极不宜在酸性或碱性溶液中长期浸泡，并且在电极长期不用时也不宜一直浸在水中。

（4）电极的误差：根据pH玻璃电极的成分不同，有一定的适用范围，超过此范围即产生误差。目前国内常用的pH玻璃

电极在温度为0—40°C时，其电位值在pH 1—9.5之间才与pH值成直线关系，在pH高的待测液中（特别在含钠或钾盐的溶液中），产生碱误差，测得的结果偏低，这与玻璃的组成有关。若溶液的pH值低于1时，产生酸误差，玻璃的氢功能减低。并且在非水溶液中也会产生误差。另外，照射在玻璃电极上的日光或人照光能引起测定的pH值降低。因此对高精度的pH测量要注意光照影响。

表2-13 pH玻璃电极与酸度计配套表

电极型号	配套酸度计型号
211	21-1型自动电位滴定计或其他类型的电位滴定计
221	25型酸度计或pH-1型酸度计电位电导三用表或其他类似的酸度计
231	pHS-2型酸度计ZD-2型自动电位滴定计或其他类似的酸度计
251	与讯号源内阻为1000MΩ以上的酸度计配套使用
65-1	29型携带式酸度计
65-1A	29A型携带式酸度计

（二）参比电极　参比电极常用的为甘汞电极也有用银-氯化银电极，目前甘汞电极是含有饱和甘汞的氯化钾溶液与金属汞相接触的电极体系，以及盐桥两部分组成，两部分分别套以玻璃管。盐桥下端底部焊上石棉丝与外部测定液相通。盐桥所用溶液为饱和氯化钾溶液（图2-24）。在25°C时0.1mol、1mol和饱和氯化钾的电极电位(包括液接电位)，分别为0.3376，0.2851，0.2443V。

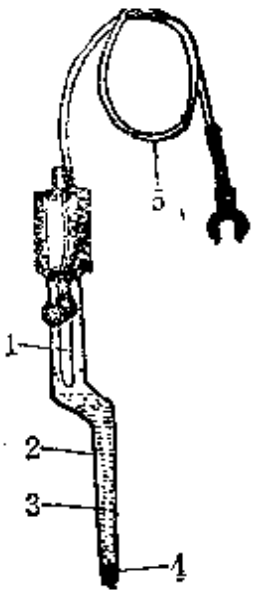


图2-24　甘汞电极

1.甘汞芯　2.电极玻壳
3.盐桥溶液　4.液络部
5.电极导线

（三）电位计　电位计即毫伏计，用以记录电讯号的大小。可直接从毫伏计的度盘上读出pH值。

所有与玻璃电极相匹配的电位计都必须是一个高阻抗的毫伏计。一般电位计的输入阻抗应是相匹配的玻璃电极内阻的1000倍为好。pHS-2型精密酸度计其输入阻抗达$10^{12}\Omega$，25型酸度计为$10^{10}\Omega$。输入阻抗低，能降低电位计的灵敏度。通常要求电位计具有稳定、线性良好的转换放大系统以及高精度的灵敏表头。

二、酸度计的基本原理

土壤溶液或一般溶液的酸碱度通常用pH表示，pH是指溶液中氢离子活度的负对数，即$pH=-\lg a_H$，a_H表示氢离子活度。在稀溶液中，浓度接近等于活度。

在测定溶液pH值时，将玻璃电极和甘汞电极插入待测液中，构成一电化学原电池。通常玻璃电极薄膜内外是两个不同H^+活度（或浓度）的溶液；在这玻璃膜的内外产生一个电位差，其值与待测溶液中氢离子活度的关系符合Nernst方程。这就可以通过在二个溶液中各有一支具有已知而恒定电位的参比电极，并测量这二个电极间的电位差来求得。见图2-25。

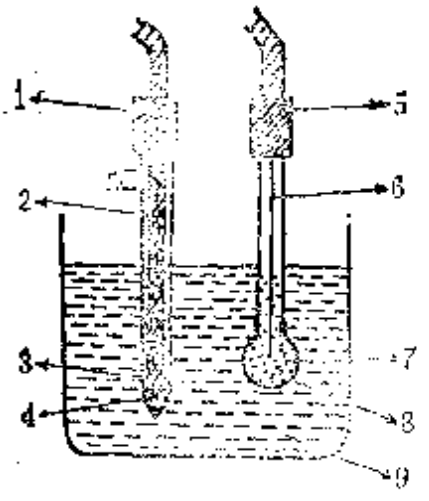


图2-25 电位法测定原理

1.饱和甘汞电极 2.Hg,$HgCl_2$ 3.KCl饱和溶液（盐桥） 4.石棉丝 5.玻璃电极 6.涂以AgCl的Ag丝（内参比电极） 7.0.1 molHCl（内参比溶液） 8.薄玻璃膜 9.未知$[H^+]$溶液

因为$E=E_{甘}-E_{玻}$

在25°C时，0.1mol、1 mol和饱和氯化钾的电极电位（包括液接电位）分别为0.3376，0.2851，0.2443 V，为一常数。

$$E_{玻}=E_0+0.0591\lg\frac{a_1}{a_2}$$

$$=K_1+0.0591\lg a_1$$

$$=K_1-0.0591pH$$

式中：a_1——待测液H^+活度，

a_2——已知液H^+活度（即0.1mol HCl）。

所以

$$E = E_{甘} - E_{玻}$$

$$= K - (K_1 - 0.0591pH)$$

$$E = K_2 + 0.0591pH \cdots\cdots (1)$$

K_2可用已知pH的缓冲溶液进行测定E_s值而求得：

$$E_s = K_2 + 0.0591pH_s$$

测得Es值后

$K_2 = E_s - 0.0591pH_s$，　pH_s为已知，代入（1）式：

$$E = E_s - 0.0591pH_s + 0.0591pH$$

$$pH = \frac{(E - E_s)}{0.0591} + pH_s \cdots\cdots (2)$$

由上述（1）、（2）式说明在25°C时被测溶液的酸度每增加1 pH，电池电动势增加59.1mV，因此，能直接用酸度计（电位计）来测定溶液的电动势，再换算成未知液的pH值。一般可直接由酸度计读得待测液的pH值。

三、使用和注意事项

（一）pH玻璃电极的使用及注意事项

（1）电极的活化和保存：在使用pH玻璃电极以前，应把它浸入蒸馏水中浸泡12—24h，使之活化。浸泡后的pH玻璃电极如果变干，则应重新浸泡，然后放于水中备用。如电极表面附有沉淀或油污时，可先放入0.1*N* HCl中浸泡，继用酒精擦拭，最后泡入蒸馏水中。为了克服由碱引起的反应迟钝，可浸入稀盐酸中消除。对于酸引起的反应迟钝，则在水中放置一段时间即可。电极长期不用，应避光干放。

（2）电极的挑选：新得的电极，必须进行挑选，即用两种已知pH的缓冲液，其pH的差值应大于二个pH单位（通常用pH 4.01和pH6.87的缓冲液）。先用一种缓冲液进行校正，然后测定另一种缓冲液，观察其测得值是否与已知值相符，电极允许偏

差±0.02pH以内，偏差过大的电极（如在±0.03pH或1.5mV以上），则剔除不用。但这种偏差有时也可能是由于电路存在漏电所致。因此，在挑选时首先必须排除电极、容器及仪器等各部分和相互连接处的漏电现象。

（3）要注意绝缘和屏蔽，以防止漏电和产生感应电流。电极导线要短，使用时手指只接触电极帽，不要接触玻璃部分。

（4）要注意温度影响：温度除了影响电极系数以外，还会对溶液本身的pH、内参比电极和外参比电极以及不对称电位等发生影响。而仪器中的温度补偿器只能补偿斜率，所以应控制测定体系的热稳定。

（5）pH玻璃电极不能在测定溶液中保持过久，以免电极受到侵蚀或在表面上吸附一些物质引起“后效应”。pH玻璃电极不能在非水溶液中应用。

（6）pH玻璃电极的零电位pH值必须在配套酸度计的定位调节器能调节的范围内。电极的插头必须与仪器的插口匹配。

（二）甘汞电极的使用及注意事项

（1）使用前将电极侧管的小橡皮塞取下，以使管内氯化钾溶液借重力维持一定的流速。

（2）使用时保持甘汞电极中的氯化钾溶液面有一定的高度差，防止被测溶液向甘汞电极内扩散。

（3）不要把甘汞电极长时间浸在被测溶液中，以免流出的氯化钾污染待测液，更不要把甘汞电极与侵蚀汞和甘汞的物质或与氯化钾溶液起反应的物质相接触。

（4）对于要求高精度的pH测定，需要把电极保存在恒温设备中，不使它受温度改变的影响。

（5）甘汞电极一般不宜在70℃以上的环境中使用。

（6）甘汞电极及其盐桥通路中，应防止气泡产生而中断回路。

（7）甘汞电极的误差主要是由液接电位引起的。当标准缓冲液与待测液离子强度不同时，甘汞电极即产生液接电位，特别

与胶体溶液接触时，能产生较大的液接电位。因此，在实际工作中应尽可能减小液接电位和由此而引起的误差。

（8）如发现待测液对甘汞电极液络部（指电极插入溶液端小孔上塞的多孔陶瓷）有沾污时，应及时除去积垢或更换液络部，才能保持准确测量。

（三）电计使用时常见的异常现象及消除

（1）按动测量开关时，指针不动，多数情况是输入电路短路，应仔细检查仪器及电极系统。

（2）按动测量开关，指针超过表头刻度线，有以下几种情况：指针向左；电极接反，应将参比电极接仪器低阻端〔接线柱为（+）〕，指示电极接仪器高阻输入端〔插孔为（-）〕；二是量程开关位置不对。指针向右：因量程开关位置不对，或者测定的电位值超过度盘最高值。

除以上原因外，如出现开路现象也能使指针超过表头刻度线。如电极与溶液未接触，参比电极内充液断开，指示电极内充液悬空以及电极插头接触不严等。此时应仔细检查排除。当发现指针向左或向右打表时，应立即抬起按钮，防止损坏仪器。

（3）指针抖动或左右摆：表示测量回路中电阻大，有感应电动势。如无地线，电极引线屏蔽不好，以及周围有电磁场感应。人体感应有时亦较明显，尤其是女同志的长发以及穿着合成纤维的衣服。防止办法是接好地线及消除干扰源。

四、酸度计的应用举例（土壤pH值的测定）

主要仪器与试剂配制以及土壤浸提液的制备均参阅第十三章土壤阳离子交换性能的测定中第一节之六（电位测定法）。

测定步骤：

（1）接通电源或开启pH电源开关，预热15—30min。接好电极，把选择开关扭至pH处。

（2）调节零点调节器，使电表指针指在pH 7的位置。

（3）将温度补偿器调到被测液的温度值。

（4）将pH分档开关放在“校正”位置，并调节校正调节器，使指针指到满度（25型酸度计无此档）。

（5）将pH分档开关放在“0”位置，复查电表指针指在pH 7的位置。

（6）重复4，5两步。

（7）将分档开关转在使电表指针在pH 7的位置。

（8）定位：先将电极插入pH标准缓冲溶液中（酸性土壤用pH4.01，中性土壤用pH6.87，石灰性土壤用pH9.18），轻轻转动烧杯使其平衡，转动分档开关或量程选择钮，使之指示在相应范围内，按下读数开关，转动定位开关，使刻度面板上的指针调到该标准缓冲溶液相应的pH值。重复二次，其读数不变为止，然后放开读数开关，定位结束。

（9）移出电极，用去离子水洗净，用滤纸吸干，即可插入待测液上部清液中，轻轻转动烧杯1—2 min，按下读数开关读取pH值。重复两次，至两次读数一致时为止。

第七节　离子选择性电极

离子选择性电极是近年来迅速发展起来的一种新的分析测量工具。可以通过简单的电位测量，直接测定溶液中某一离子的活度。上节的酸度计就是最早的一种离子选择性电极——H^+离子选择性电极。由于离子选择性电极具有结构简单、测量范围宽、速度快、适应性广、操作使用方便，而且不要求复杂的仪器设备，能进行快速连续测定，与其他方法相比，离子选择性电极分析法，可不计较被测试液的数量，又有不破坏测试溶液的原始状态等特点，因此这项技术已广泛应用于化工、土壤肥料、地质、医药卫生、环境保护等部门。

目前世界上已有三十多种商品离子选择性电极出现，国内商品电极已有H^+、K^+、Na^+、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Ca^{2+}、F^-、Cl^-、Br^-、I^-、S^{2-}、CN^-、NO_3^-、NH_3、SO_2…等二十

种左右。在土壤农化分析中，应用的电极种类不断增多，且其分析方法也日趋完善，只要选择合适的通用离子计，就能适于实验室和野外测定之用。但必须指出，现阶段离子选择性电极还在发展中，电极的选择性、测量精度等有待进一步提高，在研制、应用与推广方面还要做不少工作，才能积极推动这一新技术的发展。

一、基本原理

离子选择性电极，根据1975年国际纯粹化学和应用化学会（简写为IUPAC）推荐是指一类通过电极电位的可逆变化来反应某种离子活度变化的电化学传感器，它能把溶液中某种离子的活度转变为电讯号（电位），而且电极的电位与溶液中某种离子的活度对数呈线性关系，从而实现了对某种离子的定量测试。人们把电极的电位随着离子活度的变化而变化的特征称为响应，若这种响应变化服从于能斯特（Nernst）方程，则称为能斯特响应，电极的能斯特响应是选择性电极的基本特性。

各种类型的离子选择性电极的结构虽各有特点，但它们都具有一个称为离子选择性膜的敏感元件，离子选择性电极的利用决定于膜电位的测定，假如我们把离子选择性电极模拟成如下一种形式（图2-26）。

中间为离子选择性电极膜，薄膜右边的溶液（1）中含有离子i和j，其活度分别为a_i''和a_j''。薄膜左边的溶液（2）中含有离子i和j其活度分别为a_i'和a_j'。

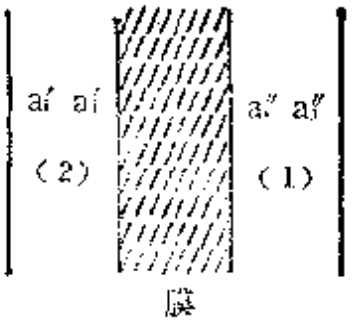


图2-26 膜电位

假定薄膜对离子i有选择性响应，离子i可以透过选择性膜，由活度高的溶液（2）向活度低的溶液（1）自由运动。而离子j（或其他任何离子）被阻挡不能透过选择性薄膜。这时在这两种溶液中的选择性薄膜两边将产生电荷的分离，形成一个双电层结构，从而产生一定的电位差，这就是选择性膜电位。因此在这个体系

中，膜电位就是一个浓差电位，这就可能象在浓差电池中那样，使膜电位E_M与离子的活度联系起来。

$$E_M = \frac{RT}{Z_iF} \ln \frac{a_i'}{a_i''}$$

如果有一边的离子活度a_i''保持恒定，则此方程式可改变如下的形式，因此膜电位就成为离子i活度的对数函数了。

$$E_M = E_0 + \frac{RT}{Z_iF} \ln a_i' = E_0 + 2.303\frac{RT}{Z_iF} \lg a_i' \cdots\cdots (1)$$

式中：2.303——自然对数转换为常用对数的系数；

R——普通气体常数8.314焦耳/克分子·度；

T——绝对温度；

F——法拉第常数，96500C/mol；

Z_i——i离子电荷数（价数），（也有用n表示）；

a_i'——待测离子i的活度；

a_i''——已知溶液离子i的活度。

但是，膜电位是不能直接进行测量的，通常引入一支不随溶液中待测离子活度变化而改变其本身电位的参比电极，它和离子选择性电极组成完整的电化学电池，从测定电池的电动势中推算出膜电位来。电池的电动势是以下几个电位的代数和。

参比电极A|溶液1|膜|溶液2|参比电极B

电极电位　膜电位　电极电位

$E_{参1}$　$E_{膜}$　$E_{参2}$

$$E_{电池} = (E_{参1} - E_{参2}) + E_{膜} + E_j \cdots\cdots (2)$$

因$E_{参1} - E_{参2} = E_0$（常数）；E_j为液接电位，一般忽略不计。所以上式可简化为：

$$E_{电池} = E_0 + E_{膜}。$$

多数离子选择性电极在工作范围内符合Nernst公式，一个性能良好的离子选择性电极电池，当溶液中离子活度变化时，只有膜外表面电位是变数，其余均可归入Nernst公式常数项E^0中去。

因此离子选择性电极和参比电极的电位差可用Nernst公式表示（符号"+"对于阳离子，"−"对于阴离子）：

$$E = E_0 \pm \frac{2.303RT}{Z_iF} \lg a_i$$

必须指出，离子选择性电极测得的是离子活度而不是浓度。离子浓度与活度的关系如下：

$$a = f \cdot C$$

a——活度；f——活度系数；C——浓度。

在低浓度（10^{-2}以下）时，其活度系数接近1，可以把活度a视为浓度C，所以可把Nernst公式写成：

$$E = E_0 \pm 2.303 \frac{RT}{Z_iF} \lg C_i$$

C_i——待测离子i的浓度。

二、离子选择性电极的几个重要特性

（一）选择性　电极的选择性是指电极对某种欲测离子响应的专属性，是由电极膜的活性材料的性质所决定的。事实上电极不只对一种离子有响应性，与欲测离子共存的某些（干扰）离子也能影响电极的膜电位。如用pH玻璃电极去测定pH较高的溶液时，就会产生钠差，这就是因为电极除了对H^+响应以外，对Na^+等碱金属离子也有响应，即溶液中的钠离子也能与膜表面的钠离子进行交换而产生一定的电位差，因而对H^+的测定发生干扰作用，只不过电极对H^+和Na^+的响应程度有差别而已。在H^+浓度高时，Na^+的影响显示不出来，但在H^+浓度很低（如pH 11—12以上）时，Na^+的影响就显著了，因而对H^+的测定发生干扰作用。为了表示共存离子的干扰程度，可用下面pH玻璃电极的膜电位方程式表示：

$$E = E_0 \pm \frac{2.303RT}{Z_iF} \lg(a_i + a_j^{Z_i/Z_j} K_{ij})$$

式中：K_{ij}称为该电极的选择性系数，它可以理解为其他条件相同时提供相同电位的欲测离子活度a_i和干扰离子活度a_j的比值a_i/a_j。

例如一个玻璃电极对Na^+的选择系数$K_{H^+,Na^+}=10^{-11}$，这意味着a_{Na^+} 10^{11}倍于a_i时，j离子所提供的电位才等于i离子所提供的电位，即$a_{H^+}=10^{-11}$mol对电极电位的影响相$a_{Na^+}=1$ mol的影响相等。亦意味着此玻璃电极对H^+响应比对Na^+响应灵敏10^{11}倍。显然选择系数K_{ij}的数值越小越好，K_{ij}越小，则电极对主要测定离子i的选择性越好，即受干扰的影响就小，适用于测量高pH玻璃电极的K_{H^+,Na^+}可小于10^{-15}。

应该指出，选择系数仅仅帮助分析者预先计算出不致产生严重干扰的干扰离子的最大允许量，它只能用来估量电极对不同离子的响应的相对程度，判断某种干扰离子存在下测定方法是否可行，而决不能用来校正其他离子所引起的干扰。

选择性的另一种表示法$K_{ji}=\frac{1}{K_{ij}}$，K_{ji}常数称为选择比。它表明在其他条件相同时提供相同电位的干扰离子j的活度a_j和欲测离子i活度a_i的比值。例如国产7601型硝酸根电极的$K_{NO_3^-,SO_4^{2-}}=4.1\times10^{-5}$，则$K_{SO_4^{2-},NO_3^-}=24400$。这说明当$a_{SO_4^{2-}}$约为$a_{NO_3^-}$的二万倍时，干扰离子$SO_4^{2-}$对电极响应$NO_3^-$的干扰，仍然极小。由此可见，与$K_{ij}$相反$K_{ji}$越大，表明电极的选择性越好。所以离子选择性电极的选择性系数具有以下的物理意义。

（1）它能判断电极对各种离子的选择性能的好坏，并可粗略地估计在某一浓度存在下，干扰离子对主要离子电极响应所产生的百分误差。

$$\text{误差}\%=\frac{100\times K_{ij}\times a_j^{Z_i/Z_j}}{a_i}$$

（2）判断电极在测量体系中的适应性。

（3）作为选用适宜的离子强度调节剂的参数。

（4）在样品预处理时，作为选用试剂的参数。

（二）线性范围和检测下限　在实际测量过程中，当待测液浓度逐渐变小到一定程度时，电极的电位变化也越来越小，直至电极的电位无明显变化。以E—lga在半对数纸上作图，可得一

校正曲线（图2-27），此校正曲线的直线部分（a—b）范围，即为电极的线性范围。一般多在10^{-1}—10^{-5}mol左右，但其线性较好的线段多在10^{-2}—10^{-4}mol。

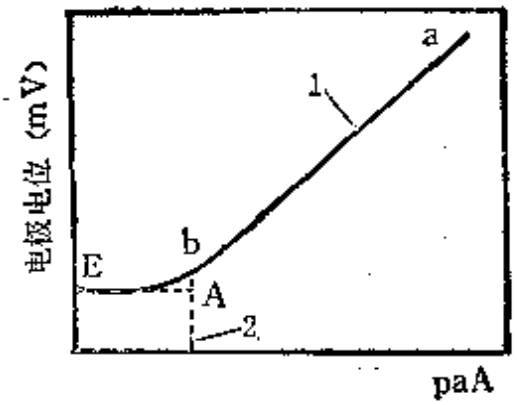


图 2-27　电位-活度(浓度)校正曲线，以及检测下限示意图

1.标准曲线　2.检测下限

离子选择性电极测量范围的低限，称为检测下限或称检出下限、检测极限。可以在校正曲线上查得，从Nernst方程来看，电极的斜率应接近方程式$\frac{2.303RT}{Z_iF}$理论值。当在校正曲线上找到这一点，其斜率为理论值的70%，然后根据此点在横座标$-\lg a_i$轴上找出对应的另一点，这点的浓度（或活度）为电极的检测下限。在1957年“IUPAC”推荐了一个更简单的定义：实际检测极限为在A点所对应的活度（或浓度），该点为校正曲线的直线部分对外推线与曲线水平切线的交点（图2-27）。此规定对于那些有不完全的Nernst响应（即斜率小于或大于$\frac{2.303RT}{Z_iF}$）的电极来说，仍然是实用的。多数电极的检测下限在10^{-5}以下。

影响检测下限的因素很多，如电极的性质（敏感活性材料的本性），溶液的组成，预处理的条件，搅拌速度和电极的使用历史等，均对检测下限有所影响。但最主要的是取决于电极活性材料的溶解度。因此，寻找更难溶的盐作为离子选择电极的活性材料，是提高此类电极检测下限的决定因素。

电极对高浓度的响应，原则上并无限制，一般上限定为1 mol。尽管1 mol以上电极仍有响应，但在高浓度下，某些液膜电极在浓溶液中无选择性，某些固膜电极由于在浓溶液

中对电极膜腐蚀溶解严重，使电极寿命短，因而一般也不使用。

（三）斜率和转换系数　当离子选择性电极在线性响应范围内，其活度每变化10倍（即一个数量级），它所引起的电极电位变化的数值即为斜率，一般用S表示。理论上斜率应该等于Nernst因子$2.303RT/Z_iF = (0.1984T/n)$，在一定温度下，对一定的离子是一个常数。

例：在25°C时$(T = 273 + 25)$对一价离子$Z_i = 1$，$S = 59.16mV$，对二价离子$Z_i = 2$，$S = 29.58mV$，对三价离子$Z_i = 3$，$S = 19.72mV$。在实际测试过程中，对某一支电极来说，它的实验斜率往往是不完全相同的，会有一定偏差。

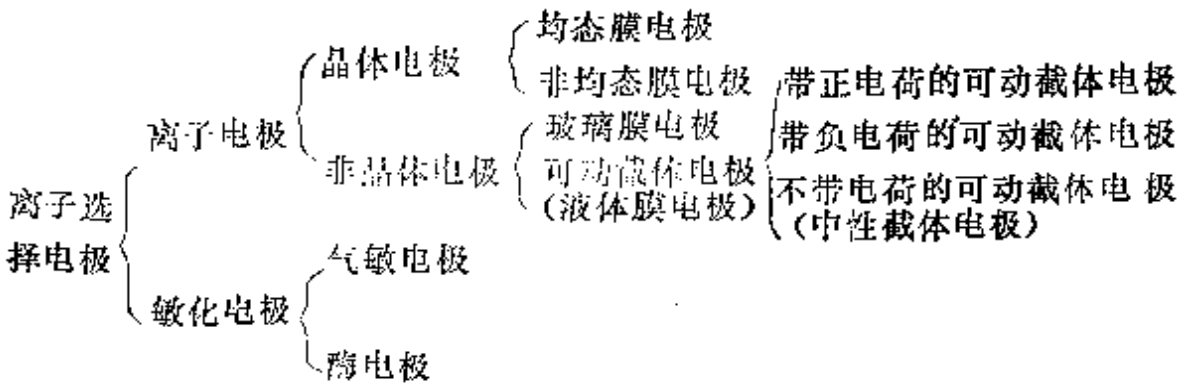
在实际应用中，为了比较在工作曲线某一区间内的性质与Nernst响应的这类偏差，常采用转换系数来表示：

$$\text{转换系数}K_{tr}\% = -\frac{E_1 - E_2}{\frac{2.303}{Z_iF}RT\left(\lg\frac{a_{i1}}{a_{i2}}\right)} \times 100$$

其中E_1和E_2分别是在活度a_{i1}和a_{i2}时测得的电位。转换系数K_{tr}它反映了电极将要变化10倍时的活度转换为电位的能力。如K_{tr}值偏离100%越大，其Nernst响应越差。转换系数为实测斜率占理论斜率的百分数，若此值达到理论值的90%以上的电极都能很好地应用。多数在95%左右。若转换系数低于90%，则就无法测量出它的准确数值，但是只要各级的转换系数相一致，利用它作为指示电极进行电位滴定，原则上是可以应用的，不过它的测量精度要下降。

三、离子选择性电极的类型

离子选择电极的分类尚未统一，按1975年IUPAC分析化学分会分析命名委员会关于离子选择电极命名推荐介绍的分法如下：



现按目前在土壤农化分析中应用到的有关几类电极，分别简单介绍如下。

（一）玻璃膜电极　在本世纪初，人们就发现特定组分的玻璃对氢离子的活度有Nernst响应，于是就对玻璃的组成和电极性质的关系进行了系统的研究，就出现了pH玻璃电极（图2-23）。现在pH玻璃电极选用的玻璃成分大都是以氧化硅和氧化锂为主要成分，再加入适当量的辅助氧化物，而且理论上的响应可以达到pH14（表2-14）。

表2-14　常用pH玻璃电极的组成和性能

类　型	组成（克分子百分比）	线性范围（pH）	直流电阻(mΩ)
常	$21.4Na_2O-6.4CaO-72.2SiO_2$	1—9.5	40—150
	$28Li_2O-5Cs_2O-4La_2O_3-63SiO_2$	0.5—13.5	>150
	$25Li_2O-7CaO-68SiO_2$	1—14	—400
温	$25Li_2O-8CaO-67SiO_2$	1—14	—400
低	$28Na_2O-8MgO-64SiO_2$	1—11	<1
温	$30Li_2O-5BaO-2UO_2-63SiO_2$	1—11	<2
	$24Li_2O-4Cs_2O-4BaO-4La_2O_3-2ThO_2-62SiO_2$	0.5—12.5	>500
	$12Li_2O-20.6BaO-67.4SiO_2$	0.5—12.5	>500

目前除了大家熟悉的测定pH的玻璃电极外，已出现可测定Na^+、K^+、Ag^+、Li^+等玻璃电极。玻璃电极对上述离子选择性的不同，全在于玻璃组成的不同，它对各种阳离子的选择性是玻璃

组成的连续函数，可将其分为三种类型。

（1）具有以下选择性顺序的为pH电极：

$$H^+ >>> Na^+ > K^+、Rb^+、Cs^+ \cdots\cdots >> Ca^{2+}$$

（2）具有以下选择性顺序的为阳离子选择电极：

$$H^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+、Li^+ \cdots\cdots >> Ca^{2+}$$

这类电极对K^+的选择性大约是Na^+的10倍，因而这种电极的性能不如缬氨霉素或王冠化合物为活性材料的流动载体电极，因而应用不多。

（3）具有以下选择性顺序的为钠离子选择电极：

$$Ag^+ > H^+ > Na^+ >> K^+、Li \cdots\cdots >> Ca^{2+}$$

这类电极对Na^+的选择性大约是对K^+的500—1000倍，Na^+、K^+玻璃电极与pH玻璃电极的主要区别是两者交换位各不相同，前者用Al^{3+}代替了一部分Si^{4+}，故前者为$\left[\begin{array}{c}|\\ -R(\text{Ⅲ})-O-\\ |\end{array}\right.$ $\left.\begin{array}{c}|\\ Si-\\ |\end{array}\right]^-$基（R代表氧化态为＋3的元素）而后者则为$-\underset{|}{Si}(\text{Ⅳ})$ $-O^-$基。

（二）晶体电极　这类电极的敏感膜材料，一般都是金属微溶盐经加压或拉制成晶，制成单晶、多晶或混晶活性膜，对构成晶体的金属离子或微溶盐阴离子有Nernst响应。它的电位受难溶盐的溶度积所控制。晶体电极的电化学行为主要基于溶度积平衡和电极膜相界面的沉淀交换反应，晶体相中电导借助晶格缺陷机制进行，在响应过程中接近缺陷空隙的可移动离子移动到空隙中，在大多数情况下参与导电过程的这种离子通常都是半径最小而电荷最少的晶格离子。晶体膜电极通过限制被测离子以外的所有离子在晶格中的运动达到它的选择性。可能出现的干扰是来自晶体表面的化学反应，因而易于排除和使中毒电极复原。

这类电极可以用来测定相当多的离子，如氟化镧电极可以测出10^{-6}mol的氟离子，除OH^-干扰外，其他离子很少干扰。用卤

化银的单晶制成的电极如AgCl、AgI、AgBr电极，可分别测定Cl^-、I^-和Br^-离子的活度。混晶膜电极一般是很难溶盐混合物制成，如用$CuS-Ag_2S$、$AgCl-Ag_2S$、$AgBr-Ag_2S$、$AgI-Ag_2S$混合物制成的压片式电极，可分别测定Cu^{2+}、Cl^-、Br^-、I^-的活度，如测定Cl^-时，氯电极与双盐桥甘汞电极（盐桥可装1 mol KNO_3或1 mol LiOAc)配对，测定其电位差(图2-28)，具体操作见第十四章第三节二、中氯电极电位滴定法。

（三）液体膜电极　这类电极的敏感膜系溶有某种液体离子交换剂的有机溶剂薄层构成，液膜将试液和内充液分开，离子交换剂与敏感离子结合，生成带电的或中性的络合物，这些"粒子"在膜相都能自由移动。在有机相和水相的界面，荷电(或中性)的络合物与水相中的各种离子发生离子交换：

$$X^+_{水相} + KS^*_{有机相} \rightleftharpoons XS^*_{有机相} + K^+$$

产生相界电位，电极的选择性首先取决对该离子交换过程的选择性。因此它实质上是各种选择性萃取剂在电极上的应用。现以硝酸根电极为例来说明它的构造和作用特点，电极的构造见图2-29。

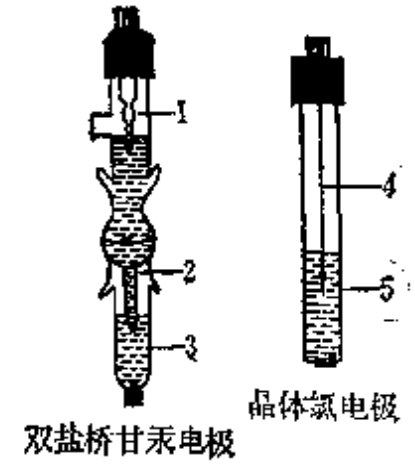


图2-28　晶体氯电极

1.双盐桥甘汞电极　2.KCl　3.KNO_3（或LiOAc）　4.Ag-AgCl　5.10^{-3} mol KCl

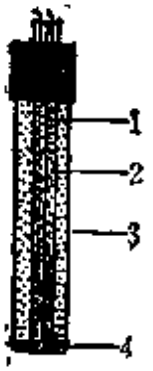


图2-29　硝酸根电极

1.内参比电极Ag-AgCl　2.KNO_3+NaCl琼胶　3.交换剂　4.多孔膜

京土壤研究所制作的氨透气膜，选用聚偏氟乙烯，它的疏水性好，而又易于制成多孔膜。制作时将聚偏氟乙烯粉溶于18倍的二甲基甲酰胺中，加增塑剂几滴，倾于平玻璃上使成一薄层，在70°C左右烘至近干，冷却，置于水中片刻成膜。用滤纸吸干压平备用。国外使用透气膜可分为均相塑料薄膜与非均态的微孔膜两类。微孔膜中存在微孔，气体可较自由地通过微孔膜的孔隙扩散进入内电解液薄层，由于膜材料有憎水性，溶液及离子不能透过。微孔膜有醋酸纤维、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯和聚乙烯等。均相膜工作原理为待测气体先溶于膜相，再进入电解质溶液薄层。例如有硅橡胶等。

表 2-15　国产离子选择电极的种类与性能

名　称	膜 的 类 型	pH范围	测 量 范 围	主要干扰离子
F^-	LaF_3晶体固膜	5.0—7.0	$1—10^{-6}$mol	OH^-
Cl^-	$AgCl-Ag_2S$混晶固膜	2.0—12.0	$1—5\times10^{-6}$mol	I^-、Br^-、S^{2-}、NH_3、CN^-
Br^-	$AgBr-Ag_2S$混晶固膜	2.0—11.0	$1—5\times10^{-6}$mol	I^-、NH_3、S^{2-}、CN^-
I^-	$AgI-Ag_2S$混晶固膜	2.0—12.0 2.5—10.0	$1—5\times10^{-8}$mol	S^-、CN^-
NO_3^-	季胺盐液膜	(NO_3^-浓度1×10^{-1}mol) 3.5—8.5 (NO_3^-浓度1×10^{-3}mol)	$10^{-1}—10^{-5}$mol	I^-、ClO_4^-、Br^-、NO_2^-、Cl^-、HCO_3^-、SO_4^{2-}
S^-	Ag_2S晶体固膜	2.0—12.0	$1—10^{-7}$mol	Hg^{2+}、Cu^{2+}
Na^+	NASi-18玻璃	2.0—12.0	饱和—10^{-6}mol	NH_4^+、K^+、Li^+
K^+	中性载体PVC液膜	3.5—10.5	$1—10^{-5}$mol	H^+、Na^+、NH_4^+、Li^+
NH_3	聚偏氟乙烯气敏膜	>11	$1—10^{-6}$mol	挥发性胺
Ca^{2+}	离子交换剂PVC液膜	5.0—10.0	$1—10^{-5}$mol	Fe^{2+}、Ba^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}
Pb^{2+}	$PbS—Ag_2S$混晶固膜	3.0—6.0	$1—10^{-7}$mol	S^-、Ag^+、Cu^{2+}、Hg^{2+}
Cu^{2+}	$CuS—Ag_2S$混晶固膜	3.0—5.0	$1—10^{-7}$mol	S^-、Ag^+、Hg^{2+} Zn^{2+}
H^+	玻　璃	3.0—12.8	$1—10^{-14}$mol	—

4.内电解质溶液　内电解质溶液是被测气体参与界面反应的介质，它一般是电解质水溶液。氨气敏电极在一般情况下用0.1 mol NH_4Cl为内充液而不另加惰性电解质，当外部试液浓度超过0.3mol时，可加NaCl等惰性物质，使其总盐浓度与外部试液的总离子强度相接近，以免引起电位漂移。

利用氨气敏电极测定土壤中全氮及铵态氮的测定，具体操作见第九章第一节中的氨气敏电极法。

目前国内有商品出售的有关离子选择性电极的种类与性能见表2-15。

四、分析方法

离子选择性电极的分析方法很多，基本上可分为直接电位法与电位滴定法两类。

（一）直接电位法　直接电位法是以电位与离子活度之间的Nernst关系为基础的，又可分为校准曲线法，直接刻度法，标准添加法。

1.校准曲线法　在测定待测液前，预先配制不同浓度的一系列标准溶液，如10^{-5}、10^{-4}、10^{-3}、10^{-2}、10^{-1}mol，从稀到浓分别依次测定标准溶液的电位，于半对数纸上将此系列标准液测得的E值对$-\log a_i$作图，可得到一条校准曲线，然后根据待测液测得的电位，从图上查得其活度。这个方法的关键问题，是活度系数的确定。对于复杂的体系，标准溶液应近似于待测液的基底或加入过量惰性电解质以掩盖待测液基底和标准液基底的不同。而一般当待测液浓度很稀时，活度系数可忽略不计，而看成为E——$\log c$的作图。

2.直接刻度法　可以在仪表上直接利用Nernst关系式刻度，如上海第二分析仪器厂pHS-3型的离子计及江苏泰县无线电厂的P×D-2型离子计，此二仪器有两个调节钮，一个是调节整个测量电池的“零电位”。使指针落在表头上。一个是调节2.303 $\frac{RT}{nF}$项，即电极“系数”（S），又称为斜率或级差。

3.温度范围　液体离子交换型电极最高使用温度为50℃。固体电极最高可达80—100℃，合适的操作温度为5—35℃。

4.反应时间　电极电位达到恒值所需时间大部分为10s至几分，但视不同电极及测试浓度而异，操作时要注意以免读得的电位读数不是平衡值。

5.样品制备　一般说电极可在混浊、不透明及多相溶液中工作，但有时也需对样品进行预处理。

6.电极寿命　一支电极通常可用几个月至一年，过老的电极往往不稳定，平衡时间太长不适于工作，故操作时要注意电极的“年龄”。

（二）注意电极的误差来源

1.溶液中活度系数f是随溶液的离子强度、温度及离子的原子价而改变的，在极稀的溶液中，f才等于1。测量时由于f的变化也会引起误差。故在配制校正用的标准溶液时，应与被测浓度尽量接近。

2.离子选择性电极经常在一定程度上受到一种或多种其他离子干扰，因此在准确的测定中必须考虑到干扰离子的影响。

3.络合作用的干扰会使被测离子的浓度降低。

4.液接电位的影响，即使在纯溶液中使用盐桥也有1—2 mV的不肯定值，用电位法测得的pH值，实际上都包括了液接电位，故应使被测液与校正用的标准离子强度等条件尽可能一致，以减少液接电位误差。

第三章　土壤分析样品的采集和处理

土壤样品的采集是决定分析结果能否正确反映土壤特性的重要环节。因此，必须选择在有代表性的地点，采集恰当的土壤样品，还应根据不同的分析目的，分别采用不同的采样方法和处理方法。

一、土壤样品的采集

（一）土壤剖面样品的采集　如果采集为分析土壤的基本理化性质的样品，必须按土壤发生层次分层采样。首先在选择好的地点挖掘土壤剖面坑，土坑长方形1×1.5m（或1×2m），长方形较窄的一面向阳作为观察面，挖出的土放在土坑的两侧，不要堆放在观察面上方，土坑深度，大多在1—2m之间，达到母质或地下水面。然后根据土壤剖面的颜色、结构、质地、松紧度、湿度、植物根系分布等，自上而下的划分土层，进行仔细观察描述记载，剖面形态特征要逐一记入剖面记载簿内，可作为审查分析结果的参考。观察记载后，自下而上地逐层采集分析样品，通常在各发生土层的中部位置采集土壤，而不是整个发生层都采。随后将所采集样品放入布袋内，一般采集土样在1kg左右，土袋内外都应附有标签，写明采集地点，剖面号，土层深度，采样深度，采样日期和采集人等。

（二）土壤物理性质测定样品的采集　如果为进行土壤物理性质的测定而采样，则须采集原状土样。如测定土壤容重和孔隙度等物理性质，其样品可直接用环刀在各土层中取样。对于研究土壤结构性的样品，采样时须注意土壤湿度，不宜过干或过湿，最好在不粘铲的情况下采取。此外，在取样过程中，须保持土块

进行物理分析时，取风干样品100—200g，放在木板上用圆木棍辗碎，全部通过1 mm（18号）筛，留在筛上的碎石须保存，以备石砾称重计算用。同时将过筛的土样称重，以计算石砾重量的百分数。然后将土样混合均匀后放入广口瓶内，作为土壤颗粒分析及其他物理性质测定用。

第四章　土壤基本物理性状的测定

土壤的比重、容重、孔隙度是土壤最基本的物理性质，在施肥改土工作中它们常常是土壤的计算基数；孔隙度还指示着土壤的疏松程度，对土壤的水分、空气和热状况有着首要的和基本的作用。

土壤的坚实度、粘着力、粘结力和塑性等均属土壤的物理机械性质，土壤的耕作性状常常是依这些性质来进行判定的，因此，在设计农业机具、选择田间作业时间以及检查耕翻质量时，常常需要了解和测定这些性质。

第一节　土壤基本物理性质的测定

一、土壤比重的测定

土壤比重是土壤固体部分的重量与同体积的4 °C时的纯水的重量之比。土壤比重的大小与其中的矿物质的组成和有机质的含量有关。利用土壤比重、容重可以计算土壤孔隙度；在测土壤机械组成时，按照司笃克斯公式计算颗粒沉降的速度，也须知道土壤的比重。测定土壤比重通常都用比重瓶法。

1.仪器设备

（1）比重瓶：常用的比重瓶容积为50ml，也有100ml的，有磨口的瓶塞，长柱状的，瓶塞中间有一个毛细管孔贯穿着整个瓶塞（图4－1）。没有特制的比重瓶时，也可用50ml或100ml的小容量瓶代替。

（2）天平，感量千分之一。

（3）温度计，精度为0.5度。

二、土壤容重的测定

土壤容重又称土壤假比重，系指在自然结构状况下，单位体积土壤的重量，通常以每立方厘米多少克表示。容重可以用来计算土壤孔隙率和空气含量等，容重数值本身可以做为土壤的肥力指标之一。土壤容重愈小，表明土壤结构愈好，反之容重愈大，则结构性愈差。一般肥沃的耕层土壤容重在1 g/cm^{3}左右，而紧密无结构的犁底层和潜育层，其容重达到1.4—1.6，甚至更高。测定土壤容重有环刀法、蜡封法及浸水法。前者操作简便而准确，适合用于松散的土壤，蜡封法适用于结块的土壤，浸水法适用于水稻土壤。

（一）环刀法（容重环法）

1.仪器设备

（1）环刀或容重环。薄的钢质圆筒，内径为5—6 cm左右，高4 cm左右。特制的环刀经过仔细量度，使其筒内容积恰好为100cm^3，便于计算。未校准的环刀则应仔细量取环刀的高度及内径，并算出其容积。钢筒下端具有锋利刃便于入土。

（2）锋利的小刀、铁铲等。

（3）钢卷尺、小铝盒、干燥器、烘箱。

2.测定步骤：先把欲测的土壤铲平，将环刀垂直压入土内，然后用铲挖掘周围土壤，取出环刀，将粘附于环外面的土除去，用锋利的削土刀切去环刀两端多余的土，取土的体积即为环刀的容积，最后环刀两端用盖子盖上，立即带回室内称重，准确至0.01g。在同一土层中另采集土壤15—20g，放入铝盒中带回室内，用105℃烘箱烘至恒重，在0.01g天平上称重，测定其含水量。测定记录见表4-3。

3.结果计算

$$d = \frac{W_s}{V}$$

式中：d——土壤容重g/cm^3；

Ws——烘干土重g；

V——环刀容积（cm^3）。

表4-3 土壤容重测定记录表（环刀法）

采集地点：	送验者：
土壤编号：	试验者：
深度(cm)：	计算者：
试验日期：	校核者：

(1)	环刀号
(2)	环刀+湿土重（g）
(3)	环刀重（g）
(4)	湿土重（g） (2)-(3)
(5)	铝盒号
(6)	铝盒+湿土重（g）
(7)	铝盒+干土重（g）
(8)	土壤含水量（g） (6)-(7)
(9)	铝盒重（g）
(10)	干土重（g） (7)-(9)
(11)	土壤含水率（%） $\frac{(8)}{(10)} \times 100$
(12)	平均含水率（%）
(13)	环刀中土样干重(g)
(14)	环刀容积（cm^3）
(15)	土壤容重(g/cm^3)

也可将环刀中土壤的湿重和含水率代入下式，计算土壤容重。

$$d = \frac{M \times 100}{V\ (100 + W)}$$

M——环刀中湿土重（g/cm^3）；

W——土壤含水量（%）。

（二）蜡封法

1.仪器设备

（1）天平仪：感量0.001g，称量200g，构造如图4-2。

（2）烘箱、铝盒、干燥器、坩埚钳、石蜡、烧杯、棉线、小刀、针、酒精灯、三角架、石棉板、滤纸、温度计等。

$$浸水土壤容重=\frac{g}{V}\ (g/ml)$$

式中：g——烘干土壤重量（g）；

V——土壤下沉所占的体积（ml）。

三、土壤孔隙的测定

单位容积土体内，孔隙所占的百分数称土壤总孔隙度。土壤孔隙直接关系到土壤的通气状况，是土壤的主要物理特性之一。

土壤总孔隙包括毛管孔隙及非毛管孔隙。一般<0.1mm的孔隙为毛管孔隙，>0.1mm的孔隙为非毛管孔隙。毛管孔隙借毛管力作用能保持水分，其中以0.1—0.001mm毛管孔隙的毛管作用最强；孔隙小于0.001mm，因受颗粒间束缚水膜的影响不起毛管作用。

土壤总孔隙度以及毛管孔隙度和非毛管孔隙度的数量比例，是土壤松紧程度、水分和空气是否充足、协调的重要指标。

（一）土壤总孔隙度的测定和计算

（1）在需要测定总孔隙度的地点，测定土壤容重，同时测定土壤比重，按照土壤孔隙度与容重及比重的关系计算出土壤总孔隙度。通过矿质土壤的比重的测定可以看出，直接采用平均数值2.65代入公式亦可。

$$土壤总孔隙度（\%）=\frac{土壤比重-土壤容重}{土壤比重}\times 100$$

$$=\left(1-\frac{土壤容重}{2.65}\right)\times 100$$

（2）在一定地区内研究土壤物理性状，需经常测定土壤总孔隙度时，可假定土壤比重为一常数，直接测定土壤容重，按照一定的经验公式，计算出土壤的总孔隙度。例如某一地区得到有如下的经验公式：

$$土壤总孔隙度（\%）=93.947-32.995d_v$$

在工作中为了方便起见，还可按此式计算出常用容重范围的土壤

总孔隙度查对表，这样一经测定出容重，即可查表4－5迅速得出土壤总孔隙度。

表4－5　土壤容重（d_v）与土壤总孔隙度（p）查对表

p / d_v	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.7	70.85	70.52	70.19	69.86	69.53	69.20	68.87	68.54	68.21	67.88
0.8	67.55	67.22	66.89	66.56	66.23	65.90	65.57	65.24	64.91	64.58
0.9	64.25	63.92	63.59	63.26	62.93	62.60	62.27	61.94	61.61	61.28
1.0	60.95	60.62	60.29	59.96	59.63	59.30	58.97	58.64	58.31	57.88
1.1	57.65	57.32	56.99	56.66	56.33	56.00	55.67	55.34	55.01	54.68
1.2	54.35	54.02	53.69	53.36	53.03	52.70	52.37	52.04	51.71	51.38
1.3	51.05	50.72	50.39	50.06	49.73	49.40	49.07	48.74	48.41	48.08
1.4	47.75	47.42	47.09	46.76	46.43	46.10	45.77	45.44	45.11	44.79
1.5	44.46	44.13	43.80	43.47	43.14	42.81	42.48	42.12	41.82	41.49
1.6	41.16	40.83	40.50	40.17	39.84	39.51	39.18	38.85	38.52	38.19
1.7	37.86	37.53	37.20	36.87	36.54	36.21	35.88	35.55	35.22	34.89

（二）土壤毛管孔隙度的测定　测定土壤毛管孔隙度与测定土壤毛管水的方法相同。但是必须注意测定毛管水是以干土重为基础，而测定毛管孔隙度是以容重为基础。如环刀中的原状土样吸水膨胀后，部分膨胀到环刀外面。在测定毛管孔隙度时，必须把这部分胀到外面的土样用小刀除去，而测定土壤毛管水时，不用去掉这部分土样。

1.仪器设备

（1）天平：感量0.1g和0.001g各一台。

（2）环刀：容积100或200cm^3。

（3）其它：烘箱、铝盒、干燥器、坩埚钳、滤纸、搪瓷盘、刮土刀等。

2.测定步骤　用环刀在野外采取原状土，按土层每层采2—3个重复样品，将环刀的一端垫上滤纸，放于盛薄层水的搪瓷盘内，搪瓷盘内水深保持在2—3 mm，浸水时间砂土为4—6 h，粘土为8—12h或更长些。环刀中土壤吸水膨胀后，用刮土刀削

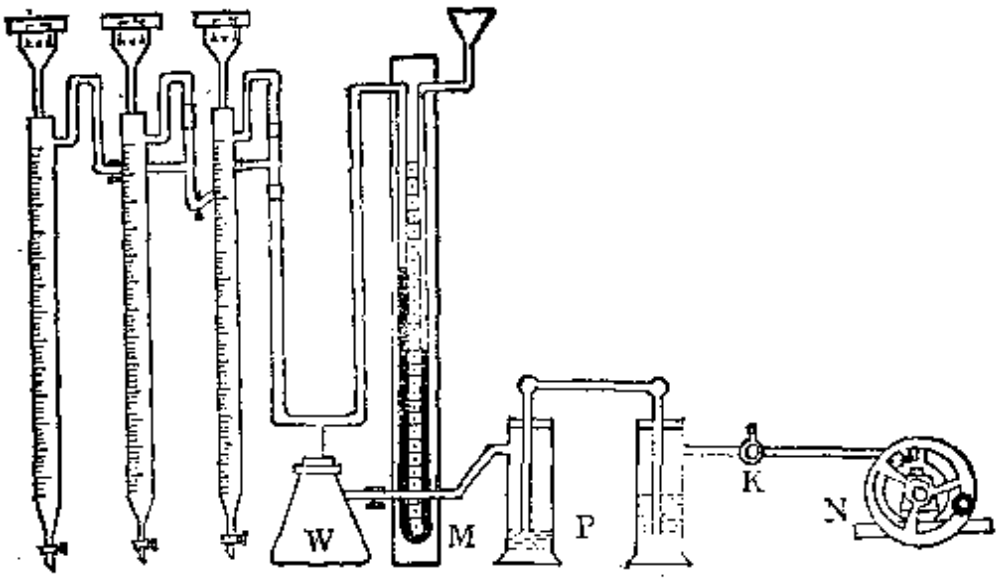


图 4 - 3　测定土壤当量孔隙容积的真空毛细管计装置示意图

塞，供放水之用。上部则有曲管，用以连接真空器W，与W连接的还有一水银压力计M。

在真空容器W与抽气机N之间，安插一个能防止外物进入抽气机内的吸收器P和三路旋塞K，三路旋塞能使抽气机的进气管与仪器连通（在启开抽气机时）或与外界空气连通（在关闭抽气机时）。所有接头都要紧密，不漏气。各连接用的橡皮管都要经过认真的选择和检查，各个活塞应涂上真空活塞油脂。

砂芯漏斗的多孔平板通常在真空度较高时会漏气。如有这一现象，则可在它上面涂一层薄淤泥，然后再覆上圆形的滤纸片。

在真空毛细管内，可以造成高达0.8大气压力的真空。在真空作用之下，土样内的水便被吸出，并通过多孔平板而进入滴管。

在将砂芯漏斗与滴管连接时，在50ml的滴管中装一个“滴水管”，以保证在抽气时，由样品中下渗的水都能流入滴管内。

为了防止土壤的蒸发，砂芯漏斗盖上玻片或罩子。

2.测定步骤

（1）用容积100ml环刀，采取供试原状土样，在水槽里浸泡成饱和状态（粘质土壤约24h，壤质土壤10h左右，砂质土壤6—8h左右）后取出称重。然后，把土样放置在装满1mm直径

的石英砂的环刀上，滤去重力水需要一天时间。

（2）准备真空毛细管计。先用吸量管或滴量器在多孔平板上洒上层薄水层，然后开动抽气机，待水银压力计所显示的压力差达到第一级所需的吸力时，关闭抽气机，使砂芯漏斗中含水量与第一级孔隙所需压力达到平衡。平衡后，将各砂芯漏斗滴管内水的容积读数记下来。把土样称重，并依次放入砂芯漏斗中。再开动抽气机进行抽气至第一级吸力平衡后记下滴管中的读数。

（3）再依次做第二、三、四、五级。在进行前四级时，孔隙较快地把水放出，只要经过5—6 h，便能达到平衡。但抽至第五级时，孔隙放出水的时间较长，约需24h。为保持其一定的真空值，抽气机需要有几次较长时间的连续抽气。每级读数次数，直到前后两次读数相差在0.1—0.2ml内即可。

（4）测定完毕后，取出土样称重，然后放入恒温箱内在105℃±2℃的温度下进行干燥处理，直至重量固定不变时为止，进行称重。

3.结果计算

（1）记录格式如表4-7所示。

（2）计算实例（参见表4-7）。

$P_1 = g_9 - g_{10} = 317.0 - 274.7 = 42.3$

$P_2 = (g_4 - g_5) + (g_5 - g_6) + (g_6 - g_7) + (g_7 - g_8)$

$= (47.3 - 46.8) + (46.8 - 46.2) + (46.2 - 42.8)$

$+ (42.8 - 40.6) = 0.5 + 0.6 + 3.4 + 2.2$

$= 6.7$ (0.2－0.005有效孔隙总量)

$P_c = g_2 - g_{10} = 326.1 - 274.7 = 51.4$

$P_a = g_1 - g_2 = 330.0 - 326.1 = 3.9$

$P_t = P_c + P_a = 51.4 + 3.9 = 55.3$

$$d = \frac{g_{10} - g_{11}}{100} = \frac{274.7 - 154.1}{100} = \frac{120.6}{100} = 1.21$$

$$P_s = \frac{P_2}{P_t} \times 100 = \frac{6.7}{55.3} \times 100 = 12.1$$

P_0 (>0.2) $= g_3 - g_4 = 49.2 - 47.3 = 1.9$

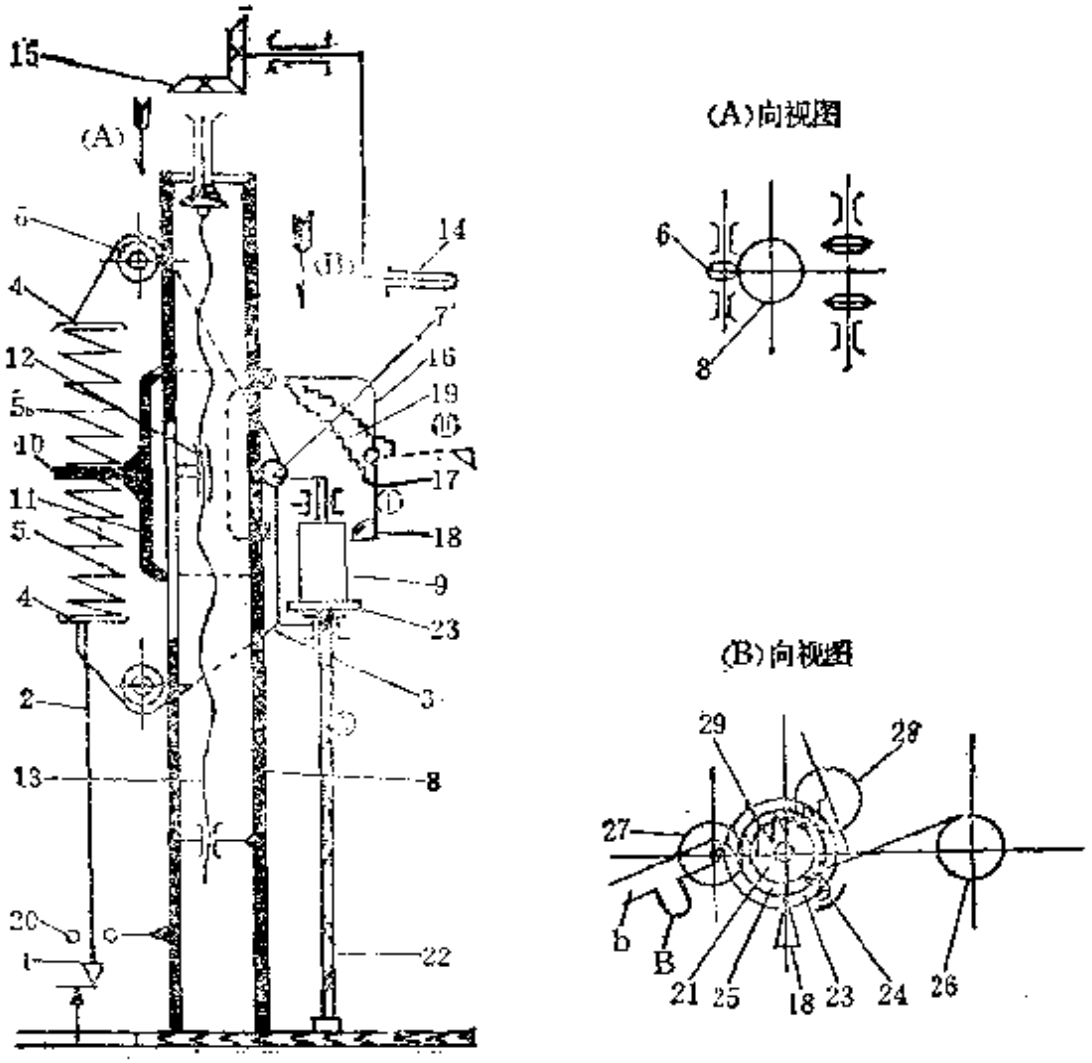


图 4 - 5　NTL-75型坚实度仪原理图

1.柱塞　2.联结杆　3.滑架　4.支架　5a，5b.测力弹簧　6、7.滚轮
8.管形支柱　9.记录纸带　10.靠板　11.套筒　12.螺母　13.螺杆
14.摇柄　15.伞形齿轮　16.托架　17.杠杆　18.记录笔　19.弹簧
20.导向滚轮　21.主动轮　22.轴　23.棘轮圆盘　24.棘爪　25.圆盘
27.小轴　28.辅助轴　29.弹簧

摇转手柄，使柱塞插入土壤中，固定在滑架上方的指针沿着管子上的刻度移动，由此可看出柱塞入土的深度。本仪器的量程可达土层30cm。

把手柄反向旋转，柱塞即从土壤中拔出，然后用相同的方法进行下一次土壤坚实度的测定。

用这种坚实度仪测定土壤的坚实度，在1m²的面积上不应少

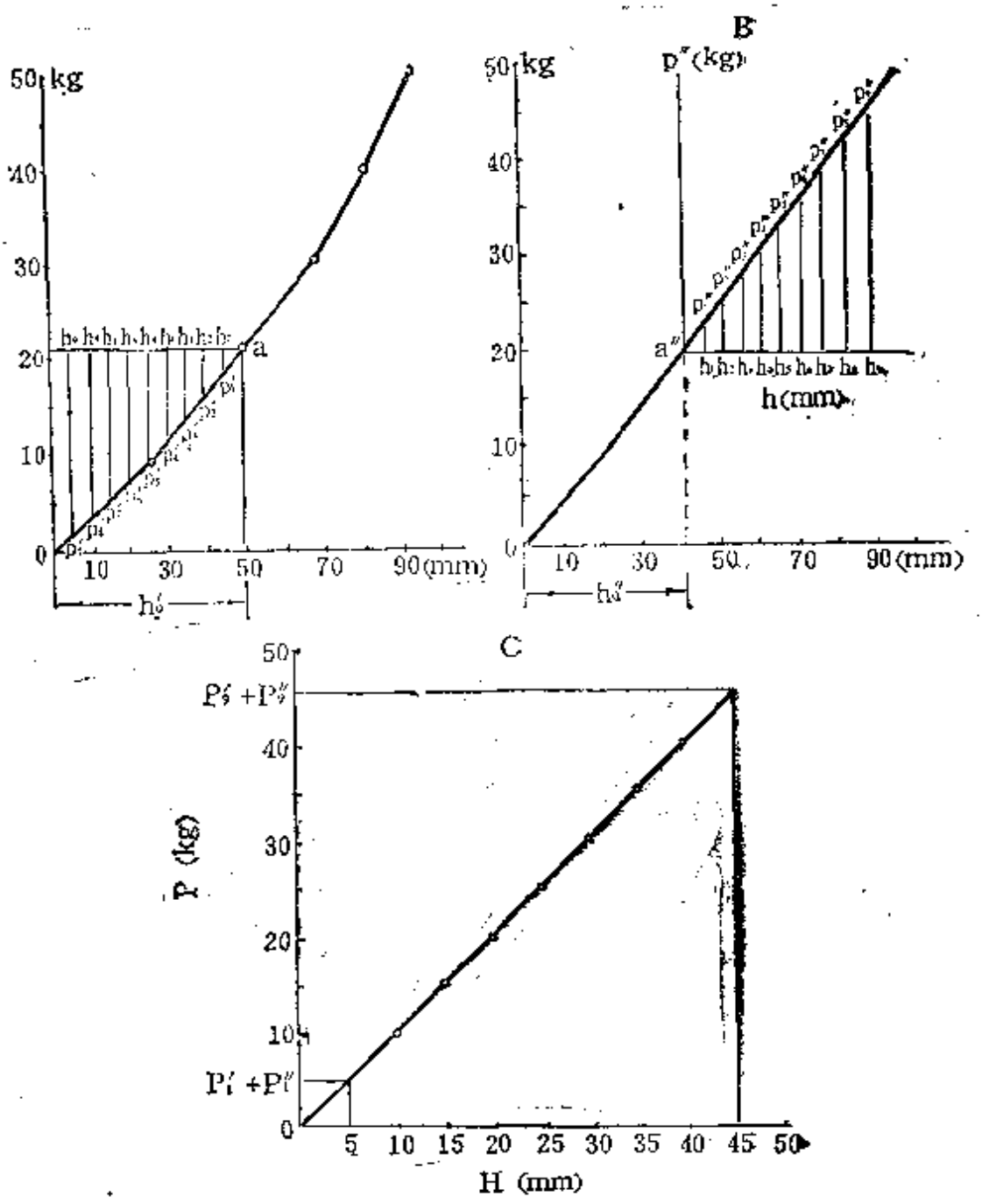


图 4 - 6　弹簧标定曲线

A.上弹簧标定曲线　B.下弹簧标定曲线　C.综合标定曲线

于 5 次重复，测点分布于正方形的四角和它的中心（即梅花形）或在有代表性的地段沿着直线方向每隔 1 m取 1 点。将所得的线图结果记下号码、测定日期、土壤、利用情况和地点等。由于土壤的坚实度与含水量密切有关，故应同时测定相应土层中的含水量。

3.结果计算　测定的结果如图 4 - 7 所示。

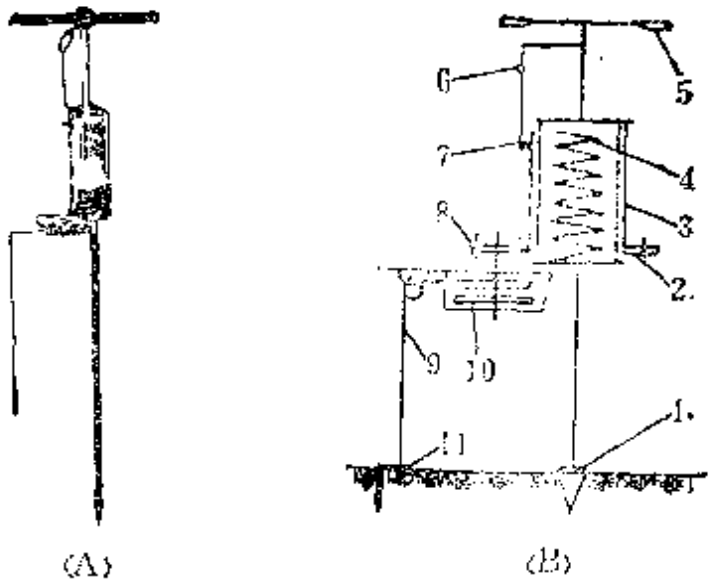


图4-9 SY-1型水田静载式承压仪（A）及其结构（B）图

1.测头 2.大齿轮 3.记录筒 4.压力弹簧 5.手柄 6.记录笔下架 7.画针 8.小齿轮 9.弦线 10.发条弹簧 11.插针

按照上述顺序，继续进行其它点的试验。

每块被测地的几个测点，可以记录在同一张记录纸上，诸点的平均值（消除偶然因素的影响）可表示该地块土壤坚实度—深度曲线。

由于圆锥穿入土的速度可对测量结果产生影响，故向手柄上施加压力的速度应尽可能慢。在测定过程中，压头杆应始终保持与地面垂直。注意土壤中水稻根系和有机肥料中的残茬等对测定结果的影响。对每块地要作多点重复，测点要均匀地分布在被测的田块上。

3.结果整理 仪器标定（即弹簧的标定）及测定结果的计算与前述方法相同，因水田土壤的坚实度较小，必须在测定结果中外加仪器的自重。

（四）TFS-Ⅱ型土壤硬度计① TFS-Ⅱ型土壤硬度计是吉林省农业科学院设计的。主要组成部件有：1.钢制圆锥体：底面直径18mm，高40mm，与芯杆相连。2.螺帽：即地面接触圈，

① 见《土壤肥料》1982年5期35页。

是土壤接触的读数最终指标。3.套管：长102.8mm，内径20mm，管壁厚2mm的钢制圆管。4.弹簧：置于圆锥底部承载座上。钢丝直径2mm，共24圈，其中有效的22圈，总长110mm。5.控制螺钉：旋入圆锥体相连的芯杆槽内，以固定芯杆不移位。6.中间套：与套管、分度器壳相连接，套内放置内螺管。7.内螺管：上与分度指示部件，下与圆锥体芯杆上端销子连接，内螺管下端有双向内螺纹槽，随圆锥体压入土壤，芯杆销子上移，带动内螺管及其上端的分度指示器顺时针转动。8.固定螺帽：用以固定分度器壳。9.分度器壳：旋转可调节分度轴高度。10.分度指示器：由轴承座、分度轴、分度指针、分度盘等组成，轴承座上有滚珠，分度盘分度为60分，每一刻度相当于弹簧压缩长度的60分之40（图4-10）。

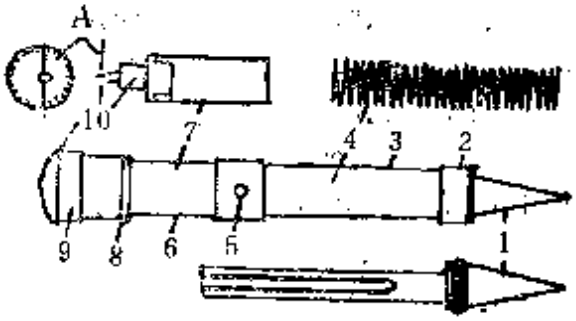


图4-10 TFS-Ⅱ型硬度计

测定时手持套管，缓缓垂直下按，圆锥体即徐徐插入土中，最后使地面接触圈与地面轻轻接触，至分度指针不再移动时为止。圆锥体被压入套管内的长度，即弹簧被压缩长度，反映在分度盘上即为土壤的指标硬度。读取指标硬度，通过公式换算成为土壤实际硬度，以 kg/cm^3 表示（表4-8）。

对耕层表面疏松状况的检查，一般要求测定20次以上，表层下部耕层一般以10次为宜，犁底层以下5至10次。剖面硬度鉴定，一般测定5次即可，表层可稍多到10次。

（五）简易土壤坚实度仪　这是一种靠手的压力把圆锥形柱塞压入土，而由一钢环（或握力计）反映土壤坚实度的仪器（图4-11）。这类坚实度仪很轻便，可供野外土壤调查时用。如用握力计为计内部件，则它的刻度必须校准。

测定时测力杆必须保持与地面垂直，每当柱塞入土3或5cm作一读数，施力均匀，力使柱塞入土的速度保持一致。应有二人

表 4-8　土壤硬度換算表

指标硬度		实际硬度	指标硬度		实际硬度	指标硬度		实际硬度
分度	mm	(kg/cm³)	分度	mm	(kg/cm³)	分度	mm	(kg/cm³)
1	0.67	0.0312	21	14.00	2.2542	41	27.33	38.0220
2	1.33	0.0654	22	14.67	2.5698	42	28.00	45.8502
3	2.00	0.1032	23	15.33	2.8890	43	28.67	55.7790
4	2.67	0.1500	24	16.00	3.2748	44	29.33	68.3622
5	3.33	0.1914	25	16.67	3.6858	45	30.00	84.8680
6	4.00	0.2424	26	17.33	4.2090	46	30.67	106.8636
7	4.67	0.3000	27	18.00	4.7832	47	31.33	136.0308
8	5.33	0.3618	28	18.67	5.4438	48	32.00	176.8500
9	6.00	0.4320	29	19.33	6.1932	49	32.67	234.7464
10	6.67	0.5100	30	20.00	7.0740	50	33.33	317.8644
11	7.33	0.5946	31	20.67	8.0868	51	34.00	445.3998
12	8.00	0.6906	32	21.33	9.2742	52	34.67	647.9682
13	8.67	0.7980	33	22.00	10.6740	53	35.33	982.0194
14	9.33	0.9150	34	22.67	12.3246	54	36.00	1591.6500
15	10.00	1.0482	35	23.33	14.2506	55	36.67	2811.9678
16	10.67	1.1964	36	24.00	16.5798	56	37.33	5559.4104
17	11.33	1.3608	37	24.67	19.3770	57	38.00	13440.6000
18	12.00	1.5468	38	25.33	22.7022	58	38.67	45592.0002
19	12.67	1.7562	39	26.00	26.8110	59	39.33	370960.0002
20	13.33	1.9884	40	26.67	31.8624	60	40.00	∞

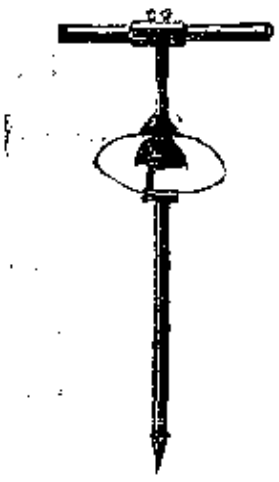


图 4-11　简易坚实度仪

操作，一人把柱塞压入土壤，另一人在旁记载土壤的阻力和入土深度。

二、土壤粘着力和粘结力的测定

（一）土壤粘着力的测定　土壤粘着力是指土壤在湿润状态下具有粘着农业机具、车轮等其他物体的能力。显然土壤对机具发生粘附时，将增加耕作阻力，造成耕作困难。

粘着力的大小决定土壤的机械组成、结构及含水量。粘重无结构的土壤，比质地轻的或有结构的土壤附着性较强。土壤含水量从总持水量的60—80%就开始有粘附性，对无结构的土壤，粘着性呈现的含水量要低些。

测定土壤粘着力通常都用金属板在一定压力下与土壤接触粘着后测定把板拉离土壤所需要的力，土壤粘着力就是每平方厘米的金属板离开土壤所需力（g）的大小。单位用g/cm^2。根据这个原理土壤粘着仪有天平式的，也有拉簧式的。

1.天平式土壤粘着仪

（1）仪器设备：天平式土壤粘着仪，由1/100天平改制而成（图4-12），天平左边仍为称盘，右边改成悬挂带有10cm^2金属板的金属杆，杆的长度可自由调节，改制后的天平左边的称盘（或连同盛砂容器）和右边的金属杆及金属板的重量应相等，如不相等则在最后计算时应考虑相应的校正值；铁砂或石英砂及盛砂的壶；1/100天平；烘箱；铝盒或称量瓶；干燥器及刮土刀等。

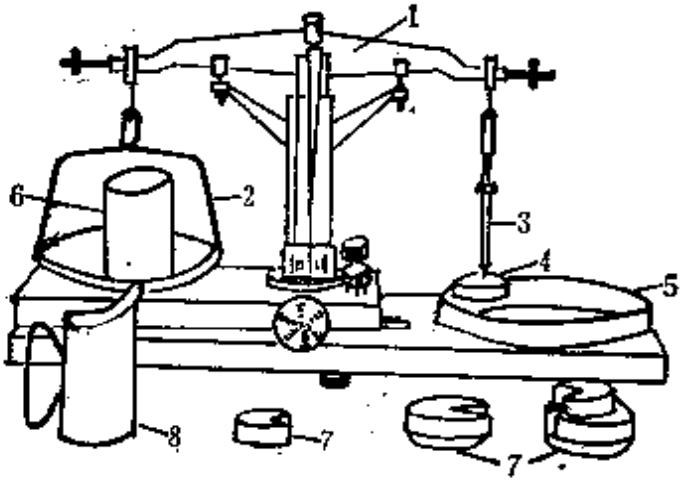


图4-12 用1/100天平改制的土壤粘着仪

1.天平臂 2.称盘 3.长度能调节的金属杆 4.金属板（面积为10cm^2） 5.铁盒（盛土样） 6.铝盒或杯子（盛铁沙） 7.砝码 8.盛铁砂壶

（2）测定步骤：取50g风干土（过1mm筛孔）分别加入不同的水量，均匀搅拌，于干燥器（无干燥剂）中静置24h，将土

样放入粘着仪右侧的铁盒中，用刮土刀将土样制成大于10cm²的土片，并将土面刮平。然后将金属板落下与土壤光平面接触，加砝码200至500g，使金属板与土面接触30s，而后取下砝码，固定金属杆长度。用铁砂从砂壶中以细股状地倾入左边天平盘的铝盒中，直至右侧金属板离开土样表面为止。

称取大铝盒中铁砂（或石英砂）的重量，同时取部分土样于105℃烘箱中烘干，测定含水量，每种含水量的粘着力试验均应有重复3次。所得结果为使10cm²圆盘从土壤上脱离所必需的力。

（3）结果计算及资料整理：

$$\text{土壤粘着力} = \frac{\text{铁砂（或石英砂）重量（g）} \pm \text{天平的校正值}}{\text{金属板面积（cm}^2\text{）}}$$

不同含水量的土壤，由湿到较干的分别测定，一直到土壤停止粘着圆盘为止，将各次所得粘着力试验结果填入表4-9，并且以土壤含水量为横座标，粘着力为纵座标，绘成土壤粘着力随土壤含水量的动态变化曲线。

表4-9　粘着力试验结果记录表

土壤含水量（%）					
铁砂(或石英砂)(g)					
金属板面积（cm²）					
土壤粘着力(g/cm²)					

2.拉簧式土壤粘着仪(图4-13)　圆筒形的盛土容器，盛风干细土(过2 mm筛)装满后压实，压实用压实器，压力为4 kg/cm²，使容器装满，最后放入水槽中，容器底下垫滤纸，上面放1 kg左右的重物，添水至水面高出土壤底面1.5cm左右，放置12 h，使其吸水饱和。自水槽取出后，再用压实器按4 kg/cm²的压力，除去渗出的水分。盛土容器放在金属粘结板上，通过连接器

固定在弹簧秤下面，然后摇动升降柄，约按每分钟增加100g/cm²的速度增加张力，当容器底部从粘附板脱离时，即读取刻度盘指针（X_1），再将容器轻轻放下与粘结板微微接触，读一次提起容器和连接器时的刻度（X_2），粘着力F_A(g/cm²)即可用下式计算：

$$F_A = (X_1 - X_2)\ f/S$$

式中，f——弹簧秤一个分度张力(g)；

S——粘附面积（cm²）。

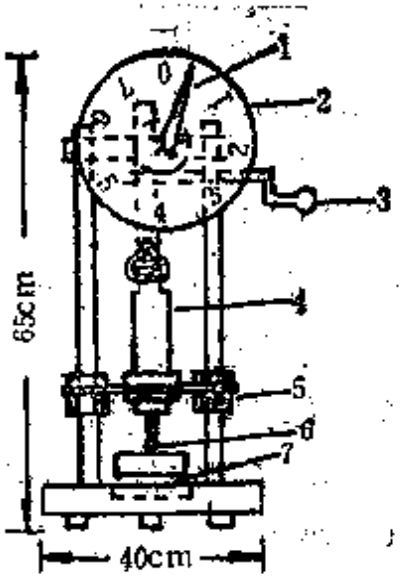


图4-13 拉簧式土壤粘着仪

1.指针 2.刻度盘 3.升降柄 4.弹簧秤 5.支承 6.联结器，下接圆筒形盛土容器 7.粘附板放置位置

（二）土壤粘结力的测定 土壤粘结力是指土壤抵抗外力压碎及裂开的能力。土壤粘结力的大小取决于土壤质地（小于0.001mm的土粒具有粘结性），还与土壤结构、含水量及土壤中胶体物质的种类和数量有关。

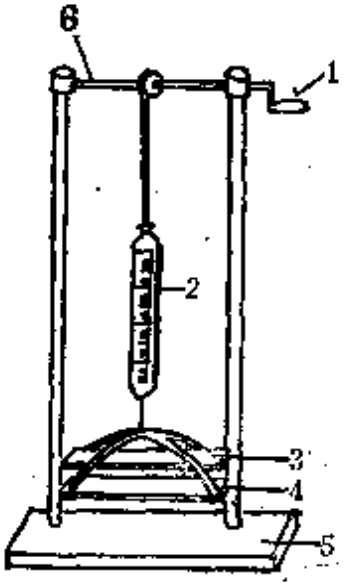


图4-14 土壤粘结力测定仪构造图

1.把手 2.弹簧拉力计 3.固定板 4.活动板 5.基座 6.活动轴

测定土壤粘结力的方法很多，所有方法均基于土块在外力作用下散碎、崩裂时，单位面积所承受的力。

1.仪器设备 土壤粘结力测定仪：测定仪（图4-14）由拉力弹簧、固定板、活动板（与拉力弹簧相连）、活动轴、把手及基座构成。

1/100天平、钢质(或铝质)模壳（1.5×1.5×1.5cm³）；

烘箱、铝盒、干燥器、小刀等。

2.测定步骤　取原状土块，切成1.5×1.5×1.5cm³的土体。无结构的土壤，应事先制成土块。制作方法是：取过1mm筛的风干土数份，分别加水使含有几种含水量（但都应在可塑范围内），用力调匀后置于无吸湿剂的干燥器中，经24h，使土粒均匀吸水，取出后用模壳制成1.5×1.5×1.5cm³的土块供测定用。另取这样的立方体土块三块，于105°C烘箱中烘干后，用作测定土壤最大粘结力。

调整测定仪，使弹簧拉力计上的指针位于零点。从干燥器（无吸湿剂）中取出含水量不等的立方体土块，立即称重（精确至0.01克），称后置于活动板与固定板之间准备测定。

测定时顺时针方向转动把手，此时缠在轮上的钢条紧牵拉力计及固定于其下部的活动板，使拉力计的弹簧紧张，土块则在固定板与活动板之间挤压，转动把手直至土块破碎为止，及时记录下土块破碎时的压力。压碎后的土块，立即放入铝盒，按烘箱法测定其含水量。

3.结果计算及记载（表4-10）

$$\text{土壤粘结力} = \frac{P\ (kg)}{S\ (cm^2)}$$

P——土块破碎时弹簧指针指示的压力（kg）；

S——土块面积（cm^2）。

表4-10　土壤粘结力记载表

土壤含水量（%）				
土块面积（cm^2）				
破碎土块压力（kg）				
土壤粘结力（kg/cm^2）				

三、土壤塑性的测定

土壤在湿润状态下，使其变形，而当外力作用停止后，仍能保

持其形状的性质，称为塑性。土壤塑性只能在一定的湿润范围时才能具有，土壤过干或过湿时都不具有塑性。

土壤过湿，土壤能随水流动，呈现流性，流性下限的含水量也就是塑性的上限。土壤水分过少，以致土壤不具有可塑性能，土壤滚搓成条的界限时的含水量称为塑性下限。塑性上限与塑性下限的土壤含水量（%）的差数，称为塑性指数（或可塑值）。塑性指数越大的土壤，其可塑性越强。

塑性上限、塑性下限及塑性指数，与土壤机械组成、黏粒的含量及性质、结构、有机质含量等都有密切关系，土壤塑性是鉴定土壤物理力学性质的重要指标之一。

（一）土壤流限的测定　有碟式流限仪测定和锥式流限仪测定法两种。

1.碟式流限仪法

（1）仪器设备工作原理：碟式流限仪（图4-15）由铜皿（直径10cm）、凸轮、摇把及硬质塑料台座组成。摇动摇把凸轮即可使铜皿逐渐翘起，后来并能自由落下。台架上有I、H螺丝可以调节凸轮与相碰板的距离，使铜皿翘起的高度，准确地高出台座1cm。

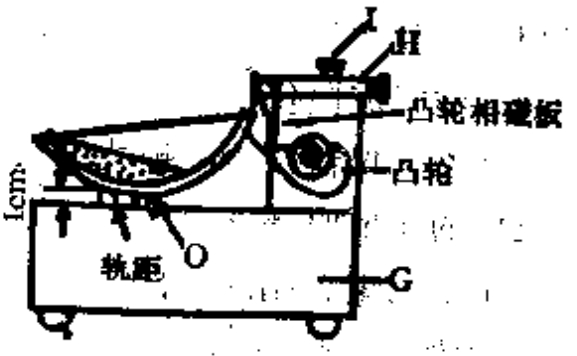


图4-15　碟式流限仪

（2）测定步骤：取过1mm筛孔的风干土20—30g置于铜皿中，加水调至糊状，拌和后置于盛水的干燥器中，静止过夜。

从干燥器中取出拌和土样的铜皿，将土样再仔细的搅和一次。将土样在皿底抹平，土样厚度约有1cm厚，用刮土刀将土样划成V型沟槽如图4-16A，底宽0.2cm、上宽1.0cm。

将铜皿安放在台座上，摇动摇把，按每秒钟2次的速率使铜皿抬起落下，这个操作继续进行直至土样在底部约1.5mm处合起来，如图4-16B。

如果土壤含水较多，则不到振动10次，沟槽即能闭合。这时

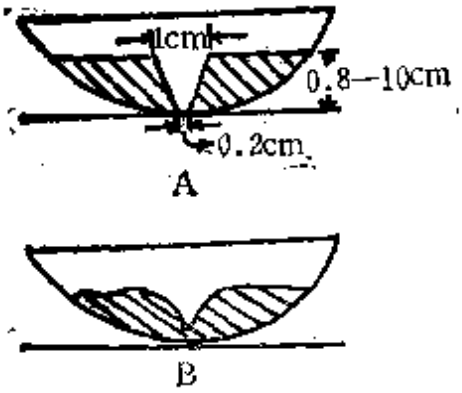


图4-16 测定土壤可塑上限实验前后土样沟槽型状图

A.测前 B.测后

应在空气中用刀反复搅拌，使其水分蒸发。如果土壤水分较少，则需振动数十次沟槽才能闭合，这时可以添加蒸馏水，再反复操作。取二个振动为25—35次时沟槽闭合的试样和二个下落10—25次的试样测定其含水量。这样的试验最好要有2—3次重复。

（3）结果计算：在半对数方格纸上，将所得的振动次数按对数座标，含水量按普通座标点出相应的点，两点联成直线，找出相当于25次振动时的含水量，即为流限的含水量。

2.锥式流限仪法

（1）仪器设备：锥式流限仪的主要四部分。

①不锈钢精制的圆锥体其顶角为30°，高25cm，距锥尖10mm处刻有环形刻度。

②平衡球，用直径3mm之弧形钢丝，两端各联一直径为19—20mm的金属球，两球重量相等。圆锥体和平衡球的总重量为76g(±0.2g)。

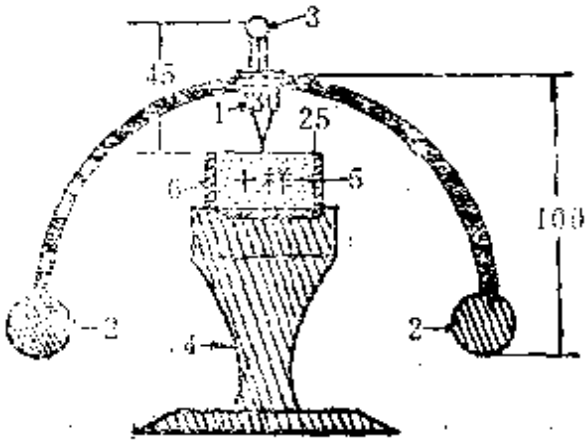


图4-17 锥式流限仪

1.锥体 2.平衡装置 3.柄 4.木质基座 5.土样 6.盛土杯

③盛土杯，金属的或玻璃的，内径40mm，高25mm。

④底座（木质）高100mm。

（2）测定步骤：取过0.5mm筛孔的风干土50g左右，放入瓷蒸发皿中，加水调至糊状，置于干燥器（无吸湿剂）中过夜。过夜后的土样用土刀分层装入盛土杯中，注意勿使土中含有气泡，最后用刀刮除多余的土样，直至土面与杯口平齐，但不能用

刀在上面反复涂抹或敲击，以免产生水析现象。

测定前应检查圆锥仪是否平衡，然后拭净平衡锥，涂一薄层凡士林于锥体上，手提锥体上端的手柄，使锥体垂直于盛土杯中土样的中心，轻放锥体任其自由沉入土中。如锥体在15s内沉入土样10mm(至锥体刻度)，则表示此时土样中的含水量正好是土壤流限，取出部分土样，用烘干法测其含水量。

如果锥体约经15s钟后下沉的深度小于10mm或大于10 mm，则说明土壤中的含水量小于或大于流限。小于或大于流限时，均应重新加水调制土样，反复测定，直至达到标准时为止。

（二）土壤塑限的测定　土壤塑限的测定方法不很完善，至今仍无良好的方法，目前还是以搓条法为常用，因为手工操作，故容易产生人为的误差。

1.设备　毛玻璃一块（15×20cm），铝盒，干燥器，刮土刀，天平等。

2.测定步骤　取过0.5mm筛孔的风干土样30g左右，放于蒸发皿中，添加适量水分，使土壤湿润能调成团即可，然后用湿布盖上，静置过夜。

将制成的土样取出一块，用手捏成团，然后放在玻璃板上滚搓。搓成的土条如恰为直径3 mm时产生裂缝并开始断裂成1 cm长的条时，则此时样品含水量就相当于塑限。如未有此现象，则尚须继续搓滚，随着土样被搓滚，土样中的水分逐渐蒸发，最后终于达到塑限时的含水标准。

取滚搓断裂直径为3 mm的土条4—5 g，放入铝盒中称重，并用烘干法测其含水量即为该土壤的塑限。

本试验应进行两次平行测定，允许平行绝对误差，粘土和壤土≤2%，取算术平均值。

（三）土壤塑性指数计算

土壤塑性指数% = 塑性上限%（流限）－塑性下限%（塑限）

四、土壤膨胀性的测定

土壤膨胀是指土壤吸水后体积增大，反之则为收缩的特性。

一般认为，土壤膨胀是由于土壤胶体，尤其是粘粒部分的水化引起的。胶体的水化包含有二部分，即结晶格的水化和交换性离子的水化，微晶高岭石的水化程度大于高岭石的，钾、钠离子的水化程度大于钙、镁的，由于土壤含有不同种类和数量的粘土和交换性离子，因而具有不同的膨胀性。

土壤的膨胀和收缩随水分的变化而交替进行。在农业生产实践中，由于土壤的膨胀和收缩，常引起土壤的龟裂，损失水分，甚至拉断作物根系，因而也是造成土壤侵蚀的原因之一。土壤的膨胀通常用膨胀仪测定。

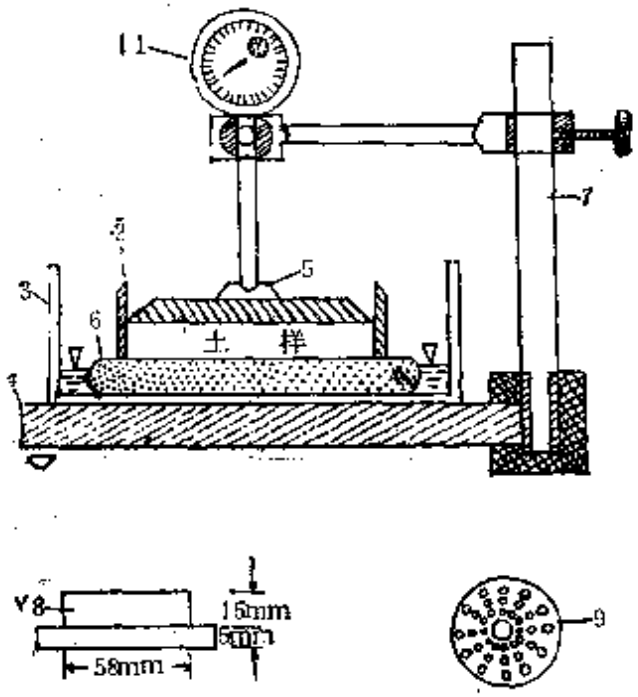


图 4-18 膨胀仪装置图

1.千分表 2.环刀 3.培养皿 4.台座
5.有孔活塞板 6.透水石 7.支架
8.顶土块 9.有孔活塞板（正面图）

（一）仪器设备

（1）膨胀仪（图 4-18）包括环刀（内径5.8cm、高2.5cm）、有孔活塞板、千分表及固定千分表的支架、透水石、培养皿及膨胀仪台座。

（2）顶土块、天平、干燥器、刮土刀、滤纸、橡皮圈、烘箱等。

（二）测定步骤 将环刀内壁涂上一薄层凡士林油，取欲测定土壤的原状土，用顶土块从环刀刃口处推进，使环刀中的土样只留下 1 cm厚的土柱，用刀修去推出部分的土样，取出顶土块，称环刀加土样的重量（准确至0.01g），称后供测定用。

如果采用磨细土样，则先将环刀刃口下垫一层滤纸，滤纸大于刀口的部分沿环刀外壁向上折，力求平整并用橡皮圈固定，装入风干土约4—5 g，用杠杆压缩机进行压土，一般采用5 kg/cm²的压力，时间为3 min，然后如上法用顶土块从刃口处推进环刀，将厚度超过1cm的土样顶出修平，取出顶土块，擦净环刀外壁，称环刀加土样的重量（准确至0.01g），称后供测定用。

供测定用的带1cm厚土柱的环刀，钝口处垫一滤纸，如上法用橡皮圈固定平稳地放置在透水石上之后连同透水石放在蒸发皿中间。将有孔活塞板平整的放在试样顶面上，对准活塞中心装好千分表，将千分表指针调至零点（如不调至零点，读下读数亦可）。

于蒸发皿中注入蒸馏水，水面与土样底面相齐平，记录土样注水时间，并按试验预先设计的时间分别记录千分表上的读数，直至试样不再膨胀为止（读数时间为5 min、10min、20min、30min、1 h、2 h、4 h、8 h、24h、48h，若不需观察动态，则取最后读数即可）。

经测定后，移去千分表，取出环刀中的土样，移至铝盒中称重，而后烘干测其含水量。结果记录见表4-11。

（三）结果计算及绘图

（1）按下式计算试验前及膨胀稳定后的含水量：

$$w_1 = \frac{g_1 - g_0}{g_0} \times 100$$

$$w_2 = \frac{g_2 - g_0}{g_0} \times 100$$

式中：w_1——试验前土样含水量（%）；

w_2——膨胀稳定后土样含水量（%）；

g_1——试验前环刀内土样重（g）；

g_2——膨胀后环刀内土样重（g）；

g_0——环刀内烘干土重（g）。

（2）按下式计算任一时间的膨胀量：

$$\Delta V = \frac{\Delta H}{h} \times 100 = 10\Delta H$$

$$\Delta H = R_t - R_0$$

式中：　ΔV——时间t时土壤膨胀量（%）；

ΔH——时间t时的膨胀增量（mm）；

h——环刀内土壤厚度（mm）；

R_t——时间t时千分表的读数（mm）。

测定土壤膨胀记录表见表4-11。

如有需要可以时间为横座标，膨胀量为纵座标，绘制膨胀量与经过时间的关系曲线。

表4-11　土壤膨胀测定记录表

土壤编号　　试验者

土壤名称　　试验日期

观测时间			经过时间	环刀内土层厚度	千分表读数(mm)		膨胀量	注
d	h	min	(tmin)	(mm)	实验前	实验后	(%)	

第五章　土壤机械组成及结构的测定

土壤机械组成就是指组成土壤的颗粒大小及各种大小的颗粒在土壤中的含量，通过土壤机械组成的分析，测定各级土壤颗粒的百分含量，可以确定土壤的质地。

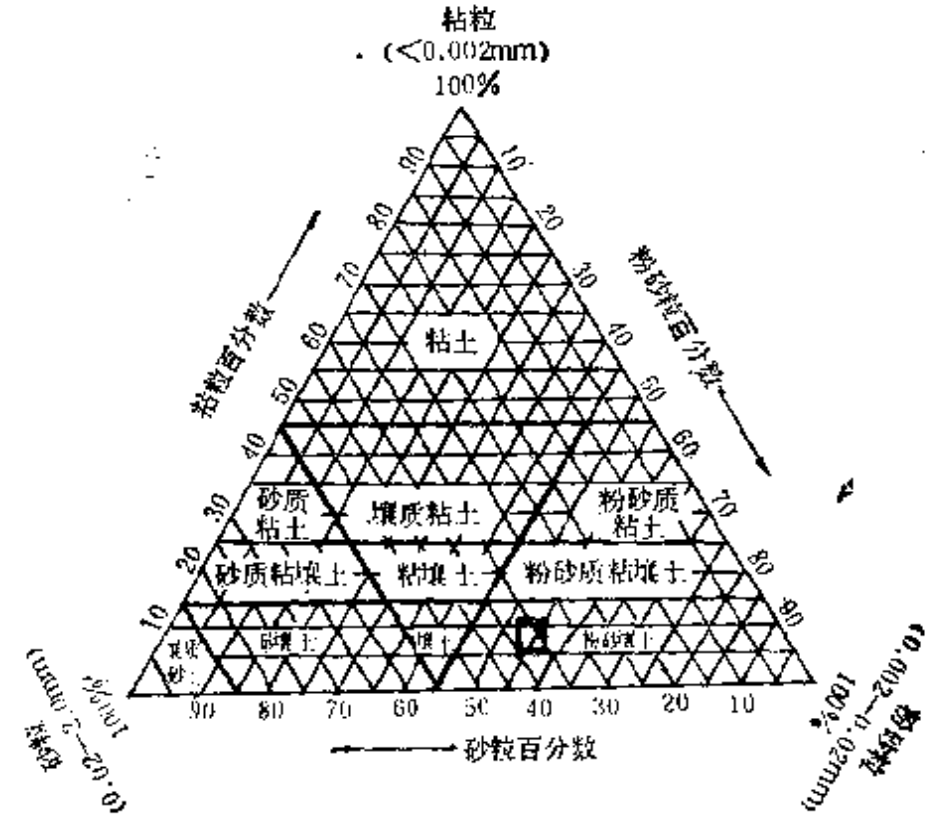
不同直径的土壤颗粒有着不同的理化特性。石砾没有持水性和毛管作用，砂粒干燥时呈单粒松散状态，在水中不膨胀，持水性很差，没有收缩性和塑性，毛管性很差，粉粒在水中不易膨胀或膨胀甚小，无塑性，透水性较差，毛管性较活跃。粘粒湿时具有粘性和可塑性，持水能力大，吸水后强烈膨胀，干时收缩；还由于粘粒巨大的比表面积，能吸附土壤溶液中的阴阳离子，对土壤中的许多化学反应起重大作用。因此，确定土壤的机械组成对于评定土壤的农业性状十分重要。

土壤颗粒的分级，解放前常用的有国际制和美国制标准，后来也曾引用过苏联制标准（表5－1）。国际制只分五个粒级，美国制和苏联制都将砂和粉砂以及粘粒进一步细分，在深入研究土壤性质时很有必要。确定土壤质地名称时，国际制和美国制都按砂、粉砂、粘粒三个组分的百分含量，用三角形分类表来表示（图5－1），苏联制则以物理性砂粒和物理性粘粒两个粒级的百分含量，并且不同土壤类型有不同的标准（表5－2）。文革后，中国科学院南京土壤研究所及中国科学院西北水土保持生物土壤研究所总结群众经验，并结合我国农业生产特性，订出了我国土壤颗粒成分分级标准（表5－3）和土壤颗粒组成分类（质地分类）标准（表5－4），含砾石多的土壤要在质地前面冠以形容词，砾质多少也有标准（表5－5）。

土壤结构性是指土壤破碎成单粒、微团聚体和团聚体的特

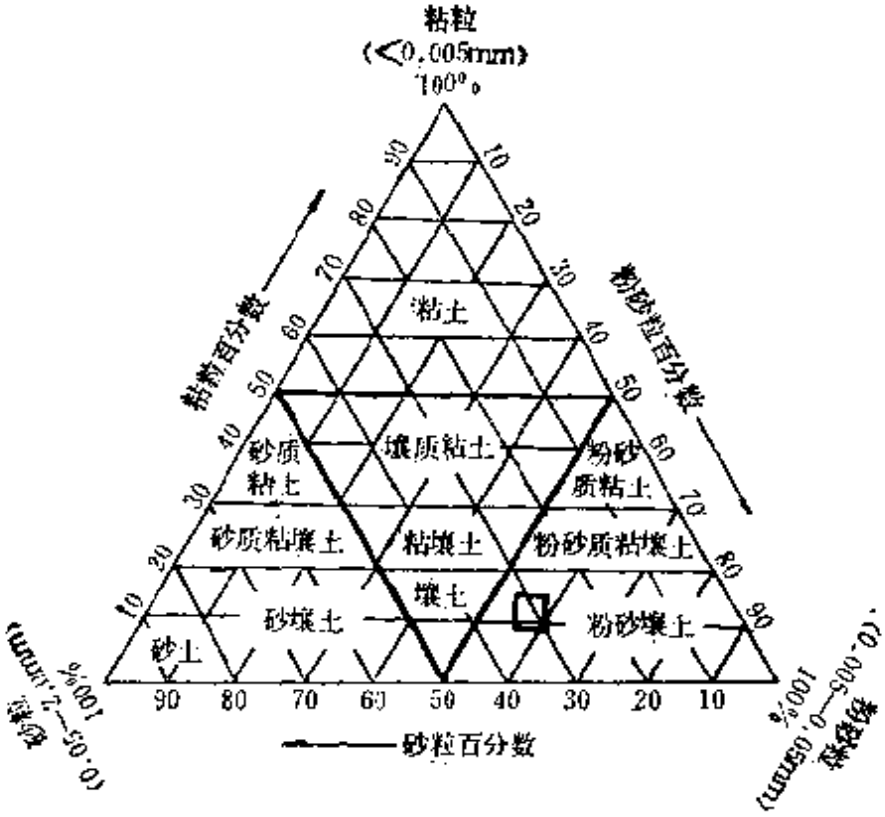
表 5-1　土壤颗粒分类

国际制		美国制		苏联制	
颗粒直径（mm）	分级命名	颗粒直径(mm)	分级命名	颗粒直径（mm）	分级命名
					土壤的石块部分
>2.0	砾	>2.0	砾	>3.0	砾石
2.0—0.2	粗砂	2.0—1.0	极粗砂	3.0—1.0	粗砂
0.2—0.02	细砂	1.0—0.5	粗砂	1.0—0.5	中砂
0.02—0.002	粉砂	0.5—0.25	中砂	0.5—0.25	细砂
<0.002	粘粒	0.25—0.1	细砂	0.25—0.05	粗粉粒
		0.1—0.05	极细砂	0.05—0.01	中粉粒
		0.05—0.005	粉砂	0.01—0.005	细粉粒
		<0.005	粘粒	<0.005—0.001	粘粒
		<0.002	胶粒	<0.001	
				>0.01	物理性砂粒
				<0.01	物理性粘粒



（1）国际制土壤质地分类三角表

图 5-1　国际制和美国制的土壤质地分类三角表



（2）美国制土壤质地分类三角表

表 5-2　苏联卡庆斯基土壤质地分类

物理性粘粒(<0.01mm)的含量(%)			物理性砂粒(>0.01mm)的含量(%)			土壤质地名称
灰化土类型	草原土类型 红壤 黄壤	碱土和强碱化土壤	灰化土类型	草原土类型 红壤 黄壤	碱土和强碱化土壤	
0—5	0—5	0—5	100—95	100—95	100—95	松砂土
5—10	5—10	5—10	95—90	95—90	95—90	紧砂土
10—20	10—20	10—15	90—80	90—80	90—85	砂壤土
20—30	20—30	15—20	80—70	80—70	85—80	轻砂土
30—40	30—45	20—30	70—60	70—55	80—70	中壤土
40—50	45—60	30—40	60—50	55—40	70—60	重壤土
50—65	60—75	40—50	50—35	40—25	60—50	轻粘土
65—80	75—85	50—65	35—20	25—15	50—35	中粘土
>80	>85	>65	<20	<15	<35	重粘土

表 5－3　我国土壤颗粒分级标准

颗粒名称		颗粒粒径（mm）
石块	石块	>10
石砾	粗砾	10—3
	细砾	3—1
砂粒	粗砂粒	1—0.25
	细砂粒	0.25—0.05
粉粒	粗粉粒	0.05—0.01
	细粉粒	0.01—0.005
粘粒	粗粘粒	0.005—0.001
	粘粒	<0.001

表 5－4　我国土壤质地分类

质地组	质地名称	颗粒组成		
		砂粒（1—0.25mm）含量%	粗粉粒（0.05—0.01mm）含量%	粘粒（<0.001mm）含量%
砂土	粗砂土	>70	—	
	细砂土	60—70		
	面砂土	50—60		
壤土	粉壤土	>20	<40	
	壤土	<20		
	砂粘土	>50	—	>30
粘土	粉粘土	—		30—35
	壤粘土	—		35—40
	粘土	—		>40

表 5-5　10—1mm粒径砾质颗粒含量分类

砾质10—1 mm的含量%	分　　级
<1	无砾质（质地名称前不冠）
1—10	少　砾　质
>10	多　砾　质

性，这些结构体是由腐殖质或粘粒将土壤机械组分胶结或粘结而成的，这些结构体的大小、形状和相互排列方式决定了土壤的结构性。土壤结构性是土壤的极重要的特性，并决定着土壤的肥力，在有良好的结构的土壤里形成了最适宜的水分、空气和热状况条件，这些条件通常决定了微生物活动的发育、植物营养物质的代谢和有效性。有结构的土壤具有高度的孔隙性和持水性，能提供作物生长发育的最适条件，反之结构不良的土壤，不利于作物生长。因此分析土壤结构的数量和质量，对于评定土壤的肥力状况是很重要的。

第一节　土壤机械组成的测定

土壤的机械分析方法很多，大约可分为下面几个大类。

（一）筛分法　这个方法是土壤机械分析中最古老的方法，它是应用大小不同的筛子来分离土壤颗粒。此法一般适用于分离大于1mm的土粒，用于分离从1 mm到0.1mm土粒时，则需在水冲洗下进行。在分离小于0.25mm土粒时，常联合使用筛分法及吸管法或比重计法。

（二）静水沉降法　又称烧杯法，这个方法也是比较古老的土壤机械分析方法。它是利用不同的粒径的土粒在水中沉降具有不同的速度的原理来分离土壤颗粒的。测定步骤是把定量的土壤在一定容积的水中加少量氨水或氢氧化钠，制成土壤悬液，把它倒入烧杯中，充分搅拌后静置，经过一定时间后，把含有尚未沉降的土粒的悬液层倾倒出来，这时悬液中土粒的半径是小于按照

司笃克斯公式所要求得出的一定大小的颗粒。重复这一操作若干次，直到沉淀上面的液体完全澄清为止，这样就分离出一定粒级的土壤颗粒。

（三）吸管法　这个方法是比较标准而广泛被采用的一种土壤机械分析方法。

1.仪器设备

（1）吸管装置(图5-2)：包括吸管(25ml) 1，吸取土液用，管端有放射性进水口（沈阳玻璃仪器厂产品）；如无此种特制吸管也可用普通吸管代替。盛水三角瓶(250ml)2，所贮的水作冲洗吸管之用。橡皮管3。抽气装置4，包括两个容量为1000ml以上的下口瓶（4a及4b），两瓶用橡皮管连接（图5-2），两瓶内所装总水量不超过一个瓶的总容积。抽气吸液前，先转动三向开关9接通1和3并关闭8，吹气入3，以排除吸管1头部中可能残留的水液，然后关闭9。在吸液时，把吸管沉入土液中，调节好吸管的深度，然后让4a留在桌面上，而让4b放在尽可能低的地方（如地板上），这时4a内的水由于重力关系就要流向低处4b内，这样就使4a内的空气减压。转动三向开关9至使4a和吸管1直接通路，这时土液就自动吸入管内，至25ml刻度时即可把开关9关闭（在实际操作时应尽可能吸至25ml刻度处，如有上落，则须把实际吸取的容积记下，以资计算）。经过若干次抽吸后，4a内的水都流入4b内；这时可转动三向开关9，使4a直接和3通路，把4b举高，水就自动流回（4a），关闭9又可进行抽吸如前。支架5。

（2）搅拌棒（图5-3），可以用不锈金属制成，也可以用长约50—55cm的粗玻棒，在其下端安装一带孔厚胶板（胶板直径略小于沉降量筒的直径，约5cm，孔的直径约3 mm）。

（3）土粒沉降筒（图5-2的7），即1000ml量筒，直径约6 cm，高约45cm。

（4）恒温水槽：大小依放置量筒的数量而定。盛水高度应略低于量筒，水槽两壁为玻璃，以便观察。

（5）500ml三角瓶，瓶口有橡皮塞，塞上装有直立冷凝器，

在煮沸土液时供回馏用。

（6）电炉。

（7）直径为6 cm（或相近）的小铜筛，其筛孔直径分别为0.25，0.5，1，3 mm。

（8）大漏斗（直径10cm）及小漏斗（直径为6—7 cm）。

（9）天平（感量为$^{1}/_{10000}$）。

（10）高型称瓶（高5cm，直径为3 cm）。

（11）砂浴或电热板。

（12）其他：秒表，温度计（60℃或100℃），烘箱（105℃），蒸发皿，干燥器，三角瓶，量筒（100ml）等。

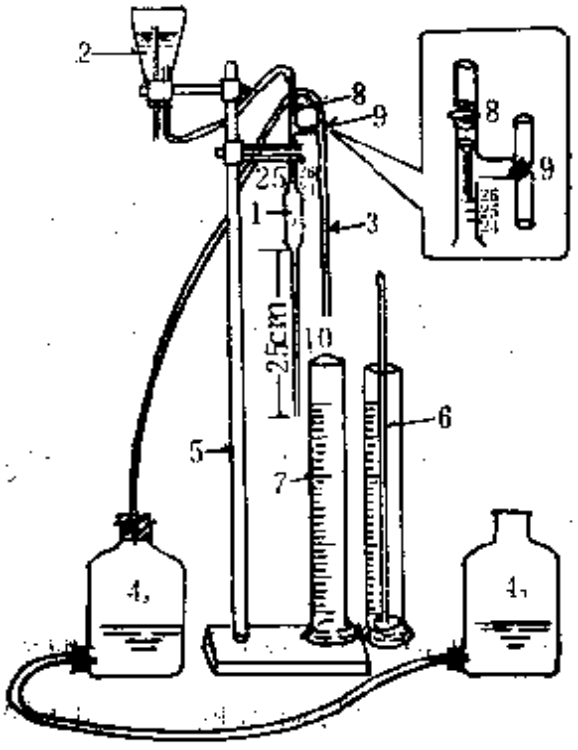


图5-2 吸管装置

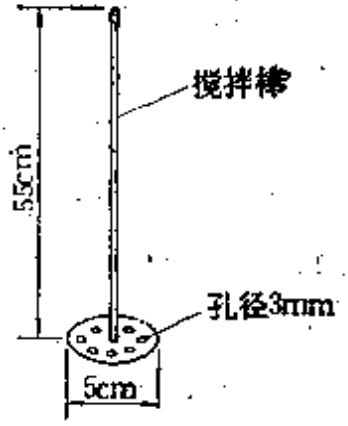


图5-3 搅拌棒

2.试剂

（1）10%HCl溶液：取10ml浓盐酸（化学纯），加90ml蒸馏水混合而成。

（2）0.2*N* HCl溶液：取浓盐酸（化学纯）250ml，用蒸馏水稀释至15000ml，摇匀。

（3）0.05*N* HCl溶液：取浓盐酸（化学纯）62.5ml，用蒸馏水

稀释至15000ml，摇匀。

（4）10%NH_4OH溶液：取20ml 1:1氢氧化铵溶液，再加80ml蒸馏水混合均匀。

（5）10%HAc溶液：取10ml冰醋酸（化学纯），再加90ml蒸馏水混合均匀。

（6）4%$(NH_4)_2C_2O_4$饱和溶液：称取4g草酸铵（化学纯）溶于100ml蒸馏水中。

（7）10%HNO_3溶液：取10ml浓硝酸（化学纯），再加90ml蒸馏水混合均匀。

（8）5%$AgNO_3$溶液：称取5g硝酸银（化学纯）溶于100ml蒸馏水中。

（9）0.5*N* NaOH溶液：称取20g氢氧化钠（化学纯），加蒸馏水溶解后，定容至1000ml，摇匀。

（10）1*N* NaOH溶液：称取40g氢氧化钠（化学纯），加蒸馏水溶解后定容至1000ml，摇匀。

（11）0.5*N* $Na_2C_2O_4$溶液：称取33.5g草酸钠（化学纯），加蒸馏水溶解后，定容至1000ml，摇匀。

（12）0.5*N*$(NaPO_3)_6$溶液：称取51g六偏磷酸钠（化学纯），加蒸馏水溶解后，定容至1000ml，摇匀。

3.测定步骤

（1）分离砾石：取风干土100—150g（含石砾多的，应取200—300g或更多些），放在研钵中，用带橡皮头的研杆研碎，并用孔径为1mm的筛子过筛，用粗天平将筛出的全部细土（小于1mm的）称重，并将留在筛上的直径大于1mm以上的石砾），烘干称重，计算其占烘干重的百分数。

（2）称取试样：取经过1mm筛孔的风干土样40—50g，分成3份，分别测定吸湿水、盐酸处理洗失量及制备机械分析用的悬液。土壤重量分配是：①测定吸湿水，粘土为4—5g，砂土为10g；②测定盐酸处理洗失量，粘土为10—15g，砂土为20—30g；③制备机械分析用的悬液，重粘土和重壤土为10—15g，砂壤土

和砂土为20—30g。

（3）去除碳酸盐：取上述土壤10—20g二份，一份为测盐酸处理损失量，一份为机械分析样品的制备，分别放在蒸发皿中，滴入10%HCl，如无气泡发生，表示土壤无游离碳酸盐，可直接按下一步骤进行工作。如有气泡则须另加0.2*N* HCl，直至样品无CO_2气泡出现为止（每次加入0.2*N* HCl 1 ml，并用带胶皮头的玻璃棒缓慢搅动）。

（4）除交换性钙镁等离子：土壤中碳酸盐经用0.2*N* HCl处理去除后，其胶体表面上仍可能含有交换性Ca^{2+}、Mg^{2+}等离子，其中以Ca^{2+}为主，它们仍然影响土粒的分散，因此，必须用0.05*N* HCl继续淋洗土样，使其胶体全部被H^+所饱和。为此，将上述曾用0.2*N* HCl处理过的两份土样用0.05*N* HCl分别冲至滤纸上过滤，其中一份是测定盐酸洗失量用的，过滤前须先将滤纸烘干称重；另一份制备悬液用，其滤纸无须事先称重。不断地用0.05*N* HCl淋洗土样，淋洗时要待第一次加入的0.05*N* HCl淋干后，再加入下次的HCl，这样可以加速淋洗速度，直洗至滤液中无Ca^{2+}为止（取滤液2—3 ml，加滴10%NH_4OH至有NH_3味后，再加10%HAc，使之呈微酸性，然后加饱和的$(NH_4)_2C_2O_4$，加热至沸，如无白色沉淀（CaC_2O_4），表示土样中已无交换性Ca^{2+}）。再用蒸馏水洗净多余的HCl，淋洗至滤液中无Cl^-为止（用试管取滤液少许，加入10%HNO_3 1—3滴，使溶液酸化，然后加入5%$AgNO_3$ 1—2滴，如无AgCl白色沉淀，表示Cl^-已洗尽）。

（5）定盐酸洗失量：将已称重的滤纸上的土样连同滤纸一同移入表玻璃或蒸发皿或称瓶中，在105℃烘箱内烘干至恒重，计算盐酸洗失量。

（6）分散土粒：将另一份滤纸上的土样全部洗至500ml三角瓶中（用洗瓶冲洗滤纸），使其总容量约为250ml。然后根据土壤的盐基交换量的不同，加入1*N* NaOH溶液（对交换量为每百克土10毫克当量的土壤，分散时应加入1ml1*N* NaOH溶液，其余可依

此比例类推)。对不同的土样再加入不同的分散剂：石灰性土壤，每10g用0.5*N*偏磷酸钠10ml；中性土壤，每10g土用0.5*N*草酸钠10ml；酸性土壤，每10g土用0.5*N*氢氧化钠10ml。摇匀后静置2h，并每隔15min摇动一次。随后将三角瓶放在电热板上(或沙盘上)，装上冷凝回馏管，煮沸1h，在沸腾前要不断摇动瓶子，以免土粒沉积于瓶底部结成硬块，影响分散。

(7)测定各组粒级：将煮沸后的土样，冷却后，经0.25mm的小筛，往1000ml量筒中过滤（注意：过滤时应用洗瓶细而急的蒸馏水冲洗筛上的土粒，并用带胶皮头的玻璃棒微微搅动剩余的土粒，切勿用大量蒸馏水冲洗，以免量筒中悬液超过1000ml），留在筛上砂粒（1—0.25mm）洗入高装称量瓶中，倾掉上部清水，于105℃烘箱中烘干，测出1—0.25mm颗粒重量。

将量筒中过滤土样悬液加蒸馏水至1000ml刻度，用带孔搅拌棒上下搅动1 min，静置于温度变化小无阳光直射的地方(最好放置于恒温水槽中)。另取一支量筒盛水安放温度计，按表5-6所规定的吸取时间及取样深度吸取各级土粒悬液。实际测定工作中各级粒径取样深度采用：

＜0.05mm，取样深25cm；

＜0.01mm，取样深10cm；

＜0.005mm，取样深10cm；

＜0.001mm，取样深10cm。

将量筒中悬液搅拌均匀后，按表5-6规定的时间提前30s将吸管轻轻放入悬液中，在规定时间到达时，吸取25ml悬液（各级土粒吸取25ml悬液所需的时间为：＜0.005mm为30s；＜0.01mm为25s；＜0.05mm为20s）。将吸管中25ml悬液注入高装称量瓶中，并用少量蒸馏水（图5-1中2瓶里的水）冲洗吸管（洗入称量瓶中），随后，将称瓶放在电热板或沙浴盘上，使水分蒸发至将干，然后放入105℃烘箱中烘至恒重，求出粒级重量。

4.结果计算

表 5-6　土壤颗粒分析各级土粒吸取时间表

〔土粒比重：2.65。（h）代表时，（′）代表分，（″）代表秒〕

土粒直径(mm)		<0.05		<0.01	<0.005	<0.001
取样深度(cm)		25	10	10	10	10
温度(℃)	6	2′44″	1′06″	27′18″	1h49′12″	45h30′03″
	7	2′39″	1′04″	26′28″	1h45′52″	44h06′39″
	8	2′34″	1′02″	25′41″	1h42′45″	42h48′48″
	9	2′30″	1′00″	24′57″	1h39′47″	41h34′40″
	10	2′25″	58″	24′15″	1h36′58″	40h24′15″
	11	2′21″	57″	23′33″	1h34′14″	39h15′40″
	12	2′17″	55″	22′54″	1h31′38″	38h10′48″
	13	2′14″	54″	22′18″	1h29′11″	37h09′38″
	14	2′10″	52″	21′42″	1h26′49″	36h10′20″
	15	2′07″	51″	21′08″	1h24′31″	35h12′52″
	16	2′04″	49″	20′35″	1h22′22″	34h19′07″
	17	2′00″	48″	20′04″	1h20′17″	33h27′14″
	18	1′57″	47″	19′34″	1h18′17″	32h37′11″
	19	1′55″	46″	19′05″	1h16′22″	31h49′00″
	20	1′52″	45″	18′38″	1h14′30″	31h02′40″
	21	1′49″	44″	18′11″	1h12′44″	30h18′11″
	22	1′47″	43″	17′45″	1h11′01″	29h35′22″
	23	1′44″	42″	17′21″	1h09′23″	28h54′24″
	24	1′42″	41″	16′57″	1h07′46″	28h14′22″
	25	1′39″	40″	16′34″	1h06′15″	27h36′23″
	26	1′37″	39″	16′22″	1h04′46″	26h59′19″
	27	1′35″	38″	15′59″	1h03′21″	26h23′44″
	28	1′33″	37″	15′30″	1h01′59″	25h49′26″
	29	1′31″	36″	15′10″	1h0 ′39″	25h16′05″
	30	1′29″	36″	14′50″	59′22″	24h44′01″

（1）小于某粒径颗粒含量百分数的计算：

$$x\% = \frac{g_v}{g} \times \frac{1000}{V} \times 100$$

式中：x——小于某粒径颗粒含量百分数(%)；

g_v——25ml吸液中小于某粒径颗粒重量(g)；

g——由风干土重经吸湿水%换算的烘干样品重(g)；

V——吸管容积（常用的为25ml）。

（2）＞1mm粒径颗粒含量百分数的计算：

$$＞1\,mm颗粒含量\% = \frac{＞1mm石砾烘干重(g)}{\left(\frac{＜1mm风干土样品总重(g)}{吸湿水\%+100}\times 100\right)+＞1mm石砾烘干重(g)}\times 100$$

（3）吸湿水含量百分数的计算：

$$吸湿水\% = \frac{风干样品重(g)-烘干样品重(g)}{烘干样品重(g)}\times 100$$

（4）盐酸洗失量及其百分数的计算：

盐酸洗失量(g)＝烘干样品重(g)－盐酸淋洗后样品烘干重(g)

$$盐酸洗失量\% = \frac{盐酸洗失量(g)}{烘干样品重(g)}\times 100$$

（5）1—0.25mm粒径颗粒含量百分数的计算：

$$1—0.25mm颗粒(粗砂粒)\% = \frac{1-0.25mm颗粒烘干重(g)}{烘干样品重(g)}\times 100$$

（6）分散剂重量校正：加入样品中的分散剂充分分散样品并分布在悬液中，故对＜0.25mm各级颗粒含量均需校正。但由于在计算中各级含量百分数是由各级依此相减而算出的，所以，分散剂的存在只影响到＜0.001mm测定的数值，故只有＜0.001mm部分的测定值需减去分散剂的含量（详见下面的计算实例）。

（7）计算实例：

①吸湿水含量——5.26%

②10—3mm粗砾含量——（样品中无粗砾）；

③3—1mm细砾含量——1.50%；

④烘干样品重——9.500g；

⑤盐酸洗失量——0.238g；

$$盐酸洗失量\% = \frac{0.238}{9.500}\times 100\% = 2.50\%；$$

⑥1—0.25mm颗粒重——0.048g；

$$1—0.25mm颗粒\% = \frac{0.048}{9.500} \times 100\% = 0.50\%;$$

⑦25ml悬液中小于某粒径颗粒烘干重：

＜0.05mm颗粒重——0.215g；

＜0.01mm颗粒重——0.150g；

＜0.005mm颗粒重——0.115g；

＜0.001mm颗粒重——0.069g；

⑧小于某粒径颗粒占烘干样品重的百分数：

$$＜0.05mm：\ \frac{0.215}{9.500} \times \frac{1000}{25} \times 100\% = 90.53\%;$$

$$＜0.01mm：\ \frac{0.150}{9.500} \times \frac{1000}{25} \times 100\% = 63.20\%;$$

$$＜0.005mm：\ \frac{0.115}{9.500} \times \frac{1000}{25} \times 100\% = 48.51\%;$$

$$＜0.001mm：\ \frac{0.069}{9.500} \times \frac{1000}{25} \times 100\% = 29.09\%。$$

⑨加入悬液中的分散剂（10ml 0.5N氢氧化钠）占烘干样品重的百分数为2.11%，在＜0.001mm部分减去：29.09%－2.11%＝26.98%

⑩由上可得各粒级颗粒占烘干样品重的百分数：

1—0.25mm：	0.50%
0.05—0.01mm：	90.53%－63.20%＝27.33%
0.01—0.05mm：	63.20%－48.51%＝14.69%
0.005—0.001mm：	48.51%－29.09%＝19.42%
＜0.001mm：	26.98%

0.25—0.05mm：100%－（0.50＋27.33＋14.69＋19.42＋26.98＋2.50）%＝8.58%

（8）分析结果评定：土壤颗粒分析的结果可用表格形式表示，如表5-7。

根据土壤颗粒分析结果，按中国制土壤质地分类表（表5-4）命名土壤质地，如果土样样品含有＞1mm粒径石砾，可根据其含量

表 5-7　土壤颗粒分析结果登记表

	样品总号	
	分析号	
	土壤名称	
	层次和深度（cm）	
	吸湿水（%）	5.26
各级颗粒含量百分数（%）	>10mm	—
	10—3 mm	—
	3—1mm	1.50
	1—0.25mm	0.50
	0.25—0.05mm	8.58
	0.05—0.01mm	27.33
	0.01—0.005mm	14.69
	0.005—0.001mm	19.42
	<0.001mm	26.98
	质地名称（中国制）	粘壤土
	盐酸洗失量（%）	2.50
备注		少砾质

按表5-3在质地命名的基础上加以说明。

吸管法允许平行绝对误差：粘粒级＜1%，粉砂粒级＜2%。

（四）比重计法　比重计法是让分散土粒在悬液中自由沉降，经规定的时间后，用特种土壤比重计测定悬液的比重。这种比重计的读数直接指示出悬浮在比重计所处深度上的水液中的土粒含量。土粒沉降速度亦按司笃克斯公式求得。

比重计法的设备及操作较简单，但其精度不及吸管法。

1.设备及药品

（1）特种土壤比重计〔或称鲍氏(Bouyoucos)比重计〕：刻度范围为0—60，单位为每升克数。

（2）土壤筛：筛孔直径为3、2、1、0.5、0.25mm的小

铜筛，铜筛直径为6 cm或稍大些。

（3）沉降筒，即1000ml量筒。

（4）其他：如天平；温度计；烘箱；搅拌棒；漏斗；有厘米刻度的尺；分散土壤用的煮沸设备（包括500ml三角瓶及冷凝回馏装置）；瓷蒸发皿；电热板（或砂浴）；干燥器；带橡皮头的研杆；带橡皮头的玻棒；铝盒；洗瓶；秒表等都同吸管法（如果用振荡法分散土粒，还须备有每分钟能往返振荡约150次的振荡机及500ml振荡瓶或厚壁三角瓶）。

（5）NaCl(化学 纯)；0.5N NaOH；0.5N $(NaPO_3)_6$；0.5N $Na_2C_2O_4$，配制方法同吸管法。

2.测定步骤

（1）比重计校准：土壤机械分析比重计，由于制造过程中的技术条件和人为因素，比重计本身有一定误差，故在分析测定前需要进行精度校正。

普通比重计的刻度都是以待测液的水平面为准的，但在土壤悬液中读数时，因悬液混浊难以读出，因而改读比重计与弯液面顶部相切处的读数。

将土壤比重计悬浮于20°C的纯净蒸馏水中，当比重计稳定后，读其弯液面上缘的读数，如良好的土壤比重计，此时读数应等于零，但实际上可能读数是正值，也可能是负值，故在应用此比重计进行实际测定时，应进行校正，读正值的应从实际读数中减去此数，读负值的应加上此数。

对于比重计刻度的校正，可用经过烘箱干燥后的氯化钠（分析纯）配制一系列不同比重的标准溶液来校准，液温应保持在20°C，可在恒温室或恒温水槽中进行。每1000ml各种比重的氯化钠标准溶液所需的氯化钠的重量及比重计准确读数的换算关系见表5-8。

（2）悬液温度校正：鲍氏比重计的读数是以水温20°C为标准的，实际测定时土壤悬液的温度高于或低于20°C时可按温度校正值表5-9加以校正。

表5-8 特种土壤比重计刻度及弯液面校正计算表

（以NaCl作标准溶液）

20℃时比重计的准确读数（g/L）	20℃时标准溶液容重（g/ml）	每升标准溶液中所需NaCl量（g）	试验时温度（℃）	校正时由比重计测得的平均读数（g/L）	刻度及弯液面校正值（g/L）
0	0.998232	0	20	−6.0	+0.6
5	1.001349	4.56	20	4.0	+1.0
10	1.004435	8.94	20	9.4	+0.6
15	1.007532	13.30	20	15.1	+0.1
20	1.010698	17.79	20	20.2	−0.2
25	1.013815	22.30	20	25.0	0
30	1.016935	26.73	20	29.5	+0.5
35	1.020048	31.11	20	34.5	+0.5
40	1.023165	35.61	20	39.7	+0.3
45	1.026281	40.32	20	44.4	+0.6
50	1.029398	44.88	20	49.4	+0.6
55	1.032514	49.56	20	54.4	+0.6
60	1.035631	54.00	20	60.3	−0.3

表5-9 鲍氏比重计温度校正表

温度（℃）	校正值	温度（℃）	校正值	温度（℃）	校正值	温度（℃）	校正值
6.0—8.5	−2.2	16.5	−0.9	22.5	+0.8	28.5	+3.1
9.0—9.5	−2.1	17.0	−0.8	23.0	+0.9	29.0	+3.3
10.0—10.5	−2.0	17.5	−0.7	23.5	+1.1	29.5	+3.5
11.0	−1.9	18.0	−0.5	24.0	+1.3	30.0	+3.7
11.5—12.0	−1.8	18.5	−0.4	24.5	+1.5		
12.5	−1.7	19.0	−0.3	25.0	+1.7		
13.0	−1.6	19.5	−0.1	25.5	+1.9		
13.5	−1.5	20.0	−0	26.0	+2.1		
14.0—14.5	−1.4	20.5	+0.15	26.5	+2.2		
15.0	−1.2	21.0	+0.3	27.0	+2.5		
15.5	−1.1	21.5	+0.45	27.5	+2.6		
16.0	−1.0	22.0	+0.6	28.0	+2.9		

（3）土粒沉降深度与比重计读数的关系：在沉降筒中自由沉降的土壤悬液是不均匀体，比重计所得数值只能代表浮泡部分悬液的比重，而且当比重计放入量筒悬液中测量时，悬液水面即由于比重计的放入而升高，因而土粒的沉降深度较实际的为大。比重计读数与比重计所代表的深度、土粒沉降深度的关系可用以下公式来计算。

$$L = L_1 + \frac{1}{2}L_2 - \frac{V_b}{2S}$$

式中：L——土粒有效沉降深度；

L_1——自比重计最低刻度至其颈部上各刻度的距离；

L_2——比重计浮泡体积中心最低刻度的距离；

V_b——比重计浮泡的体积；

S——沉降筒横截面积。

由此可见，不同土壤质地的悬液，在同样的沉降时间后放入比重计时，悬液浓时则浮泡距水表面近些，代表的土壤颗粒则细些；悬液稀时，则浮泡距水表面深些，代表的土壤颗粒则粗些。表5-10所提供的用比重计测定小于某粒径土粒下沉时所需的时间表只适用于大多数一般的土壤，极端的过砂和过粘的土壤悬液则误差稍大。

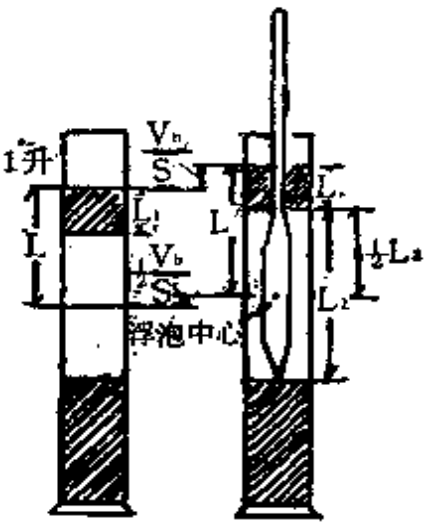


图5-4 土粒有效沉降深度(L)校正图

（4）测定步骤：称取通过1 mm筛孔的风干土50g（精度至0.01g），另取15—20g风干土，烘干，测定吸湿水。将土样按吸管法制备悬液。再将分散后的土样悬液过0.25mm的小筛，留于筛上的大于0.25mm的砂粒，烘干称重，如数量较多，再分别过筛分级称重。过0.25mm筛孔的悬液承接于1000ml量筒中，加蒸馏水至1000ml刻度，用搅拌棒（带孔的胶皮板）上下搅动1min

表 5-10　小于某粒径土粒下沉时所需的时间

温度	<0.05mm			<0.01mm			<0.005mm			<0.001mm		
(℃)	h	min	s	h	min	s	h	min	s	h	min	s
6		1	25		40		2	50		48		
7		1	23		38		2	45		48		
8		1	20		37		2	40		48		
9		1	18		36		2	30		48		
10		1	18		35		2	25		48		
11		1	15		34		2	25		48		
12		1	12		33		2	20		48		
13		1	10		32		2	15		48		
14		1	10		31		2	15		48		
15		1	8		30		2	15		48		
16		1	6		29		2	5		48		
17		1	5		28		2	0		48		
18		1	2		27	30	1	55		48		
19		1	0		27		1	55		48		
20			58		26		1	50		48		
21			56		26		1	50		48		
22			55		25		1	50		48		
23			54		24	30	1	45		48		
24			54		24		1	45		48		
25			53		23	30	1	40		48		
26			51		23		1	35		48		
27			50		22		1	30		48		
28			48		21	30	1	30		48		
29			46		21		1	30		48		
30			45		20		1	28		48		

(上下起落30次)，取出搅棒，静置于恒温处。选取一支校正过的比重计，按司笃克斯沉降公式计算出的在不同温度下各级土粒沉降表（表5-9），在规定时间直接测出某种土样颗粒的含量（<0.05，<0.01，<0.005，<0.001mm）。每次在不同时间测定时，均应在预定时间前5—10s将比重计缓慢放入悬液中，比

重计浮泡部分应在悬液中部，勿使其与筒壁相接触。

3.结果计算

（1）将风干土样重根据其含水百分率换算成为烘干土样重。

$$\text{烘干土样重(g)} = \frac{\text{风干土样重(g)}}{\text{吸湿水\%} + 100} \times 100$$

（2）对比重计读数进行必要的校正。

（3）将校正后的比重计读数按下式进行换算。

$$\text{粒径小于某定值的土粒累积\%} = \frac{\text{校正后比重计读数}}{\text{烘干土重}} \times 100$$

将相邻两粒径的累积百分数相减即等于该两粒径范围内的粒级%。

将筛分出来粒径大于0.1mm的砂粒重量换算成%，必要时并分别计算。

比重计法允许平行绝对误差＜3%。

（五）鉴别土壤质地的感官法测定　本法是以我们手指的感觉为主，而结合视觉、听觉来确定土壤质地，这个方法非但方便，同时熟练以后也相当准确。

鉴别土壤质地时，先取小块土样（比算盘珠子略大），用手指捏碎，然后加入口水或水，藉手指的力量接触磨擦碎土和把它搓成直径约1.5cm的土团，所加的水分以能使土粒团聚为度。此外若含有细砾、新生体或浸入体等，须先检出以免影响感觉。当手指与碎土和土团不断接触磨擦中，我们就可以得出一些概念，其指标见表5-11。

初次工作者可先用已知质地的土壤进行练习，根据各人的体会，即可得出要领来。干旱区域的土壤，感官法鉴别的结果常比室内分析结果偏轻，湿润区和含有机质较多的土壤则相反。

表 5-11 感官法鉴别土壤质地的指标

质地组	质地名称	用手指研磨土壤时的感觉	用手指研磨土壤时的声音	用手指搓成土团（直径约1.5cm）时的状态	用手指捏成薄片时的状态	用放大镜或直接用肉眼观察形状	土壤干燥时的状态	土壤潮湿时的状态
砂土		有含砂粒感觉	有沙沙声	不能搓成土团	不能捏成薄片	主要为砂粒	成散粒	形成流砂
	粗砂土	很粗糙	强	不成搓成土团	不能捏成薄片	基本为砂粒	成散粒	形成流砂
	细砂土	粗糙	中	不成搓成土团	不能捏成薄片	主要为砂粒	成散粒	形成流砂
	面砂土	较粗糙	弱	不成搓成土团	不能捏成薄片	砂粒细而均匀	成散粒	形成流砂
壤土		有细滑均质感		土团松而不光滑	薄片短，不光滑	主要为粉粒	土块较松散	形成淀浆
	砂粉土	有细滑和含砂的感觉		土团松而不光滑	薄片短，不光滑	主要为粉粒，还有砂粒	土块松散	易淀浆
	粉土	有细滑感，如揉面粉一样		土团松而不光滑	薄片短，不光滑	主要为粉粒，砂粒较少	土块松散	易淀浆
	粉壤土	有细滑均质感		土团较松，不光滑	薄片短，不光滑	有粉粒，也有砂粒	稍用力可弄碎土块	—
	粘壤土	有均质、微粘的感觉		土团较松，不光滑	薄片短，不光滑	有粉粒，砂粒较少	稍用力可弄碎土块	—
	砂粘土	有砂及粘的感觉		土团松，不光滑	薄片短，不光滑	有砂粒及粘粒	稍用力可弄碎土块	—
粘土		有细而粘的感觉		土团紧而光滑	薄片长，光滑	主要为粘粒	形成坚硬的土块	形成泥浆
	粉粘土	较细而粘的感觉		土团较紧而较光滑	薄片较长，边缘微裂	主要为粘粒，还有粉粒	土块较坚硬	形成泥浆
	壤粘土	细而粘的感觉		土团紧，光滑	薄片长，边缘有裂痕	主要为粘粒，粉粒较少	土块坚硬	形成泥浆
	粘土	很细而粘的感觉		土团很紧，很光滑	薄片很长，很光滑，无裂痕	主要为粘粒	土块很坚硬，用工具才能弄碎	形成泥浆

第二节　土壤结构的分析

土壤结构是土壤中各种不同大小、形状和不同性质的土壤颗粒或团聚体的总和。在有良好结构的土壤中，往往有适宜的水、气、热条件，有利于作物的生长，所以土壤结构是土壤肥力的综合反映。

通常将直径大于0.25mm的团聚体称为大结构，即大团聚体；小于0.25mm的则称为微结构，即微团聚体。许多人认为，粒径为10—0.25mm的（尤其是1—4 mm的）水稳性团粒结构对土壤肥力有重要意义。但是也不尽然。土壤的微团聚体和分散系数，以及团聚体的孔隙度也都是土壤结构性的一个方面，研究土壤肥力机理时，也常常进行这些项目的测定。

一、土壤大团聚体水稳性的测定

土壤结构有水稳性的和非水稳性的之分。土壤结构分析方法很多，解放前常采用约得尔(Yoder)法进行水稳性结构分析，解放后又有采用干筛法和湿筛法结合的萨维诺夫（Саввинов）法。在实际工作中用得最多的还是约得尔法。

（一）萨维诺夫法　萨维诺夫法分为二部分，即干筛法（测定不同粒径团聚体的含量），及湿筛法（测定土壤团聚体的水稳性程度）。

1.仪器设备　土筛一套，直径20cm，高5 cm，筛的孔径分别为10、7、5、3、2、1、0.5及0.25mm共八个。测定水稳性结构的土筛一套，直径为13cm，高5 cm，孔径分别为5、3、2、1、0.5及0.25mm共六个；

量筒：1000ml；水桶：直径30cm，高35cm；天平：感量0.01g、0.1g；铝盒、电炉、恒温箱等。

2.测定步骤　采样及处理：田间采样时，土壤湿度应适宜，采时土样最好不粘铲，接触不变形。采土面积为10cm^2，深度根

据需要而定。耕作层取样不少于10个点。勿使土块受挤压，从原土样剥去土块外面与铲接触变形的部分，采取保持原来土壤结构的土样1.5—2kg，放在木盒或铁盒内（防止挤压）带回室内。

（1）干筛法：将土样风干，除去粗根及小石块。取风干土样1.5kg（若土样不多，至少也要500g，但不能再少），使通过一套直径20cm，高5cm，孔径顺序依次为10、7、5、3、2、1、0.5和0.25mm的筛组并带盖和底。每筛一次的土样为100—200g，不宜过多。装好后，小心地往返筛动套筛（严防强烈快速筛样）。筛过后，从上部依次取筛。在取每个土筛时，用手轻敲筛壁。在各级筛网上留有各级土粒，它们是：>10、10—7、7—5、5—3、3—2、2—1、1—0.5、0.5—0.25以及<0.25mm的粒级，分别称重（准确至0.05g）计算出各级干筛团聚体占土样总量的百分率。<0.25mm的粒级是根据土壤的分析称样和>0.25mm粒级总量间的差数而计算的。

（2）湿筛法　从干筛各级土壤团聚体中，按比例配成50g风干土样。每一粒级的取量克数等于这粒级在该土壤中百分含量的一半的克数，例如土壤中5—3mm的粒级含有22%时，则平均取样11g，依此类推，称取这样配合土样3—5份，进行重复测定。

为了在湿筛时筛子下部不致堵塞，不要把直径小于0.25mm的粒级倒入土样内，但在计算土样和以后的计算中都要计算这一数值。

将配好的土样小心地放入1000ml沉降筒内，然后再沿沉降筒壁徐徐加水，以赶除团聚体内的气泡，避免闭塞空气破坏团聚体，直至土样逐渐达到饱和状态，静置10min，然后往沉降筒加水至刻度，再静置10min。

将上述量筒用橡皮塞塞住筒口（或手掌盖住筒口），倒转，经几秒钟，一直到大部分土样沉到下部为止；然后再将沉降筒倒转过来，一直到大部分土样沉到底部为止，这样重复10次。

取一套团聚体分析筛（孔径为5、3、2、1、0.5及0.25

mm）装好筛架，浸入水桶中，水面应高出上部筛面5—6 cm。

用手掌堵住量筒口，将量筒口倒置于水中上部筛面上，手掌离筛网约1 cm，在水中移开手掌（防止空气进入量筒），约1 min，量筒中大于0.25mm的土壤团聚体可全部落入上层筛面上。随后，在水中再用手堵住量筒口，从水中取出量筒。

筛子在水中慢慢提起（5—6 cm），然后迅速放落套筛3—4 cm，停3—4 s，依惯性原理，没等土粒下沉至筛面时，又将套筛抬高3—4 cm，如此反复10次。

从水中取下上层两个筛（5及3 mm），其余的筛再按上述办法筛5次。

将留在各级筛上的土粒用洗瓶洗入蒸发皿中，静置，倒去上部清液，再将大蒸发皿中的土样移至小蒸发皿中（已知重），随后在电热板上蒸干，再于烘箱中烘至恒重，称重（准确至0.01g）。

（二）约得尔法

1.仪器设备

（1）团聚体分析仪一台。其中包括：1/4匹马力的马达；振荡架，能放四套筛子，上下移动距离为4 cm，上下振荡速度为每分钟30次；水桶四个，高31.5cm，直径19.5cm，用金属制成；筛子四套，每套包括直径为13cm，高4 cm的筛子5个，孔径为5、2、1、0.5、0.25mm。

（2）漏斗及漏斗架各一个。

（3）称量100g，感量为0.01g的天平一架。

（4）铝盒或瓷蒸发皿若干。

（5）其他：水浴锅或电热板、洗瓶等。

2.测定步骤　样品的采集和处理基本上与萨维诺夫法相同。从野外采来的原状土样，将其中大的土块按其结构面轻轻剥开，使其成为直径约10mm左右的团块，放在纸上风干，风干后用四分法取样。为了保证样品的代表性，可以将样品筛分为三级，即＞5 mm、5—2 mm、＜2 mm的，然后按其干筛百分数比称取样品，配成50g供湿筛用。

将套筛（从上到下的顺序为5、2、1、0.5、0.25mm）放于振荡架上，并置于水桶中。桶内加水达固定高度，使套筛最上面筛子的上缘部分亦在水面之下。将土样放在振荡机上部筛网上，开动马达，使套筛在水中上下振动半小时。再将套筛从水中慢慢取出，静置，稍干，将各级团聚体洗入100ml烧杯中，于水浴或电热板上蒸干，而后烘干称重（准确至0.01g）。

3.结果计算

$$\text{各级团聚体\%} = \frac{\text{各级团聚体的烘干重（g）}}{\text{土样的烘干重（g）}} \times 100$$

$$\text{总团聚体\%} = \text{各级团聚体之和}$$

$$\text{各级团聚体占总团聚体的\%} = \frac{\text{各级团聚体\%}}{\text{总团聚体\%}} \times 100$$

表5-12 土壤团聚体水稳性分析结果记录表（干筛法）

土壤采样地点
土壤及深度　　送验者　　计算者
土壤编号　　分析者　　校核者

土壤	各级团聚体的重量及%（粒径：mm）							
	>10	10—7	7—5	5—3	3—1	1—0.5	0.5—0.25	<0.25
重量(g)	35.01	31.25	17.07	23.28	36.39	30.20	24.19	49.90
占总重%	14.16	12.64	6.90	9.41	14.72	12.21	9.78	20.18
总团聚体重(g)	247.29							

表5-13 湿筛法分析结果记录表

标本重复次数	各级团聚体数（%）（粒径：mm）					>0.25mm团聚体总数
	>5	5—3	3—1	1—0.5	0.5—0.25	
1	0.20	1.24	4.12	7.40	5.53	18.49
2	0.24	0.82	4.59	8.03	5.33	19.01
两次重复之和	0.44	2.06	8.71	15.43	10.86	37.50
平均值	0.22	1.03	4.35	7.71	5.43	18.75

表5-14 土壤团聚体水稳性分析记录表（约得尔法）

土壤采集地点
土壤名称及深度（cm）　　送验者　　计算者
土壤编号　　试验者　　校核者

团聚体粒级（mm）	盒号		盒+土重（g）		盒重（g）		各级团聚体重（g）		各级团聚体占土重的%		各级团聚体占总团聚体的%	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
>5												
5—2												
2—1												
1—0.5												
0.5—0.25												
团聚体总重（g）												
总团聚体占土样的%												

二、土壤微团聚体的测定

土壤微团聚体的测定，有助于了解土壤中由原生颗粒所形成的微团聚体在浸水状况下的结构性能和分散强度，这对于评价土壤的农业利用有很大意义。根据土壤微团聚体测定结果与土壤颗粒分析结果中<0.001mm部分的含量，可以计算出土壤的分散系数和结构系数。分散系数越高，表明土壤的微结构的水稳性愈差，保水保肥能力就受很大影响。所以，在农业生产中要增施有机肥，砂粘互掺，施入结构改良剂等措施，以提高土壤结构性能。

（一）土壤微团聚体组成的测定

1.仪器设备

振荡机；0.25mm孔径洗筛；振荡瓶（容积250ml）；其他与土壤颗粒分析吸管法相同。

2.测定步骤　称取通过1mm筛孔的风干土样10g（精确到0.01g）倒入250ml振荡瓶中，加蒸馏水至150ml左右，静置浸泡24h。另称10g样品，用烘干法测定吸湿水。

将盛有样品的振荡瓶用橡皮塞塞紧，放于水平振荡机中并固定，以防振荡过程中容器破裂、样品损失。开动振荡机（每分钟200次），振荡2 h。

将筛孔直径为0.25mm的筛子放在漏斗上，而漏斗又放在1000ml的量筒上。把振荡瓶的土壤悬液全部倾倒在筛子上，筛出>0.25mm的微团聚体。并加水使过筛后的土壤悬液至刻度。在过筛时，切忌用带橡皮头的玻璃棒搅拌或擦洗，以免破坏样品的微结构。>0.25mm的微团聚体则洗入铝盒，烘干称重并计算百分数。

将制备好的悬液置于吸管架桌子上（和吸管法一样，需注意置于免受阳光直射，昼夜温差小的地方），测量液温，计算各级微团聚体的吸液时间。

使沉降筒内悬液分布均一的方法和吸管法不同，不用搅拌棒，而是将橡皮塞塞紧沉降筒口，然后将沉降筒上下颠倒1 min（上下各约30次），使悬液均匀分布。再按所需的粒级及相应的沉降时间，用吸管吸取各级悬液并移入50ml烧杯中，开启蒸馏水管活塞，用蒸馏水冲洗吸管，使附着于管壁的悬液全部移入50ml小烧杯中。

将盛有悬液的50ml小烧杯放于电热板上，蒸干后放入烘箱（105℃）中烘至恒重，冷却后称重（精确到0.0001g）。

3.结果计算

（1）吸湿水的计算方法，同土壤颗粒分析吸管法，然后再将风干土换算成烘干土重。

（2）小于某粒径微团聚体含量百分数按下式计算：

$$x\% = \frac{g_0}{g} \times \frac{1000}{V} \times 100$$

式中：x——小于某粒径微团聚体含量百分数（%）；

g_0——25ml吸液中小于某粒径微团聚体重量（g）；

g——样品烘干重（g）；

V——吸管容积（25ml）。

（3）＜1mm粒径的各级微团聚体百分数的计算，同土壤颗粒分析吸管法，但无需计算盐酸洗失量，也不必扣除分散剂。

4.注意事项

（1）一般认为土壤微团聚体分析过程中称样的数量要因质地而异：粘土为10g，壤土15g；轻壤土20g，砂壤土25g；砂土30g。

（2）盐土和碱土类型样品的微团聚体分析时，不能应用蒸馏水，因为会引起土样的分散，致使测定结果中粉粒和粘粒含量显著偏高。所以，必须用分析样品的水浸提取液代替蒸馏水作为沉降颗粒的介质。分析样品的水浸提取液，一般应用水土比为25：1为宜。制备方法：在称样时同时称取＜1mm的样品40g，倒入1000ml量筒内，加蒸馏水定容到1000ml，用橡皮塞塞紧沉降筒，上下颠倒摇动10min，然后静置24h，上部的透明清液即为所需的水浸液。

（二）土壤分散系数、结构系数及团聚度换算

1.分散系数的换算　土壤分散系数用来表示土壤团聚体在水中被破坏的程度，是以微团聚体分析的粘粒（＜0.001mm颗粒）与机械分析粘粒（＜0.001mm颗粒）的比例关系求得的。

$$K\% = \frac{a}{b} \times 100$$

式中，K——土壤分散系数；

a——土壤微团聚体分析时的粘粒百分含量；

b——土壤机械分析时的粘粒百分含量。

土壤分散系数愈大，则团聚体的水稳性愈低。如粘质黑钙土的分散系数小于10%，而碱土柱状层的分散系数可达80%。

2.结构系数的换算　土壤结构系数与分散系数的概念相反，是用来表示土壤形成水稳性团聚体的程度的，结构系数的百分数小，说明土壤分散度高，耕性不良。

$$K_c\% = \frac{b-a}{b} \times 100 = 1 - \text{分散系数}\%$$

式中：K_c——土壤结构系数；

a——土壤微团聚体分析时的粘粒百分含量；

b——土壤机械分析时的粘粒百分含量。

应该说明，分散系数与结构系数这两项指标及其计算公式并非完善，只能供研究和鉴定土壤形成水稳性团聚体的能力和土壤团聚体稳定性时参考。这些计算公式只适用于壤土组至粘土组等重质地土壤，而在砂土组中，土壤结构系数在一定程度上是无实际意义的。

3.土壤团聚度的换算　土壤团聚度表示团聚体的水稳性。

$$K'\% = \frac{a' - b'}{b'} \times 100$$

式中　K'——土壤团聚度；

a'——土壤微团聚体分析时$>0.05mm$的稳固性微团聚体含量；

b'——土壤颗粒分析时$>0.05mm$的粒级的含量。

由公式可见，团聚度的增加将意味着微团聚体水稳性的改善。

三、团聚体孔隙度的测定

团聚体的孔隙度与团聚体的大小有关。随着团聚体粒径的减小，其孔隙度也减小。团聚体孔隙度与土壤物理性质和化学性质有关，对作物生长有很大关系。用石蜡法可以测定团聚体的孔隙度，把原状土制成薄片在偏光显微镜下观察，则可以鉴别团聚体孔隙的质量并统计其数量。

（一）石蜡法

团聚体在过热的石蜡中，在排挤空气的同时能透入到团聚体之内，并在冷却时于土样面上留下薄膜，因此利用石蜡法测定团聚体孔隙。

1.仪器设备　0.1mm的金属丝，石蜡，铝饭盒，滤纸，玻璃或金属横梁，精度0.001g天平。

2.测定步骤

（1）大团聚体的固定。从风干土中选出5颗直径约10mm的团聚体，同时称取土样测定含水量。每颗团聚体用已知重量（可将直径为0.1mm的金属丝若干根，剪成同样长度，一起称重，然后平均计算每根的重量）的金属丝捆成十字形，在金属丝的另一端做成小圆圈，便于悬挂称重。

用金属丝捆着的标本在具有0.0001g精确度的天平上称重（P_1）。浸蜡前和浸蜡后的团聚体必须在悬挂状态和标号的情况下称重与保存（在称重时将牌号取下）。

减去金属丝和土壤含水量的重量而求得绝对干燥团聚体的重量（P）。

固定腐殖质土壤样品有四个过程：

①将以金属丝悬挂在玻璃或金属横梁上的标本沉入盛有熔解的石蜡的铝饭盒中，石蜡的温度为90—100°C，并将团聚体放在其中，到停止逸出气泡时为止。

②将团聚体移到盛有石蜡的第二个铝饭盒内，其温度升到150—170°C，稍停几分钟，其目的是为了排除残余的空气。由于石蜡液态，因而可使其进入团聚体的细孔隙。

③将团聚体移到盛有石蜡的第三个铝饭盒内，其温度降到50—60°C。团聚体在其中冷却，石蜡在团聚体内收缩，以致石蜡补充进入孔隙。这样能使孔隙比较彻底地被石蜡堵塞。经过15—20 min，将团聚体从石蜡内取出并在空气中冷却。

④为了去除团聚体表面上的石蜡膜，将团聚体放入第二个铝饭盒中（石蜡温度150—170°C）洗涤一下。为此，将每颗团聚体单独地放入热的石蜡内，并迅速地取出。在团聚体下面所形成的石蜡滴用滤纸吸掉。此后，团聚体应该呈现出新鲜（稍潮湿）土壤状态。

对粘结的和腐殖质少的样品，由于它不会因过热而有损失，故可以一开始就立即放入过热的石蜡内（即温度为150—170°C）固结。以后的步骤与腐殖质土壤相同。

⑤将已固结的土壤团聚体开始在空气中称重（P_2），然后在酒精中称重（P_3）。

在酒精中称重用下列方法进行：在天平盘上装置不与天平盘相接触的专门小台，其上放盛有酒精的玻璃杯，将悬挂在天平盘钩上的已称重的团聚体浸入酒精中（图5－5）。

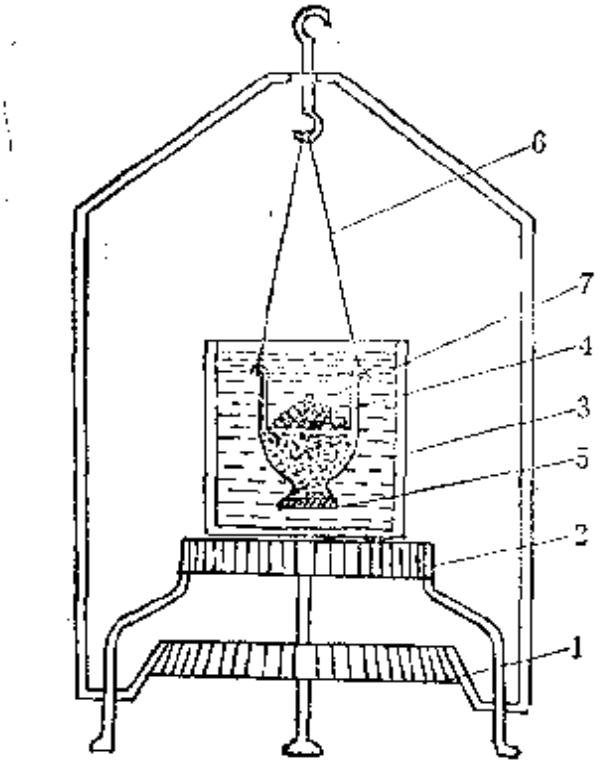


图5-5 静水称重法测定团聚体的孔隙度

1.天平盘 2.三角台 3.盛有酒精的玻璃杯 4.称团聚体的小玻璃杯 5.用铜丝或纱布封住的小杯底 6.细的金属丝（0.1mm） 7.团聚体

使用酒精是因为它能很好地浸润石蜡，并几乎是不溶解石蜡的，水不能浸润石蜡，所以在团聚体表面上会留下影响称重结果的气泡。

⑥用酒精比重计测定酒精的浓度（纯度），按表（物理常数手册）求其密度（D_1）。

（2）小团聚体（从7到1mm）的固定。

①从干筛中筛出的各粒级中选取10—20颗团聚体一起称重，并用滤纸折成“碟子”，在其底部用针刺一些小孔，把称好的团聚体散放在内。

②将盛团聚体的“碟子”放在金属网上，并放入装有已经熔解石蜡（加热至大约100℃）的铝饭盒中，金属网开始只接触石蜡的表面，并使团聚体毛管饱和；当团聚体孔隙内的空气大部分排除以后，将金属网沉没于石蜡中。当气泡停止逸出时使石蜡冷却到70—80℃，并将盛团聚体的“碟子”从石蜡中取出。

③将冷却的团聚体与石蜡硬壳一起从“碟子”底分开，移到铺上有滤纸的热石棉板上。利用大头针将小团聚体细心地沿滤纸

滚动，直到从它们表面除去石蜡膜为止。固结得很好的团聚体不应该有未被石蜡充满的孔隙，其表面上没有明显的石蜡膜。

④将浸过石蜡的团聚体开始在空气中称重，然后在酒精中称重。团聚体在酒精中称重是在特制的小玻璃杯中进行的。小玻璃杯的底部是用细金属网包住，其目的是为了酒精能自由地进入杯内。小玻璃杯上部具有小钩，其上拴有挂在天平盘上的金属丝。先在酒精中称出空的小玻璃杯的毛重，然后再与团聚体一起称重。如图5-5所示，把盛团聚体的小玻璃杯完全沉入放在小台上的酒精玻璃杯内。小玻璃杯不应与大玻璃杯的底和壁接触，并且也不应该使其露出酒精面以上。

3.结果计算

（1）团聚体在空气中和酒精中称重时损失重量（P_2-P_3），相当于团聚体容积（V）的酒精重量。计算酒精的容积（团聚体的容积）。

$$V=\frac{P_2-P_3}{D_1}$$

（2）然后计算团聚体的容重：

$$d_v=\frac{P}{V}$$

式中：P——绝对干燥团聚体重；

V——团聚体的容积。

（3）团聚体的孔隙度按照下列公式计算：

$$P_a=\frac{d-d_v}{d}\times 100 \text{ 或 } P_a=\left(1-\frac{P}{V\times d}\right)\times 100$$

式中：d_v——团聚体的容重；

d——土壤固相的比重；

P——绝对干燥团聚体重；

V——团聚体的容积。

（二）显微镜法　在土壤微形态研究中，经常采用显微镜观测土壤薄片以评价土壤团聚体及其孔隙的数量和质量，还可绘图照像。利用磨片还可以确定样品的矿物组成。

土壤薄片的制备大致分为固结、磨片、清理和观察四个工序。

1.固结　土壤是疏松的多孔体，在制片前首先应把土壤硬化，而不引起任何变化。因此，在硬化时就要选择合适的固结物质、温度和时间，以便使土壤煮透、硬度大而不改变原来的结构状况。

目前常用的固结物质有松香加二甲苯(比例为3：1)，环氧树脂、(邻)苯二甲酸二丁脂(增塑剂)及乙二胺(硬化剂)(比例为1：5：$\frac{1}{10}$)和不饱和聚脂树脂等。采用松香加二甲苯，比例以3：1为好，容易渗入孔隙内，制出的片子质量高。

煮样程序：先把松香研成粉末，通过0.5mm筛，按比例在蒸发皿(150或250ml)内与二甲苯混合，用表面皿盖好静放8h左右，接着放入恒温箱内使其完全融化，用玻璃棒搅匀，保持60—70°C，然后把已编号的土样徐徐放入胶液中，达3—4h，使样品浸润受热均匀。把温度升高至130—135°C，经5—6h，使细孔隙充满胶，增加硬度一直到使胶既能拉成细丝，脆性又好，用手指能压成细粉末为止。此后再降至115—120°C保持1—2h，使胶充满大孔隙。然后把样品由胶液取出，在恒温箱中徐徐地降至室温。这样的温度变化可防止由于温度的突变而引起土壤变形，并可促使土样充分煮透。

当土样冷却至室温时，由恒温箱取出，顺序放入标本盒内(注意其方向位置，以免混乱)。令其充分冷却，妥善保存，以备磨片。

2.磨片　要求把固结好的土块磨成厚度为0.02—0.03mm的薄片，磨制过程包括二次粗磨和二次细磨。

①开始在磨片机上粗磨，转速每分钟600—800次，加600号金刚砂(江苏，无锡砂厂)磨成需要的平面，厚度约0.8—1.0cm，如发现未煮透时应重新煮样。把土样上的金刚砂粒洗去，接着在玻璃板上加均一的最细的金刚砂M304或无锡砂厂出的3000号(应经过沉降分离)与甘油调匀，进行细磨，一直到磨成光滑的平面为止。磨好后用水或甘油把金刚砂洗净。

②把磨好的平面粘到载玻片上。擦净载玻片，放到金属小台

上，下面用酒精灯加热，根据磨面的大小取2—4滴加拿大树胶放到载玻片的中部，徐徐加热，并不断用特制细玻璃棒或细竹签搅拌，使其受热均匀。烤胶达到细而脆为止(即能拉成细丝，冷却后用手指稍加压力就成细粉末状)。在上载玻片时，为避免因冷热接触而产生大量气泡和土体变形，在烤胶时把要粘的土块放到金属小台的边缘部位，使土样磨好的面放到胶上稍加压力，轻轻地把气泡排除。然后按编号放到平的地方冷却。

③冷却后，进行对称面的磨制，其顺序使用材料和磨制的要求与第一次粗磨和细磨相同。所不同的是这次粗磨要磨到2—3 mm厚。为了磨得厚薄均一，就要用力一致，并需经常变动磨的方向。此外，细金刚砂与甘油要适量，先用小方块硬的岩石或玻璃块（长4—6 cm，宽2—3 cm），在玻璃板上将其调匀后再作细磨，磨到在正交偏光显微镜下能清楚地看到土壤的内部构造及石英粒的干涉色为灰色为止，即达0.02—0.03mm的厚度。此后，用小刀把载玻片的土样周围的胶铲掉，磨片的过程就告结束。

④上盖玻片。把盖玻片用细绸布擦净，放在金属台上，用酒精灯加热，使温度维持在30—40°C。取加拿大胶2—3滴，滴到盖玻片上，待胶流开时，把要粘的载玻片在酒精灯上微热，然后迅速把载玻片倾斜，并与盖玻片上的胶接触，把盖玻片胶起来；此时将载玻片倒转过来，另一个用火柴棒由先接触胶的一端稍加挤压，把多余的胶和气泡排除。放平使其硬化，或平放到恒温箱内以30—40°C的温度保持一昼夜；然后取出冷却。

3.清理　用锐利的小刀（先把刀热一热），沿着盖玻片的四周截去过剩的胶，再用硬毛刷(笔)沾上酒精把残留的胶洗去，用纱布擦去痕迹，就成为清洁而整齐的土壤薄片。

最后进行登记编号，在小标签上写清土壤名称、地点、日期等，并粘在载玻片上，平放保存，以备观察。

4.观察　首先用偏光显微镜检查整个制片过程中原状土样是否受到破坏。然后，根据研究项目进行解剖和比较观察、记载、绘制草图、照相以及必要项目的统计等工作。

第六章　土壤空气和温度的测定

土壤空气是土壤的重要组成部分。植物的根系和微生物的呼吸作用都依赖土壤空气中的氧，由于这些生命活动的结果，土壤空气的成分与大气的成分有很大的不同。通常土壤空气中的CO_2含量要比大气中的多得多，而O_2的含量则相反，N_2的含量几乎很少有变化。有时土壤过度潮湿，含大量的水蒸气。由于土壤中的还原作用的结果，土壤空气中还会出现H_2S、H_2及CH_4等气体。

显然，了解土壤空气的组成，对认识土壤中理化和生物学状况是十分重要的。

通常测定土壤空气中的O_2和CO_2，可以采用气体分析仪，近几年来气相色谱分析仪已广泛应用于气体分析工作，可以详细测定土壤空气中的各种组分的含量，如O_2、N_2、CO_2、CO、H_2、CH_4、H_2S等等。

土壤温度对植物和微生物的生命活动有着极大的影响，对种子发芽植物生长和发育，以及土壤中进行的理化性质和生物过程等也有一定的影响。例如各种作物都要求有一定的播种温度；又如通常每增温10℃，化学反应的速度将增加一倍。另一方面土壤温度又随着土壤的含水量、孔隙及结构状况、坚实度以及地形部位和有无覆盖等状况的不同而变化着。因此，土壤温度的测定有助于确定作物最适宜的播种期、移栽期以及有关霜冻的预测预报等，同时检查各种土壤改良措施对土壤热状况的效果时，也需要进行土壤温度的测定。

第一节　土壤空气的测定

一、土壤空气采样

采取土壤空气样品，要采用特制的采气样钻针。采气钻针是由一定长度（50、100、150、200cm，依测定深度而定）的钢管制成，钢管的孔径约1.3cm，内有轴杆，直径为1.1cm，轴杆的底端焊有圆锥形钻头，当钻针插入土壤时，钻头堵住钻针，不让空气进入钻针，管的上部有坚硬的顶盖，可以用铁锤击顶盖，使钻针达到所需深度，然后有扳手转动轴杆，使钻头和轴杆加深1—3 mm，管子的末端和钻头之间出现无土的环形空间，土壤空气即由此进入管中，管的上端有侧管，可用橡皮管连接至贮气管，进行采样。这样的采样钻针，构造较为复杂，下面介绍的是简化了的采气钻，田间采样装置如图 6－1 所示。

采气钻是由钢管和钢丝轴组成。钢管（4）长约1 m（内径约为 5 mm），管的外表每隔10cm 有刻度，用以标记入土深度。管中插一粗钢丝为中轴（6），钢丝下端焊一锥形，锥的直径略小于钢管内径，使中轴可以自由抽出，又能封住钢管下口，不使土体进入管中，钢丝上端接一T型把柄，便于使钢管入土和使中轴抽出，中轴的长度要使圆锥露出钢管下端约3—5 mm。采样时将钢管插入土中，达所要求的土壤深度后，抽出

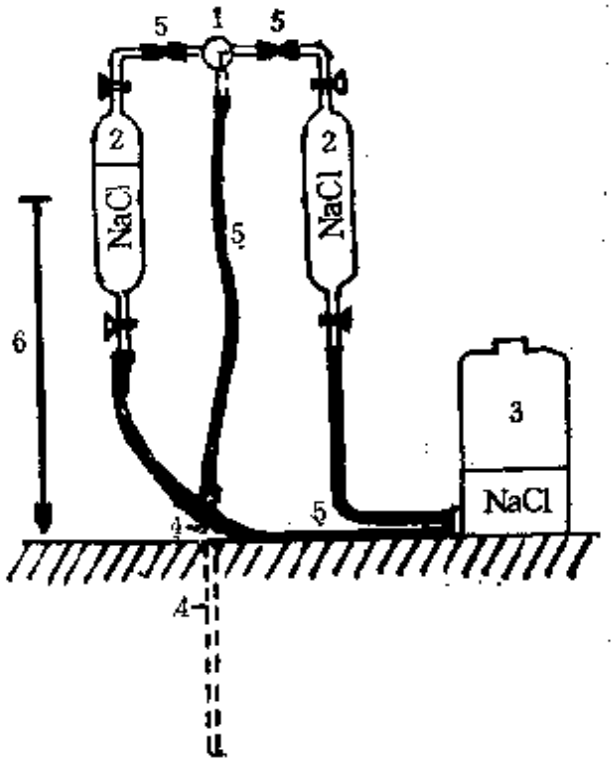


图 6－1　田间土壤空气采集装置示意图
1.三孔活塞　2.贮气管　3.压力瓶　4.钢管　5.橡皮管　6.中轴

中轴，然后将钢管接上橡皮管（5）即可采样。

贮气管（2）为两端各焊接有一两孔活塞的粗玻璃管（直径3—4cm，容量为130ml）取样前将二个贮气管并列竖立固定在一个铁架上，上部用一个三孔活塞（1），通过橡皮管联结起来。下部用橡皮管与NaCl饱和溶液的压力瓶（3）（约500ml）相联结。先提高压力瓶，使贮气管中充满NaCl饱和溶液后关闭活塞。三孔活塞的另一孔用橡皮管与采气钻联结起来，进行采样。

采样时要将钢管周围表土压实，不使大气再进入土中。先打开三孔活塞（1）使采气钻与一个贮气管相通，再打开这个贮气管的上下活塞，于是这个贮气管中的NaCl饱和溶液进入压力瓶（3）中，土中空气则进入橡皮管和贮气管中，这部分气体是混有大气的，不能使用，这次采气只能作吹气用。然后转动三孔活塞，使采气钻与第二个贮气管相通，再打开第二个贮气管的上下活塞，这样便取得真正的土壤空气样品。随后关闭该管的上下活塞，取下贮气管，换上另一个盛满NaCl饱和溶液的贮气管，继续采样，这样的气体样品，至少要有三个重复。

如在水田取样时，则不能用钢管而要改用一个大型漏斗（10—15cm直径），将其翻倒过来，联结一个贮气管，充满田面水，以后搅动土壤，用排水收集法收集土壤空气。

二、土壤空气中CO_2和O_2的分析

1.测定仪器及试剂　土壤空气采集装置，贮气管若干。

气体分析仪：主要构件有量气管0—2ml范围，刻度为0.02ml，3—22ml范围为0.05ml，总容积为100ml（包括梳形管容积在内），二个吸收管，二个压力瓶。温度计，能读出0.1℃。NaCl饱和溶液（每升中含NaCl 360g）800ml。

25%KOH溶液160ml。

5.8%焦性没食子酸碱性溶液160ml，配制方法是，称取33.6gKOH（C.P.）溶于150ml蒸馏水中，待溶解后加入24g焦性

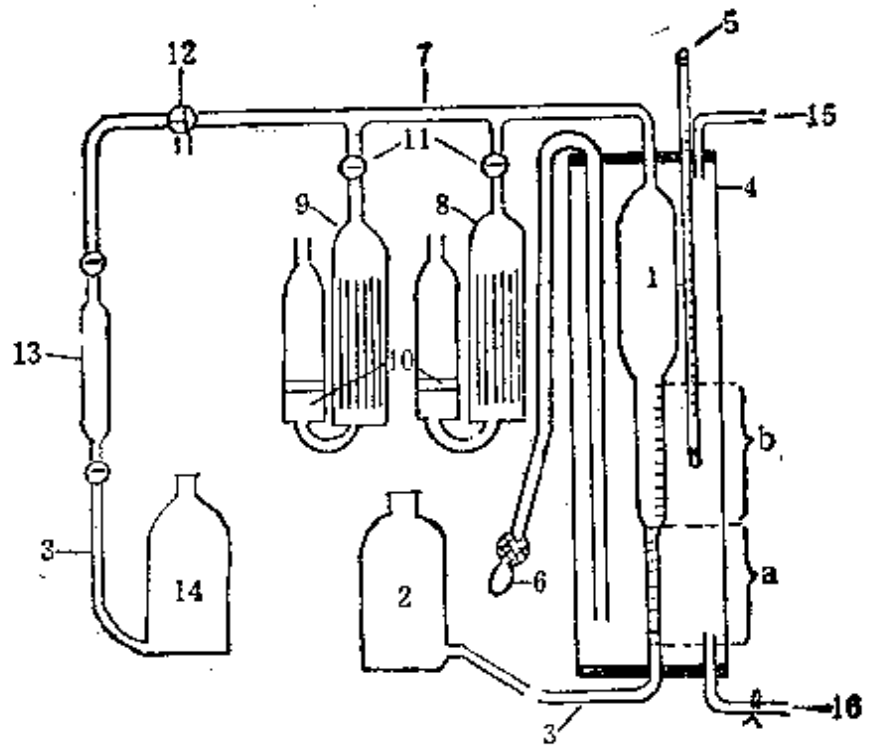


图 6-2　气体分析仪示意图

1. 100ml量气管(包括梳形管 7 在内)　a.0—2ml,刻度为0.02ml　b.3—22ml，刻度为0.05ml　2、14.压力瓶（内盛NaCl饱和溶液）　3.橡皮管　4.保温套筒（内盛蒸馏水）　5. 0.1℃温度计（－2—52℃）　6.调节水温的打气球　7.梳形管　8.CO_2吸收器（内盛25%KOH液）　9.O_2吸收器（内盛5.8%焦性没食子酸碱性溶液）　10.液体石蜡油（约1cm厚）　11.二孔活塞　12.三孔活塞　13.贮气管(盛待分析的空气样品)　15、16.保温套筒的进水管和排水管

没食子酸，充分摇溶（维持60℃）10—12min，即得暗褐色溶液，加塞密封，冷却至室温，置避光处。

液体石蜡。

2.测定步骤

（1）检查仪器。测定前要检查仪器的活塞是否滑动自由，橡皮接头是否严密。检查时可将压力瓶(2)提高到一定位置观察量气管（1）中液位是否在半小时以内维持不变。如不变则表示所有活塞密封合用。如有变化则依次检查，并涂润滑脂（纯白凡士林加少量石蜡，加热熔化，冷却后用）或更换橡皮管接头，直到不漏气为止。

（2）绘制0—2ml范围内读数校准曲线。先将压力瓶(2)上

下移动，使量气管（1）中的液位于零处，固定压力瓶的位置作为零位。然后开启三孔活塞（12），抬高压力瓶（2），使量气管（1）中液位升至0.2ml处，随即关闭三孔活塞（12），然后将压力瓶放回至零位处。读取量气管中液位的读数值（应小于0.2），分析时如读数为该值，相对应的则真实读数应为0.2。如是重复这样的步骤，依次变更真实读数（如V_0=0.2，0.4，0.6…1.0，…2.0）并读得相对应的零位读数（V_1），记下水温（5），所得真实读数与零位读数记录可在方格纸上绘制成相关直线，如非直线时，则应重新进行标定。

（3）盛装吸收溶液。打开三孔活塞(12)，抬高压力瓶（2）使NaCl溶液充满量气管，排除管中空气。然后关闭三孔活塞。打开吸收瓶(8)上的活塞（吸收瓶中有玻璃管，可以提高吸收效果），KOH溶液液面即上升，至顶部刻度时，即关闭上面的活塞。同样的方法，使吸收瓶（9）中的焦性没食子酸溶液的液面上升至顶部刻度处。

（4）将空气样品送入仪器。将盛有土壤空气样品的贮气管(13)下部接上压力瓶(14)（注意其下部不要有气泡），上部与仪器联结（活塞要关闭）。然后打开三孔活塞(12)，使与大气相通。这时梳形管与量气管中是大气，应尽量排除。抬高压力瓶（2）直至液位上升到顶部标线时为止，使量气管中的空气除去。然后关上三孔活塞（12）。这时梳形管中尚残留少量大气。转动三孔活塞，使贮气管(13)与量气管（1）相通，提高压力瓶(14)打开贮气管(13)之上下活塞，让贮气管中的土壤空气，使约10—15ml进到梳形管和量气管中，然后提高压力瓶（2），打开三孔活塞（12），让吹洗过的气体排出仪器以外，随即关闭活塞（12）。如此的吹洗过程要重复进行2—3次，使梳形管中的空气完全被贮气管（13）中的气体所代替。最后抬高压力瓶（14），打开贮气管（13）上下的活塞，并打开三孔活塞（12），将土壤空气样品送入量气管（1），记下送入的数量，读数时务使量气管压力瓶亦放在零位处。用打气球（6）打气入（4）半分钟，使套筒中水温均匀，随即关闭（12）。

（5）土壤空气中CO_2的测定，先读取保温套筒内的水温t_1（准确到0.1℃）。打开吸收器（8）上面的活塞，抬高压力瓶，则空气样品由（1）进入到（8）中，约停1分钟吸收CO_2，之后再放下（2），使空气样品又流回（1），而（8）中的液位复原。如此重复进行2—3次，直到量气管中液位不再升高时，使（8）的液位复原，关闭上面的活塞，此时CO_2即已吸收完全。

再用打气球（6）打气半分钟，读取量气管中的零位读数（V_1），记下温度（t_2），然后进行O_2的测定。

（6）土壤空气中O_2的测定，测定步骤同CO_2的测定，所不同的是将空气样品送入吸收器（9）中吸收，而且吸收维持的时间要长些（每次停3—5 min），最后关闭（9）上的活塞，将压力瓶（2）抬高与量气管（1）中的液位相一致时读量气管读数（V_2）及温度t_3。至此分析即告结束。

3.结果计算

（1）CO_2的容积百分数按下式计算：

$$CO_2Vt_1\% = 100 - \frac{(100 - V_0) \times (273 + t_1)}{273 + t_2}$$

式中：t_1——分析CO_2前温度；

t_2——分析CO_2后温度；

V_0——由V_1查得对应的真实读数。

（2）O_2的容积百分数按下试计算：

$$O_2Vt_1\% = 100 - \frac{(100 - V_2) \times (273 + t_1)}{273 + t_3} - CO_2Vt_1$$

式中：t_3——分析O_2后的温度；

V_2——分析O_2时的读数。

（3）记录格式如表6-1。

4.注释

（1）量气管必须刻有刻度的细管部分，以便能测量CO_2、O_2，否则精度不够。

（2）零位校准曲线必须每一仪器单独绘制。

表6-1　土壤空气中CO_2和O_2分析记录表

样品编号	土壤名称	采样深度（cm）	空气体积（ml）	分析前温度t_1	CO_2读数（ml）	温度t_2	O_2读数（ml）	温度t_3	CO_2真数V_0	校正后的容积%	
										CO_2%	O_2%

（3）吸收剂一般一次足够进行60个样品分析。

（4）焦性没食子酸碱性溶液在低于15°C时反应极慢，不宜进行分析，该试剂应避免阳光贮存。

（5）仪器的密封性必须在每次分析前检查，保证不漏气。

（6）分析次序一定要先测定CO_2，后测定O_2，因为焦性没食子酸碱性溶液也能吸收CO_2。

第二节　土壤温度的测定

测定土壤温度的方法很多，通常采用的是地温计法，即埋设温度计于不同深度的土层中，定时读取温度计上的读数，确定土壤的温度，或连续读取温度计的读数，以确定土壤温度在不同深度的变化情况或不同时间的变化规律。此外也有采用电阻法测量土壤温度的，由于土壤条件复杂，土温与电阻的关系因地而异，但用在某固定土壤上并联结一套自记装置，研究土壤温度的动态变化，也是很有价值的。地温计通常有以下三种。

一、轻便插入式温度计

这种土壤温度计是装在金属套管内的玻璃温度计(图6-3)，用于测定一般耕作层土壤的温度，通常只要求测定5 cm和10cm处的土温，故套管的长度在30cm左右，套管的下端有一锐利的金属的尖头，使温度计可以很容易地插入土中，尖端与金属套管之间有绝缘物，使尖端与套管的其余部分隔绝开来，温度表套管的

上端有一手柄。

温度计的球部位于套管的尖端部分，其周围装满金属屑，温度计套管的侧面有开口的孔，可以看到里面温度计的读数，套管外面有厘米刻度，指示土壤温度计插入的深度。

观测时，插入式地温计要垂直地插入到所需要的土壤深度，观测员应站在地温计的南面遮住阳光，使温度计免受太阳的直接影响。温度计插入土中经 5 min 后，从土中取出，并立即读数，准确到0.5℃并记录之。

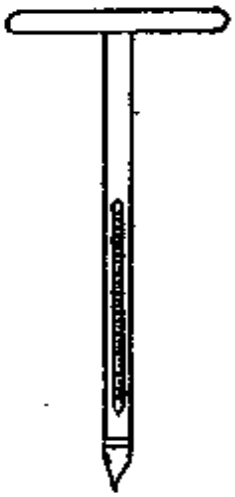


图 6-3　地温计

二、曲管地温计

曲管水银温度计是测定土壤表层温度最普通的温度计。一套曲管温度计包括 5 支长度不同的温度计，可供土层地表 5、10、20和30cm深度之用。温度计的球部为圆筒状，在略离于球部的地方弯曲成135°左右的角度，这样温度计的圆筒状球部水平地埋在土中，表上带有刻度的部分呈45°倾斜地露在土壤外面，在埋设曲管温度计时，温度计应在地面排成一排，每支的间距为10cm，由东向西由浅到深按 5、10、15、20cm排列。温度计的圆筒形球部应朝北，埋设时要挖一东西方向延长的长 40cm，宽25—30cm的坑，坑的北面应当是垂直的，以便准确量取深度，坑的南面则倾斜，深度则控制到所需的埋深，然后将温度计的球部准确地按规定深度嵌进北面坑壁的原状土壤中，最后将土埋上垫好，使地面与整个地段的表面相平。为了使温度计露在外面的部分牢固，可用两根交叉的木棍来支撑它（图 6-4）测量地表温度时，也可用曲管地温计，埋设深度以球部不露出地表面的浅表层为宜，球部附近的杂草应经常修剪到 3 cm左右高度。

曲管温度计的观测通常只是在两个时间内(7点钟和13点钟)

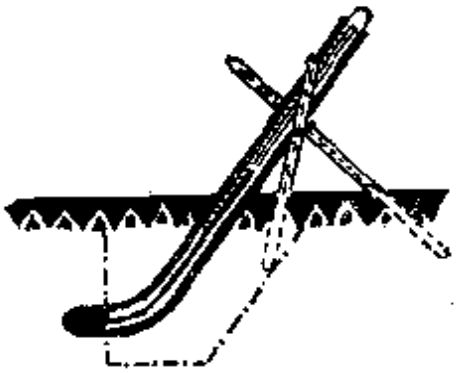


图6－4　曲管温度计的埋设

进行，因为这两个时间的土壤表层的温度经常接近每天的最低和最高温度，所以这两次的观测资料既可以反映一天内的两个极端温度，又可以反映日平均温度。

在一年的温暖季节里用曲管地温计来观测土壤上层的温度是合适的，但当土壤上层冻结时，曲管地温计常易折断，因此，在特别寒冷季节，就不能采用这个方法了。

三、直管地温计

0.5m深度以下的深层土温，用直管地温计观测(图6－5)，地温计的深度即从土表到温度计球部的深度。直管地温计有导热率小的胶木管1为外壳，上端有金属管盖2，管芯是木棒3，下端是固定在木棒上的特制的金属套管4，其中紧密地嵌入温度表，套管内温度表的球部被经由圆孔5垫入的铜屑所包围，圆孔在垫入铜屑后用蜡封住。管心应能自如地插入胶木管，安置时必须使棒上的温度表的套管与金属管盖轻轻接触，这样才能进行正确的观测。但是当木棒插入胶木管时，整个温度计的重力应当落在带圆环的顶帽6上，以免损坏温度计。

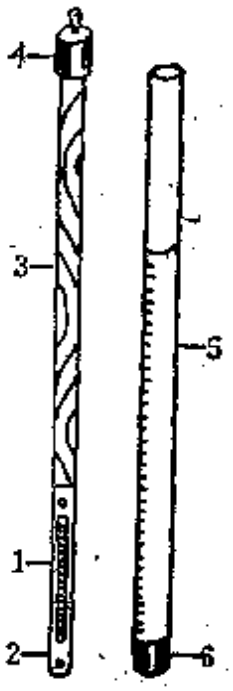


图6－5　直管地温计

胶木管应该油漆，通常将地下部分漆成绿色，露出地面的部分漆成白色，这样可以减少增热的影响。

直管地温计装置在具有自然土层的露天无遮蔽的地点，通常是将一组温度计埋设在不同深度50、100、200及300cm或按照特定需要所确定的不

同深度处。将其排成一列，相互间的距离是0.5m，排列的方向是自东向西。

为了观测时尽可能不踩实其周围的土壤，应做一特制的摺叠式脚架，站在此架上进行温度的读数，脚架应放在温度计的北侧，高度约0.5m。读完温度记录之后脚架即应收在另处。

埋设直管于地中时，最好利用特制土钻进行，以尽量少破坏土壤的自然状态，若无土钻时，可挖一条东西向的窄沟，将温度计安装在沟内南面的壁上，使其金属套管埋到规定的深度(图6-6)，并使其露出地面有30—50cm，以防积雪影响观测，最后再逐层填实土壤。

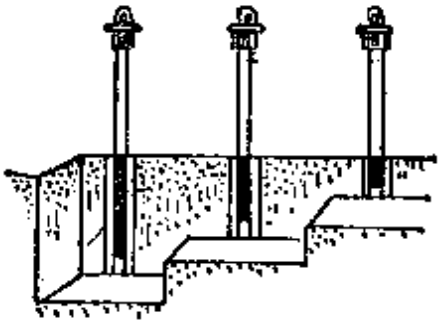


图6-6 埋设地温表的沟槽

观测温度时，应将管芯木棒迅速抽出，温度计球部因有铜屑包围，在30—40s内的变化不会超过0.1℃，这个时间内读取数值是完全足够的，通常在每天10时观测一次，读数即为该天的日平均土温。

胶木管内如果发现积水，可用竹棍缚上布片予以擦拭。

四、土壤温度的资料整理

地温观测记载表：一般是横列写明各个测定日期和时间，纵列中写明各个深度测得的温度，如表6-2。

要表示土壤温度的变化，必须说明测定位置（深度）、测定时间和温度三个项目，并可按照纵横轴座标，绘成各种曲线。如以横轴表示时间，纵轴表示土温，即可描出不同深度处土壤温度随时间的变化。如图6-7可见到土表的土温变化大，随着深度加深，则曲线的最高最低温差变小，达到最高最低温的时间推迟，见图6-7。

如以横轴表示测定时间，纵轴表示测定深度，即可描出土温等温线。如图6-8可以清楚地看出暖域、冷域进入土层的动态，和温度扩展情况。

表 6-2　土壤温度观测记载表

观测地块	地温计种类	深度 (cm)	观测日期（或时间）												
	曲管温度计	0													
		5													
		10													
		20													
		30													
	直管温度计	50													
		100													
		200													
		300													

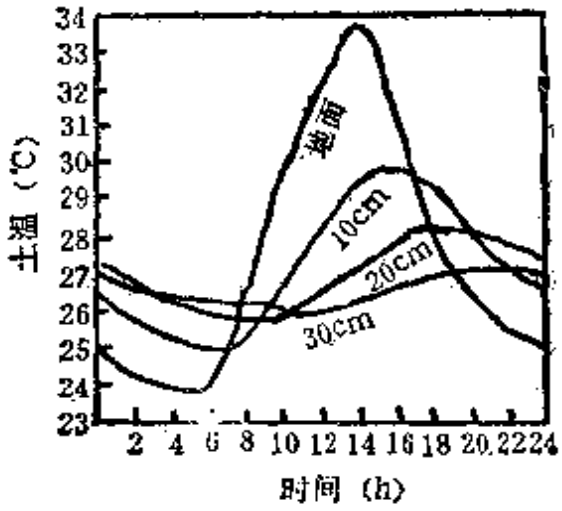


图 6-7　土温的日变化

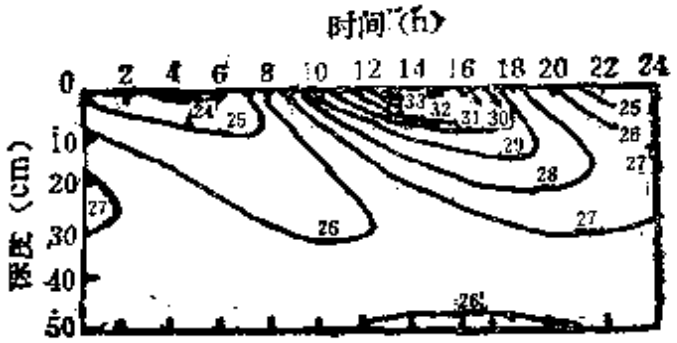


图 6-8　土温等温线图

如以横轴表示温度，纵轴表示深度，即可描出在某个时间土温垂直分布图。从图6－9中可清楚地看到热量在土层内传递的情况，以及不同深度日（年）最高最低温差。

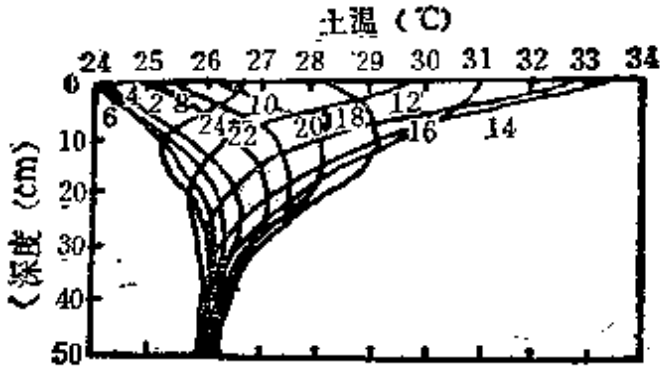


图6－9　同一时间土温变化曲线

第三节　土壤结冻及解冻深度的测定

我国北方各省冬季土壤结冻，结冻的程度及深度直接影响越冬作物的生长，土壤中有结冻层该层就不能透水，这样一来，上层的土壤不是显著干燥就是过湿，影响春季地表的径流的性质及其强度，因此，查明土壤结冻层及其厚度变化是很有意义的。

土壤结冻的程度及深度决定于气候因素，同时与土壤理化性质，土壤湿度，地面覆盖物以及积雪厚度等因素也有关系。

一、挖坑测定法

直接用锹和镐头挖开土层一直挖到结冻层以下的不冻层，用尺子量取结冻层的厚度，这是最原始的方法，也是最可靠的方法。每次测定后将土回填，由于土层的热特性发生了变化，下一个测定则至少要在一二米以外的地方进行。因此，如果为了要测定冬季结冻层厚度的变化时应用这个方法就要花费很多劳动，挖一系列的坑，并需有较宽的场地，方能完成。

二、土钻测定法

用冻土钻钻入土中，取土样，用放大镜观测冻土，确定冻土层的厚度，土钻由冻土层达到不冻层时凭手的感觉也能感觉出来。这种方法比上面一种是省力些，但在冻土层深厚的地方钻土是很困难的。

三、土温记录法

通常土温下降到0 °C以下土壤即冻结，上升到0 °C以上则解冻。故连续观测土温即可了解土壤结冻和解冻的深度和时间。因此，采用直管地温计连续量取土温的方法即可了解土壤结冻层的厚度变化。

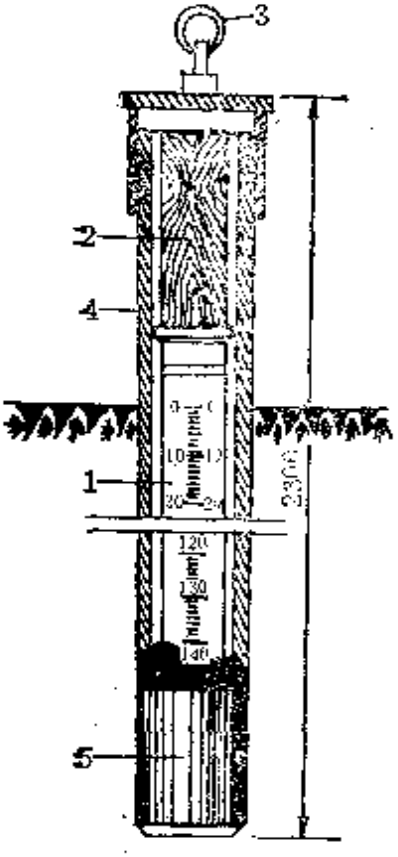


图6-10 丹尼林结冻仪

1.橡皮管 2.水质牵伸棒 3.金属环 4.金属保护管 5.铜帽

四、结冻仪测定法

结冻仪主要根据放入土壤中胶皮管内的蒸馏水柱，以其结冻所在位置，求得结冻的深度。

1.仪器构造(图6-10) 土壤结冻测定仪外壳是金属保护管1，底下是铜帽2，管芯是胶皮管3，管上面有深度的刻度标记，胶皮管的下面用塞子堵住，它的上端套在木棒4上，木棒的顶上是带有铁环的盖子5。木棒与胶皮管一起插入金属保护管时，胶皮管与铜帽之间留有3—4 mm间隙。

2.测定步骤 土壤结冻仪应位于直管地温计附近。于结冻前，用筒钻钻一比金属保护管稍大的钻孔，深度按所测定的深度而定，一般在150—200cm左右，垂直埋入结冻仪的保护管，结

冻仪中胶皮管的0点应与外面的土面齐平。然后将胶皮管中灌入蒸馏水，灌水前在管中先加入一束棉线，以防止蒸馏水结冻时的冰柱发生移动，胶皮管中应注满蒸馏水，并不使留存气泡，最后插入金属保护管中。

当土壤出现结冻时，观察者站在板凳上拿住环，抽出胶皮管进行观察，胶皮管中的水自上向下发生冻结，这时用手指试探管内冰柱的下缘，确定水结成冰柱的长度和冰出现的深度，然后仍将胶皮管放进保护管中，以便下次观测。观察从秋天进行到春天，春天土壤开始解冻，胶皮管中的冰自上向下开始融化，这时应观测胶管中冰柱的上界和下界，以便确定土壤结冻层的位置。最后土壤完全融化，观测即结束。

这样的测定所得的数值实际上只是零度温度透入土壤的深度，并不是土壤真正结冻的深度，因为蒸馏水的结冻与土壤的结冻并不在同一的温度上。为了较准确的测定，可以利用电阻测定法。

五、电阻测定法

土壤中的水分如发生结冻，其电阻则急剧增加，故可利用这一性质进行土壤结冻深度及冻层变化的测定。

1.石膏块电阻　石膏块的直径为2—3 cm，长5 cm，其中安装两根直径4 mm的碳精棒，间隔1.2—1.5cm。电阻块的电极上接通导线，以便引至附近的测定室内。

2.测定步骤　挖坑深1.5—2.0m，一面的坑壁应垂直，将电阻块按规定的深度，每隔5 cm或20—30cm按所需的精度要求的间隔，嵌入坑壁内，然后将导线编成束，引至测定室内，最后回填土坑使地面齐平。

从秋后开始结冻时开始，每天按规定时间接通电路，测定电阻块的电阻，如电阻块内水分未结冻，其阻值约为1 kΩ，如已结冻，则其阻值急剧增大。因此电阻数值在1 kΩ左右时，表示尚未结冻，数值突然增加时即表示土壤已经冻结。根据记录可描

成如图 6 -11那样的结冻线变化图。

表6 - 3　土壤结冻观察记载表

观测地点	观测深度 (cm)	观测时间 (月、时)	测定电阻 (Ω)

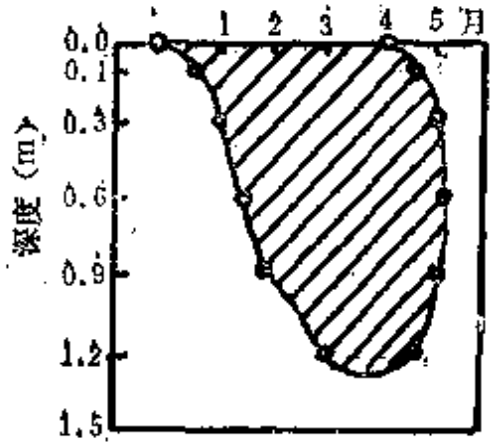


图 6 -11　结冻线的变化图

第七章　土壤水分、蒸发及渗透的测定

土壤水分是土壤的一个组成部分，它不仅是作物生长需水的主要给源，而且是土壤内生物活动和养分转化过程的必需条件。

土壤水分大致分为化学结合水、吸湿水和自由水三类。自由水是可供作物利用的；吸湿水是土粒表面分子所吸附的单分子水层，只有在转变为气态时才能摆脱土粒表面分子的吸附；而化学结合水则要在600—700℃下才能脱离土粒。因此，了解土壤水分含量特性及其调节，是改良土壤、提高土壤肥力及时指导农业生产的一个重要依据。

当土层被水分饱和后，土壤中的重力水受重力影响而向下移动的性状称为渗透性。土壤渗透性是土壤重要的物理特性之一，它与大气降水和灌溉水的进入土壤和在土壤中的贮存情况有关。在渗透性好的情况下，雨水和灌溉水几乎完全进入土壤，并在土壤中贮存起来，而在渗透性不好的情况下，水分就沿土表流走。

土壤渗透性能与土壤孔隙、机械组成、结构、紧实度、土壤中盐分含量、含水量以及土壤温度等有关。测定土壤渗透性能，可以提供研究土壤水分动态规律，为灌溉，排水，土壤改良，防止水土流失提供重要依据。

第一节　土壤自然含水量的测定

测定土壤自然含水量的方法很多，其中常用的较方便的方法，有经典的烘箱法和快速的红外线法，定容称量法，微波法，简便的酒精燃烧法，以及定点观测用的土壤湿度计法，中子测量法，电阻法，γ-射线法等。现在介绍烘箱法、红外线法、定容称量

法、土壤湿度计法和中子测量法。

（一）烘箱法

1.仪器设备　铝盒或称皿；烘箱；干燥器；天平（感量0.01g）。

2.测定步骤　称样品10g（精确到0.01g），放入已知重量的铝盒中，放入烘箱，在105—110℃温度下烘至恒重（约6 h），取出后放干燥器内冷却，一般冷却20min即可。

从干燥器内取出铝盒，盖好盒盖，称重，精确至0.01g。

3.结果计算

（1）以烘干土为基数的水分百分数：

$$W\% = \frac{g_1 - g_2}{g_2 - g_1} \times 100$$

（2）以风干土或自然湿土为基数的水分百分数：

$$W\% = \frac{g_1 - g_2}{g_1 - g_0} \times 100$$

上两式中：W——含水量（%）；

g_0——铝盒重（g）；

g_1——铝盒＋湿样品重(g)；

g_2——铝盒＋烘干样品重（g）。

4.注释

（1）烘箱温度以105—110℃为宜，温度过高，土壤有机质易碳化散逸。在烘箱中，一般土壤烘干6 h即可烘至恒重，质地较轻的土壤烘的时间可较短，约4—6 h即可。

（2）干燥器内的干燥剂氯化钙或变色硅胶要经常更换和处理。

（二）红外线法　本方法是将样品放在红外线灯下，利用红外线照射的热能，使样品水分蒸发，迅速烘干，以测定含水量，方法快速简便。

1.仪器　红外线干燥箱或红外线灯；铁架；石棉板；铝盒；称皿；天平（感量0.01g）。

2.测定步骤　将红外线灯固定在铁架上，下面垫一块石棉板，红外线灯中心距石棉板5—10cm。

称样品5g（精确到0.01g），置放已知重量的铝盒（或称皿）中，摊成薄层，放在石棉板上红外线灯照射的中心。每个红外线灯下一次可放4—6个土壤样品。

红外线照射的时间，一般含有机质少的样品照射7—15min至恒重，称重计算含水量。对于有机质含量多的样品，一般照射3—7 min即可，时间太长，则易引起有机质碳化，造成误差。

3.结果计算同烘干法。

（三）定容称量法　本法适用于田间土壤水分的快速测定，用具简单，省略烘干除去水分等手续，利用水与土壤的真比重为已知数，以同体积水与同体积的（水＋土）的重量之差，计算出干土重和水分百分数。不需要精细天平，感量为0.1的天平称量即可。无论是含水量多的水稻土或旱地土壤样品，都可快速测定。

容量为250—500ml的玻璃瓶或三角瓶，颈部标记一定刻度，盛清水至刻度，称重为A；将水倒出，加入湿土样品100g，加少量水，用玻璃棒搅拌，并予以振摇，使土中空气放出，最后添水至原刻度处，称得重量为B。若以土壤真比重平均为2.65，水的比重为1.00，则：

$$\text{干土重} = (B-A) \times \frac{\text{土壤真比重}}{\text{土壤真比重} - \text{水的比重}}$$

$$= (B-A) \times \frac{2.65}{2.65-1.00}$$

$$= (B-A) \times 1.606$$

$$\text{土壤水分\%} = \frac{62.27-(B-A)}{(B-A)} \times 100 \text{（以干土重为100%）}$$

式中：62.27系由$\frac{(2.65-1)\times 100}{2.65}$换算得来，

A为第一次称得（瓶＋水）的重量（g）；

B为第二次称得（瓶+土+水）的重量（g）。

（四）土壤湿度计法　土壤是一种非均质的多孔体，当其孔隙未充满水时，都有吸水的能力。土壤湿度计见图7-1，由陶土管、负压表和集气管组成。在仪器中充满水，密封之后，插入土壤中，就可以进行测量。陶土管是仪器的感应部件，它能透过水及溶质，但不能透过土粒及空气。由于不（被水）饱和的土壤具有吸力，所以陶土管周围的土便（经陶土管壁）将仪器中的水“吸”出，使仪器系统内产生一定的真空度。这一真空度即负压力，由仪器的指示部件——负压表指示出来。当土壤被降水或灌溉水重新湿润时，土壤吸力减小，土壤水即能重新（经陶土管壁）“压”入仪器中，使仪器的负压力下降。当土壤饱和时，负压力即为零。如果土壤水分过多，陶土管处于地下水之中，那么仪器的指示部件也能指示出正压力。如果用U形汞柱负压表代替负压表，指示土壤吸力，效果也很好。

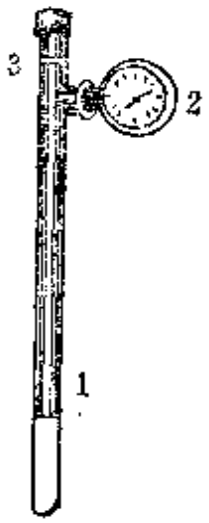


图7-1　土壤湿度计
1.陶土管　2.负压表　3.集气管

土壤湿度计通常用于有需要和可能灌溉的田块上，用来指示水分状况指导灌溉用水，通常固定埋在一定的有代表性的地方和深度，或根系活动层的上部和下部各埋一个。安装时先以与陶土管直径相同的金属管开孔至待测深度，而后将土壤湿度计插入，为了使陶土管与土壤接触紧密；可在孔中撒入少量碎土于孔底，并灌水少许，而后插入仪器再用碎土填在管的周围。仪器安装好后周围要作适当保护，避免过多的扰动和踏实附近的土壤，致使测量的地方失去代表性。

仪表安装好之后，一般需2 h至一天以后，方与土壤吸力达到平衡，平衡之后便可进行观测读数。

土壤吸力一般以厘巴为单位，或以汞柱高度毫米来表示。

一般来说，土壤的吸力值与土壤含水量可以作出相关曲线。试验证明，土壤吸力与含水量之间并非一单值函数，而且因土壤干湿过程不同，而有滞后现象如图 7－2，应予注意。

（五）中子测量法　中子测量土壤水分的原理是利用中子源辐射出的快中子的次级效应，即当快中子与周围介质（土壤）中的强慢化体氢原子核相碰撞时，快中子丧失一部分能量慢化成为热中子，而热中子云的密度取决于氢的含量。土壤中绝大部分，甚至几乎所有的氢都存在于水中，所以土壤中水分的含量与热中子数量成正比。热中子数量可由热中子探测器测量获得，根据热中子的计数率与土壤含水量的线性关系，由计数率得出含水量的数值。

田间中子测水装置如图 7－3 所示，其中包括：

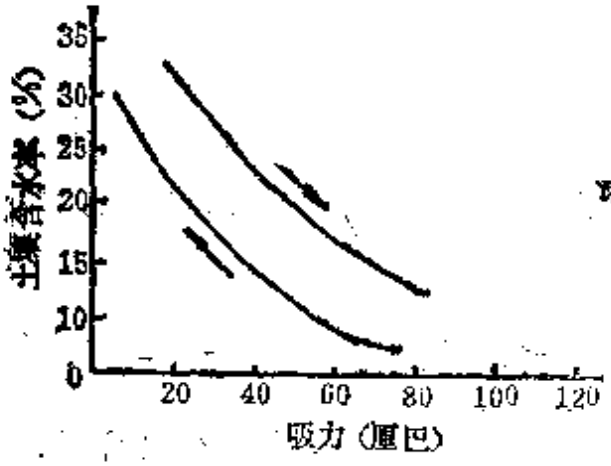


图 7－2　滞后现象引起的二条关系曲线

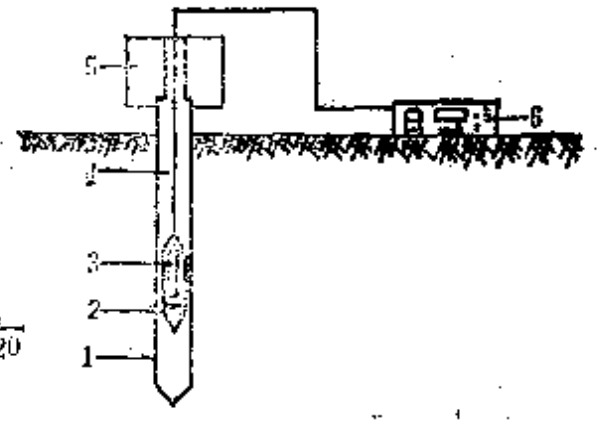


图 7－3　中子测水示意图

1.硬质铝管　2.快中子源　3.热中子探测

据镉屏的俘获产生的γ—辐射探测热中子（简称γ探头）。

③三氟化硼（BF_3）正比计数器探测热中子（简称BF_3探头）。

直径为50mm（内径为46mm）的硬质铝管；装中子源用的石蜡筒（测定时作标准减速剂）；长约10m的PK_{20}电缆及FH-407型野外定标器。

在进行田间测定之前，要先在室内或田间制作热中子计数率与含水量（绝对干土重%，用烘干法测定）及土壤容重（g/cm^3）的关系曲线（即标准曲线）。由于这种方法一经埋设，即可在自然条件下不经取样而直接测量土壤的绝对湿度，并具有准确省工的优点，因此，最适合在野外连续定点观测同一土体中水分的动态变化。

第二节　土壤水分常数的测定

土壤水分常数通常有：土壤最大吸湿水，土壤稳定凋萎含水量，土壤田间持水量，土壤田间持水当量，土壤毛管持水量，土壤饱和含水量等。

一、土壤最大吸湿水的测定

在空气饱和湿度条件下，干燥土壤所能吸收的气态水分子，即为土壤最大吸湿水。土壤最大吸湿水含量与土壤质地、有机质的含量及空气相对湿度有关，土壤质地越粘重，有机质含量越高、空气相对湿度越大，土壤最大吸湿水含量亦越高。土壤最大吸湿水可用来了解土壤比表面的大小，亦可确定植物凋萎湿度。

（一）10%H_2SO_4溶液测定法　目前应用较广的是采用10%H_2SO_4溶液测定土壤最大吸湿水。

1.设备及药品　干燥器、矮装称量瓶、天平（1/1000）、烘箱。10%H_2SO_4溶液：取10ml浓硫酸（化学纯）加90ml蒸馏水混合而成。

2.测定步骤　称取经过1 mm筛孔的风干土样 5—20g①（每个土样重复三次以上）。将10%H_2SO_4，其数量依土壤多寡而定，一般1 g土样，需2 ml 10%H_2SO_4，注入干燥器底部。称后的每份土样均匀的倒入称量瓶中，称重（精确到0.001g），随后，将盛土样的称量瓶放在干燥器中的带孔的瓷盘上。干燥器加盖，并放在温度稳定的地方或保持恒温20°C。因为温度的变化会妨碍土壤吸湿过程的正常进行，显著的温度变化（如温度下降）可引起土壤中水分的毛管凝结，给测定结果带来很大影响。每隔5—7天，取出称量瓶，加盖称重（精确0.001g），直至土样恒重为止（约1个月左右）。土样在水汽饱和的空气中吸饱水分之后，再将盛土样的称量瓶于105°C烘箱中，烘至恒重。前后差值再被烘干土除之，即得土壤最大吸湿水。

此方法本身有很大缺点。如放在干燥器中10%H_2SO_4，由于密闭器中水分被土样吸收以及在实验过程中几次打开干燥器盖，使之10%H_2SO_4浓度变大（干燥器中相对湿度变小），势必影响试验结果。基于此，我们认为测定土壤最大吸湿水采用饱和K_2SO_4法较好。

（二）饱和K_2SO_4法　饱和K_2SO_4法能排除上述方法中的缺点。饱和K_2SO_4在密闭条件下，使空气相对湿度可达99%。其测定方法、步骤均与10%H_2SO_4法相同。盛样的干燥器一定要放在温度稳定或20°C恒温的地方，否则会产生水滴滴入土样中。

饱和K_2SO_4溶液的配制，取100gK_2SO_4，加1 L蒸馏水即可（应看到溶液中有白色未溶的K_2SO_4晶体为止）。

二、土壤稳定凋萎含水量的测定

凋萎含水量（凋萎系数、凋萎湿度）是指作物开始永久凋萎时土壤的含水量，是土壤中作物能利用的水分的下限，一般以田

① 粘土和有机质含量多的土壤称5—10g；壤土和有机质含量较少的土壤称10—15g；砂土和有机质含量极少的土壤称15—20g。

间持水量和凋萎含水量之间的水分为有效水。所以，凋萎系数的测定是研究土壤水分状况、土壤改良以及灌溉不可缺少的数据。

凋萎系数的大小与土壤质地、土壤中盐分浓度有关，与作物种类也有一定关系。

测定土壤凋萎含水量可以采用生物方法（植物生长实验），亦可根据最大吸湿水乘一系数求得。

生物方法：在一定的容器中栽培植物，至植物因缺水而开始永久凋萎，此时测定土壤含水量，即得土壤凋萎含水量。

1.仪器设备

天平：感量0.1g和0.01g各一架；

土壤筛子（孔径为1 mm）；

栽培杯（直径4—5 cm，高12—15cm），小玻璃管（直径为5 mm，长20cm）；

谷物种子：大麦；

石蜡与凡士林混合剂，油纸；

带盖的密实木箱及测定土壤自然含水量的全套设备；

其它：瓷盘、温度计、滴管和漏斗。

2.测定步骤

（1）装土：将土壤磨碎，过1 mm孔径的筛子，然后装入栽培杯中，高度约占栽培杯的1/2。每一种土壤要做四次重复，装土的同时将5 mm直径的玻璃管插入，以使浇水时空气由此排出。

（2）灌水或浇液：用塞有棉花的漏斗滴水入杯中（灌水量为干土重的30—40%左右），灌水时要经常转动烧杯，使水均匀浸湿土样，而空气可由底部经玻璃管逸出。

若表土肥力较差或用底土作试验时，可灌入一定营养液，其配制方法如下：称取$NH_4H_2PO_4$ 2.8g、KNO_3 3.5g和NH_4NO_3 5.4g溶于1 L水中。

（3）幼苗准备：在装土前几天选好需要的种子（一般用大麦种子），放到事先用纱布或滤纸垫好的瓷盘内，然后用水浸

湿，水量以充足为度。在15—20°C的室温条件下发芽，注意常灌水，发芽3—4天后即可应用。

（4）种植：在湿润的土壤表面下2 cm处种入5—6粒已出芽的种子以后每杯留下3株即可。盖土后，称重记载，每一烧杯上用厚纸遮盖，以免土表蒸发。

（5）培育：将玻璃杯放到光线充足的地方，但应避免烈日直射，最好室温保持在早晨12°C，中午20°C，晚上20°C（指冬季），这样幼苗在夜间可以春化，避免后期倒伏。待幼苗生长到与杯口齐平时，杯口用蜡纸封住，纸上有孔，幼苗即由此孔长出。纸与杯壁的结合处用石蜡封起来。也可用熔化了的四份石蜡一份凡士林的混合剂将上面封起来，封时混合剂温度不能太高，以免植株受害。排气的玻璃管口可用棉花塞住。

（6）观察和管理：在生长过程中，每天早、中、晚要记室温和生长情况，并且隔5—6天称重一次，检查杯内生长情况，如杯内水分蒸发过多，可进行第二次灌水，当第二片子叶比第一片子叶长得较长时，证明幼根已分布于杯内的整个土体，此时可进行试验，也可最后灌一次水，并用棉花塞住玻璃管，然后将杯子放到没有阳光直射的地方，一直放到第一次凋萎子叶下垂。

当植株凋萎后，将烧杯移入保持较高湿度的木箱中，箱底上可放非常湿的锯末、青苔或水，经一昼夜后观察，如植株凋萎现象消失，就把烧杯重新放回原处，待凋萎现象再次出现后再将烧杯置于木箱内，如此往返观察，直到植物再不复苏，就可认为植物已达永久凋萎。

（7）取样测定：先去掉石蜡封面，除去植株，以及除掉土壤表面2 cm厚的土层，混合余土装入铝盒，用烘干法测定土壤含水量，即为凋萎系数含水量。

3.结果计算

按土壤自然含水量的公式进行计算。重复误差不得超过±1%，取算术平均值。计算精度0.1%。

最大吸湿量也可通过吸湿量测定而换算得来。按土壤水分

级，土壤最大吸湿量属于紧束缚水，是不能为植物吸收利用。吸附在最大吸湿水的外层的膜状水即松束缚水，虽然能为植物利用，但移动速率非常缓慢，只有在和根毛接触的地方，较小范围内才能为植物吸收利用，所以植物凋萎常发生在全部膜状水消耗尽以前，而一般膜状水的含量为最大吸湿量的2—4倍。因此，一般认为土壤中植物生理上不能利用的水，约等于最大吸湿水2倍左右。通常用最大吸湿量乘以系数1.5—2.0，即可得凋萎含水量的近似值。也有用1.2—1.6或平均1.34作为系数的。

三、土壤田间持水量的测定

田间持水量又称田间最大持水量或最小持水量，是土壤排除重力水后，本身所保持的毛管悬着水的最大数量。

田间持水量是研究土、水、植物的关系，研究土壤水分状况，土壤改良，合理灌溉不可缺少的水分常数。

测定土壤田间持水量的方法有田间的铁框法和室内的原状土柱法和环刀法。

（一）铁框法

1.设备　铁框或木框，面积1×1m，高20—25cm；水桶、铝盒、土钻、铁锹等。

2.测定步骤　如果在田间用铁框法测定土壤渗透系数①时，测完之后，将铁框上部立即覆盖干草或青草（5cm），防止土壤水分蒸发消失。按土壤质地类型不同，规定相应的测土样含水量时间，即砂土和砂壤土经过一昼夜；壤粘土和粘土经过两昼夜，特粘重质地土壤需经3—7昼夜。用土钻从中间小铁框中取土（每隔10cm，重复三次）10—20g，放入铝盒中，携至实验室，于105°C烘箱中，烘至恒重，所得含水量用烘干土除之，即得土壤田间持水量。

如欲测田间持水量处未测渗透系数，可以用木框或铁框（面

① 详见土壤渗透部分。

积1×1m，高20—25cm）在田间测定田间持水量。

平整2×2m面积土块，在四周修筑高15cm，厚30cm土埂，中间放水框或铁框（入土7—10cm），框与土埂间是保护区以防铁框中水分侧渗。

计算灌水量（铁框中）：一般灌水量是按50—100cm土层计算。计算灌水量时，需具备土壤含水量（测定时）、容重、比重、孔隙度等资料，之后计算出为使土壤达到饱和湿度需水补加量。为了使灌水能达预测深度，实际灌水量应大于理论灌水量1.5倍。

灌水时，首先往保护区灌水，随后往铁框中灌水，内外水层厚度应均为5cm，直至水分全部渗入土层中为止。如果灌水区有较大裂缝时，为免除水分沿裂缝直入土中，应先灌入计划灌水量的1/2—1/3，盖严干草或青草，半天后，再灌其余计划水量，此时，实际灌水量应大于理论量的2倍。

灌水后，土表用干草或青草盖严，以防地表土壤水分蒸发。经过一定时间（如前所述），待排除重力水后，按规定土层（每隔10cm）取土样10—20g，用烘箱法测水，即求得土壤田间持水量。

（二）环刀法（容重环法） 于欲测土壤按层次用容重环取土样，另取土样测土壤含水量。将容重环带至室内，称重（精度至0.1g）后，放在垫有滤纸的培养皿上，再将培养皿与容重环一同放在瓷盘中，瓷盘中注水，水位略低于培养皿，皿上所垫滤纸应浸入水中。由于毛细管力的作用，经一定时间，砂土1天，粘土3天，容重环中土样充满了毛管支持水。随后，去掉瓷盘中水分，盖上容重环盖，防止蒸发，经2—3天排除重力水后，测其含水量，即得田间持水量。

（三）原状土柱法 原状土柱测定渗透系数（详见土壤渗透一章）之后，立即将土柱上部盖严，砂土、砂壤土经过2天，粘壤土、粘土经过3—4天，排出重力水，按各土层取土样，测其含水量，换算成烘干土重量百分数即得田间持水量。

在地下水较高地区，由于毛管支持水接近地表，尤其是封闭

毛细管，致使铁框法测得的田间持水量值偏高，因而不宜用铁框法测定田间持水量。此时，最好采集原状土柱或用环刀取原状土测定田间持水量。

如果地下水位较高，但毛管支持水又未达地表，此时可用土钻按层（厘米）取土样，测其含水量，找出毛管支持水边缘带，则边缘带以上的土壤含水量相当于该层土壤的田间持水量。

四、土壤田间持水当量的测定

土壤持水当量（水分当量）是饱和水分的湿土在离心机中旋转，使之产生一个大气压的离心力，部分土壤水被抛除，此时土壤尚存的水量称为持水当量（水分当量）。

据文献记载，土壤持水当量值与该种土壤田间持水量相当，故有人建议用它来代替田间持水量，这样可以减少测定田间持水量的繁杂手续。但是，砂性土的田间持水量大于它的持水当量，所以，砂性土的持水当量不能代替它的田间持水量。

此外，灌溉土壤排水管间距的设计与土壤持水量有一定的相关性。有的在计算土壤侵蚀率时，也应用土壤持水当量等数据。

1.仪器设备

（1）离心机：专供测定土壤持水当量之用。

（2）天平：感量0.01g称量200g。

（3）其它：烘箱、铝盒、干燥器、坩埚钳、滤纸、瓷盘、筛子（孔径1mm）等。

2.测定步骤

（1）剪一圆形滤纸，大小恰等于离心管底直径，滤纸用水湿润后放在管底上，使之密实。

（2）取通过1mm筛子的风干土10g，放入垫好滤纸的离心管中。

（3）将离心管放在磁盘中，浸水4h，取出后，在潮湿容器中静放24h，使土粒间的自由重力水流出。

（4）将离心管放入离心机的转筒中，逐渐增加转数，直到

产生的离心力等于1个大气压时〔即$157\sqrt{\frac{1}{R}}$（转/秒），R为离心半径，单位为cm〕计时，再持续离心40—45min。

（5）取出离心管中的土样，用烘干法测定含水量，即为该土的持水当量。

本试验需进行2—3次平行测定，重复间允许误差为±1%，取算术平均值。

五、土壤毛管持水量的测定

毛管水指在自然条件下，土壤结构未被扰动的毛管孔隙，受毛管引力作用所能保持的水分称为毛管水。毛管水的移动速度与高度和毛管直径有关，其中以0.1—0.001mm的毛管孔隙的毛管作用最为活跃。因此它是指土壤能保持的毛管支持水的最大量。

毛管水不仅对保证供给作物用水有很大作用，同时对研究毛管水上升高度及论述土壤次生盐渍化和沼泽化原因，进而为制定土壤改良利用方案，具有一定的意义。

1.仪器设备

（1）环刀：容积为100cm^3。

（2）天平：感量0.2和0.1g各一架。

（3）其它：烘箱、铝盒、干燥器、瓷盘、毛巾及滤纸等。

2.测定步骤

（1）用环刀在田间按土壤发生层次采取原状土（或利用测完容重而未破坏的原状土），每层采取三个重复样，妥善带回室内进行称重。

（2）事先在瓷盘内垫两块已湿润过的清洁毛巾，使其达到饱和状态，然后将已称重的原状土附上有孔筛底（筛底垫有滤纸）的环刀放入湿润了的毛巾上，使原状土从毛巾上吸水，让水分通过毛管孔隙借助毛管引力的作用在原状土中缓慢上升。

土壤毛管孔隙充水的时间，因土壤质地而异，砂土需要2—3 h，壤土4—6 h，粘土12—24h，可经常检查称重，以达到恒

重为准。

（3）每次称重前应在取出环刀后，用滤纸吸干环刀上的水分，立即称重（准确至0.2g）。

3.结果计算

计算方法有两种：一种是从经过浸泡的环刀中心部位取土烘干称重，按计算土壤自然含水量的方法，求出毛管持水量。另一种方法是直接称重，利用干、湿土差减法求出：

$$W_{毛}\% = \frac{M_a - M_b}{M_c} \times 100$$

式中：$W_{毛}$——毛管持水量（%）；

M_a——环刀重＋毛管持水状态的原状湿土重（g）；

M_b——环刀重＋环刀内干土重（g）；

M_c——环刀内干土重（g）。

4.注释

（1）取原状土，一定不能振动，在削土时不能压或抹平土面。

（2）毛巾要经常处于饱和状态，但用水又不能过多，主要靠毛管引力自然上升。

（3）浸泡时间到达后，注意观察环刀中原状土顶部有否浸润的亮面，若有则标明毛管已达顶部，可以称重。

（4）称重要迅速，因上述方法是代表土层在紧接自由水面的情况下所持毛管支持水的最大值，当自由水面降低时，该层所能保持的毛管支持水量就将减少。

六、土壤饱和含水量的测定

土壤饱和含水量指在自然条件下，土壤孔隙全部充满水分时的含水量包括毛管孔隙和非毛管孔隙。它代表土壤最大容水能力。

在水利土壤改良时，土壤饱和含水量的数据可作为盐碱土的冲洗定额、水田泡田定额以及计算出水率时的依据。

1.仪器设备

环刀：容积100或200cm^3。

天平：感量0.1和0.01g各一架。

其它：烘箱、铝盒、干燥器、坩埚钳、瓷盘、滤纸等。

2.测定步骤　用环刀在野外取原状土，每层重复2—3个。同时在相应土层用铝盒采土15—20g，测定土壤含水量。

将盛有原状土的环刀称重(准确至0.1g)，盖上垫有粗滤纸的底盖，底盖上有很多小孔，将环刀放入水中，保持水面与环刀上口齐平，但切勿使水浸淹环刀的顶端，以免造成封闭孔隙，影响结果。

水分通过底盖小孔和滤纸沿土壤孔隙上升，浸泡的时间：砂土3 h，壤土6 h，粘土8—12h。到达预定时间将环刀取出，用干布将环刀外部擦干，放到已知重量的器皿中，然后连同器皿一起称重，准确至0.1g。称毕，将环刀仍放回原处，使之继续吸水饱和（砂土约2h，粘性土约4h），再次称重，如此操作，直到恒重为止。

将土放入105°C的烘箱中烘干，测定其含水量，即得土壤饱和含水量。以干土重的百分数或土壤容积百分数表示。

本试验需2—3次重复，重复间允许误差±1%，取算术平均值。

第三节　土壤蒸发的测定

土壤蒸发与农业生产关系极为密切。在农作物生长过程进行测定，可以了解农田耗水状况，有助于合理地采用耕作、灌溉等措施，调节土壤水分，提高农作物产量。

影响土壤蒸发的因素很多，有气象因素如温度、风速和空气湿度等，有土壤因素，如质地结构，还有地表的植物生长状况和地形条件等。

研究土壤蒸发有采用大型渗漏测定设施的，可以在接近自然条件下测定土壤蒸发，但所需经费甚高，且不能搬动，一般不易

办到。其他尚有种种直接的和间接的测定设计，如器测法，水量平衡法，热量平衡法及乱流扩散法等，都各有优缺点。下面介绍应用较多的土壤蒸发器测定法（称重法）和水分平衡法，适应于地下水埋藏较深的土壤。在地下水埋藏浅的土壤上则因有毛管上升水的干扰，应予注意。

一、土壤蒸发器测定法（称重法）

1.仪器设备　Π-3式蒸发器（图7-4），包括有：不锈钢板制成的整段取土器，下端有刀口，便于打入土中以采集整段土体，体积为12×30×40cm，侧面是三条钢板条，利于从中取出土体；整段土体箱，体积也是12×30×40cm，底部为多孔（孔径1.5—3 mm）的铁板，可以拆卸；蒸发器外套，体积为12.5×30.5×50cm；整段土体箱下面垫有漏斗及集水器。

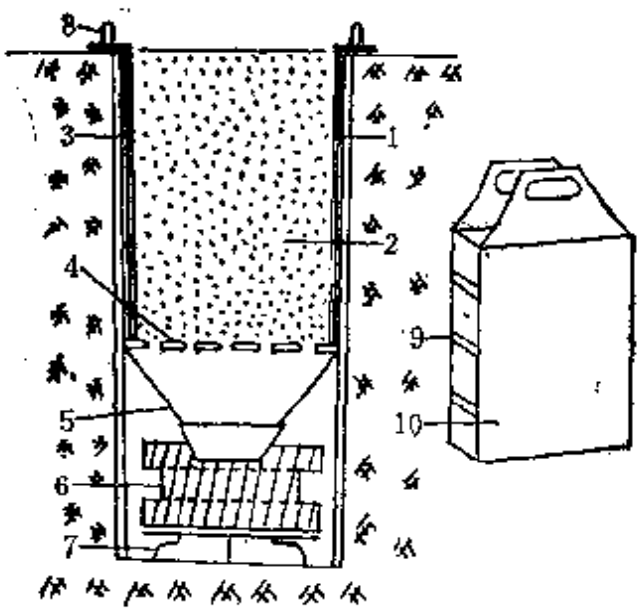


图7-4　Π-3式土壤蒸发器

1.蒸发器外套　2.整段土体　3.整段土体箱　4.带孔的底　5.漏斗　6.集水器　7.支架　8.手提钩　9.板条　10.整段取土器

其他：100kg台秤，雨量计，量筒，铁锹等。

2.测定步骤　土壤蒸发测定的地段，宜选在平坦而稍高的地方，挖出安放蒸发器外套的坑，将外套平整安放在坑内，使其上缘高出地面1.5cm，而后周围用土填实。在土壤蒸发观测场地附近安放三个雨量计，一个与植株高度相等，一个放在地面上，一个安放于1m高的柱上以三个平均数计算降雨量。

用整段土体箱(3)取原状土，先把箱的带孔的底取掉，垂直放在取土的地面上，然后挖松箱周围的土，在箱下面削成一土柱，土柱外围较箱大2—3 cm，此时将箱套上，削去多余的土，

边套边削，边削边向下推移，直到整段土体箱顶缘高出土柱约1cm时为止。把土柱底部沿箱底边缘削平，安上带孔眼的底板。称重，放入蒸发器外套。外套内已安放好集水器（6）及漏斗(5)，漏斗中放小卵石。

以后每天在同一时间（19h）用手提钩（8）将整段土体箱（3）钩出，称重。蒸发弱时也可以数日称一次。

观测期间如发生降雨，则该日不进行称量，而到次日称重，同时取出集水器，将其中的水倒入量筒，确定通过土柱的渗水量。按时量取雨量计中的水量，计算降雨量。

3.计算

$$E=\frac{W_1-W_2-g}{S}\times 10-Q$$

式中：E——蒸发量（mm/d）；

W_1——第一天称重（g）；

W_2——第二天称重（g）；

g——渗入集水器中的水量（g）；

S——蒸发器面积（cm^2）；

Q——降雨量（mm）。

国内尚有采用ГГИ-500型土壤蒸发器测定法的，两者原理完全相同，只是蒸发器的内外套筒是由圆形的镀锌铁皮制成的，其内套筒盛装原状土柱，内套筒的直径为252.3mm，使圆面积恰好为500cm^2，高50cm取原状土后的重量约在50kg左右。

二、水分平衡法

这个方法是从土壤水分的变化数量来测定土壤蒸发的。

在实际测定时，测出一定深度内各个土层的土壤水分（容积%），乘上各土层的厚度，即可求得蒸发量。其关系式如下：

$$\Sigma ET=e_1+e_2+e_3+\cdots\cdots e_n$$

$$e_1=\frac{1}{100}(W_1'-W_1)H_1$$

$$e_2 = \frac{1}{100}(W_2' - W_2)H_2$$

$$e_3 = \frac{1}{100}(W_3' - W_3)H_3$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$e_n = \frac{1}{100}(W_n' - W_n)H_n$$

式中：ΣET——蒸发量（mm）；

e_{1-n}——各个土层的水分减少量（mm）；

W_{1-n}——各个土层开始测定时的土壤水分（容积%）；

W'_{1-n}——各个土层结束测定时的土壤水分（容积%）；

H_{1-n}——被测定各土层的厚度（mm）。

图7-5是表示上述关系的模式图，从图中看出在10天内土壤水分减少量为55mm，日平均有5.5mm的水分蒸发掉。

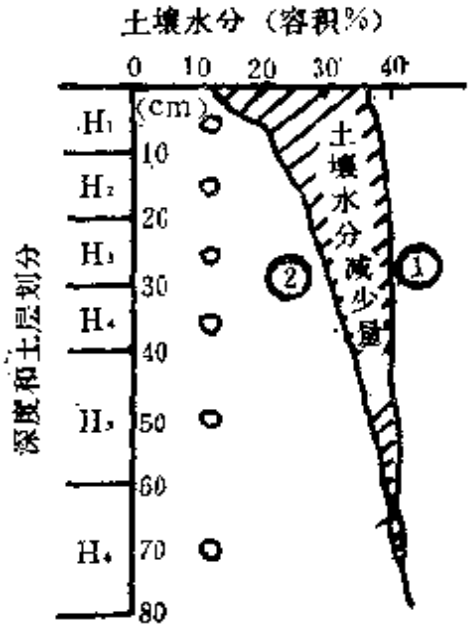


图7-5 土壤水分减少模式图
①测定开始时的土壤水分
②测定结束时的土壤水分
○各层测定土壤水的位置

测定土壤水分应采用能在自然状态下连续测定的方法，如中子测定法和土壤湿度计法。在使用这些方法时，应该制成与水分容积%的换算表。分层测定根际土层内的土壤水分时，其深度尽管随着根系分布和土壤层次而变化，但总是随深度的加深而变化变小的，因此，测定水分的位置通常埋设在深度5、15、25、35、50、70cm等深处，如为浅根系作物，则可省去50、70cm等深度的测定。

第四节 土壤渗透系数的测定

土壤渗透是研究水分运动规律的重要方面，在灌溉排水和水土保持工作中都要进行土壤渗透系数的测定。

土壤渗透系数的测定，通常都按达西公式进行计算，即：

$$V = K\frac{H}{L} \quad 及 \quad V = \frac{Q}{S \times t}$$

式中：V——渗透速度；

K——渗透系数；

H——水层厚度（cm）；

L——土柱长度（cm）；

Q——渗透量（ml）；

S——渗透横断面积（cm^2）；

t——渗透时间（min）；

$$\therefore K = \frac{10 \times Q \times L}{S \times t \times H}$$ （$mm/cm^2/min$）。

土壤水分的运动还与温度有关，为了便于统一对比，通常都按10℃时的结果为准，不在10℃时所得的渗透系数要加以换算，换算方法可按哈赞公式进行。

$$K_{10} \simeq \frac{Kt}{0.7 + 0.03 \times t^{\circ}C}$$

式中：K_{10}——10℃时的渗透系数；

Kt——t℃时的渗透系数；

0.7，0.03——经验数值。

测定方法有在田间进行的渗透筒法和渗透管法，还有采成原状土可在室内进行测定的原状土柱法及环刀法。

一、田间土壤渗透系数测定

（一）渗透筒法

1.仪器设备

渗透筒：铁制圆柱形筒，横截面积为1000cm^2，内径358mm，高350mm。

量筒：500ml和1000ml各一个。水桶打水用。

温度计：0—50℃。停表或一般钟表。

木制厘米尺、小刀等。

2.测定步骤　在选择具有代表性的地段上，布置一块约1 m^2的圆形直径约113cm试验地块，将其周围筑以土埂。土埂高约30cm，顶宽20cm，并捣实之。渗透筒置于中央，应用小刀按筒的圆周向外挖宽2—3 cm，深15—20cm的小沟使筒深深嵌入土中。插好后，把取出的土壤重新填入隙缝并予捣实，防止水分沿壁渗漏损失。筒内为试验区，外部为保护区。

在筒内、外各插入一米尺，以便观察灌水层的厚度。水层厚度均保持为5 cm，先在外部保护区迅速灌水，并立刻把相当于5 cm深水层的水倒入筒内。因为从一开始时水就向土壤内渗入，所以必须很快的把它倒到预期的水层厚度。为了使灌入的水不致冲刷表层土壤，不应将水直接倒在土面上，而应在筒内外灌水处用胶板或木板（甚至杂草或蒿秆）保护之。

为了便于换算成10°C时的渗透系数，应在筒内插入温度计，读取测定时的温度。

当试验区内部灌水到5 cm高时，应立即开始计时，每隔一定时间进行一次水层下降的读数，准确至毫米数，读数后立即加水至原来5 cm的高度处，每次加入水量应记下，并随时记录相应的温度变化。第一次读数和加水是在计时开始后的2min，3min后读第二次，以后每隔5—10min读一次。如果渗水很慢，则可隔半小时或1 h进行一次。

在测量渗透速度的最后阶段，所得到的各段间隔时间内的数值，彼此差值很小，试验即可告结束。试验持续时间，砂土一般为4—6 h，粘土为6—8 h。如果透水性很小，则延续12h或24h，但也不必延续过久。

3.结果计算

（1）渗入水总量

$$Q=\frac{(Q_1+Q_2+\cdots Q_n)\times 10}{S}\text{（mm）}$$

式中：$Q_1Q_2\cdots Q_n$——每次灌入水量（ml）；

S——渗透筒面积（cm^2）。

例如，试验时间为10min，则$Q=\frac{(2000+425+290)\times10}{1000}=$27.15mm。这样就可算出当地面保持5 cm水层厚度时在任何时间内渗入水的总量。

（2）渗透速度

$$v=\frac{Q_n\times10}{t_n\times S}\ (mm/min)$$

式中：Q_n——间隔时间内灌入水量（ml）；

t_n——所间隔的时间（min）。

例如，由12时28分至12时43分历时15min内，渗透速度$v=\frac{460\times10}{15\times1000}=0.31mm/min$。

（3）渗透系数

$$K=\frac{Q_n\times10}{t_n\times S}\times\frac{L}{h}\ (mm/min)$$

式中：L——渗透筒插入土中的深度（cm）；

h——试验时保持的水层厚度（cm）。

例如，由12时28分至12时43分的时间内，渗透系数$K=\frac{460\times10}{15\times1000}\times\frac{15}{5}=0.93mm/min$。

（4）把K_t值换算为K_{10}值。

例如，K_t为0.93mm/min，则：

$$K_{10}=\frac{0.93}{0.7+0.03\times18.5}=0.72\ (mm/min)$$

4.注释

（1）试验应重复二次。每一剖面最好在三个深度上分别测定其渗透性，这三个深度是表土、心土和底土层，或根据试验目

的而进行。

（2）在渗透筒插入土壤时，特别要注意筒壁与土壤间的紧密接触问题。如有隙缝，土壤渗透性将增大。

（3）土壤表层由于受生物活动和耕作的影响，测定重复之

表 7-1　土壤渗透性测定记录表

测定编号　　测定日期

测定地点

土壤类型和层次

渗透筒面积（S）：1000cm²　　插入深度（L）：15cm

水层厚度（h）：5cm　　水温：18.5℃

测定人：　　审核人：

时间			每次灌入水量Q_n (ml)	渗入水总量 Q (mm)	渗透速度 v (mm/min)	渗透系数 (mm/min)	
时	分	自开始后 (min)				K	K_{15}
11	13	0	(8000)				
11	16	3	2000	20.00	6.67	20.01	16.00
11	18	5	425	24.25	2.13	6.40	5.08
11	23	10	290	27.15	0.58	1.76	1.40
11	28	15	425	31.40	0.85	2.56	2.04
11	33	20	235	33.75	0.47	1.40	1.12
11	38	25	220	35.95	0.44	1.32	1.04
11	43	30	220	38.15	0.44	1.32	1.04
11	58	45	185	40.00	0.12	0.36	0.28
12	13	60	475	44.75	0.32	0.96	0.76
12	28	75	500	49.75	0.33	1.00	0.80
12	43	90	460	54.35	0.31	0.93	0.72
12	58	105	500	59.35	0.33	1.00	0.80
13	13	120	350	62.85	0.23	0.68	0.56
13	43	150	380	71.15	0.25	0.76	0.60
13	58	135	500	76.15	0.33	1.00	0.80
14	18	185	445	80.60	0.22	0.68	0.56
14	33	200	375	84.35	0.25	0.76	0.60

间误差较大，应适当增加重复次数。在土壤深翻之初，灌水可形成土壤塌陷，当土壤中有较大的裂隙或虫穴时，土壤渗透性也往往是难以测定的。

（二）渗透管法　此法较前面方法省力，并不需要大量的水。因此，可在很大范围内用来研究从土壤表层起各发生层的相对渗透速度。

1.仪器设备

（1）渗透管：塑料管或金属管若干根，直径5—6cm，高13cm，从管口向下10cm处有一刻度，管子末端是锋利的。

（2）其它：铲子、锤子、水桶、直尺、量杯、土刀、秒表等。

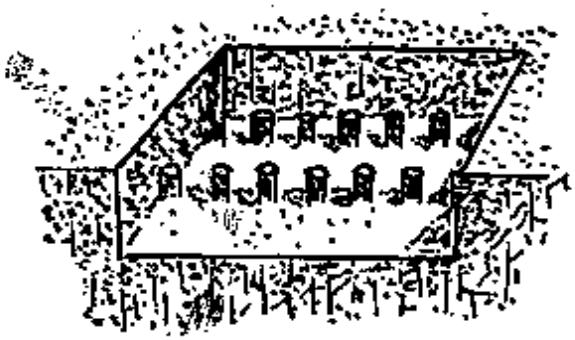


图7-6　渗透管法测定土壤透水性

2.测定步骤　铲平土面。在选好的观测区内划出1 m^2的小区，用铲子将它铲平，但不要踏实。

在测定各发生层的透水性时，如图7-6所示，将管子（至少10根）按棋盘式排列，彼此相距13—15cm，垂直插入土层中，使刻度处与土面平齐。

沿渗透管壁加水至管口（水深10cm），同时记时。待水渗完后，记下所需的时间。

在测定以后，将该层土壤除去，并将管子放到下面的土层上。若有大量的管子时，将它们同时放在各个土层中。当土层很薄时，水分就渗透到下面的土层中，因此，为了测定透水性，放置管子时，必须将下面的小区移到旁边。

3.结果计算

$$\text{渗透速度}v\ \text{mm/min} = \frac{Q \times 10}{t \times S}\ (\text{mm/min})$$

式中：Q——灌水量（cm）；

t——渗透时间（min）；

S——渗透管面积（cm^2）。

表7-2 土壤渗透速度试验（室外渗透管法）记录表

试验者　　计算者　　校核者

土壤和土层厚度 (cm)	渗透管号	渗透管面积 S (cm²)	灌水量 Q (cm)	渗透时间 t(min)	渗透速度 v (mm/min)	平均值 (mm/min)	备注
0—10	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
	7						
	8						
	9						
	10						
10—20	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
	7						
	8						
	9						
	10						

二、室内土壤渗透系数测定

（一）原状土柱法

1.仪器设备　采原状土柱的木制整段标本箱（15×15×30—120cm）；及装测定土柱的标本箱（18×18×30—120cm），高度可依研究要求而定。

火漆；万用电表（或电流计、或电阻计）及电极；胶合板；温度计；漏斗；电炉；自动给水装置。

2.测定步骤　于田间采集欲测土壤的原状土体15×15×30cm（根据研究要求可以采集15×15×50—100cm）。

将采回的土体置于18×18×80cm木箱中，土体上端安放一个与土体面积相等的胶合板箱（用纸捆好，注入火漆后拆除，应防止火漆流堵土体上端土面）。土体下端装置一个与土体面积相等的铁皮漏斗。在土体一侧每隔10cm插入正负电极(正电极可用手电筒电池碳棒，负极为1cm宽电池锌皮）。

往上述备好土体四周注入一层火漆（厚1.5cm），一侧木板应留有相应的通过电极的电线孔洞，以便通过电极电线。

室内原状土柱测定土壤渗透装置见图7-7。

往土柱上方的盛水箱中注水（水层保持5cm)将自动给水管插入5cm水层中，通气管口放在5cm水层表面外，以便水分渗入土体时，能不断自动补水，维持一定水层。

当水分开始渗入土体时，记下开始时间t_1，同时记载自动给水瓶中水量及水温t°C，每隔5 min用安培表(或万用电表)测定各土层中电流，以便了解水分渗入土体的深度，记下水分渗入各土层的时间t_2、t_3……t_n，渗入深度h_1，h_2，h_3……h_n，以及耗水量（自动给水瓶表示出）即渗吸过程的耗水量。

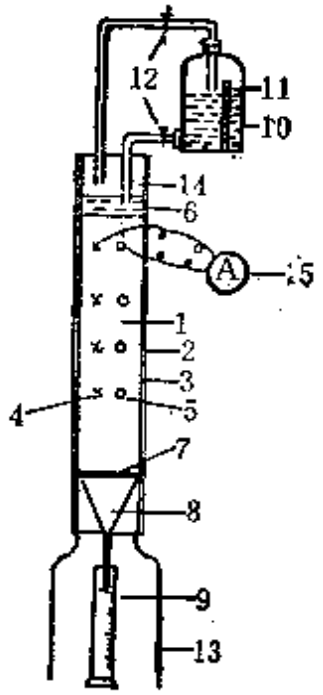


图7-7 测定原状土柱渗透系数装置

1.整段土体 2.整段原状土 3.火漆 4.正电极 5.负电极 6.水层 7.漏斗上部铁丝网 8.漏斗 9.量筒 10.自动给水瓶 11.标尺 12.夹子 13.支架 14.盛水箱 15.安培表

注意观测下部漏斗水滴，当发现有水滴时，记下时间及给水瓶中的水量。此时的渗水已开始渗透阶段。随后每隔10min记录渗水量、温度。当渗水量至恒值时（即渗透系数已达常数），即可结束实验。按所介绍公式计算出渗透系数，并按哈赞公式换算成K_{10}。

（二）环刀法（容重环法）

1.仪器设备

环刀：容积100或200cm^3，高5.1cm。

量筒：100ml和10ml各一个。

烧杯：100ml若干个。

其它：搪瓷托盘、石蜡、瓷漏斗（或玻璃漏斗）、漏斗架和秒表等。

2.测定步骤　在田间用环刀取原状土，带回室内浸入水中。一般砂土浸4—6 h，壤土浸8—12h，粘土浸24h。浸水时，保持水面与环刀上口平齐，但勿使水淹到环刀上口的土面。

到预定时间后将环刀取出，去掉盖子，上面套上一个空环刀，接口处先用胶布封好再用熔蜡粘合，严防从接口处漏水，然后将接合的环刀放到瓷漏斗（或玻璃漏斗）上，漏斗下有烧杯。

上面的空环刀中加水，水面比环刀口低1 mm，即水层厚5 cm。

加水后，自漏斗下面滴下第一滴水时开始计时，以后每隔2、3、5…min更换漏斗下面的烧杯，并分别量渗水量Q_1、Q_2、Q_3……Q_n。每更换一次烧杯后要将上面环刀水面加至原来高度，同时记录水温。

试验一般持续时间约60min即开始稳定。如果60min仍不稳定，一直延续到单位时间渗水量相等时为止。

3.结果计算

$$\text{渗透速度} v = \frac{Q_n \times 10}{t_n \times S} \quad (\text{mm/min})$$

$$\text{渗透系数} K_{10} = \frac{Q_n \times 10}{t_n \times S} \times \frac{L}{h} \quad (\text{mm/min})$$

式中：Q_n——间隔时间内渗入水量（ml）；

t_n——所间隔的时间（min）；

S——环刀面积（cm^2）；

L——环刀插入土中的深度（cm）；

h——试验时保持的水层厚度（cm）。

第八章　土壤有机质的测定

土壤有机质是土壤中各种营养元素特别是氮、磷的主要来源，它能使土壤具有保肥力和缓冲性，能使土壤疏松和成结构，从而具有改善土壤理化性质的能力，是土壤肥力的重要指标之一，又是土壤分类的依据之一。其含量因土壤类型及耕作施肥而异。一般耕地土壤耕层有机质含量在1.0—3.5%左右，高的能＞5%，低的可低至0.5%。

测定土壤有机质的方法很多，其中主要的有：

①测定土壤有机质中的碳氧化后放出的CO_2量。其中又包括干烧法及湿烧法两种方法，此两种方法氧化有机质比较完全，干烧法作为经典方法，但需特殊设备，操作也复杂。土壤中的碳酸盐影响测定结果，须预先去除或另行测定后减去。

②测定氧化有机质中的碳时消耗的氧化剂的量。其中包括外加热法（即丘林法）、水合热法及比色法三种。

外加热法：氧化温度较水合热法高(170—180°C沸5 min)，氧化率为90—95%。为我国通用的常规分析法。

水合热法：氧化温度较低，最高温度为120°C左右。氧化率低约为60—86%之间，平均为75—77%左右，受土壤类型及室温的影响较大，适合于在室温为20—30°C条件下进行。但此法简便，重现性好，是国际上常用的方法。

比色法：一般均用于土壤有机质的速测。

以上方法土壤中若含有Cl^-、Fe^{2+}、Mn^{2+}等离子时有干扰，影响测定结果，须去除，或测定其含量（如Cl^-）后，在计算时校正。土壤中有机质含量大于15%也不适用。

③灼烧法：低温（350—400°C）灼烧，直接测出土壤有机质

含量，适用于砂质土壤。

一、干 烧 法

（一）适用范围　此法不适用于含碳酸盐土壤。

（二）仪器装置　仪器装置如图8-1所示，用H_2SO_4洗净通进仪器的氧气，经过烧碱石棉剂和高氯酸镁以除去任何二氧

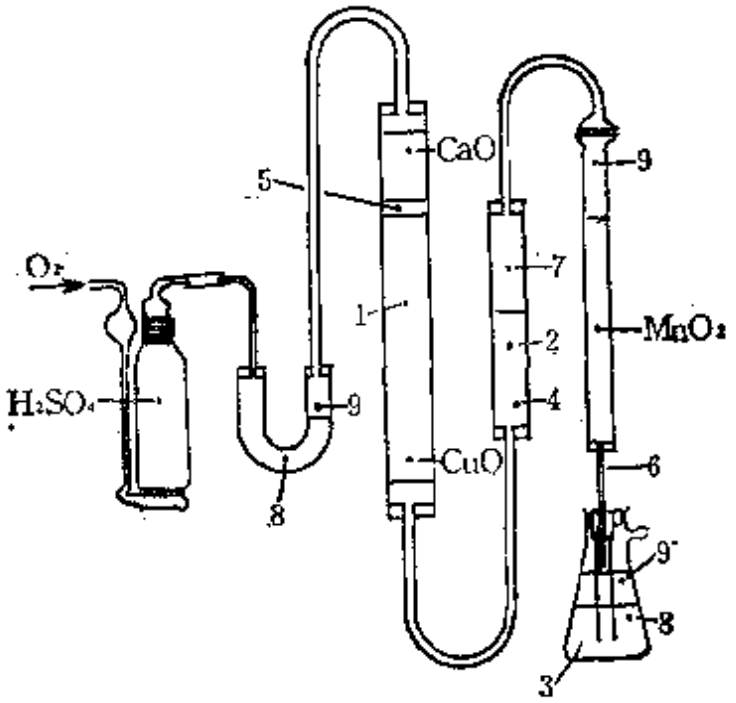


图8-1　干烧法测定土壤全碳量的仪器装置

1.燃烧管　2.继热器　3.吸收称量瓶　4.改进催化剂　5.样品
6.针状注射器　7.银丝　8.烧碱石棉剂　9.高氯酸镁

化碳、碳氢化合物和水分。继热器的一半填充银丝以除去卤素，其余一半为氧化铜与铂体积比为3∶1混合的改进催化剂（reforming catslyst）。继热管的内容物每测定30次以后必须更换。铂催化剂可用0.1mol醋酸和在氧气流中于850°C加热30分钟以再生之。继热管与一个内含下部为二氧化锰、上部为高氯酸镁的管子相接以除去水以及氮和硫的氧化物。此管子以一个注射器针与吸收称量瓶相连，吸收称量瓶内上部装有高氯酸镁，下面为烧碱石棉剂。测定前应先称好此吸收瓶的重量（W_1）。

燃烧管用两个能绕着管子移动的炉子加热，上面的炉子加热样品上部的管子，如果需要的时候可以把炉子下移以加热样品，下面的炉子加热样品下面部分的管子。

（三）测定步骤　用过0.15mm筛孔的土壤于前晚上在70℃下烘干，称出0.05—0.5g烘干土（此决定于有机质含量），与3 g细氧化铜粉末混匀。燃烧管中装入丝状氧化铜至13.5cm高处，加土样再用氧化铜将管装满，重要的是要准确地放好土壤样品。管子的两端用硬质玻璃丝塞住。

连接装置并用纯氧以每秒5 cm^3的速度冲洗120s。在875℃下加热样品上部和下部的燃烧管2 min，维持继热管在600℃。将上部炉子降至样品区，并停止氧气流100s，再开始通氧，使温度最高达1000℃67s，停止加热并以每秒30cm^3的速度通气2 min，将全部二氧化碳赶到吸收瓶中去，称重吸收瓶（W_2）以测定产生的二氧化碳量（精度到0.01mg）。

称取下一个样品，并准确称好重量的吸收瓶，此步骤包括碳酸盐测定，其平均相对的标准偏差为2.24%。

（四）结果计算

$$\text{土壤有机碳\%} = \frac{(W_2 - W_1) \times 0.2727}{\text{烘干土重}} \times 100\%$$

$$\text{土壤有机质\%} = \text{土壤有机碳\%} \times 1.724$$

或写成：$$\text{土壤有机质\%} = \frac{(W_2 - W_1) \times 0.47}{\text{烘干土重}} \times 100\%$$

式中：　W_1——未测定前吸收管重（g）；

W_2——测定完后吸收管重（g）；

0.2727——每克CO_2相当于C的克数；

0.47——每克CO_2相当于有机质的克数。

二、湿烧法

（一）适用范围　本法样品中含碳量不大于0.1g。不适于含碳酸盐土壤。

（二）仪器装置　仪器装置如图8-2所示，A管（2cm×25cm）装通过1.5mm（14—20筛孔）二氧化碳吸收剂苏打石灰以

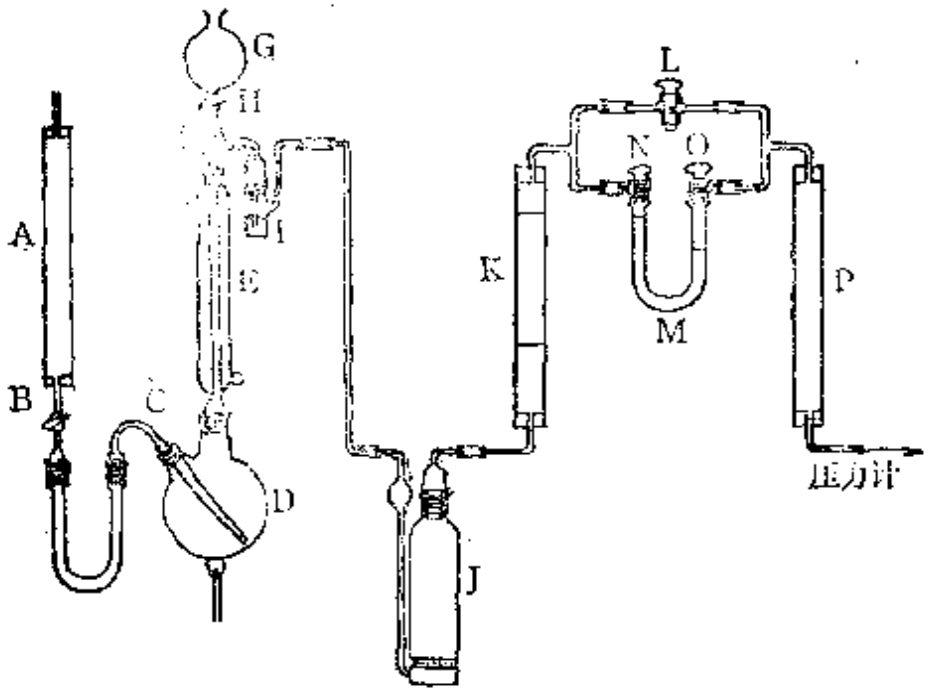


图8-2　湿烧法测定土壤全碳量的仪器装置

除去来自空气中的二氧化碳，B塞调节空气流，由C管通气入D瓶，D瓶容积为100ml，冷凝管E为20cm×1.5cm，由F瓶并往H活塞与G滴液漏斗相连（滴液漏斗G容积为100ml），F瓶并与I相连，计泡器I内充满浆状磷酸，而吸收溶液则置于收集器J中，K管底部含有5cm深大小为2.5mm的固体碘化钾，其上为18cm深1.5mm粗的无水高氯酸镁，再上为2cm多的碘化钾，U形管M为1.5cm×有效长度2.5cm，装有1.5mm大小的碳吸收剂，在入口处有一层1cm厚在出口处有一层8cm厚的脱水剂，防护管P装有2.5mm粗粒径的二氧化碳吸收剂。

所有管子在其末端均有玻璃丝塞以分开各种试剂，所有的接缝和H塞用浆状磷酸来滑润，其他塞子用硅酮润滑脂。

（三）试剂配制

（1）粉状重铬酸钾。

(2) 消化酸：浓H_2SO_4与85%的磷酸以体积3 ：2 的比 例混合。

(3) 吸收溶液　100gKI，30g三水醋酸钠和2 ml冰 醋 酸，溶解于100ml水中。

(四) 测定步骤　尽量精确地称U形管（此时管上 的N及O塞应关闭着），然后将其固定在装置上，打开L塞，将通 过0.25mm筛孔的土壤（含碳量少于0.1g）与3 — 4 g高氯酸镁混合，放 于D瓶中，并加3 ml水，用磷酸滑润瓶塞，将瓶子安装于装 置 上，以每秒3 — 4 个气泡的速度通空气5 min，使二氧化碳自装置 中除去，然后关闭L塞，打开N与O塞，降低空气流速至每秒 1 — 2 个气泡，自漏斗慢慢加入25ml消化酸，用加热器加热瓶 子，直 至剧烈反应开始，然后移去火焰，一旦最初的反应静止后再加热使酸在5 min内沸腾，煮沸10min，停止加热，以每秒通 过 8 个 气泡的速度通气10min，停止气流，关闭N和O塞，取下U形管，并再称重。

如果需要立即测定下一个样品，可另外准备好预先称重 的U形管和用另一个反应瓶，不需要再冲洗仪器了。

只用试剂来做一个空白消煮。注意必须适时更换吸收剂，在K管顶部碘化钾的颜色指示收集器和下部碘化钾已耗尽。如果 元素碳多时，必须增加加热时间到30分钟。若存在碳酸盐，可将土壤与二氧化硫溶液于瓶中一起处理，并在固体氢氧化钠上于真空中干燥以除去之。

(五) 结果计算　同干烧法。

三、灼 烧 法

(一) 适用范围　此法不影响粘土矿物结构中的水分土壤中的碳酸盐也不致分解，适用于有机质含量在15%以上 的 砂 质 土壤。

(二) 测定步骤　称取风干土样（通过2 mm筛孔）5 ⇒10g，置烘箱内保温105°C烘干 8 h。冷却后，从中称取约5.00g于石英

坩埚（或磁坩埚）内，置马福炉中保温400°C灼烧8 h。用坩埚钳取出坩埚，移至干燥器内冷却。准确称重，二次重量之差即土壤中有机碳的重量。

（三）结果计算

$$\text{土壤有机质}\% = \frac{\text{有机质 (g)} \times 100}{\text{烘干土重 (g)}}$$

四、重铬酸钾容量法（外加热法）

（一）适用范围　本法适用于含有机质<15%的土壤，即使土壤中含有碳酸盐也不影响测定结果，但若土壤中含有Cl^-、Fe^{2+}、Mn^{2+}等还原性物质，则须除去或经校正，否则不适用。对含有机质超过15%的土壤，由于称样量过少，难以得到准确分析结果，建议用固体稀释法来克服。方法为：称磨细土样1份（准确到1 mg）和经过高温灼烧并磨细的矿质土壤9份（准确到1 mg）使之充分混匀，再从中称样分析，分析结果以称样量的1/10计算。

（二）试剂配制

1. 0.4*N*重铬酸钾硫酸溶液　称取研细的化学纯$K_2Cr_2O_7$ 20g，溶解于500ml蒸馏水中(必要时可加热)，冷却后缓缓加入比重为1.84的化学纯浓硫酸500ml，并不断搅动，冷却后备用。

2. 0.1*N*重铬酸钾标准溶液　准确称取分析纯$K_2Cr_2O_7$（在130°C烘3 h）4.903g溶于有200ml蒸馏水中，然后慢慢加入浓H_2SO_4约70ml，小心移至1 L容量瓶中，加水至刻度，即为标准的0.1000*N* $K_2Cr_2O_7$溶液（此溶液中H_2SO_4的浓度为2.5*N*）。

3. 0.2*N*硫酸亚铁溶液　称取分析纯$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 56g或$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 80g，溶解于蒸馏水中，加6 *N* H_2SO_4 60ml，然后加水稀释至1 L，此溶液的标准浓度，可以用0.1000*N* $K_2Cr_2O_7$标准溶液标定之。即准确分别吸取三份0.1000 *N* $K_2Cr_2O_7$标准溶液各20ml于三个150ml三角瓶中，加入邻啡啰啉指示剂2—3滴，然后用0.2*N* $FeSO_4$滴定至砖红色终点，并计

算出$FeSO_4$的准确浓度。

4.邻啡啰啉指示剂　称取分析纯邻啡啰啉1.485g，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$0.695g，溶于100ml蒸馏水中，贮于棕色滴瓶中。

5.石蜡（固体）或植物油。

6.浓H_2SO_4（比重1.84、化学纯）。

（三）测定步骤　用减重法称取0.25mm土样0.1—0.5g（含有机质>5%，称土0.1g，2—4%称土0.3g，<2%称土0.5g）放入一干燥硬质试管中，用吸管或滴定管加入0.4*N* $K_2Cr_2O_7$ 10ml，在试管口加一小漏斗。将试管10—20个盛于铁丝笼中（每批样品测定加3个空白试验），放入温度为185—190°C的液体石蜡油或植物油浴锅中，要求放入后油浴温度下降至170—180°C，等试管内液体沸腾发生气泡时开始计时，煮沸5 min，取出试管，稍冷，擦净试管外部油液。

冷却后，将试管内容物倒入250ml三角瓶中，用蒸馏水洗净试管内部及小漏斗，将洗液一并倒入三角瓶中，瓶内总体积应在60—70ml。保持溶液中H_2SO_4浓度为2—3 *N*，然后加2—3滴邻啡啰啉指示剂，用标准硫酸亚铁滴定至出现砖红色即为终点。

每批样品测定的同时，进行2—3个空白试验，即用石英砂或灼烧过的土壤代替土样，其他手续均同上。

（四）结果计算

$$\text{土壤有机碳\%} = \frac{(V_0 - V)\ N \times 0.003 \times 1.1}{\text{烘干土重}} \times 100$$

$$\text{土壤有机质\%} = \text{土壤有机碳\%} \times 1.724$$

式中：V_0——为滴定空白试验时所用去的$FeSO_4$毫升数；

V——为滴定土样时所用去的$FeSO_4$毫升数；

N——为$FeSO_4$的当量浓度；

0.003——为1个毫克当量碳的克数；

1.1——为氧化校正系数；

1.724——为有机碳换算成有机质的平均换算系数。

（五）注释

①如土样中含有Cl^-、Fe^{2+}、Mn^{2+}等还原性物质均能被$K_2Cr_2O_7$所氧化，而使结果偏高造成误差，若含少量氯，可加少量Ag_2SO_4(0.1g)以沉淀Cl^-，Ag对有机质的氧化反应有催化作用，提高了氧化率，故氧化校正系数应改为1.04。若氯离子含量较高，可用校正系数1/12来校正之，其计算公式为：

$$\text{土壤含碳量\%} = \text{未校正土壤含碳量\%} - \frac{\text{土壤Cl含量\%}}{12}$$

此系数在Cl：C为5：1以下时都是适用的。对含Fe^{2+}、Mn^{2+}等的水稻土、沼泽土，可将样品磨细后铺成薄薄一层，每天翻动一次，在室内通风处风干10天左右。个别还原性特强的长期淹水土壤，可能尚有亚铁反应，如何去除尚待研究。

②加$K_2Cr_2O_7$时由于$K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4溶液浓度大，有明显的粘滞性，故应慢慢加入并控制好各个样品间的流速，使尽量一致，以减少误差。或可加0.8*N* $K_2Cr_2O_7$水溶液5 ml及5 ml浓H_2SO_4以代替0.4*N* $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4溶液。

③最好用石蜡或磷酸浴代替植物油，以保证结果准确，避免污染。磷酸浴不能用金属锅，须用玻璃容器。

④在油浴中加热时必须在试管内溶液表面开始沸腾或有大气泡时才开始计时，掌握标准必须一致准确。

⑤氧化有机质时所加入的0.4*N* $K_2Cr_2O_7$用量，应能保证使有机质全部氧化完全为准，一般以氧化后用$FeSO_4$滴定时，消耗$FeSO_4$量不小于空白用量的三分之一。若消耗$FeSO_4$量小于空白用量的三分之一或消煮后发现溶液变绿色（一般应为黄中稍带绿），则应弃去重做。重做时应减少样品重量。

五、重铬酸钾容量法（水合热法）

（一）适用范围　同外加热法，但室温须在20°C以上。

（二）试剂配制

1.1*N*重铬酸钾溶液　准确称取49.04g$K_2Cr_2O_7$（在105°C烘干），溶于水中，稀释至1 L。

2.0.5*N*硫酸亚铁溶液　溶解140g$FeSO_4 \cdot 7H_2O$于水中，加入15ml浓H_2SO_4，冷却稀释至1L，或称200g$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$溶于含有200ml浓$H_2SO_4$的800ml水中，并稀释至1 L。

标定：准确称取105℃烘干的AR级$K_2Cr_2O_7$0.5g，加水约50ml，溶解后加浓H_2SO_4约3 ml及邻啡啰啉指示剂2—3滴，用$FeSO_4$溶液滴定，计算$FeSO_4$溶液的当量浓度。$FeSO_4$溶液的浓度易改变，用时必须当天校正。

3.浓硫酸　浓度不小于96%。如土样中有Cl^-，在每升中加^{1}5gAg_2SO_4。

4.邻啡啰啉指示剂　如外加热法中的配法。

（三）测定步骤　准确称取过0.25mm筛的土样1—2 g（泥炭为0.05g，土壤有机质含量低于1%者称2.5g）于500ml三角瓶中，准确加入1 *N* $K_2Cr_2O_7$溶液10ml于土壤样品上，转动瓶子使混合均匀，然后加浓$H_2SO_4$20ml，立即将三角瓶缓缓转动1 min，并在石棉板上放约30min，室温应在20℃以上。加水稀释至250ml，加3—4滴邻啡啰啉指示剂，用0.5*N* $FeSO_4$滴定溶液，至成砖红色终点。

同样方法以石英砂（或不加土）代替土样做空白试验。

（四）结果计算

$$\text{土壤有机碳\%} = \frac{(V_0 - V)\ N \times 0.003 \times 1.33}{\text{烘干土重}} \times 100$$

$$\text{土壤有机质\%} = \text{土壤有机碳\%} \times 1.724$$

式中：1.33——为氧化校正系数。此系数受各地区（或土壤类型）的影响而不同，可考虑按地区（或土壤类型）不同进行校正，采用不同的系数。其他代号同上——外加热法。

六、土壤腐殖质组成的测定（焦磷酸钠浸提-重铬酸钾法）

（一）试剂配制

1.0.1mol焦磷酸钠与0.1mol氢氧化钠的混合浸提剂　称取

分析纯$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$44.6g和4 g分析纯NaOH，加蒸馏水溶解后定容至1 L，此溶液的pH为13左右。

2.0.05*N* 氢氧化钠溶液　称2 g分析纯NaOH溶于水中，冷却后立即定容至1 L。

3.0.05*N*硫酸溶液　取2.8ml 1 ∶ 1 H_2SO_4加入到800ml左右的水中，并用水定容到1 L。

4.1 *N*硫酸溶液　取56ml 1 ∶ 1 H_2SO_4加入到200ml左右的水中，待冷却后用水定容到1 L。

其他试剂：0.2*N*硫酸亚铁、0.4*N*重铬酸钾、邻啡啰啉指示剂等均与重铬酸钾容量法——外加热法的试剂配制相同。

（二）测定步骤　提取腐殖质：称土5.00g放入200ml三角瓶中，加入100ml混合浸提剂，用橡皮塞塞紧后在振荡机上振摇5 min，然后静置13—14h（温度应控制在20℃左右），随之将溶液再次摇匀后即进行过滤（一定要过滤清），如很难过滤，可用离心机离心，弃去残渣，将溶液收集于100ml三角瓶中待测。

测定胡敏酸和富里酸总碳量，吸取上述浸出液2—15ml（视颜色深浅而定），移入100ml三角瓶中，用1 *N*硫酸中和到pH 7（用pH试纸试验），使溶液出现混浊为止。这时可稍稍加热，将三角瓶放在水浴锅上蒸干，然后按测定土壤有机质的重铬酸钾容量法（外加热法）测定含碳量，即得总碳量（在油浴上消化时，必须将三角瓶颈套上重物，以免倾倒）。

胡敏酸碳量的测定：吸取上述浸出液10—50ml（视颜色深浅而定），移入100ml烧杯中，在加热情况下，逐滴加入1 *N*硫酸，使溶液的pH调到3左右（用pH试纸试），此时应出现胡敏酸絮状沉淀。再将此溶液放在电热板上以80℃保温半小时，使胡敏酸与富里酸充分分离，然后将烧杯中溶液静置过夜，出现胡敏酸和富里酸的分离。将溶液用细孔滤纸过滤，用0.05*N*硫酸洗涤沉淀物多次，直到无色为止，弃去滤液。将沉淀用热的0.05*N*氢氧化钠少量多次地洗涤，溶解到25—100ml容量瓶中，成为胡敏酸钠盐用蒸馏水定容，摇匀待测。吸取此液10—25ml（视颜色

深浅而定）移入100ml三角瓶中，用 1 N H_2SO_4中和到pH7，使溶液出现混浊为止，再在水浴上蒸干，用重铬酸钾容量法（外加热法）测定碳量即为胡敏酸碳量。

富里酸碳量百分数：可由胡敏酸与富里酸总碳量百分数减去胡敏酸碳量百分数而得。

土壤残渣中胡敏素的含碳量，可由土壤的全碳量减去胡敏酸与富里酸总碳量求得。

（三）注释

①用0.1mol焦磷酸钠和0.1mol氢氧化钠混合浸提剂提取腐殖质要求在室温20—25°C下进行，同时浸提时间需一样控制在13—14h，因为浸提温度和时间对提取结果有较大影响。有人建议将样品放在铝锅水浴中蒸煮 1 h提取的方法，但所得数值要比常温放置的浸提方法要高些，可根据具体情况而定。

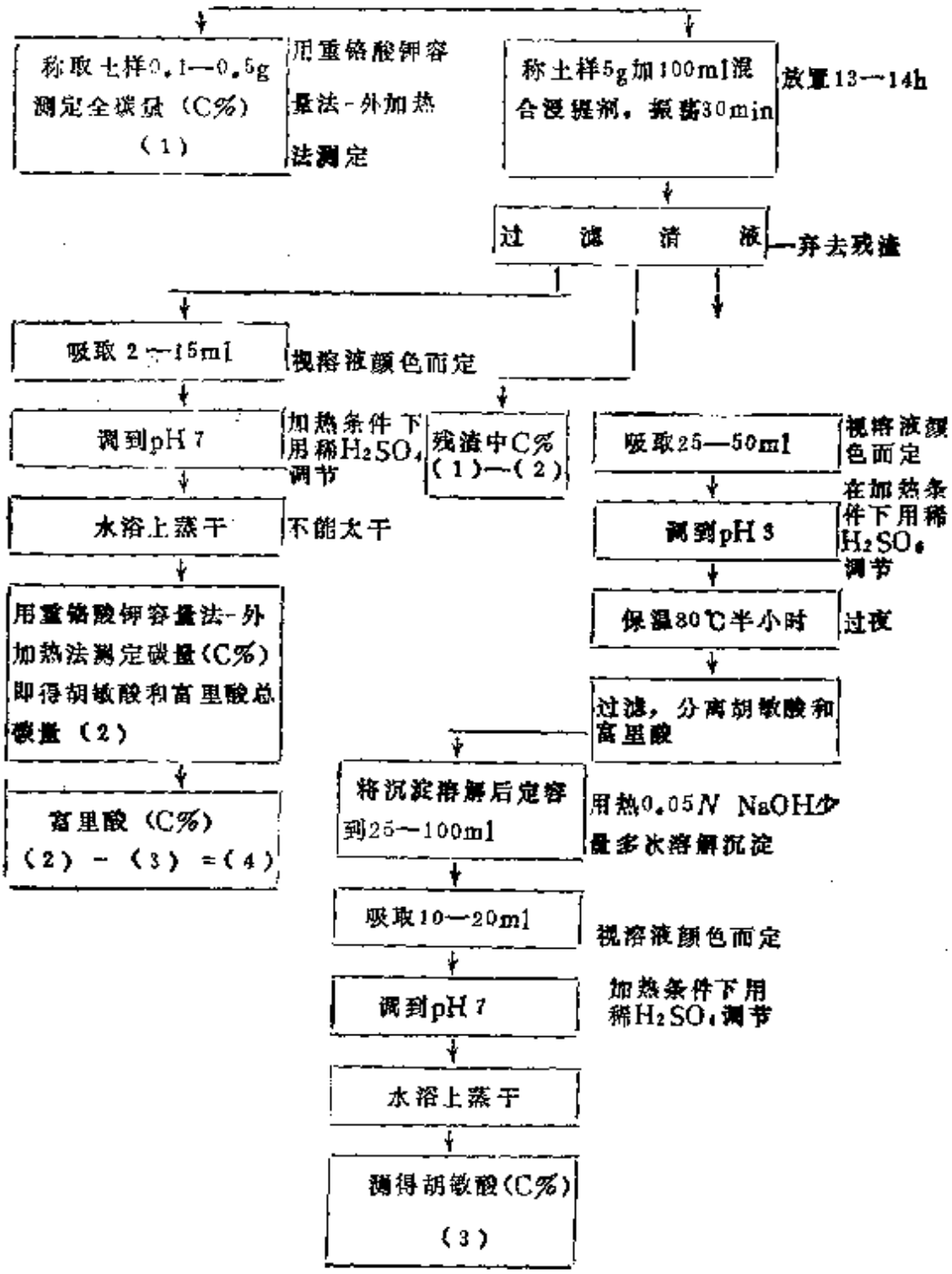
②在三角瓶中测定碳时，必须加入少许纯的砂粒或去除有机碳的灼烧土，以免溶液溅出瓶外。

③吸取待测液定碳时，吸取的体积应适量（参考土壤腐殖质组成测定及计算图解），以免发生误差。

④在中和调节溶液pH时，必须用稀H_2SO_4，并不断用玻璃棒搅拌溶液，然后用玻棒蘸一下溶液滴放在pH试纸上，看其颜色。pH必须严格控制。

⑤在蒸干前必须先将待测液中和到pH 7，否则会引起碳的损失。

土壤腐殖质组成测定及计算图解



第九章　土壤中氮的测定

氮素是植物营养中最重要的元素之一，也是土壤肥力最重要的指标。土壤中氮素95%以上呈有机的结合形态，无机态氮一般不超过全氮量的5%。它们是可以互相转化的。从自然植被下主要土类表层氮素含量来看，以东北的黑土为最高(0.256—0.695% N)，由此向西，经黑钙土、栗钙土、灰钙土（0.040—0.105% N），氮素含量依次降低。由北向南，各土类表层20cm中含氮量大致有以下变化趋势：由暗棕壤（0.168—0.364%N）经棕壤、褐土到黄棕壤（0.060—0.148%N）含量明显降低，再向南到红壤砖红壤（0.090—0.305%N），含量又复升高。耕地土壤的含氮量比未耕种的土壤低得多，但变化趋势基本一致。我国耕地土壤全氮量一般为0.10—0.20%。一般土壤一年中全氮量中约有2—5%的氮释放出来转化成有效态氮供作物吸收利用。

无机态氮约占全氮的1—5%。主要是铵态氮和硝态氮，它们在土壤中的含量变化很大，一般春播前肥力较低的旱地土壤含硝态氮5—10ppm，肥力较高的可超过20ppm，铵态氮旱地土壤中一般为10—15ppm，肥沃土壤在20ppm以上。

第一节　土壤中全氮量的测定

目前土壤全氮的测定，一般均以开氏法为标准方法，为节省消煮时间和试剂，均采用半微量开氏法，其中样品消煮部分除通用的H_2SO_4-K_2SO_4-$CuSO_4$-Se消煮剂外，尚有H_2SO_4-$K_2Cr_2O_7$及H_2SO_4-$HClO_4$消煮剂等。后两者因氧化剂作用过猛易失氮。但H_2SO_4-$HClO_4$消煮剂因其消煮液可同时测定

氮、磷等元素，有利自动化装置的使用，引起人们的重视及研究。但由于氧化剂作用过于激烈，容易造成氮的损失，使测定结果不够稳定，故在测定过程中必须严格掌握滴加高氯酸量及控制好消煮时的温度。

消煮液中铵的测定除蒸馏法外还有扩散法、氨气敏电极法、靛酚蓝比色法等。扩散法的准确度和精密度大致和蒸馏法相似，扩散法设备简单，试剂用量少，操作简单，适于大批样品的分析，氨气敏电极法70年代我国已开始研究、报道，辽宁省农业科学院综合试验室已有远红外消煮氨气敏电极法测定土壤全氮量的报道，其准确度与精密度和蒸馏法相似，但快速，节省试剂，适用于批量分析。靛酚蓝比色法用于测定全氮时，使用流动注射分析技术进行测定可取得较好结果。分析速度达120个样/小时，测定结果与开氏蒸馏法相似。

土壤有效氮是指无机氮和在短期内可以矿质化的有机态氮，测定方法可分为两大类：生物方法和化学方法。生物培养方法需要较长时间的培养，但测出的结果与作物对氮肥的反应相关性较高。化学方法的结果虽与作物反应的相关性较逊于生物培养法，但由于方法快速简便，故目前常规分析大都采用化学方法。

一、样品分解

（一）半微量开氏法（H_2SO_4-K_2SO_4-$CuSO_4$-Se消煮剂）

1.适用范围　此法如样品含氮量在0.2%以下，应称土样1g；含氮量在0.2—0.4%，应称0.5—1.0g；含氮量在0.4%以上者应称0.5g，并应使最终蒸馏时所用溶液中的含氮量在1 mg左右。此法不包括硝态氮，其在一般土壤中可略而不计。

2.试剂配制

（1）浓硫酸：比重1.84，CP。

（2）混合催化剂：K_2SO_4：$CuSO_4$：Se＝100：10：1，以100g硫酸钾（K_2SO_4），10g硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）和1g

硒粉（Se），混合磨碎，通过80号筛，消煮时每毫升硫酸加催化剂0.37g。

3.测定步骤　准确称取通过100孔筛的风干土样0.5000—1.0000g，小心地将样品放入干燥的30—50ml的开氏瓶中，加几滴蒸馏水湿润之，并加入1.85g混合催化剂，再加入浓H_2SO_4 5 ml，轻轻摇匀，以小漏斗盖住开氏瓶口，将开氏瓶斜置于600—800W的电炉上加热至溶液微沸，继续加热直至溶液呈清彻的淡蓝色，然后继续消煮0.5—1.0h，共约1.5h（个别样品如分解困难，消煮液转清晰的过程较慢，必须延长半小时左右）。消煮时H_2SO_4在瓶内回流程度以高达瓶颈1/3为好，否则表示温度过高或过低。消煮结束后，取下开氏瓶稍冷，将全部消煮液加20ml水溶解，转入50ml容量瓶，以少量蒸馏水冲洗开氏瓶三次，都倒入50ml容量瓶中，最后定容并充分混匀。

4.注释

（1）开氏法定全氮样品必须磨细通过100孔筛，以使有机质能充分的氧化分解，对於粘质土壤样品，在消煮前须先加水湿润，使土粒和有机质分散，能提高氮的测定效果。但对於砂质土壤样品，用水湿润与否并没有显著差别。但是全氮测定包括硝态氮时，则不能加水处理，因为水分的存在将影响NO_3^-与水杨酸的作用。

（2）混合催化剂用的Se，在消煮时放出有毒气体，若实验室无较好的通风设备，消煮时不宜加Se粉，此时必须延长消煮时间。在用氨气敏电极法及靛酚蓝比色法测定消煮液中的氮时，也均不加Se粉。

（二）半微量开氏法（H_2SO_4-$HClO_4$消煮剂）

1.试剂配制　60%高氯酸

2.测定步骤　准确称取通过100孔筛的风干土样0.5000—1.0000g，装入50ml开氏瓶中，加5—10滴蒸馏水湿润样品1—2 min后，加入浓H_2SO_4 5 ml摇匀，放置约30min，然后加入一滴60%的高氯酸，瓶口上盖以小漏斗，在600—800W电炉上（温度

不宜太高，否则有机态氮可能损失）加热煮沸约 5—8 min，直至H_2SO_4蒸气在液面以上 1—2 cm处的壁上液化，此时将瓶取下稍冷却，再加一滴高氯酸，摇匀继续消煮。如果 3—4 min 后，其内容物仍未完全褪色，可取下开氏瓶冷却，再补加 1—2 滴高氯酸（注意：加入量切不可太多，应视消化液颜色深浅而定，以免引起氮的损失），消煮至土壤矿物粒呈白色或灰白色，消煮液近於清澈为止。全部消煮时间约20—30min。

消煮完毕后，冷却，小心地转入盛有20毫升水的 50ml 容量瓶中，用蒸馏水多次洗涤开氏瓶，逐次转入容量瓶，但残余土粒可以不必转入容量瓶，待溶液完全冷却后，用蒸馏水定容。

二、消煮液中铵的测定

（一）蒸馏法

1.试剂配制

（1）40%氢氧化钠(约10*N*)：称取工业用固体NaOH400g于硬质玻璃烧杯中，加400ml蒸馏水溶解，不断搅拌，以防止烧杯底部固结，冷却后倒入内涂石腊的细颈玻璃瓶或塑料瓶中，加塞放置几天，虹吸出清液，以去CO_2的蒸馏水稀释至 1 L，加盖橡皮塞。

（2）硼酸—指示剂液：称取硼酸（H_3BO_3）20g加水 900ml稍稍加热溶解之，冷却后，加入混合指示剂（0.099g 溴甲酚绿和0.066g甲基红溶于100ml乙醇中）20ml，然后以0.1*N* NaOH调节溶液至红紫色(pH约4.5)，最后加水稀释至1000ml，将溶液混合均匀，贮在塑料瓶中。若滴定时酸的浓度大於0.01 *N*时，亦可用另一硼酸—指示剂溶液即：取纯硼酸(H_3BO_3)20g加水900ml，稍稍加热溶解之，冷却后，加入混合指示剂（0.5g溴甲酚绿和0.1g甲基红溶于100ml乙醇中）5 ml，然后以0.1*N* NaOH或0.1*N* HCl调节溶液至紫红色（pH4.5），最后加水至1000ml，摇匀，贮于塑料瓶中备用。

（3）0.02*N*硫酸标准溶液：量取浓$H_2SO_4$2.8ml，加蒸馏

水稀释至5000ml，然后用标准碱或硼砂标定之。

0.01N硫酸标准溶液：将0.02N硫酸标准溶液，用蒸馏水准确地稀释一倍。

2.测定步骤　吸取上述消煮液（任何一种均可）10—20ml（使含N 1 mg左右），置於半微量蒸馏器①中（图9-1），另备150ml三角瓶，内加2%的含混合指示剂的H_3BO_3溶液5 ml，然后将三角瓶置于冷凝管下端⑧，使冷凝管口离开硼酸液面约3—4 cm，此后从小漏斗⑥处加入40%NaOH溶液10ml，立即关紧⑦⑨和⑩，同时打开⑧，使烧瓶的蒸气通入蒸馏瓶中，蒸馏约需12—15min，蒸馏液体积达50ml，即可停止蒸馏。取下三角瓶，用气压差原理，立即打开⑨关紧⑧，使蒸馏瓶中液体倒流入分水筒④中，再打开⑧，关紧⑨同时打开⑩，排出液体后立即关紧，通蒸汽1—2 min后，另用一三角瓶盛蒸馏水接於冷凝管下，打开⑨，关紧⑧通过倒吸用蒸馏水洗涤蒸馏瓶，如此操作重复二次，即可洗净蒸馏瓶，供下次使用。

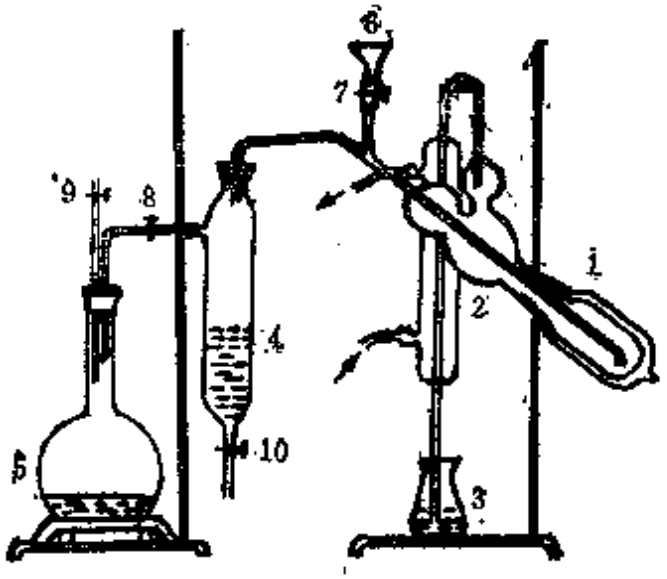


图9-1　半微量蒸馏装置

1.蒸馏瓶　2.冷凝器　3.承受瓶　4.分水筒　5.蒸汽发生器　6.加碱小漏斗　7、8、9.螺旋夹子　10.开关

另将0.01N(或0.02N)H_2SO_4标准溶液装入微量滴定管中，滴定硼酸溶液中吸收的氨。滴定过程中颜色由蓝绿经蓝紫突变为紫红色即为滴定终点。测定的同时，从消煮直至滴定必须做2—3个空白试验，空白除不加样品外，其他操作均与样品操作相同，以校正滴定和试剂引起的误差。

3.结果计算

$$\text{土壤全氮量\%} = \frac{N(V - V_0) \times 0.014 \times \text{取用量倍数}}{W} \times 100\%$$

式中：N——为标准酸的当量浓度；

V——为样品分析所用去的标准酸毫升数；

V_0——为空白试验所用去的标准酸毫升数；

0.014——为每毫克当量氮的重量（g）；

W——烘干土重。

$$\text{取用量倍数} = \frac{\text{消煮液总量}}{\text{蒸馏所用消煮液量}}$$

4.注释

①在蒸馏样品前，必须将蒸馏装置空蒸5分钟左右，以使蒸汽发生器及蒸馏系统中可能存在的含氮杂质去除干净，可用纳氏试剂检查。或者在蒸汽发生器内加入少许硫酸进行酸化，以固定自来水中可能存在的铵离子，但是必须使用玻璃烧瓶代替铁质蒸汽发生器。

②若蒸馏时发生倒吸现象，可立即补加硼酸吸收液，仍可继续蒸馏。

③在蒸馏时必须充分冷凝，否则会使吸收液发热，使氨因受热而挥发（用硼酸吸收时）。

（二）扩散定氮法

1.试剂配制

（1）碱性甘油：最简单的配法是在甘油中溶解几十小粒固体NaOH即成，粘性较好的碱性甘油可用下法配制：40g阿拉伯胶粉与60ml水在烧杯中混合，温热至70—80°C，搅拌促溶，约1h后放冷，加入20ml甘油和20ml饱和K_2CO_3水溶液，搅拌，放冷，最好离心分离，以除去泡沫和不溶物，将清液倾注於小玻瓶中备用（使用时将此粘合剂涂在扩散皿的磨口边上，经3—5min，再盖玻片，效果良好）。

（2）其余试剂见蒸馏法。

2.测定步骤　吸取上述消煮液（任何一种均可）5ml（使含N在0.1mg左右）放入扩散皿（图9-2）外室，内室加

入2 ml2 %硼酸指示剂混合液（此时内室的硼酸应为紫红色），将扩散皿外圈涂上碱性甘油（注意绝不可沾污内室溶液至使结果偏高），然后用毛玻璃盖上，并留出一狭缝，用注射器注入2 ml 40%氢氧化钠溶液於外室中，迅速将毛玻璃盖严不使漏气，并放平扩散皿轻轻旋转摇匀，使消煮液和氢氧化钠混匀，注意不使溶液溅入内室中。用橡皮筋固定，随后在室温（约20℃）下放置约一昼夜。再用半微量滴定管以0.01N标准H_2SO_4溶液滴定内室H_3BO_3吸收的NH_3，终点为由蓝绿色转变为紫红色。记下用去的标准酸量（V）。测定同时做空白试验，空白试验所用去的标准酸量为V_0。用以校正试剂和滴定误差。

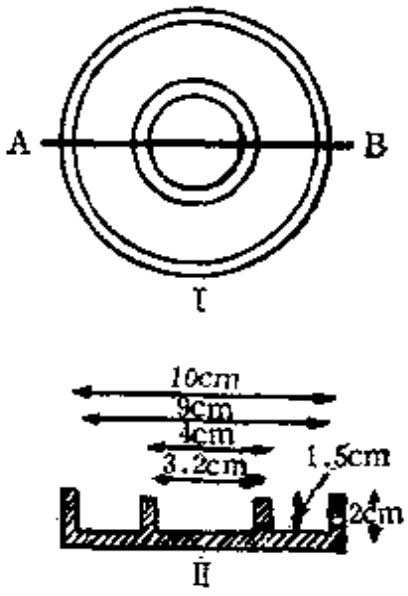


图9-2 微量扩散皿
Ⅰ.平面 Ⅱ.断面

3.结果计算 同蒸馏法的结果计算。

4.注释

（1）在扩散皿外室加入NaOH后，由于强碱和强酸结合时易发热，此时如果室温很低，则在皿盖有水珠凝结，有可能影响内室的酸度，因此在我国北方气温较低的环境中，宜调节室温，不使过低，或在容量瓶定容前，先用NaOH中和至微酸性，然后在扩散皿中以少量NaOH中和至碱性，这样可减少发热程度。

（2）为加速氨的扩散吸收作用，可在一定范围内提高温度（由25℃增高到37—40℃，最高不得超过45℃），或间歇摇动2—3次，也可选用大的扩散皿以增加硼酸吸收液用量。

（3）滴定时应用玻棒小心搅动内室溶液（切不可摇动扩散皿），同时逐滴加入酸标准液，接近终点时，用玻棒在滴定管尖端沾取标准酸液后再搅拌内室，以防滴过终点。

（三）氨气敏电极法

1.适用范围　此方法适用的工作范围为含NH_4—N10^{-5}—10^{-1}mol（0.14—1400ppm），约为土壤全氮含量0.03—0.4%，对超出此范围的样品，可更改参数，仍可保证其测量精度。回收率在95—105%之间。

2.试剂配制

（1）0.9*N*氢氧化钠溶液：称取化学纯NaOH36g，溶於1L无离子水中。

（2）标准铵系列的配制（以消煮试剂为本底）：精确称取105℃烘干的分析纯氯化铵1.0805g（按含量100%计算的称重），于50ml容量瓶中，加无离子水（电阻率70万Ω·cm以上）30ml左右，随后加入3 ml浓H_2SO_4和1.2g混合催化剂，待温度降至室温后，用无离子水定容至刻度，此液含铵为4×10^{-1}mol。吸此液5 ml于50ml容量瓶中，用试剂空白液（每50ml无离子水中含3 ml浓H_2SO_4和1 g混合催化剂）稀释定容至刻度，此液为4×10^{-2}mol。按上述同样步骤配制4×10^{-3}mol，4×10^{-4}mol标准系列。

（3）标准添加液的配制：精确称取已烘干的分析纯氯化铵1.3507g（换算成100%含量的称重），加无离子水适量及浓H_2SO_4 1 ml（使之稳定久存），用无离子水定容至250ml。此液为10^{-1}mol标准铵溶液。如将此液稀释一倍，即得5×10^{-2}mol的标准铵溶液。

（4）混合催化剂：按10∶1称取K_2SO_4和$CuSO_4$，研细混匀，通过60目筛孔即成。

（5）浓硫酸：比重1.84，分析纯。

3.测定步骤　吸取本节一、半微量开氏法的消煮液10ml於50ml烧杯中，放入塑料包裹的搅拌棒一枚，用自动加碱管准确注加30ml0.9*N*的NaOH溶液，立即插入已洗到－20mV的氨电极，搅拌下读取平衡电位值E_1（大约1.5—2 min），随后用5×10^{-2}mol（或5×10^{-1}mol）标准添加液准确滴加0.4ml，搅拌下读取平衡电位值E_2，E_1与E_2之差ΔE应控制在25—60mV之间。取出电

极，用无离子水搅拌下清洗电极至比待测电位值低60mV后，再测定第二个样品溶液（重复测定可省去清洗电极，直接更换测试液进行测定）。

电极斜率S值的测定：分别吸取10 ml 4×10^{-4}mol、4×10^{-3}mol、4×10^{-2}mol的标准铵系列，於50ml烧杯中，按由稀至浓的顺序，注加0.9*N* NaOH30ml，立即用电极测定其电位E_1（10^{-4}mol）、E_2（10^{-3}mol）、E_3（10^{-2}mol）。分别求其S值：$S=E_1-E_2$，$S=E_2-E_3$二个S值最多相差1mV，否则应於重作。求二个S值的平均值作为实测电极斜率。同时做空白试验，以石英砂代替土壤样品。

4.结果计算

（1）样品测试液中铵的浓度C_0：

$$C_0=\frac{\Delta C}{\text{antilog}\dfrac{\Delta E}{S}-1},\qquad \Delta C=\frac{V_S\cdot C_S}{V_0}$$

式中：ΔC——浓度增量；

V_S——添加标准铵液的体积；

C_S——添加标准铵液的浓度；

V_0——测试液体积；

ΔE——电位增量$=E_1-E_2$；

E_1——测试液添加前的平衡电位值；

E_2——测试液添加后的平衡电位值；

S——实测电极斜率。

（2）土壤样品全氮含量：

$$N\%=\frac{C_0\times14\times40\cdot\frac{50}{10}}{0.5\times1000}\times100=560C_0$$

式中：C_0——样品测试液中铵的浓度；

14——氮的原子量；

40——测试液体积；

$\frac{50}{10}$——稀释倍数；

1000——将毫克换算成克的系数；

100——换算成百分含量的系数；

0.5——样品重量。

为了免除计算麻烦可由ΔE、S值查ΔE·S值与土壤全氮含量对照表找出·全氮量（见本书末附录二十六）

5.注释

①氨气敏电极法测氮所用半微量开氏法的消煮液原作者用的为0.5g土样，加1.2g混合催化剂（K_2SO_4：$CuSO_4$=10：1），加3 ml浓H_2SO_4，消煮2.0—2.5h，最后以无离子水定容50ml。若以上试剂的量有改动，则在试剂配制时，标准铵系列的配制及空白试验的消煮均应相应改变，以使测定时本底相同，消除由此产生的误差。试验中所用的水，一律用无离子水。

②试液加碱后，溶液温度可升高6—7℃，为了保证测试过程中温度的一致性，利于电极响应，应一律立即测试。实践证明，测试中温度变化小于±1℃，对测定精度无影响。

③电极清洗不易退到空白电位-20mV时，可加入2N H_2SO_4 1—2滴，以加快清洗速度。电极暂时不用可浸入10^{-1}mol KCl溶液中保存，长期不用宜於平放。

④已知添加法要保持试液中待测离子的活度系数，总离子强度及电极斜率恒定。所以，本方法的添加体积不可大於0.4 ml，其添加数量和浓度的选择，以使ΔE大於25mV为准（因ΔE越小，其相对误差越大。ΔE大於25mV，其相对误差小于5%），实践经验：可从E_1值的大小判断添加浓度的选择。当E_1的对应铵浓度为5×10^{-5}mol—3×10^{-4}mol（其试样含氮量在0.03—0.17%）时，选用5×10^{-2}mol的标准铵添加液；当E_1的对应铵浓度为3×10^{-4}mol—7×10^{-4}mol（试样含氮在0.17—0.4%）时，选用1×10^{-1}mol铵添加液。

ΔE值不应大于60mV，以20—30mV为宜，以免引起活度系

数及离子强度发生较大的变化。

⑤由稀到浓的测量，其浓度大于1个数量级可不清洗电极。与此相反，由浓到稀的测量，必需清洗电极电位退到低于待测电位50—60mV。

⑥电极斜率在E_1—E_2的变化区内应为恒值，pNH_3-I型氨电极在5×10^{-5}—1×10^{-2}之间，其斜率基本一致。一般相关小于1mV，其相对误差小于5%。

⑦电极透气膜的堵塞、微裂及组装不紧都会影响电极性能。当电位不稳、缓慢或迅速上升，多属透气膜微漏、裂纹或组装过松。透气膜的堵塞会使斜率缩小和混乱。透气膜与玻璃电极贴得越紧越好，否则电极响应变慢。电极的内充液亦需经常更换。

⑧电极连续工作超过4—5h时，会出现反应迟钝，需浸泡于清水内1h左右，恢复其灵敏性，再继续工作。

⑨仪器通电预热半小时后开始工作，以防仪器飘移，工作中要核对零点。

（四）流动注射靛酚蓝比色法

1.适用范围及原理　在消煮液中氮含量为12ppm的水平上相对标准偏差为3.5%，检出限为0.5ppm，分析速度若不计样品消煮处理，比色速度高达120样/小时。回收率达98—102%（原理见土壤铵态氮测定中靛酚蓝比色法）。

2.试剂配制

（1）碱性酚：取50ml重蒸馏苯酚于100ml水中，溶120g氢氧化钠于200ml水中，待冷却混合后加入无水乙醇250ml，然后再加酒石酸15g，稀释至1L。

（2）碱性次氯酸钠：称取20g氢氧化钠和20g四硼酸钠溶于200ml水中，加入次氯酸钠溶液（含活性氯不少于5.2%）600ml，用水稀释至1L。

（3）NH_4—N标准溶液：准确称取在90°C干燥过的NH_4Cl 0.3821g，溶解于水，并定容至1L。此为100ppmN标准溶液，分别吸取此标准液0、0.5、1、2、4、8、10、14及20ml于

50ml容量瓶中，加入与消煮液同量的催化剂及浓硫 酸，冷 却后定容。此为系列含N 0、1、2、4、8、16、20、28及40ppm标准溶液。

以上所用试剂为分析纯，水为去离子水。

3.测定步骤　将标准液或已静置过夜的消煮液上层澄清液经蠕动泵（注射口的电磁阀开关处于吸样位置）以7.6ml/min流速吸入取样环中（图9-3），此时试剂从电磁阀侧路E流过进入管道系统，以上为取样阶段。15s后将开关板至“分析”（载样）位置，碱性酚以6.8ml/min速度经样品定量环进入320mm长的管道，在这段管道中酸性消煮液与碱性试剂中和，然后与碱性次氯酸钠（流速6.8ml/min）汇合经700mm反应管道流入流动比色槽。比色计的吸收讯号由备有光密度标尺的记录议记录。消煮液的含氮量（ppm）即可与标准溶液比较查得。

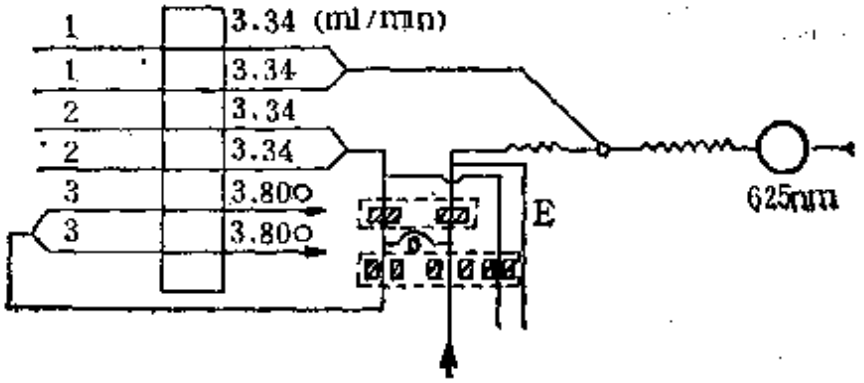


图9-3　测定氮的管道系统

1.次氯酸钠　2.碱性酚　3.试样

4.结果计算

$$\text{土壤全氮}\% = \frac{\text{ppm} \times 50}{\text{烘干土重} \times 10^{6}} \times 100$$

5.注释

靛酚蓝比色法测定氮时，据文献报道：钙、镁在较高浓度下共存而不影响结果。在本法实验条件下铝的干扰也不显著。大量铁的存在出现正的干扰，载流中加入酒石酸做为掩蔽剂，在共存铁浓度为1000ppm，酒石酸浓度大于0.5%时，基本抑制了铁

的干扰。酒石酸浓度加高至1.5%时，可完全抑制铁的干扰外尚有稍许提高反应灵敏度的功能。

第二节　土壤中水解氮的测定

一、碱解扩散法

（一）试剂配制

1.1.0N氢氧化钠　称取化学纯氢氧化钠40g，用水溶解后冷却定容至1L。

2.其他试剂同高氯酸消煮扩散法。

（二）测定步骤　称取通过60目筛风干样品2.00g，均匀铺在扩散皿外室，水平地轻轻旋转扩散皿，使样品铺平。

在扩散皿的内室中加入2%的硼酸指示剂溶液2 ml，然后在皿的外室边缘涂上碱性甘油，盖上毛玻璃，并旋转数次，以使毛玻璃与皿边完全粘合，再慢慢转开毛玻璃的一边，使扩散皿露出一条狭缝，迅速加入1.0N氢氧化钠溶液10ml于皿的外室中，立即用毛玻璃盖严。水平地轻轻旋转扩散皿，使溶液与土壤充分混匀，用橡皮筋固定。随后小心地放入40°C的恒温箱中24h后取出，以0.01N H_2SO_4标准溶液滴定扩散皿内室硼酸溶液吸收的氨量，终点由蓝绿色转变成紫红色，记下所用去的标准酸量（V）。

（三）结果计算

$$\text{水解氮 mg/100g土} = \frac{N \times V \times 14}{W} \times 100\%$$

式中：W——烘干土样重；

N——标准酸当量浓度。

（四）注释

①用硼酸溶液吸收氨时，温度不宜超过40°C，温度过高，影响硼酸对氨的吸收。据北京农业大学试验，在40°C恒温下碱解24h，所释放出的水解性氮与水稻、玉米、小麦等作物产量间有较好的相关性。本法不包括NO_3^-—N，如要包括，可加硫酸亚铁

（1g，粉剂），使NO^-_3—N还原成NH_3。因为硫酸亚铁要消耗部分氢氧化钠，应适当增加氢氧化钠的浓度。

②如果滴定所用的标准酸的浓度为0.005*N*时，用如下硼酸—指示剂溶液，滴定终点较为灵敏：溶解20g纯硼酸于700ml热水中，冷却后移至1000ml容量瓶中，加入200ml酒精20ml混合指示剂（称0.033g甲基红和0.066g溴甲酚绿溶解于100ml酒精中），混合后小心加入0.05*N* NaOH调至溶液为粉红色（调至粉红色的标准是用1ml硼酸溶液加1ml蒸馏水时，刚察觉到从粉红色变为淡绿色）。最后用水稀释至刻度，混匀。

二、酸解法（丘林法）

（一）适用范围　本法适用于酸性及中性土壤，不用于石灰性土壤，若要使用时，如土壤中含$CaCO_3$量较高时，须另加等当量的酸。否则水解时酸的浓度下降过大，影响测定结果。

（二）试剂配制

（1）0.5*N* H_2SO_4　取浓H_2SO_4（比重1.84）14ml，缓缓加入800ml蒸馏水中，然后稀释至1000ml。

（2）浓H_2SO_4化学纯，比重1.84。

（3）铁锌粉混合剂　取9份锌粉与1份铁粉混合。

（4）20%$K_2Cr_2O_7$　称20g$K_2Cr_2O_7$，加蒸馏水100ml，加热溶解。

其他试剂见半微量开氏蒸馏法测全氮的试剂配制。

（三）测定步骤　称取通过60日筛孔的风干土样20.00g，置于250ml三角瓶中，用移液管向三角瓶内加入0.5*N* H_2SO_4 100ml，摇动3 min（注意：摇动时不要塞住瓶口，不要过于剧烈，让土壤中$CaCO_3$与硫酸作用产生CO_2逸出），稍停片刻后，塞好瓶塞静止过夜（使酸液与土壤能够充分作用），经过16—18h，用滤纸过滤，滤液接于150ml干的三角瓶中。

用移液管吸取滤液50ml，放入150ml三角瓶中，加入铁锌粉0.3g，在电炉上加热，保持小火煮沸，要煮到铁锌粉完全溶解

掉，待溶液体积大约剩下3—5 ml时，关闭电炉冷却加入浓H_2SO_4（比重1.84）5 ml，再放在电炉上加热至白烟（SO_3）出现，并且液体呈现棕色，取下冷却，然后再加20%$K_2Cr_2O_7$溶液2 ml。用小漏斗盖住三角瓶口，再微沸约15min左右至液体刚呈现深绿色止，停止加热，待溶液冷却后，将其全部无损地转入开氏瓶中，使开氏瓶中液体总体积在100ml左右（见图18-1）。

另取200—250ml清洁三角瓶，加入25ml2%硼酸溶液，将此三角瓶置于冷凝管下，管口应插入硼酸液中，在开氏瓶中加入4—5粒玻璃珠，以防跳动，然后将开氏瓶放在蒸馏架上，加入20—30ml40%NaOH（使溶液呈碱性），用蒸气进行蒸馏。用0.01*N*标准H_2SO_4滴定硼酸中吸收的氨，终点为紫红色。记下用去标准酸量（V）。

（四）结果计算

$$\text{水解氮mg/100g土} = \frac{N \times V \times 14 \times \text{取用量倍数}}{W} \times 100\%$$

（五）注释　铁锌粉混合剂用量必须适当，需根据土样而定，通常用0.1—0.5g，要求全部与酸作用完，否则影响有机质氧化不易彻底，易使结果偏低，但为了保证还原作用进行完全，适当多加点铁锌粉又是必要的，对于剩余的铁锌粉，可采用加热条件下，滴加2 *N* H_2SO_4使其全部溶解后，再进行下一步测定，这对结果的准确性没有影响。

附：肥力指标：

每公斤土壤含60mg氮（即60ppm），对氮肥需要性很弱，含40—45—60mg氮，则为中度需要氮肥，而每公斤土壤含氮少于40mg的土壤，则强烈需要氮肥。

第三节　土壤铵态氮及硝态氮的测定

一、土壤铵态氮及硝态氮总量的测定（蒸馏法）

（一）适用范围　本法包括铵态氮及硝态氮的总和，测氮范

围为0.05—5 mg。适合用于石灰性、中性及酸性土壤。

（二）试剂配制

1.锌—硫酸亚铁还原剂　将化学纯$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 50g和锌粉10g共同磨细（或分别磨细，分别保存，此试剂数年不变质，用时按比例混合），通过60号筛，盛于棕色瓶中备用（易氧化，只能保存一星期）。

2.20%（W/V）氯化钠水溶液。

其他试剂：10*N*氢氧化钠，0.01*N*硫酸标准溶液，2%硼酸溶液。定氮混合指示剂等的配制，与全氮半微量开氏蒸馏法中的配法相同。

（三）测定步骤　称取通过20号筛的风干土50.0g于250ml三角瓶中，加20%NaCl 125ml，加塞振荡半小时，然后进行过滤，滤液盛于150ml三角瓶中。预先将半微量定氮装置接上电源，使蒸汽发生瓶中自来水加热至沸，发出蒸汽，并打开冷凝水，再将调压变压器调到零位，停止加热。然后吸取滤液30—40ml于蒸馏室中，再关闭漏斗夹，向漏斗中加水1—2ml。随后加入1.2g锌—硫酸亚铁还原剂，并用少量水冲洗，再用注射器加10*N* NaOH溶液5ml，用水稍冲洗，关闭漏斗和排液管下端的弹簧夹，通蒸汽蒸馏。蒸馏及滴定步骤按本章第一节一、半微量开氏法中的方法进行。

如果需分别测定铵态氮和硝态氮的含量，只加氢氧化钠溶液进行蒸馏、吸收、滴定的即为铵态氮。然后再向蒸馏室中加入锌—硫酸亚铁还原剂，再次进行蒸馏、吸收、滴定，即为硝态氮。测定后的蒸馏室，务须彻底洗去还原剂，以免影响下一样品中铵态氮的测定结果。

（四）结果计算

$$N\text{mg}/100\text{g}\pm = \frac{(V - V_0) \times N \times 14}{10} \times 100$$

式中：V——滴定待测液所消耗的标准酸毫升数；

V_0——滴定空白消耗标准酸的毫升数；

N——标准酸的当量浓度；

14——每毫克当量氮的毫克数；

W——吸取待测液量相当于土样重（g）。

二、土壤铵态氮的测定

（一）蒸馏法

1.适用范围　本法适用于含NH_4^+—N在10ppm以上的土壤，如土壤含NH_4^+—N量低，可将液：土改为25：1，否则误差较大。

2.试剂配制

（1）2N KCl溶液：称取149.1gKCl溶于1 L蒸馏水中。

（2）12%（W/V）MgO悬浊液：称12g经500—600℃灼烧2 h的MgO放入100ml蒸馏水中摇匀。

其他2%硼酸—指示剂溶液、0.005N H_2SO_4标准液，与全氮半微量开氏蒸馏法的配法相同（标准酸用0.01N稀释一倍）。

3.测定步骤　称取新鲜土样10.0g，放入100ml三角瓶中，加2N KCl溶液50.0ml，用橡皮塞塞紧，振荡30min，立即过滤于50ml三角瓶中。

吸取滤液25ml（含NH_4^+—N25μg以上）放入半微量定氮蒸馏器中，用少量水冲洗，先将盛有5 ml2%硼酸—指示剂溶液的三角瓶放在冷凝管下，然后再加12%MgO悬浊液10 ml，于蒸馏室中，用水冲洗，蒸馏，以下步骤与全氮开氏蒸馏法中的测定步骤相同。同时作空白试验。

4.结果计算

$$NH_4^+\text{—N ppm} = \frac{N(V-V_0)\times 14.0\times \text{分取倍数}}{\text{样品重}}\times 10^3$$

式中：分取倍数$=\frac{\text{浸出液体积}}{\text{吸取液体积}}=\frac{50}{25}=2$

N——H_2SO_4标准液当量浓度；

V——样品测定时用去的H_2SO_4标准液体积（ml）；

V_0——空白试验时用去的H_2SO_4标准液体积（ml）；

14.0——N的当量（mg）；10^3——改算为ppm数的因数。

两次平行测定允许差为2 ppm。

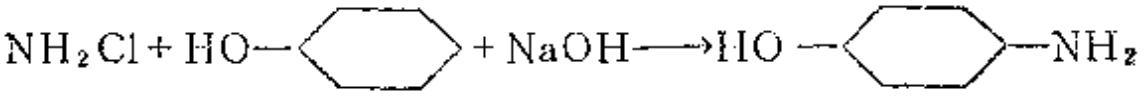
5.注释　土样经烘干或风干可能引起NH_4^+—N含量的变化。在需干土计算，应同时测定水分含量后换算。

（二）靛酚蓝比色法

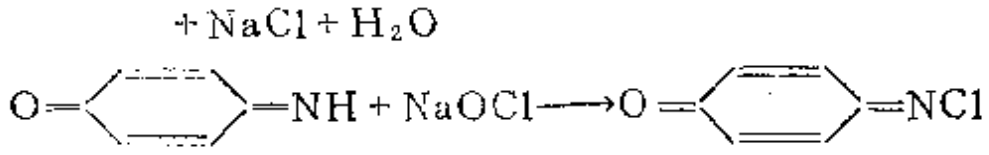
1.适用范围及原理　土壤浸出液中的NH_4^+—N在强碱性介质中与次氯酸盐和苯酚作用，生成水溶性染料靛酚蓝，溶液的蓝色很稳定，在0.05—0.5ppmN范围内，其深浅与NH_4^+—N含量成正比，可用比色法测定。反应过程可用下列各式表示：

$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow NH_2Cl + NaOH$$

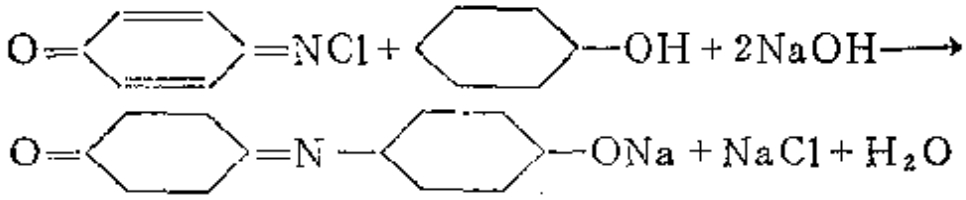
（次氯酸钠）　（氯胺）



（苯酚）　（对-氨基苯酚）



（对-苯醌氯亚胺）



（靛酚蓝染料）

反应体系的pH应为10.5—11.7之间。硝普钠〔硝基铁氰化钠，或称亚硝酰基五氰基合铁（Ⅲ）酸钠，$Na_2Fe(CN)_5NO$〕是此反应的催化剂，能加速显色，增强蓝色和蓝色的稳定性。在20℃左右室温时一般须放置1 h后比色，完全显色约需2—3 h。生成的蓝色很稳定，24h内吸收值无显著变化。

2.试剂配制

（1）酚溶液：10g苯酚和100mg硝普钠〔$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$〕溶于1L蒸馏水中。此试剂不稳定，须贮于暗色瓶，存放在4℃冰箱中，用时须温热至室温。注意硝普钠有剧毒！

（2）次氯酸钠碱性溶液：称量10g NaOH，7.06g $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$，31.8g $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$和10ml 5.25% NaOCl（即含有效氯5%的漂白剂溶液）溶于1L水中。此试剂应与酚溶液同样保存。

（3）掩蔽剂：40%（W/V）酒石酸钾钠溶液与10%（W/V）EDTA二钠盐溶液等体积混合。每100ml混合液中加0.5ml 10*N* NaOH溶液，即得清亮的掩蔽剂。

（4）5 ppm NH_4^+—N标准溶液：称0.4717g烘干的$(NH_4)_2SO_4$（二级纯）溶于水中。定容至1L。此为100ppm NH_4^+—N贮备标准液。测定当天将此液用水准确稀释20倍（例如5 ml稀释至100ml），即为5 ppm NH_4^+—N标准溶液。

3.测定步骤　吸取铵态氮测定中蒸馏法的土壤2*N* KCl浸出液2—10ml（含NH_4^+—N 2—25μg），放入50ml容量瓶中，用浸提剂（2*N* KCl）补足至总体积为10ml，然后用水稀释至约30 ml，依次加入5 ml酚溶液和5 ml次氯酸钠碱性溶液，摇匀，在20℃左右室温下放置1 h后，加入1 ml掩蔽剂以溶解可能生成的沉淀物，然后用水定容。用1 cm比色槽在625nm波长处（或红色滤光片）进行光电比色，用空白试验溶液（只有同量试剂但无土壤浸出液的空白溶液）调节仪器吸收值的零点。

工作曲线的绘制，分别吸取5 ppm NH_4^+—N标准溶液0，0.5，1，2，3，4，5 ml放入50ml容量瓶中，各加2*N* KCl浸提剂10ml，同上显色和测定吸收值后绘制工作曲线。各瓶标准液的浓度相应地为0，0.05，0.1，0.2，0.3，0.4，0.5ppm NH_4^+—N。

4.结果计算

NH_4^+—N ppm = 显色液查得之ppm × 液土比

$$\times \frac{\text{定容毫升数}}{\text{吸取浸出液毫升数}}$$

5．注释

待测液中如有干扰的金属离子，可用掩蔽剂掩蔽。掩蔽剂应在显色后加入。如加入过早，会使显色反应很慢，蓝色偏低；加入过晚，则生成的氢氧化物沉淀可能老化而不易溶解。在20℃左右时放置1 h即可加掩蔽剂。

三、土壤硝态氮的测定

（一）酚二磺酸比色法

1.适用范围　本法具有较高的灵敏度，待测液中亚硝酸根在1 mg/L和Cl^-在30mg/L以下时，用此法对测定无影响。此法测定硝态氮的范围为0.1—2 ppm。

2.试剂配制

（1）酚二磺酸：称取纯酚（石灰酸）25g，于500ml三角瓶中，以150ml纯浓H_2SO_4溶解，再加入75ml发烟硫酸经沸水浴加热2 h，可得酚二磺酸溶液贮于棕色瓶中，使用时须注意其强烈的腐蚀性，如无发烟硫酸，可用25g酚加225ml浓H_2SO_4，在沸水浴上加热6 h配成。

（2）1∶1氢氧化铵。

（3）硝态氮标准溶液：准确称取分析纯KNO_3 0.7218g溶于水中，定容至1L。此溶液每ml含NO_3^-—N 0.1mg(100ppm)。将此溶液稀释10倍，即每毫升含NO_3—N 0.01mg（10ppm）。

（4）0.02*N*硫酸铜浸提剂：将1 *N*硫酸铜溶液（1 L水中溶有125g$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）200ml和0.6%硫酸银溶液（1 L水中溶有6 gAg_2SO_4）1L混合，用水稀释至10L。

（5）氧化钙和碳酸镁（固体）。

（6）无硝酸盐的活性炭。

3.测定步骤　称取相当于干土50.0g的田间新鲜土样(有机质含量高者称25g）于500ml三角瓶中，加入0.02*N*硫酸铜浸提剂

250ml，振荡10min后静置。将上部澄清液(约125ml)倾入另一三角瓶中，并向其中加入0.2g氧化钙，以沉淀过剩的铜离子，同时加入0.5g碳酸镁，以沉淀过剩的银离子，然后振荡5min，用干滤纸过滤，若滤液因含有机质而有颜色，须同时加1勺无硝酸盐的活性炭振荡过滤。

吸取滤液50ml（硝态氮含量不低于0.01mg）于瓷蒸发皿中，在水浴上蒸发至干，冷却后迅速加1 ml酚二磺酸于干残渣上，并用圆头玻棒搅动，使残渣与溶液完全接触，作用10min后，加水约15ml，用玻棒搅拌溶液，直至全部残渣溶解，待蒸发皿冷却后，缓慢加入1∶1 NH_4OH至溶液呈现黄色，再加NH_4OH 3 ml。将溶液无损地移入100ml容量瓶中，加水定容至刻度并摇匀。在分光光度计上用波长420nm进行比色。

硝态氮标准曲线的绘制：分别吸取10ppm硝态氮标准液0、2、5、10、15ml于瓷蒸发皿中，在水浴上蒸干，与待测液相同操作进行显色、比色，以NO_3—N浓度(ppm)为横座标，吸收值为纵座标，在方格纸上绘成标准曲线。其标准系列浓度为0、0.2、0.5、1.0、1.5ppmNO_3—N。

4.结果计算

$$NO_3\text{—N mg/100g土} = \frac{\text{ppm} \times \text{取用量倍数}}{\text{样品重 (g)} \times 1000} \times 100$$

式中：ppm——从标准曲线查得的NO_3—N的ppm数；

1000——将微克换算成毫克；

100——换算成每百克样品中硝态氮毫克数。

5.注释

①硝酸根不为土壤胶体所吸附，且易溶于水，很易随水在土壤内部移动，在土壤剖面上下层中移动频繁，因此测定硝态氮时应注意采样部位，即不仅要采取表层土壤，而且要采集心土和底土，采样深度可达40、60至120cm，有些试验认为：分析全根层的硝态氮含量能更好地反映土壤的供氮水平，和表层土壤比较，则全根层的硝态氮含量与生物反应之间有更好的相关性。

②氯离子对本法有干扰，可用硫酸银加以消除。若土壤中氯离子低于1 mg/100g土时，则提取时可不加硫酸银（可改用单独硫酸铜提取），因50ml提取液中含有0.06%硫酸银，能沉淀0.04%的氯离子。若含氯量小于0.04%时，可不必补加硫酸银固体，若大于0.04%时，必须补加硫酸银固体，以沉淀氯离子。硫酸银固体的加入量，可按1%氯离子加2.25g的比例计算。同时因银离子不能过剩太多（对测定同样有干扰），少量的银离子则可用碳酸镁加以沉淀消除。

③如果浸出液中含铵盐较多，可在蒸发以前加入少量3%氢氧化钾溶液，以消除铵盐对结果的负误差。

④待测液中亚硝酸根如超过1 mg/L时，可用尿素加以破坏。一般每10ml待测液中加入20mg尿素，并放置过夜，以破坏亚硝酸根。

⑤检查亚硝酸根方法：取5滴待测液于白瓷板上，加0.1g亚硝酸试粉，用玻棒搅拌后放置10min，如有红色出现，即有1mg/L亚硝酸根存在，如果红色浅或无色，则可省去破坏亚硝酸根的手续。

⑥滤液若因有机质而带色，宜用活性炭去除，用H_2O_2处理，会使最后的NO_3^-溶液的颜色反常。

（二）锌还原的紫外分光光度法（称差值法）

1.适用范围　本法适用于各类土壤，检测限为0.05ppm NO_3—N，工作范围以0.1—1.6ppm NO_3—N为宜。

2.试制配制（全部须用重蒸馏水配制）

（1）1 mol NaCl浸提剂：称NaCl 58.44g溶于1L水中。

（2）10%（V/V）H_2SO_4溶液。

（3）镀铜的Zn粒：取约100gZn粒（二级纯），用50ml 1%（V/V）H_2SO_4溶液浸泡几分钟，洗净表面，再用水冲洗3—4次，沥干后，加入50ml水和25ml25%（W/V）$CuSO_4 \cdot 5H_2O$溶液，搅匀，放置约30min，使Zn粒表面镀上一层黑色金属铜。倾

去$CuSO_4$溶液，用水洗涤Zn粒两次，再用稀H_2SO_4溶液(2ml10%H_2SO_4稀释至50ml)浸洗一次，最后用水冲洗4—5次，每次用水约20ml；晾干。

（4）100ppmNO_3^-—N贮备标准溶液：称0.6068g $NaNO_3$或0.7219gKNO_3溶于1 mol NaCl浸提剂中，并稀释至1L。即为1 ml含100μg硝态氮。

（5）10 ppm NO_3^-—N标准溶液，上述100ppmNO_3^-—N标准溶液稀释10倍，即为10ppm标准液。

3.测定步骤　将相当于20.0g干土的新鲜土样放在250ml三角瓶中，加入100ml 1 molNaCl浸提剂。在室温下（25±5°C)加塞振荡30min。将土壤悬浊液倾入200ml离心管中，离心分离(3000转/分)，3 min，吸取清液存于三角瓶中。

吸取土壤浸出清液，注入1 cm光径的石英比色槽中，在210 nm处约测吸收值，以浸提剂为参比溶液，调节仪器的零点。根据约测结果，确定浸出液应予稀释的倍数，使稀释液的吸收值在0.1—0.8之间（即NO_3—N在0.2—1.6ppm之间）。

吸取25ml已稀释的待测液两份，分放于50ml三角瓶中，各加入1 ml10%（V/V）H_2SO_4溶液。在其中一瓶加4粒镀铜Zn粒（约重0.15—0.2g）。两瓶摇匀后放置过夜（约14h）。如用下述差减法测读吸收值，在每批测定时，须取25ml同浓度的NaCl溶液，加1 ml10%H_2SO_4，同样放置过夜，作为空白参比值。

次日，任选下列方法之一测读溶液的吸收值。

（1）直读法：用滴管将锌还原和未还原的两溶液分别装入1 ml光径的石英比色槽，在210nm处以已还原的溶液为参比液，调节分光光度计的零点，测读未还原溶液的吸收值，即为ΔA值，

（2）差减法：用滴管将锌还原和未还原的两溶液先后装入同一个1ml光径的石英比色槽，在210nm处以酸化的浸提剂为参比液，调节分光光度计的零点，分别测读吸收值。未还原的为A_1，锌还原后的为A_2，二者之差A_1-A_2即为ΔA值。

回归方程或工作曲线：吸取10ppmNO_3^-—N标准溶液1.00，

2.00，4.00，6.00，8.00ml，分别用水定容至50ml，即为0.2，0.4，0.8，1.2，1.6ppmNO_3^-—N的标准系列溶液。各取25ml，加1 ml10%H_2SO_4溶液后测读A_{210}，计算A_{210}对NO_3^-—N浓度的回归方程或绘制工作曲线。

4.结果计算　根据ΔA值，用回归分析方法计算或查工作曲线得待测液中NO_3^-—N的浓度，乘以液土比和稀释倍数，即为土壤NO_3^-—N含量（ppm）。

5.注释

①Cu^{2+}在210nm处的吸收值很大，故镀铜的Zn粒用水洗后，还应在稀酸中浸洗几秒钟，借发生的细微氢气泡，将锌粒隙缝中残留的Cu^{2+}清洗完全。

②为了计算应称取新鲜湿土样的重量，需同时测定土样的水分%。风干土样的水分则可略而不计。

③土壤悬浊液最好离心分离，不宜用滤纸过滤。因作者发现，土壤悬浊液如经过滤，A_{210}值显见增大，而且滤纸的质量越差，吸收值的增大越多。滤纸虽经水洗，也不能完全消除干扰。

④如果已知土壤NO_3^-—N的大约含量，则可不必进行这步约测，只需估算稀释倍数，使待测液中的NO_3^-—N≤1.6ppm。

⑤例如，约测时如浸出液的吸收值在1—2之间，须用浸提剂稀释2或4倍，土液比即为1∶10或1∶20。

为了节省浸提剂，也可改用水稀释，但在还原NO_3^-后用差减法测读吸收值时，也需用相应浓度的NaCl水溶液为空白参比液。

⑥直读法是直接测读两溶液吸收值之差，比较简捷，但每测一个土样即需调节一次仪器的零点，而且可能有两比色槽不全等而引起的仪器误差；差减法需两次读数，但不必逐次改调仪器零点，也没有比色槽产生的误差。大批样品测定时，以选用差减法为方便。实际测试结果表明，直读法用于低NO_3^-—N水平的土样时误差较小，差减法则适用于高NO_3^-—N水平的土样。

⑦待测液的盐浓度较高，最好用滴管吸取装入比色槽，以防溢出槽外，污染槽壁，影响其透光性。

⑧作者用0.05—2.0ppmNO_3^-—N标准系列溶液测读A_{210}的记录相应如下：

NO_3^-—Nppm	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
A210	0	0.031	0.053	0.110	0.212	0.435	0.650	0.860	1.08

A_{210}值（y）对NO_3^-—N浓度（x）的回归方程为：

$$y = 0.001 + 0.539x$$

由A_{210}计算NO_3^-—N浓度C时，以用下式为方便：

$$C = 1.85A_{210} - 0.002$$

第十章　土壤中磷的测定

土壤全磷（P_2O_5）含量一般为0.10—0.15%，我国南方酸性土壤全磷含量可低至0.04%；北方石灰性土壤全磷含量较高，我国土壤全磷（P_2O_5）一般含量在0.04—0.25%之间。

矿质土壤以无机磷为主，有机磷约占全磷的20—50%。土壤中有机磷含量与有机碳、有机氮含量成正相关，C：N：P＝110：9：1。

土壤全磷含量为磷的总贮量，大部分以迟效状态存在，而土壤中的有效磷量与全磷量之间往往并不相关，全磷量高时，并不一定显示土壤磷素供应充足，而土壤全磷量低于某一水平（P_2O_5在0.05—0.10%以下）时，则往往意味着磷素供应不足。故除测定土壤全磷外，还须测定土壤中的有效磷含量，才能比较全面地说明土壤磷素肥力的供应情况。

土壤无机磷中又可分为磷酸钙、磷酸铝、磷酸铁和还原态可溶磷酸盐（又称闭蓄态磷酸盐，即为氧化物包裹的磷酸铝和磷酸铁）。它们的溶解度和有效性各不相同，在不同的土壤中存在的比例也不同，因此，在进行土壤磷的研究时，除对全磷和有效磷测定外，很有必要对不同形态磷进行分离测定，这种磷的分级工作不仅对土壤磷素肥力评价上有重要意义，而且在土壤生成发育上也有重要价值。

第一节　土壤全磷的测定

土壤全磷测定要求把无机磷全部溶解，同时把有机磷氧化成无机磷，故全磷测定分样品分解及溶液中磷的测定二步。

样品分解有：

①Na_2CO_3熔融法。此法熔融彻底，样品分解率达100%，是全磷样品分解的标准方法，溶液可同时测定Si、Fe、Al、Ti、Mn、Ca、Mg、P等多种元素。

②NaOH熔融法。分解较完全，接近Na_2CO_3，溶液可同时测定全P、全K。

③$HClO_4$消煮法。分解率达98—99%，是酸消煮法中分解最彻底的方法。但$HClO_4$用量大，成本高。

④$HClO_4$-H_2SO_4消煮法。对一般土壤分解率为97—98%，对北方的钙质土则接近分解完全，但对南方红壤的分解率约为95%，是目前使用最广的方法。

⑤H_2SO_4-HNO_3消煮法。分解率为97%左右。

⑥开氏消煮法。分解率一般土壤为95%以下，而红壤仅为90%左右，且溶液中$CuSO_4$的颜色，对以后磷的比色有影响，现已很少用。

表10-1 五种钼蓝及一种钒钼黄比色法测磷的特性总结

项目	磷钼蓝比色法所用的还原剂					钒钼黄法
	氯化亚锡溶液		抗坏血酸	钼锑抗还原体系	1,2,4-氨基萘酚磺酸	
	硫酸体系	盐酸体系				
工作范围ppmP	0.02—1	0.05—2	0.05—2.0	0.01—0.6	0.2—10	0.8—20
显色时间（min）	5	5	10—15	30—60	15	5
显色温度（℃）	20—25	25	100	20—60	25	25
稳定性（min）	15	20	24(h)	24(h)	改变	很稳定
最后溶液中酸浓度（N）	0.39—0.46	0.6—0.7	0.84	0.45—0.65	0.9—1.3	0.2—1.6
最后溶液中钼浓度（%）	0.1	0.3		0.1	0.2—0.4	0.5
还原剂最后浓度（%）	0.007	0.012		抗坏血酸 0.15 酒石酸锑钾 0.005		
过量钼试剂的影响	轻微减少	轻微减少			没有	没有
过量还原剂的影响	轻微增加	增加	没有		增加	—

溶液中磷的测定，由于土壤中含磷量较少，一般都用钼蓝比色法，钒钼黄法虽颜色稳定，不需要还原，但灵敏度低，在土壤测磷中很少用。钼蓝比色法因所用还原剂的不同，测定条件也不一致。

目前在我国全磷测定以抗坏血酸及钼锑抗试剂的钼蓝比色法用得较广，其中尤以钼锑抗法近些年来更被广泛采用。

一、全磷样品的分解

（一）碳酸钠熔融法

1.适用范围　碳酸钠法分解土壤，适宜于各类土壤，所制备的待测液，除可测定全磷外，土壤中的硅、铁、铝、钛、钙、镁、钾、硫等矿物元素，以及锰、硼、铅、铜、锌、钴、铬、铅、镉等微量元素（碳酸钠须经纯化）均可测定。但需用铂坩埚，手续较长。

2.试剂配制

（1）碳酸钠：化学纯无水碳酸钠固体。

（2）9 N硫酸溶液：量取250ml浓H_2SO_4，慢慢注入到750ml蒸馏水中。

3.测定步骤　称取通过100目筛的烘干或风干土样0.2500g于铂坩埚中，加研细的无水碳酸钠2 g，其中1.8g小心地用圆头玻棒与样品充分搅拌混匀，并用驼毛笔将粘着在玻棒上的粉粒倒入铂坩埚中，其余0.2g碳酸钠铺于混合物的表面，并轻轻敲动坩埚，铺平。

将坩埚放入高温电炉中，经900—920°C熔融20min，用铂头坩埚钳取出坩埚，立即揭盖观察熔块状态，若成凹形，颜色一致，无气泡时，则熔融完全；若有白色原状碳酸钠，或有高低突起者，则表示熔融不完全，可继续熔融5—10min。

待坩埚冷却至不太烫手时，盖好坩埚盖，用手轻轻搓动坩埚四周，使熔块与坩埚脱离，然后将熔块倒入250ml烧杯中，盖上表面皿，并慢慢加入6ml 9 N硫酸溶解熔块（若溶液作矿物全量分

析用，此处用盐酸代替硫酸溶解熔块）。

最后将烧杯中的内容物洗入50ml容量瓶中，用热蒸馏水及带橡皮头玻棒擦洗烧杯和坩埚，洗液均倒入容量瓶中，冷却后定容摇匀，静置澄清，或用干的无磷滤纸过滤。

4.注释

①试样与碳酸钠搅拌时不能太猛，否则粉末飞扬，造成损失。搅拌时要注意坩埚四周及中间必须拌匀，否则熔块难以取出。

②加硫酸溶解熔块时会有大量二氧化碳气泡发生，必须盖好表面皿，以免溶液溅出，造成损失。

（二）氢氧化钠熔融法

1.适用范围　本法分解比较彻底，也较简便，可用铂、银、镍等坩埚，溶液能同时测定全钾全磷。

2.试剂配制

（1）氢氧化钠固体：化学纯。

（2）95%乙醇。

（3）9 *N*硫酸溶液：量取250ml浓H_2SO_4，缓缓地加入到蒸馏水中，稀释至1L。

3.测定步骤　称取通过100号筛子的风干土或烘干土样品0.2500g于银坩埚底部（切勿粘于壁上），用95%酒精稍湿润样品，加2 g固体氢氧化钠于坩埚底部铺平，暂时存放于大干燥器中以防吸水潮解。然后将坩埚放于高温电炉内，由低温升至720°C，并保持15min，取出冷却，加10ml左右蒸馏水，在电炉上加热至80°C左右。熔块溶解后，再煮沸5 min，然后将坩埚内的溶液转入50ml容量瓶中，用5 ml左右蒸馏水，2 ml 9 *N*硫酸和少量蒸馏水依次洗涤坩埚并倒入容量瓶内。最后向容量瓶中加5滴1∶1盐酸及5 ml 9 *N*硫酸，摇动后冷却至室温，再加水稀释至刻度，摇匀后静止澄清或用干的无磷定性滤纸过滤，滤液贮于50ml三角瓶中，加塞备用（此溶液同时可供全钾测定用）。

4.注释

①用氢氧化钠熔融土样时，一般要由低温开始，待逐渐脱水后才能高温加热，可避免溅跳现象。有时为了成批地连续熔样，可先将装有土样和氢氧化钠的坩埚在电炉上低温脱水，再放入720℃高温电炉中。如果用四孔小电炉或酒精喷灯熔样时，若发生氢氧化钠脱水时的激烈溅跳，溅到坩埚上部或盖上，常会使这部分样品熔融不完全。为了克服这一缺点，也可先将2 g固体氢氧化钠放在坩埚中先行脱水，然后称入样品，再行熔样。

②样品熔块先用水提取，后用9 *N*硫酸处理溶液和残渣（不能用其他酸处理），目的是把磷全部提取出来，同时使大部分硅酸脱水并使钙沉淀，使留在溶液中的含量降低到无干扰的程度。

③氢氧化钠熔块不能用沸水提取，否则会造成激烈的沸腾，使溶液溅失，只有在80℃左右待其溶解后再煮沸几分钟，这样提取更完全。

（三）硫酸高氯酸消煮法

1.适用范围（见第一节样品分解）

2.试剂配制

（1）浓硫酸：比重1.84。

（2）60—72%高氯酸。

3.测定步骤　准确称取通过100目筛的风干土样0.5000至1.0000g，置于50ml开氏瓶中，以少量蒸馏水湿润后，加浓硫酸8 ml，摇匀后，再加60—72%高氯酸10滴，摇匀，瓶口上加一小漏斗，置于电炉上加热消煮，至开氏瓶内溶液开始转为无色，继续消煮20min。全部消煮时间约为30—40min。在样品分解的同时做一个空白试验，得空白消煮液。

将冷却后的消煮液倒入100ml容量瓶中（容量瓶中事先盛水30—40ml），用蒸馏水冲洗，冲洗时用水应根据少量多次的原则，轻轻摇动容量瓶，待完全冷却后，加水稀释至刻度。充分混匀后，令其静置过夜，次日小心地吸取上层澄清液进行磷的测定，或者用干的中速滤纸过滤，将滤液接收在100ml干燥的三角瓶中。

二、溶液中磷的测定（钼锑抗比色法）

1.适用范围　本法工作范围为0.01—0.6ppmP，显色适宜温度为20—60℃，显色时间约30min；若温度低于25℃，应延长显色时间至1h。显色时下述离子含量范围内无干扰作用（以ppm为单位）：铁400—800，氯130000，钾160000，钠10000，钙8000，镁16000，铵10000，硅200，钛500，硝酸根100，高氯酸根55000，氟化铵+硼800，氟化物100。

2.试剂配制

（1）2,6二硝基酚或2,4二硝基酚指示剂：称取0.25g二硝基酚溶于100ml水中。

（2）4*N*氢氧化钠溶液：溶解16gNaOH于100ml水中。

（3）2*N*硫酸溶液：量取6ml浓H_2SO_4，徐徐加入80ml水中，边加边搅动，冷加后加水至100ml。

（4）钼锑抗试剂：称取酒石酸氧锑钾〔$K(SbO)\ C_4H_4O_6$〕0.5g，溶解于100ml水中，制成0.5%的溶液。另称取钼酸铵〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕10g，溶于450ml水中，徐徐加入153ml浓硫酸，边加边搅动。再将0.5%的酒石酸氧锑钾溶液100ml加入到钼酸铵溶液中，最后加水至1L。充分摇匀，贮于棕色瓶中，此为钼锑混合液。

临用前（当天），称取1.5g左旋抗坏血酸（即维生素C，化学纯），溶于100ml钼锑混合液中，混匀，此即为钼锑抗试剂。有效期24h，如藏于冰箱，则有效期较长。

（5）磷标准溶液：准确称取在105℃烘箱中烘干的分析纯磷酸二氢钾（KH_2PO_4）0.2195g溶解于400ml水中，加浓H_2SO_4 5ml（防长霉菌，便于长期保存），移入1000ml容量瓶中，加水至刻度。此溶液为50ppmP标准溶液。

吸取上述磷标准溶液25ml，稀释至250ml，即为5ppmP标准溶液（此溶液不宜久存）。

3.测定步骤　吸取上述H_2SO_4-$HClO_4$法消化后的澄清液或

滤液5ml（对含$P_2O_5$0.1%以下的样品可吸取10ml，以含P量在20—30μg为最好）注入50ml容量瓶中，用水稀释至20ml，加二硝基酚指示剂1滴，滴加4 NNaOH直至溶液转为黄色（若为Na_2CO_3或NaOH熔融后的滤液则加指示剂后即为黄色则可先用2 N H_2SO_4调至黄色近褪去），再加2N H_2SO_4 1滴，使溶液的黄色刚刚褪去。然后加钼锑抗试剂5ml，再加水定容至50ml，摇匀，30min后用红色滤光片(650nm)或700nm波长在光电比色计或分光光度计上进行比色。以空白试验的显色液的透光度为100(或吸收值为0），读出透光度或吸收值。

标准曲线：吸取5 ppmP标准溶液0、1、2、3、4、5、6 ml，分别放入50ml容量瓶中，加水至约20ml，再加空白试验定容后的消煮液5ml。如上调节溶液的pH为3，然后加钼锑抗试剂5ml，最后用水定容至50ml。30min后进行比色，读出透光度（或吸收值），各瓶比色液的磷浓度分别为0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6ppmP。在半对数纸上（或方格纸上）以浓度为横座标，透光率（或吸收值）为纵座标绘制标准曲线。

4.结果计算　从标准曲线上查得待测液的磷含量后，按下式计算：

$$P\% = \text{待测液磷含量ppm P} \times \frac{V}{W} \times \frac{V_2}{V_1} \times 10^{-4}$$

$$P_2O_5\% = P\% \times 2.29$$

式中：V——样品制备溶液的毫升数；

W——烘干土样重（g）；

V_1——吸取滤液毫升数；

V_2——显色的溶液体积；

10^{-4}——将ppm数换算成%数的系数；

2.29——将P换算成P_2O_5的系数。

5.注释

①钼锑抗混合剂的加入量要基本准确，特别是钼酸铵量的多少对显色的深浅和稳定性都有影响。标准溶液和待测液的比色酸

度应保持基本一致。

②室温低于20℃时，显色后的磷钼蓝则有蓝色沉淀发生(0.8 ppm P_2O_5以上)，此时可将量瓶放在40—50℃的烘箱或热水中加热20min，稍冷后比色。

第二节　土壤有效磷的测定

了解土壤中有效磷的供应状况，对施肥有直接的指导意义。土壤中有效磷的测定方法很多，有生物方法，同位素方法，阴离子交换树脂方法及化学方法等。

土壤中有效磷含量是指能为当季作物吸收的磷量，因此生物方法是最直接的也是最可靠的。目前用同位素^{32}P稀释法测得的“A”值，也可作为标准方法。阴离子交换树脂法有类似植物吸收磷的作用，测出的结果也接近“A”值。但用得最普遍的则是化学方法。化学方法是用浸提剂提取土壤中一部分有效磷。数量上并不等于作物吸收的磷量但应有较好的相关性。浸提剂种类很多。目前我国常用的浸提剂为0.5mol $NaHCO_3$，0.05N HCl-0.025N H_2SO_4，0.03$N$$NH_4F-0.025N$HCl，NaOH-$Na_2C_2O_4$等，表10-2中列出四种常用的化学浸提方法。

表10-2　土壤有效磷测定常用的四种方法

适用土壤	提取剂	pH	土水比例	振荡时间(min)
石灰性及一般土壤	0.5mol $NaHCO_3$	8.5	5∶100	30
酸性土壤	0.03N NH_4F—0.025N HCl	1.6	1∶7	1
酸性土壤	0.05N HCl—0.025N H_2SO_4	—	5∶20	5
酸性水稻土和石灰性土壤	NaOH—$Na_2C_2O_4$	—	1∶10	5

一、0.5mol碳酸氢钠浸提（钼锑抗比色法）

（一）适用范围　本法适用于石灰性、中性土壤速效磷的测定，也可用于南方酸性水稻土壤。在进行比色测定时，采用硫酸

钼锑抗混合显合剂比用氯化亚锡还原剂优越，其操作方法简便，显色稳定时间在8—12h内，有较宽的酸度范围(0.55—0.75*N*)，对某些干扰离子的允许量较大。比色工作范围为0.01—0.6ppmP，灵敏度很高。

（二）试剂配制

1.0.5mol碳酸氢钠溶液　溶解42.0g$NaHCO_3$于800 ml水中，以0.5*N*NaOH调节浸提液pH至8.5，加水定容至1L。此溶液曝置于空气中过久会失去CO_2而使pH增高，可于液面加一层矿物油保存之，贮于塑料瓶中，若贮存超过一个月，应检查pH值是否改变。

2.无磷活性炭　如空白试验检查活性炭含磷较多时，须先用2 *N* HCl浸泡过夜，用蒸馏水冲洗多次后，再用0.5mol $NaHCO_3$浸泡过夜，在平瓷漏斗上抽气过滤，每次用少量蒸馏水淋洗多次，并检查到无磷为止。如含磷较少，则直接用$NaHCO_3$处理即可。

磷标准溶液，5.5*N*硫酸钼锑抗贮存液及钼锑抗混合显色剂的配制均同全磷测定中钼锑抗比色法。

（三）测定步骤　称取通过20号筛的风干土样5.00g于200ml三角瓶中，加100ml0.5mol碳酸氢钠溶液，再加一角勺无磷活性炭，塞紧瓶塞，在20—25℃下振荡30min，立即用无磷滤纸过滤。滤液接于100ml干三角瓶中。

吸取滤液10ml（含磷量高时吸取2.5—5ml，同时应补加0.5mol碳酸氢钠溶液至10ml）于50ml容量瓶中，加硫酸钼锑抗混合显色剂5ml，充分摇匀，排出二氧化碳后加水定容至刻度，再充分摇匀。30min后在光电比色计上用红色滤光片比色，或用72型（或721型）分光光度计比色（波长700nm），读透光率(或吸收值)，比色时须同时做空白测定。

磷标准曲线的绘制：分别吸取5ppm磷标准溶液0，1.0，2.0，3.0，4.0，5.0ml于50ml容量瓶中，各容量瓶即为0，0.1，0.2，0.3，0.4，0.5ppm磷（P），再逐个加入0.5mol碳酸氢钠溶液10

ml和5.5*N*硫酸-钼锑抗混合显色剂5ml，同待测液一样进行比色后，绘成标准曲线。

（四）结果计算

$$P\,mg/100g土 = \frac{ppm \times \frac{样品制备时提取液量(ml)}{测定时吸取滤液量(ml)} \times 最后显色体积}{样品重 \times 10^3} \times 100$$

（五）注释

①土样经风干和贮存后，测定的有效磷可能稍有改变，但对一般常规分析无影响。

②活性碳一定要洗至无磷无氯反应，否则不能应用。

③有关资料曾用不同方式校正本法浸提温度对测定结果的影响，但这些方法都是在某些地区和某一条件下所得的结果，对于各地区不同土壤和条件下不能完全适用，因此必须严格控制浸提时的温度条件。为了照顾各地的具体情况，这里规定温度变幅为20—25℃，具体分析时，前后各批样品应在这个范围内选择一个固定的温度，以便对各批结果进行相对比较。

其他注意事项可参照土壤全磷的钼锑抗法。

（六）结果应用（仅供参考）

土壤速效磷(P)ppm	等　　级	作物对施磷肥的反应
5	低	对施磷肥反应很明显
5—10	中	对施磷肥反应较明显
>10	高	对施磷肥反应不明显

土壤有效磷含量若达到18—25ppm P，是不缺磷的标志。以上指标尚需通过大量实践来补充订正。

二、0.03N NH_4F-0.025N HCl浸提（钼锑抗比色法）

（一）适用范围　本法适用于酸性土壤有效磷的测定，因这类土壤中的磷主要是以Fe-P和Al-P形态存在，利用F^-在酸性溶液中络合Fe^{3+}和Al^{3+}的能力，可浸提这类土壤中比较活性的磷酸铁

铝盐被陆续活化释放，同时由于H^+的作用也能溶解出部分活性较大的Ca-P。在待测液中1 ppmAs和10ppmSi对比色无干扰。

（二）试剂配制

1.0.03*N* NH_4F-0.025*N* HCl浸提剂　称取1.11g化学纯NH_4F溶于800ml水中，加1.0*N* HCl25ml，稀释至1L，贮于塑料瓶中。可稳定一年以上。

2.其余试剂同土壤全磷测定中钼锑抗比色法。

（三）测定步骤

称取通过1mm筛孔的风干土样5.00g，置于150ml塑料瓶中，加入0.03*N* NH_4F-0.025*N* HCl浸提剂50ml，在20—25℃下振荡30min（速率为150—180次/分），取出后立即用干燥漏斗和无磷滤纸过滤于塑料瓶中。

吸取滤液10—20ml（视含P量而定）于50ml容量瓶中，加入二硝基酚指示剂2滴，用稀HCl和NH_4OH溶液调节pH至待测液呈微黄色。用钼锑抗比色法测定磷量（同全磷钼锑抗比色法）。同时作空白试验。

（四）结果计算　同0.5mol碳酸氢钠法。

（五）注释

①酸性氟化铵不但对玻璃仪器有腐蚀作用，而且对人体有害。因此，贮存时应选用塑料瓶或用内壁涂有蜡的瓶子代替；否则试剂必须当天配制当天用完，并立即洗净容器。在吸取时，一般可用洗耳球装在吸管上端吸取，不能用嘴吸。

②在显色过程中，氟化物可能产生干扰，可以在滤液中加0.1g硼酸以克服之，但除少数酸性砂土外，一般情况下并非必需。

（六）结果使用（供参考指标）

土壤有效磷（P）ppm	等　级	肥　效　反　应
<15	很低	施磷肥显著有效
15—24	低	施磷肥有效
24—30	中等	施磷肥可能有效
>30	高	施磷肥无效

第三节　土壤磷的分级方法

土壤中磷可分为无机磷和有机磷两大类。无机磷中又可分为磷酸钙、磷酸铝、磷酸铁和还原态可溶磷酸盐（又称闭蓄态磷酸盐，即为氧化物包裹的磷酸铝和磷酸铁）。土壤中这些磷酸盐存在的形态受pH的影响很大。不同土壤它们存在的比例不同。石灰性土壤中以磷酸钙为主，酸性土壤中以磷酸铁和磷酸铝为主，特别是酸性红壤中，由于大量游离氧化铁存在，很大一部分磷酸铁被氧化铁薄膜包裹成闭蓄态磷。在中性土壤中磷酸钙、铁、铝的比例大致接近。

在各级磷浸提时，应严格控制浸提时的温度，一般温度变幅为20—25℃，在具体分析时，前后各批样品应在此范围内选一个固定温度，以便对各批结果进行相对比较。否则，测定结果无再现性，有些数据因此不可靠，导致混乱的结论。

一、无机磷的分离测定

（一）磷酸铝磷分离测定　称土样1g，放入100ml离心管中，加入50ml1N NH_4Cl溶液，加塞后在振荡机上振荡半小时（此处理为除去水溶性磷和交换性钙）。离心，弃去澄清液（此液可测定水溶性磷，但量很少）。

加50ml中性0.5N NH_4F（18.5gNH_4F溶于1L水中，调节至pH7，贮存于塑料瓶中）于经NH_4Cl处理后的土壤，振荡1h。离心，澄清液（溶液A）测定磷酸铝（$AlPO_4$），离心管中的土壤保留作分离磷酸铁（$FePO_4$）之用。

吸取10ml溶液A，加入到50ml容量瓶中，用1N H_2SO_4调节其pH至3，以二硝基酚作指示剂，用钼锑抗法进行溶液中磷的测定。此即磷酸铝（$AlPO_4$）。

（二）磷酸铁的分离测定　经过0.5N NH_4F处理后的土壤，加用饱和的食盐(NaCl)溶液（400gNaCl在1L水中）洗二次，每次

25ml。然后加入50ml0.1N NaOH溶液，在振荡机上振荡17h。用每分钟2400转的转速，离心15min。处理后的土壤保留作测定钙磷之用。

将离心管中的澄清液倒入另一离心管中，先加2滴2N H_2SO_4，再多加1滴直至有机胶体凝聚为止，然后离心之，得溶液B。

吸取此澄清液（溶液B）5ml，加水约35ml，以二硝基酚作指示剂，调节pH至3，加钼锑抗试剂5ml，最后定容至50ml，30min后用660nm波长的滤光片进行光电比色，此即磷酸铁。

（三）磷酸钙的分离测定　经0.1N NaOH处理后的土壤，先用饱和食盐溶液洗二次，每次25ml。然后加入50ml0.5N H_2SO_4振荡1h，离心之（得溶液C）。土壤保留作还原态可溶磷酸盐测定之用。

吸取澄清液（溶液C）5ml，加水约35ml，调节pH至3，加5ml钼锑抗试剂，最后定容为50ml，30min后进行比色，此即为磷酸钙。这里用钼锑抗试剂测定，可克服较多铁离子的干扰。

（四）还原态可溶磷酸盐(闭蓄磷酸铁和磷酸铝)的测定　经0.5N H_2SO_4处理后的土壤，先用饱和食盐溶液洗二次，每次25ml，然后加40ml0.3mol柠檬酸钠溶液(每L中含88g$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)和5ml1mol$NaHCO_3$溶液，在水浴上加热至80°C，再加1g$Na_2S_2O_4$，搅动，在80°C水浴上放15min，离心之，将澄清液收集在100ml容量瓶中。土壤用饱和食盐溶液洗二次，每次25ml，将二次淋洗食盐溶液并入上述100ml容量瓶中，最后定容至100ml得溶液D。取一部分溶液D进行铁的测定：取5ml溶液D，放入50ml容量瓶中，加水约35ml，然后加1滴30% H_2O_2，5 ml 6N HCl和5 ml 20%KSCN溶液，最后定容至50ml，摇匀后，用490nm波长的滤光片进行比色。

若土壤铁的含量很高，则经柠檬酸钠和$Na_2S_2O_4$处理后的土壤，继续用中性NH_4F振荡1h，离心以分离包裹磷酸铝。

溶液D中磷的测定：吸取溶液D 5 ml放入150ml三角瓶中，加

水10ml和30%$H_2O_2$10ml，用文火加热，不使作用太猛，待气泡停止发生，煮沸溶液。在氧化作用完成之前，溶液不能蒸干；加10ml 2 *N* NaOH于三角瓶中，在水浴上煮沸5 min，将混浊液倒入15ml离心管中，离心以沉淀氢氧化铁，将澄清液倒入50ml容量瓶中，原150ml三角瓶用10ml水冲洗之，倒入15ml离心管中，离心之，将澄清液并入上述50ml容量瓶中，淋洗应连续二次，将二次淋洗澄清液都并入上述50ml容量瓶中，最后定容至50ml。

吸取上述定容后的溶液20ml，调节pH至3，加5ml钼锑抗试剂，定容至50ml，摇匀，30min后进行比色。此即闭蓄磷酸铁。

二、有机磷的分离测定

在有机磷的提取中介绍二个方法。

方法1用H_2O_2处理使有机质氧化，然后用稀酸提取。在提取前就进行有机质氧化，一部分原来不能被稀酸提取的无机态磷由于氧化关系释放出来，因而使测定结果偏高。另外在用酸提取未经H_2O_2处理的土壤时，可能有一部分有机磷水解，使无机磷结果增高，从而影响到有机磷的测定结果偏低。因此方法1中正负两种误差都可能产生。

方法2先用酸处理后再用NaOH（或NH_4OH）提取然后再氧化测定。用碱提取有机磷往往不容易完全，使测定结果偏低。

（一）有机磷的分离测定（方法1） 称1g土样，放入标有50ml刻度的试管中，加15ml 30%H_2O_2(石灰性土壤须先用酸处理，以分解碳酸钙)，混匀后，在沸水浴上煮半小时，然后加入15ml水，10ml0.5*N* HCl，最后加水至50ml。试管加塞后，摇动半小时。加1gNH_4F，再摇动1h，最后用干的平瓷漏斗过滤。

吸取10ml滤液，放入250ml烧杯中，加15ml0.8molH_3BO_3溶液，蒸干。加10ml0.1*N* HCl，再一次蒸干。残渣溶解于10ml0.1 *N* H_2SO_4中，调节pH至3，加水约30ml，然后加钼锑抗试剂5ml，定容至50ml，30min后进行比色。此测出的磷为有机磷与无机

磷总和，它与土样仅用酸-NH_4F浸提测出之磷之差即为有机磷。

（二）有机磷的分离测定（方法2） 称土样1g放入100ml离心管中，加10ml浓HCl，悬浮液在蒸汽加热板上加热10min后（最后的溶液温度大约在70°C）取下。再加10ml浓HCl并混匀。悬浮液在室温下放置1h，然后加水50ml，混匀，悬浮液离心，上层清液倒入一个250ml容量瓶中，瓶内含有约50ml水。

向离心管中加入0.5*N* NaOH30ml，搅动土壤，并将悬浮液在室温下放置1h。而后离心，将上层清液倒入原来装有酸浸出液的容量瓶中。然后再向离心管内加60ml0.5*N* NaOH，搅动土壤，离心管用50ml烧杯盖上，在90°C的烘箱中加温8h，再将离心管冷却，将悬浮液离心，上层清液倒入装有前面浸出液的250毫升容量瓶中，将混合浸出液用水稀释至刻度，并充分混匀。

将含有混合浸出液的容量瓶摇动至絮凝物质全部悬浮，立即吸取15ml放入50ml烧杯中。加入1ml72%$HClO_4$于吸出液中，接着在蒸汽加热板上蒸发至干。升高温度（小心避免温度升高太快，溶液溅出）直到有$HClO_4$的烟出现，然后将烧杯用表面玻璃盖上，以减少酸液进一步损失。继续消煮到溶液的颜色不再改变。当消煮的温度近于沸点时，有机质便很快的氧化。在一般含铁较低的浸出液中，氧化以后，溶液通常变成无色。如溶液中铁量高，则呈淡黄色。要注意不让溶液完全蒸干。将烧杯冷却，杯内物质移入50ml容量瓶中，并借助于橡皮头玻棒，把二氧化硅全部移入瓶中。溶液用水稀释至刻度，并充分摇匀。吸取一份（通常10ml上层清彻液）放入一个有35ml刻度的试管中。

在35ml刻度试管中的磷溶液，以二硝基酚为指示剂，用6*N* NH_4OH中和至黄色，然后用0.5*N*HCl调至无色，再加水到35ml，再加5ml盐酸—钼酸铵溶液，充分混匀，最后加3滴盐酸-氯化亚锡溶液，立即摇匀。对照以同样步骤进行。10min后用660nm滤光片比色，记下透光率（或吸收值）。如果溶液中的铁大于75ppm，应增加氯化亚锡用量，使铁还原而不干扰。用同样的

试剂与步骤制成0.05—0.6ppm磷的系列标准液。所浸出的全磷，计算为土壤磷的ppm。

在吸出一部分酸性和碱性浸出液的混合液作总磷量测定之后，把溶液中的悬浮物凝絮澄清，然后吸出一部分上层清液（通常为5—10ml）注入刻有35ml刻度的试管中，如上法用作测定无机磷，并以土壤中磷的ppm表示。

有机磷含量＝总提取磷量（ppm）－无机磷含量（ppm）

试剂配制：

1.盐酸—钼酸铵溶液　溶24g钼酸铵于300ml水中，然后慢慢加10*N* HCl 560ml，并搅动，再用水将溶液稀释到1L。

2.盐酸-氯化亚锡　将40g$SnCl_2 \cdot 2H_2O$溶于100ml浓HCl中，再加40ml水。此溶液易氧化，要有防氧化装置或使用时临时配制。

第十一章　土壤中钾的测定

土壤中全钾（K_2O）含量一般在1—2.5%左右，高的可达3—4%，低的低至0.1—0.4%，其含量的高低受成土母质的粘土矿物类型及气候条件等的影响，一般来说2：1型粘土矿物较1：1型粘土矿物为高，特别是伊利石（一系列水化云母）高的土壤含钾量较高。

土壤中钾按其对作物吸收有效程度可划分为四部分：

①无效钾包括钾长石（$KAlSi_3O_8$），白云母〔$H_2KAl_3(SiO_4)_3$〕等原生矿物，它占全钾量的90—98%，作物不能利用。

②缓效钾或称迟效钾或非交换性钾，其含量一般在40—1400ppm，占全钾的1—10%，主要是次生矿物所固定的钾。

③交换性钾含量<100ppm到几百ppm。

④水溶性钾含量只几个ppm，交换性钾和水溶性钾合称速效性钾，能被作物很快吸收利用，它们只占全钾的1%左右。

土壤中速效钾、缓效钾和无效钾之间存在着动态平衡，调节着钾对植物的供应。全钾含量只说明钾的贮藏量，在肥力上意义不大。但粘粒部分钾的分析，可以帮助鉴定土壤粘土矿物类型。缓效钾是速效钾的主要储备仓库，所以在某些冲积性土壤含水化云母较高的土壤中，除交换性钾外，缓效钾在土壤钾素供应上起着重要作用。可作为判断土壤钾素供应水平的指标之一。速效钾是反映钾肥肥效高低的重要标志之一。

土壤全钾测定中样品的熔融分解方法有碳酸钠熔融法、氢氧化钠熔融法、碳酸钙—氯化铵熔融法、氢氟酸—高氯酸法等。这些方法各有优缺点，如碳酸钠熔融法制备的待测液溶解彻底可用

于全磷、全钾的测定和其他元素的测定，但需用铂坩埚，若单独测定全钾则无此必要。氢氟酸—高氯酸法亦需用铂坩埚，但目前已经可用塑料坩埚代替，所制备的待测液也可同时测定多种元素，且溶液中杂质较少，有利于各种元素的分析，如同时测定钾、钠时，用此法较好。碳酸钙—氯化铵法成本低，但结果偏低，同时对坩埚的腐蚀性大。氢氧化钠熔融法提取完全，可采用银、镍、铁坩埚，是适用于一般实验室的较好方法。同时所制备的同一待测液可以测定全磷和全钾。

测定土壤速效钾常用的浸提剂有1N NH_4OAc，10%NaCl、1 N Na_2SO_4，1N $NaNO_3$、10%NaOAc、0.5mol$NaHCO_3$等。通常以1 N NH_4OAc作为土壤交换性钾的标准浸提剂，它能将土壤交换性钾与粘土矿物固定的钾截然分开，测定结果重现性比其他盐溶液好，与作物吸收量相关性也较好，且有利于直接用火焰光度计法测定，手续十分简便，结果也好。但浸出液不适用于化学方法测钾，因NH_4^+的干扰作用很大，必须去除铵后方能测钾。

缓效性钾一般用稀酸进行浸提后减去速效钾即得。浸提剂有用0.5N HCl、1 N HCl、6 N H_2SO_4、1N HNO_3电超滤法或四苯硼钠等，目前以沸热的1 N HNO_3提取用火焰光度计法测定钾的方法最为普遍。

电超滤法（EUF）是一种新发展的测定土壤有效养分的方法。在一次浸提的整个过程中，能同时测得土壤钾素等养分的强度、容量、缓冲容量和固定能力。是评定土壤钾素供应状况的较好方法。已日益引起人们的重视。

溶液中钾的测定方法很多，目前一般采用的方法有：火焰光度法、四苯硼钠法、亚硝酸钴钠法和钾电极法等，其中以火焰光度法操作简便，灵敏度高（样品中钾、钠含量小于0.1ppm或更低时也能测出）而准。且又不受铵的干扰。

四苯硼钠法是目前用得较广、较好的化学方法，但试剂较贵。其优点是方法较简便，沉淀快速，干扰离子少，沉淀组成稳定，溶解度很小（每升水中的溶解度为1.8×10^{-5}mol），热稳定

性高（265℃分解），分子量大，换算因数小，其灵敏度和准确度都较高，其重量法和容量法都能得到较满意的结果。四苯硼钠比浊法，一般用于速效钾的测定，但必须严格控制测定条件，否则再现性不强。

亚硝酸钴钠法：此法灵敏度尚高，干扰离子少，但其沉淀组成不稳定，测定结果重现性不高，只有严格控制测定条件才能得到满意的结果，而且试剂也不便宜。

钾电极法：是近年来用于测钾的较新方法，测定简单快速，能测量的离子含量范围为10^{-1}—10^{-6}mol。但用于土壤样品中钾的测定，由于干扰离子的存在，测得结果不够稳定，电极供应也尚未普遍。

第一节　土壤全钾的测定

一、样品分解

全钾测定中待测液的制备有以下几种方法。

（一）碳酸钠熔融法　参照用碳酸钠熔融法测定土壤全磷含量中待测液的制备〔第十章一、全磷样品分解（一）〕。

（二）氢氧化钠熔融法

1.试剂配制

（1）固体氢氧化钠：分析纯，如只有化学纯的试剂，应预先检查其含钾量，才决定选用。

（2）95%酒精：化学纯。

2.测定步骤　称取通过100号筛孔的风干土1.0000g放在银（镍或铁）坩埚底部，用95%酒精稍湿润样品，加7倍样品重的固体NaOH盖于坩埚内的土壤面上铺平，置放在大干燥器以防吸水潮解。另称7 gNaOH于另一银（镍、铁）坩埚中以作空白试验。

将坩埚加盖留一小缝，于高温电炉内按土壤全磷测定中氢氧化钠熔融法的测定步骤将土样熔融，并将熔块溶解，然后将坩埚

内的溶液用漏斗转入100ml容量瓶中，重复用热蒸馏水冲洗坩埚多次，每次洗坩埚的洗涤液一并倒入100ml容量瓶中，冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。用干滤纸过滤于干的容器中，以备测定钾之用。

（三）氢氟酸—高氯酸消煮法

1.适用范围　此法所制备的待测液可同时测定多种元素，且溶液中杂质少，如同时测定钾、钠用此法熔解较好。

2.试剂配制

（1）60%高氯酸（分析纯）。

（2）35%氢氟酸（分析纯）。

（3）3 *N*盐酸：1份浓HCl加3份蒸馏水。

3.测定步骤　称取通过100—140目筛孔的风干土样0.3000—0.5000g，放入铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚中，先加数滴水湿润样品，然后加60%$HClO_4$ 5 ml，再加HF 5 ml，小心摇动，使之均匀混和，将坩埚放在电炉上低温加热（用调压变压器调节温度），使HF与样品充分作用，并防止其迅速挥发或溅失。待$HClO_4$冒白烟时，取下坩埚稍冷，再加HF 5 ml，继续加热消煮，并蒸发至近干。取下坩埚，再加$HClO_4$ 3 ml，继续蒸干驱除多余HF，并慢慢加热蒸煮至有少量白烟冒出为止，基本除去多余的$HClO_4$。冷却后加入3*N* $HClO_4$ 10ml，加热使残渣溶解，然后全部洗入100ml容量瓶中，定容、摇匀备用。此为土壤全钾待测液。与此同时做空白试验。

4.注释

（1）土壤样品应先加高氯酸，再加氢氟酸。若先加氢氟酸，由于它易与样品激烈作用，会引起溅失。

（2）消煮完全的标准是当第二次加入氢氟酸后，在高氯酸刚冒白烟时，坩埚内容物应清晰见底。若有沉淀物，应再加氢氟酸—高氯酸重新处理。

（3）待测液中不能含有氟离子存在，否则影响测定结果，因此，当第二次加高氯酸时，应沿坩埚四壁加入，以洗净坩埚壁

上可能存在的氟离子。

（4）定容后的待测液，可以吸取上部清液或过滤后的滤液。

（5）在测定钾、钠时所用的试剂尽可能少接触玻璃器皿，特别是软质玻璃，以防止器皿中的钾、钠进入待测液中。若待测液因某些原因一时不能测定时，应将其保存在塑料瓶中。

（四）碳酸钙—氯化铵法

1.适用范围　适用于一般实验室设备条件，在无铂坩埚时，可用银、镍或优质瓷坩埚代替，成本较低，但结果稍微偏低。

2.试剂配制

（1）分析纯$CaCO_3$（固体）。

（2）分析纯NH_4Cl（固体）。

（3）0.1N $AgNO_3$溶液：称取1.7g $AgNO_3$，溶于100ml蒸馏水中，贮于棕色瓶中。

3.测定步骤　称取通过100号筛孔的风干土壤0.5000—1.000g（视含钾量而定），在玛瑙研钵中充分研细，另称与土壤样品等量的干燥NH_4Cl，小心倾入研钵中，与样品充分研磨混合之。再称8倍于样品量的$CaCO_3$，由其中取1/8左右，平铺于30ml的银或镍坩埚底部，用平头玻璃棒微按之。留出2/8$CaCO_3$，将其余5/8$CaCO_3$与土样混匀，装在坩埚中，并轻敲坩埚使表面尽可能平整，由剩下的$CaCO_3$中取出少量放入研钵中，用研棒擦净留在研钵中的残留混合物，最后将其倒入坩埚内表面，并将剩下的$CaCO_3$全部平盖于混合物表面以防止氯化钾挥发损失。

将坩埚放于高温电炉内，将坩埚盖稍留一隙缝，然后加热升温至300°C，保持15—20min，微开炉门，使氨气逸出，然后再升高温度至750°C，灼烧45—60min。

取出坩埚，冷却后加少许蒸馏水湿润之，数分钟后即见熔块分散成碎块，将全部内容物倒入150ml带嘴的瓷勺中（或250ml烧杯中），用平头玻璃棒将小碎块压碎，再用热水洗净坩埚及盖，将洗液一并倒入瓷勺中。勺中液体总量应保持在20—30ml左

右，用微火煮沸数分钟，尽量将熔块压碎，用具有粗孔的滤纸以倾泻法过滤，滤液盛于250ml容量瓶中。用平头玻棒再压碎瓷勺中残余小块。再加水20ml，煮沸数分钟仍用倾泻法过滤。如此重复5—6次后，连同残渣倾入漏斗中，再以热水冲洗滤纸3—4次（取1滴用HNO_3酸化后，以$AgNO_3$检查至无Cl^-离子反应）。滤液冷却后加蒸馏水定容至刻度，摇匀，备用。

4.注释

（1）样品研磨得粗细及与熔化剂混合得均匀与否，对分解的完全程度有着密切的关系。故操作时必须特别预以注意，要求研磨至无沙沙响声并有光滑的感觉为止。通常需研磨15—20min。

（2）对$CaCO_3$及NH_4Cl之用量和样品称量之关系只是一个大体要求。在此基础上，应把每个样品中所混入的$CaCO_3$及NH_4Cl的具体重量固定下来（准确至0.1g）。即以此固定量来做空白试验，这样，在每次测定时即可用同一空白试验的数据来进行校正。在富含铁质的土壤中$CaCO_3$的用量可增至土壤的10—20倍，以防熔块不易粉碎。

（3）在坩埚底部铺一层薄$CaCO_3$，不仅为了避免熔块的粘着，亦可防止$CaCl_2$对坩埚底部的腐蚀。为了更有保证地达到这一目的，有时还可适当加厚坩埚底部的$CaCO_3$层。

（4）在开始灼烧阶段，为了要使NH_4Cl缓慢分解，生成足量的$CaCl_2$，认为需在初火低温下缓缓灼烧，250℃为NH_4Cl升华温度，所以低温阶段一般控制在300℃为宜。又因$CaCO_3$在820℃时分解为CaO与CO_2，因此分解样品温度必须低于800℃。

（5）坩埚中的熔块通常应呈淡绿色，此即焙熔完全的标志。温度过高时熔块呈暗红色，此时应弃去重做，如温度不足，熔块就会保有原来混合物的本色，此时应再放入高温电炉中重烧。

（6）待测液不应放在容量瓶中时间过久，如定容后来不及测定，应倒入塑料瓶中，以防玻璃容器中钾的污染。

二、溶液中钾的测定

（一）火焰光度法

1.适用范围　火焰光度法测钾可适合用于以上各种样品分解方法所制成的待测液中，工作范围为5—70ppm，是简便、快速的测钾方法。

2.试剂配制　钾标准溶液：准确称取烘干(105℃4—6h)的分析纯KCl 1.9068g溶于水中，定容至1L，即含K1000ppm。由此溶液稀释成100ppm，然后再从100ppmK标准液分别配成5、10、20、30、50、70ppmK标准溶液各250ml，分别贮于塑料瓶中备用。由于采用不同试剂的待测液进行测定，其中加入了不同量的各种试剂，给火焰光度法带来了一定的干扰，为了消除这种干扰，可在配制钾标准溶液时，在标准溶液中加入制备待测液所用试剂的相应数量，从而消除试剂的干扰作用。

3.测定步骤　按火焰光度计的说明书上的使用方法调整好仪器，然后先用最浓的标准溶液喷雾燃烧，调节光栅，使检流计的标尺上有最大读数，然后依次测定各级标准溶液，记下检流计的读数。在方格纸上以标准溶液的ppm数为横座标，以检流计读数为纵座标，绘出标准曲线。

吸取土壤待测液5—10ml于50ml容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，在火焰光度计上测定，记下检流计上的读数，然后从标准曲线上查得待测液的浓度。

4.结果计算

$$K\% = ppmK \times \frac{V}{W} \times \frac{V_1}{V_2} \times 10^{-4}$$

$$K_2O\% = K\% \times 1.2046$$

式中：V——样品定容的体积（ml）；

W——烘干土样重（g）；

$\frac{V_1}{V_2}$——即从待测液中吸出一定体积再稀释到一定体积；

10^{-4}——将ppm数换算成100%含量的系数。

（二）四苯硼钠重量法

1.适用范围　在以上样品分解制备成的待测液中，以氢氧化钠熔融法制备的待测液最好。氢氟酸—高氯酸消煮法也比较简便，但需在最后消煮液中加10*N* NaOH10滴左右加热蒸干，以去除铵离子的干扰。本法测定范围为5—10mg钾。

2.试剂配制

（1）1%盐酸溶液：1 ml浓盐酸稀释至100ml。

（2）6 *N*盐酸溶液：浓盐酸与水等体积混合。

（3）10%氢氧化钠溶液：10gNaOH溶于水，稀释至100ml。

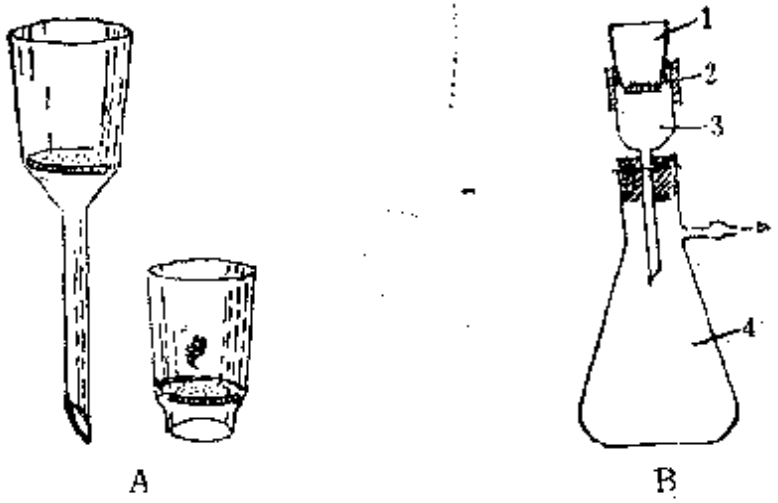
（4）3%四苯硼钠沉淀剂：取3 g四苯硼钠溶于80ml水中，加入1 g新鲜$Al(OH)_3$，用力搅动1min，放置几分钟，用紧密滤纸过滤，必要时重新过滤，清液用无钾的NaOH溶液调至pH 8左右，加水稀释至100ml，存于暗处，如日久变浊须重新过滤。

（5）洗涤剂：将上述四苯硼钠沉淀剂用水稀释30倍。

（6）0.2%2，6—二硝基酚指示剂：称0.2g 2，6-二硝基酚溶于100ml水中。

3.测定步骤　吸取上述待测液5—10ml（含钾量5—10mg），于50ml烧杯中，用蒸馏水稀释至25ml，加0.2%2，6-二硝基酚指示剂1滴，先用10%NaOH调节至淡黄色，然后用1%HCl调至无色，再加6 *N*HCl 5滴、3%四苯硼钠5 ml，不断搅拌，放置5—10min。将四苯硼钾白色沉淀用洗涤剂洗入预先称至恒重的玻璃坩埚式滤器中（图11-1），进行减压抽气过滤。再用洗涤剂洗烧杯内壁、坩埚壁及沉淀，仔细洗涤3次，每次2—3 ml，再用蒸馏水洗3次，每次2—3 ml，滤干后，在130°C的烘箱中烘干，保持半小时，称至恒重。

4.结果计算



A. 玻璃漏斗式和坩埚式滤器 B. 重量法减压抽气过滤装置

图 11-1 玻璃坩埚式滤器及抽滤装置

1.坩埚式滤器 2.橡皮垫 3.筒形漏斗 4.抽气瓶

$$K\% = \frac{(w_1 - w_0) \times 0.1091 \times 取用量倍数}{烘干土样重} \times 100$$

$$或\ K_2O\% = \frac{(w_1 - w_0) \times 0.1314 \times 取用量倍数}{烘干土样重} \times 100$$

式中：w_0——空坩埚重；

w_1——坩埚加四苯硼钾重；

0.1091——由四苯硼钾换算为钾（K）的常数；

0.1314——由四苯硼钾换算为K_2O的常数。

5.注释

（1）本法测钾的含量范围为5—10mg，所以在沉淀时待测液的体积尽可能小些（必要时可浓缩）。

（2）氨对测定有干扰，在室内不得放置和开启氨水。另外在强酸性介质中四苯硼离子〔$B(C_6H_5)_4$〕$^-$较易分解（但对形成的四苯硼钾沉淀无影响），因此，如果应用滤液测定过剩的四苯硼钠是不适宜的。

（3）由于氢氧化钠熔融法在银坩埚中进行，使待测液中溶解少量的银离子，但银离子的干扰只要加数滴1∶1 HCl沉淀后即能消除。其他如汞、铷、铯和钴等离子在酸性溶液中的干扰同

题，由于这些元素在土壤样品中的含量极少，可以不必考虑。

（4）在消煮后的溶液中去氨时，必须待溶液充分冷却后慢慢加入氢氧化钠，防止强酸与强碱剧烈反应使溶液喷溅造成损失。

（5）加四苯硼钠沉淀剂时，须速度缓慢，边加边搅动，使之形成颗粒较粗的四苯硼钾沉淀，沉淀剂的用量要大于理论值的1.5—2倍为宜。四苯硼钾沉淀放置的时间，一般以5—10min为宜。

（三）四苯硼钠容量法（季铵盐法）

1.适用范围　本法工作范围为2—10mg。

2.试剂配制

（1）1：1盐酸：1份蒸馏水加1份浓HCl。

（2）36—37%甲醛溶液（分析纯）。

（3）20%氢氧化钠溶液：溶解不含钾的分析纯NaOH20g于100ml蒸馏水中。

（4）达旦黄指示剂（0.04%水溶液），溶解40mg达旦黄于100ml蒸馏水中，可保存三个月之久。

（5）溴酚蓝指示剂：称取0.08g溴酚蓝，溶于3 ml0.1*N* NaOH溶液中，用水稀释至100ml。

（6）10%乙二胺四乙酸二钠盐（简称EDTA二钠盐）溶液：溶解10gEDTA二钠盐于100ml水中。

（7）钾标准溶液：（含K 1 mg/1 ml）同火焰光度法。

（8）四苯硼钠（简称STPB）标准溶液（约1.2%）：称取四苯硼钠12g于500ml三角瓶中，加入蒸馏水约400ml，使之溶解，加入10g$Al(OH)_3$，摇匀10min，用紧密滤纸过滤。滤液在开始时如呈混浊，必须反复过滤至澄清为止。全部滤液收集于1L容量瓶中，量取2 ml20%NaOH溶液，边搅拌边加入，最后稀释至刻度，静置48h后按下法进行标定（一星期内浓度不大改变）。

（9）0.6%溴代十六烷基三甲铵溶液（简称CTAB）：称取3 g化学纯CTAB于600ml烧杯中，加入乙醇10ml，加温至30℃

溶解，然后用水稀释至500ml摇匀。此溶液随温度降低逐渐产生混浊现象，则需放入水浴中加热，控制温度在30—40℃之间。

3.溶液的标定

（1）四苯硼钠（STPB）与溴代十六烷基三甲铵（CTAB）溶液的体积比（a）。准确吸取四苯硼钠溶液5 ml于150ml三角瓶中，加水约50ml，加入20%NaOH 1 ml，再加入36—37%甲醛溶液2.5ml，达旦黄指示剂8滴，用微量滴定管滴加CTAB溶液，滴定溶液由黄转为粉红色为终点，或采用溴酚蓝4滴作指示剂，终点由紫滴到纯蓝色。按下式计算每毫升CTAB相当于STPB的毫升数。

$$a = \frac{V_{STPB}(ml)}{V_{CTAB}(ml)}$$

（2）四苯硼钠的滴定度（T）：准确吸取标准钾溶液5 ml（每毫升含K 1 mg）于100ml容量瓶中，加水稀释至50ml左右，加入20%NaOH 3 ml，再加入36—37%甲醛5 ml，在不断摇动下准确加入标准四苯硼钠溶液10ml，用水稀释至刻度，摇匀放置10min后，用慢速干滤纸过滤于干的150ml三角瓶中，用吸管吸取滤液40ml于150ml三角瓶中，加入0.04%达旦黄指示剂8滴，用溴代十六烷基三甲铵溶液滴定滤液中过量的四苯硼钠至明显的粉红色为止。

按下式计算每毫升四苯硼钠溶液相当于K的毫克数（$T_{k/STPB}$）。

$$T = \frac{A \times B}{V - (2.5 \times V_1 \cdot a)}$$

式中：A——所吸取标准K溶液的毫升数；

B——每毫升标准钾溶液所含K的毫克数；

V——所用四苯硼钠标准溶液毫升数；

2.5——沉淀时所用容量瓶的容积与所吸取滤液容积的倍数；

V_1——滴定时所消耗溴代十六烷基三甲铵溶液的毫升数；

a ——每毫升溴代十六烷基三甲铵溶液相当于四苯硼钠溶液的毫升数。

4.测定步骤　准确量取上述用NaOH熔融后的待测液20ml（含K在5—7 mg于100ml容量瓶中，加入10%EDTA二钠盐溶液10ml摇匀，用1：1 HCl调节溶液刚见Fe、Al沉淀产生（边加边摇动）用pH试纸检查使溶液达pH 7左右。加入20%NaOH溶液3 ml和甲醛溶液5 ml，在不断摇动下，用吸管或滴定管加入标准四苯硼钠溶液10ml，用水稀释至刻度，充分摇匀，静置10min，用干的慢速滤纸过滤于干的容器中（弃去最初滤液）。

吸取上述滤液40ml置于150ml三角瓶中，加入0.04%达旦黄指示剂8滴，用溴代十六烷基三甲铵溶液回滴过剩的四苯硼钠溶液至呈明显的粉红色为终点。同时照上述操作做空白试验。

5.结果计算

$$K\% = \frac{[(V_{STPB} - V_{CTAB} \times 2.5 \times a) - (V^0_{STPB} - V^0_{CTAB} \times 2.5 \times a) \times T \times 取用量倍数]}{样品烘干重 \times 1000} \times 100\%$$

若加入待测液及空白试验时的四苯硼钠量相等，即

$$V_{STPB} = V^0_{STPB}$$

则上面公式可写为

$$K\% = \frac{[(V^0_{CTAB} \times 2.5 \times a) - (V_{CTAB} \times 2.5 \times a) \times T \times 取用量倍数]}{样品烘干重 \times 1000} \times 100\%$$

再化简：

$$K\% = \frac{(V^0_{CTAB} - V_{CTAB}) \times 2.5 \times a \times T \times 取用量倍数}{样品烘干重 \times 1000} \times 100\%$$

式中：

V_{CTAB}——待测液用去溴代十六烷基三甲铵毫升数；

V^0_{CTAB}——空白试验用去溴代十六烷基三甲铵毫升数；

a——1毫升溴代十六烷基三甲铵溶液相当于四苯硼钠的毫升数（V_{STPB}/V_{CTAB}）；

T——四苯硼钠滴定度（$T_{K/STPB}$）；

取用量倍数 = $\frac{\text{熔融后待测液定容体积}}{\text{吸取待测液毫升数}}$。

2.5——用四苯硼钠沉淀钾时所定容的体积100ml与所吸取滤液体积40ml的倍数。

6.注释

（1）溴代十六烷基三甲铵溶液，应在20℃以上水浴下配制，贮存时应保温20℃以上，否则会有固体从溶液中析出，使用时应注意其浓度的变化，如发现有固体出现，应加温溶解之。

（2）如含K＜5 mg或土壤全钾＜1％时，应酌量增加吸取待测液的毫升数，如含K＞5 mg时，应酌量减少吸取待测液的毫升数。

（3）在土壤中除NH_4^+能与$NaB(C_6H_5)_4$起作用，生成沉淀有干扰外，不与Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}等离子产生沉淀反应，但方法中最后滴定时要在碱性溶液中进行，土壤中上述这些离子就会产生氢氧化物沉淀，这些沉淀对$Na[B(C_6H_5)_4]$有吸附作用，沉淀愈多，吸附愈大，致使结果参差不一和偏高，为此加EDTA二钠盐，使土壤中的上述金属离子形成络合物，免除吸附作用的干扰。

（4）加入$Na[B(C_6H_5)_4]$沉淀剂的量应为理论量的1.5—2倍，故5 mg钾的待测液应加1％$Na[B(C_6H_5)_4]$ 7—8 ml即可。加入的$Na[B(C_6H_5)_4]$不要过量太多，因为用CTAB溶液滴定时，CTAB与STPB产生沉淀过多而影响终点的观察。

（5）$Na[B(C_6H_5)_4]$试剂加入，速度不宜太快，太快则分析结果偏高，最好在1.5—2 min内加完。

（6）以达旦黄为指示剂，滴定时溶液pH以8.5—10.5范围内为最好，那时终点最敏锐，在这样的碱性条件下还有对滴定终点颜示性的优点，即在滴定过程中沉淀有凝聚成球形的倾向。

第二节　土壤缓效性钾的测定

1N热HNO_3浸提（火焰光度计法）

（一）试剂配制

1.1*N*硝酸浸提剂：取62.5ml浓HNO_3放入预先盛有500ml蒸馏水的1000ml容量瓶中，然后加水至刻度，摇匀，备用。

2.钾标准溶液：准确称取烘干（105℃烘4—5 h）的分析纯KCl1.9068g溶于水中，定容至1 L即含钾为1000ppm。将此溶液用0.2*N*HNO_3稀释成100（或500）ppm。再吸取100ppm钾标准溶液0、2.5、5.0、10.0、15.0、25.0、35.0ml于50ml容量瓶中，用0.2*N*HNO_3稀释至刻度，即配制成5、10、20、30、50、70ppm的钾系列标准溶液。

（二）测定步骤

称取通过1 mm筛孔的风干土样5.0g于150ml三角瓶中，加1*N* $HNO_3$50ml，在瓶口上加一弯颈小漏斗，将三角瓶放在电炉上，在通风柜内加热，煮沸10min取下（从沸腾开始准确记时，加热石灰性土壤时要注意控制温度，勿使溶液冲出瓶口），稍冷，趁温热过滤于250ml容量瓶中，用热蒸馏水洗涤三角瓶5—7次，冷却后定容。将溶液盛于50ml小三角瓶或小烧杯中，与钾标准系列溶液一起在火焰光度计上测定，记录检流计读数。然后绘制标准曲线，并查得土壤待测液的K浓度。如无火焰光度计时可取一定量待测液在电热板上或砂浴上蒸干，赶走HNO_3后，用四苯硼钠重量法、容量法或电极法测定。

（三）结果计算

$$\text{土壤酸溶性Kppm} = \text{待测液Kppm} \times \frac{\text{加入浸提液体积(ml)}}{\text{烘干土重(g)}}$$

$$\text{土壤缓效性Kppm} = \text{酸溶性Kppm} - \text{速效性Kppm}$$

（四）结果应用

（五）注释　煮沸时按沸腾时开始计算，必须控制10min，

1N HNO_3浸提的缓效Kppm	等　　级	肥　效　反　应
<300	低	肥效较显著
300—600	中	肥效相对较低
>600	高	肥效低

否则影响结果。

第三节　土壤速效钾的测定

一、1N中性醋酸铵浸提（火焰光度计法）

（一）适用范围

用1*N* NH_4OAc作为浸提剂是测定土壤交换性钾的标准浸提剂，最有利于采用火焰光度计来测定钾的含量。因为化学方法中NH_4^+对钾的测定均有干扰。

（二）试剂配制

1.1*N*中性醋酸铵溶液　称取化学纯$CH_3COONH_4$77.09g溶于水，稀释至近1L，用HOAc或NaOH调至pH7.0，然后稀释至1L。具体方法如下：取出50ml1*N* NH_4OAc溶液，用溴百里酚蓝作指示剂，以1∶1 NH_4OH或稀HOAc调至绿色，即为pH7.0（也可在酸度计上调节）。根据50ml所用NaOH或HOAc的ml数，算出所配溶液大概需要量，最后调至pH7.0。

2.钾标准溶液的配制及标准曲线的制作　称取1.9068g105°C烘干的分析纯KCl于水中，定容至1L。此为1000ppmK标准液。取此溶液用1*N* NH_4OAc浸提剂稀释成100ppm。然后再吸取100ppm K标准溶液0、0.5、1.5、2.5、5.0、7.5、10.0、15.0ml，分别放入50ml容量瓶中，用1*N* NH_4OAc稀释定容。此为0、1、3、5、10、15、20、30ppmK标准系列溶液。

（三）测定步骤　称取通过1mm筛孔的风干土样5.00g，于100ml三角瓶中，加入50ml1*N*中性NH_4OAc溶液，塞紧橡皮塞，振荡30min，用干的普通定性滤纸过滤。

滤液盛于小三角瓶中，同钾标准系列溶液一起在火焰光度计上测定。记录其检流计上的读数。将标准系列溶液的浓度(ppmK)对读数在方格纸上绘成标准曲线。然后由土壤浸出液的读数从标准曲线上求得其相对应的浓度。

（四）结果计算

$$\text{土壤速效钾ppm(K)} = \text{浸出液ppmK} \times \frac{\text{加入浸提剂毫升数}}{\text{样品烘干土重}}$$

土壤速效性钾的供应指标（供参考）

土壤速效性Kppm	<30	30--60	60—100	100—160	>160
等　级	极低	低	中	高	极高

二、1N硫酸钠浸提（四苯硼钠比浊法）

（一）适用范围　1*N*硫酸钠浸提适用于各种土壤，若为酸性土壤，可同时加入固体碳酸钙使成中性即可。四苯硼钠比浊法应避免用铵盐作为浸提剂。四苯硼钠比浊法可在不同季节的常温下进行测定，在3—20ppmK的范围内服从比耳定律。

（二）试剂配制

1.钾标准溶液　参考NH_4OAc浸提—火焰光度计测土壤速效钾，将1000ppm含钾标准液先配成100ppm，然后再分别配成：0、3、5、10、15、20、25、30ppm等一系列钾标准液。

2.1*N*硫酸钠浸提剂　称160g结晶$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$溶于水后稀释至1L。

3.3%四苯硼钠　3.0g四苯硼钠溶于100ml水中，加入10滴0.2*N* NaOH使呈微碱性，放置过夜用紧密滤纸过滤，贮于棕色瓶中放于暗处低温保存，大约可用一个月，用前用标准钾溶液检查其显浊情况（此试剂价贵，每批不要多配，以免浪费）。

4.甲醛-EDTA掩蔽剂　称2.5gEDTA二钠盐，1g NaOH（分析纯）溶于20ml水中，加80ml37%甲醛（先空白检查有无K^+存在）。

（三）测定步骤　称取通过1mm筛孔的风干土5g放入三角瓶中（如果样品为酸性土，应加粉状碳酸钙0.1g左右，以固定铁、铝），加入1*N* Na_2SO_4浸提剂25ml，加塞振荡20min后用干滤纸过滤。吸取滤液8ml，放入25ml三角瓶中（或试管中），准确加入1ml甲醛-EDTA掩蔽剂，摇匀，用带针头的注射器吸取3％四苯硼钠1ml，快速有力地注入盛有待测液的瓶（或管）中，立即摇匀，放置10min在420nm波长处（蓝色滤光片）及1cm比色槽比浊（比浊之前，须再混匀一次半小时内比完），用空白溶液（用8ml浸提剂代替土壤滤液，其他均相同）调节光电比色计吸收值A的零点。

标准曲线绘制：吸取钾标准系列溶液（0、3、5、10、15、20、25、30ppm）各8ml，与待测液同样显浊后比浊。以吸收值（A）为纵坐标，Kppm为横坐标，绘成标准曲线。根据待测液的吸收值，即可从标准曲线上查得相应钾的含量。

（四）结果计算

$$\text{土壤速效钾(K)ppm} = \text{待测液ppmK} \times \frac{\text{加入浸提剂毫升数}}{\text{烘干土重}}$$

（五）注释　吸取滤液前要作定性检查，以确定待测液在定量分析时应否稀释，方法是：取上述待测液4滴放入直径1cm长7—8cm的小试管中，加入3％四苯硼钠1滴，摇动混合，用20ppmK标准液4滴与待测液同样处理以比较浑浊度，如果待测液的浊度比20ppmK标准浊度低（甚至无浑浊出现）即可直接比浊测定，如果待测液比20ppmK浊度大时，则根据浊度情况酌量用1*N* Na_2SO_4稀释后进行测定。

第十二章　土壤植株中养分的速测及诊断

土壤速效养分的速测方法，是把常规测定方法加以简化，使操作快速简便，因而使其能在现场进行测定。由于速测法比较简单，实际上只是半定量的方法，测出的养分数值较常规分析也有差别，数据的准确度和精密度均低于常规分析。为了能满足生产的要求，一般要求两次重复测定的读数不超过一个等级，如果偏差过大，就会做出不正确的判断。

土壤和植株的养分速测，是田间诊断作物营养状况和当时土壤养分供应状况的一项主要手段。诊断工作包括“诊”和“断”两个环节，“诊”是认识的基础，“断”是认识的深入，两者都需要以分析作为手段。但诊断的方法应该是综合的，要总结生产中看天、看地、看庄稼的丰富经验，将土壤及其环境因素的现场调查鉴定，作物的生长发育及形态观察，土壤的化学速测及作物的组织速测等结合起来，加以运用，才能作出正确的诊断。而施肥建议又是由许多因素决定的，因此把速测诊断应用于施肥实践时，更需要进行多方面的调查试验，配合速测资料提供施肥参考。

土壤与植株中养分的速测方法很多，本手册主要根据全国土壤普查，土壤诊断研究协作组拟订的方法，并补充其他单位的方法，供参考使用。

第一节　土壤样品的采集与浸提

一、采　　样

土壤速测一般只测耕层表土的养分含量，所用的土样必须尽

可能地反映田间真实的养分供应情况，由于测定方法简捷，样品数一般可多于常规分析，采样方法应严格按照第三章中有关土壤样品的采集与处理。采样点的设置，应根据具体要求而定，例如：

（1）供养分普查用的土样，可采混合样品。供速测用的采样单元可以小一些，多分一些采样单元，以便更好地反应田间差异。最好在休闲地或在播前采集，以避免施肥和作物吸肥的影响。

（2）供缺素诊断用的土样，可采典型样品，即在病株根部附近采集土样，单独测定，并和正常土壤相对比，以比较其差异。

（3）供施肥诊断用的土样，除在播前采集土壤以了解土壤养分起始供应水平外，还可在作物生长季节定期连续采样，以了解养分的动态变化。在作物生长季节，采样时必须重视施肥点和非施肥点的区别，采样时期应和施肥过程密切配合，以了解施肥前后养分的变化。

对于某些流动性较大的养分，如硝态氮，还应注意采样深度，除了耕层土壤外，有时还应采集心土和底土的土样，采集土样的深度应根据农作物根系所能达到的深度以及养分的移动程度而定（如北方土壤NO_3-N取土样深度为0—60cm）。

二、浸　　提

土壤养分速测法的养分浸提原理和常规法相同，但所用浸提剂种类、土液比和浸提时间等有所不同。一般常用的浸提剂包括：酸浸提剂如稀HOAc（spurway）；酸性盐浸提剂如3%HOAc-10%NaOAcpH4.8（Morgan）0.025*N* HCl-0.03*N* NH_4F等；中性盐浸提剂如1*N* Na_2SO_4，0.5%$Ca(Ac)_2$，10%NaCl等；碱性盐浸提剂如0.5mol$NaHCO_3$（Olsen）；螯合浸提剂如EDTA、DTPA（主要用于微量元素）。选择浸提剂时应根据土壤性质和需测养分种类而定。

由于速测力求简捷，有主张用一种浸提剂（“通用浸提剂”）能浸出较多种的养分，且适用于较广泛的土壤类型，但浸出的养分数量和生物反应，必须有较好的相关性。目前，在我国南方水田土壤可采用1N Na_2SO_4为通用浸提剂，可测定NH_4—N、NO_3—N和K，但不适宜测P；北方中性和石灰性土壤可采用0.5mol $NaHCO_3$ + 0.5N Na_2SO_4，可测定旱地土壤中的NH_4-N，NO_3—N，P和K。

浸提剂与土样比例，主要要求减少试剂用量，降低分析成本，缩短浸提及过滤时间，加快分析速度，同时希望浸出液中养分浓度较有利于分析工作的进行，目前多采用5 ：1的比例。浸提时间一般为1—5 min，多采用3 min。

第二节　土壤养分速测方法及诊断

一、土壤含水量的测定

酒精燃烧法

1.适用范围　本法不宜用于有机质含量过多（超过5%）的土壤，在有机质含量不很高的情况下，本法可准确至0.5%或1%水分。

2.试剂配制　灯用酒精。

3.测定步骤　用1/10天平先称盛土器皿（一般用铝盒）的重量（a），然后装入新鲜湿土10g（已除去植物根），准确称重（b），加入酒精5—10ml，使充分浸透土壤，用小刀拌匀，点火灼烧，待火将熄时以小刀来回翻拨，助其燃尽后，再加入酒精2—3 ml，以同样方法灼烧，烧尽后冷却称重（c）。如果土壤未完全干燥，还可再加酒精作第三次灼烧。

4.结果计算

$$\text{土壤含水量}\% = \frac{b-c}{c-a} \times 100\%$$
（干基）

二、土壤酸碱度（pH值）的速测

（一）试剂配制

1.pH 4—8 混合指示剂　称取等量（0.25g）的溴甲酚绿、溴甲酚紫、甲酚红三种指示剂，放在硬质玻璃研钵中，加15ml 0.1*N* NaOH及5 ml蒸馏水，共同仔细研匀，再加纯净的95%乙醇25ml使之溶解，再用蒸馏水稀释至1 L，混匀。然后用0.1*N*NaOH或HCl调节至pH7的颜色。在贮存中若颜色改变，可用0.1*N*NaOH或HCl使之恢复到中性颜色，仍能继续使用。其颜色变化是：

pH	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
颜色	黄	绿黄	黄绿	草绿	灰绿	灰蓝	蓝紫	紫

此指示剂适用于酸性及中性附近的土壤。

2.pH 7—9 混合指示剂　称取等量（0.25g）的甲酚红和百里酚蓝，放在硬质玻璃研钵中，加0.1*N*NaOH12ml，共同仔细研匀，再用蒸馏水稀释至1 L，混匀。若颜色不呈棕红色，用0.1*N* NaOH或HCl调节至呈棕红色。其颜色变化是：

pH	7	8	9
颜色	黄	棕红	紫红

此指示剂适用于石灰性土壤及盐碱土。

3.标准缓冲液的配制

（1）0.2mol磷酸氢二钠：称取120°C烘干的磷酸氢二钠（$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$，烘2 h左右，以去除结晶水）14.217g，溶于蒸馏水中，定容至500ml（A液）。

（2）0.1mol柠檬酸：称取70°C烘干的柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$，烘2 h左右，以去除结晶水）9.607g，溶于蒸馏水中，定容至500ml（B液）。

（3）0.1mol磷酸二氢钾：称取120°C烘干的磷酸二氢钾（KH_2PO_4，烘2 h左右）6.806g，溶于蒸馏水中，定容至500ml（C液）。

（4）0.05mol硼砂：称取硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）9.554g，

溶于蒸馏水中，定容至500ml（D液）。

将上述四种溶液，按下列容积比例混匀，就得一系列已知pH值的标准缓冲液。

缓冲液pH值	A液用量（ml）	B液用量（ml）	C液用量（ml）	D液用量（ml）
4.0	7.71	12.29	—	—
4.5	9.08	10.92	—	—
5.0	10.30	9.70	—	—
5.5	11.38	8.62	—	—
6.0	12.63	7.37	—	—
6.5	14.20	5.80	—	—
7.0	16.47	3.53	—	—
7.5	18.45	1.55	—	—
8.0	19.45	0.66	—	—
7.0	—	—	12.46	7.54
7.5	—	—	10.67	9.33
8.0	—	—	9.30	10.70
8.5	—	—	7.27	12.73
9.0	—	—	3.57	16.50

4.标准色卡　先按上法配制不同pH值的一系列标准缓冲液，从4到9，每隔半个pH单位为一级。取各级标准缓冲液3—4滴，滴于白瓷比色盘穴中，加混合指示剂2滴，混匀后，即可出现标准色阶，pH 4—8混合指示剂的色阶变化自黄色至紫色〔见（一）试剂配制1.〕。pH 7—9混合指示剂的色阶变化自黄色至紫红色〔见（一）试剂配制2.〕。为使用方便，可将标准色阶，用颜料在白纸上绘成标准色卡。

（二）测定步骤　取土样少许（黄豆粒大小）于白瓷比色盘穴中，加指示剂3—5滴，使土壤浸透并有少量余液。用干净玻璃棒搅匀，使指示剂与土壤充分作用。半分钟后倾斜比色盘，使指示剂少许流出，稍俟澄清，即可与标准色卡比色，判断土壤的pH值。

表 12-1　几种主要农作物对土壤酸碱度的适应范围

作物名称	适应pH范围	作物名称	适应pH范围	作物名称	适应pH范围
水稻	6—7	大豆	7—8	茶树	4—5
小麦	6—8	蚕豆	6—8	花生	6—7
大麦	6—8	棉花	6—8	甘薯	6—8
玉米	6—7	烟草	6—7	油菜	6—7

三、土壤硝态氮的测定

α-萘胺法（硝酸试粉法）

1.试剂配制

（1）硝酸试粉：称硫酸钡（$BaSO_4$）50g，分做数份，分别与硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$) 5 g，锌粉 1 g，对氨基苯磺酸 2 g，甲萘胺 1 g，在研钵中研细混匀。最后再和37.5g柠檬酸一起研磨均匀，贮于暗色瓶中，防潮避光。若此粉由灰白色变为粉红色，则不能使用。也可配成甲、乙两份，甲份由锌粉 4 g，硫酸锰20g，硫酸钡138g混合而成，乙份由甲萘胺 4 g，对氨基苯磺酸 8 g，柠檬酸150g混合而成，使用时甲份与乙份以 1 ：1 混合。

（2）1*N*中性硫酸钠：称取16g结晶硫酸钠($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$)溶于蒸馏水中并稀释至100ml。

（3）50%醋酸：用冰醋酸加等体积水稀释之。

（4）硝态氮标准溶液：称取分析纯KNO_3 0.7220g，以水溶解后于1000ml容量瓶中定容，此液含NO_3^-—N 100ppm。在制备标准色阶时，以1*N* Na_2SO_4溶液稀释成 1、2、4、6、8、10ppm，用测定待测液同样方法显色。如浸提液不是1*N* Na_2SO_4，则稀释时也改用其它溶液。

2.测定步骤　待测液制备：称取相当于干土2.00g的自然湿土放在试管中，加1*N* Na_2SO_4 10ml，使土液比为 1 ：5，加塞后，剧烈振荡3min，过滤，滤液可作分析 NO_3^-—N、NH_4^+—N 及K^+之用。

比色测定：取上述滤液 4 滴于小试管（或比色盘）中，加

50%醋酸4滴，硝酸试粉1小耳勺，用玻棒搅匀，过5 min后与标准色阶比色，所得读数乘5，即为土壤硝态氮含量（ppm）。

3.注释　本法不适用于以HOAc-NaOAc提取的溶液，因HOAc-NaOAc具有缓冲性，pH难以调正。

本法参考指标（全国土壤普查、土壤诊断研究协作组）。

表12-2　土壤硝态氮含量与供氮水平分级标准

土壤NO_3—N含量（ppm）	土壤供氮水平
>20	较高
10—20	中等
<10	低

以上诊断标准仅供一般旱作施肥的参考，由于土壤中硝态氮含量受土壤水分移动，微生物活动和作物吸收等因素的影响很大，所以对硝态氮的诊断标准很难固定。最好在生育期作一系列测定，根据其变化动态，联系当时的作物生长情况，作物营养速测结果和气候因素等来进行判断。

四、土壤铵态氮的测定

纳氏试剂比色法

1.试剂配制

（1）纳氏试剂：称7.0gKI，10gHgI_2溶于少量水中。另配一碱液，溶16gNaOH于70ml水中。冷却后将前一溶液缓缓倒入NaOH液中，边加边搅拌，最后用水稀释至100ml，静置过夜，取清液贮于暗色瓶中。

（2）10%酒石酸钾钠：称酒石酸钾钠10g，溶于100ml水中。

（3）铵态氮标准溶液：准确称取烘干的NH_4Cl(分析纯)0.3820g。溶于水，在1000ml容量瓶中定容，此液含NH_4^+—N 100 ppm。在制备标准色阶时，以硫酸钠稀释成1、4、8、16ppm，用测定的同样方法显色(如果浸提液不是硫酸钠液，则稀释时也改

用其他溶液）。

2.测定步骤　吸取上述测定NO_3—N时的1 N Na_2SO_4待测液4滴于比色盘中，加入10％酒石酸钾钠1滴，钠氏试剂2滴，以玻棒搅匀，5 min后与标准色阶比色，将读数乘5，即为土壤铵态氮含量（ppm）。

3.注释

①在少数还原性很强的水田土壤中，有可溶性硫化物存在，加纳氏试剂后，显色不正常，为此可取滤液数毫升，加5％硫酸锌1滴，摇匀，再加5％NaOH 1滴，再摇匀后可见白色沉淀，立即过滤，以除去硫化物及部分低价铁锰离子对测定的干扰，如水田土壤还原性不强，稻根不黑，土壤加1滴稀盐酸后无臭蛋似的硫化氢味，可以不加硫酸锌处理。此时纳氏试剂用量可减为1滴。如加5％NaOH 1滴后不见沉淀，可能是NaOH用量不足，可再加半滴至1滴，但不能过多，过多后即无沉淀或沉淀减少，加碱后应立即过滤，并立即取滤液测定。放置过久会导致氨的挥失，热天尤其应注意。

②显色如混浊，可用5％EDTA代替酒石酸钾钠，但EDTA消耗纳氏试剂，故纳氏试剂应多加，每滴5％EDTA需要有5滴纳氏试剂，才能使氨显色。

③显色反应要求pH11左右。

五、土壤速效磷的测定

0.1N盐酸-钼酸铵浸提（钼蓝比色法）

1.试剂配制

（1）1.5％钼酸铵-3.5N盐酸溶液：称取钼酸铵〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕1.5g溶于约30ml温水中。冷却后缓缓加入浓盐酸30ml中，边加边搅，用水定容至100ml，贮于棕色瓶中。

（2）2.5％氯化亚锡-甘油溶液：称取未变质的氯化亚锡结晶（$SnCl_2\cdot 2H_2O$）2.5g，加浓盐酸10ml，加热溶解，加甘

油90ml，混匀，贮于棕色瓶中，塞紧，存放阴暗处，此液一般在半年左右可用。

（3）标准磷溶液：准确吸取100ppm磷标准溶液（见0.5mol碳酸氢钠浸提法测速效磷的试剂配制）0.2、0.5、1.0、2.0、4.0ml，稀释定容至100ml即为0.2、0.5、1.0、2.0、4.0ppm含P液。按测定土壤浸出液的同样方法显色。

2.测定步骤　称取相当于干土2g的田间自然湿土，放在试管中，根据土样含水量补加蒸馏水至总水量为10ml，然后加1.5%钼酸铵-3.5*N*盐酸溶液6滴，使全溶液的盐酸浓度为0.1*N*，塞紧，猛烈摇动3 min，过滤或放置澄清。吸取浸出液4ml于另一比色管中，准确加入1.5%钼酸铵-3.5*N*盐酸溶液1ml，摇匀，加入2.5%氯化亚锡甘油溶液1滴，摇匀。与此同时，在各标准色阶的试管中，除同样加入各试剂外，应同时加2.5%氯化亚锡甘油溶液1滴，摇匀，显色。5 min后比色读数。

读数乘5即为土壤中速效磷含量ppm。

参考指标：根据浙江农业大学（1974年）材料，用本法诊断早稻苗期发僵的指标如下。

土壤速效磷(P)ppm	小于1	1—2.5	2.5—5	＞5
早稻苗期发僵情况	发僵症状明显	有发僵症状	无症状，有潜在发僵因素	无发僵危险

六、土壤速效钾的测定

1*N*硫酸钠浸提（四苯硼钠比浊法）

1.试剂配制

（1）2%四苯硼钠：称取四苯硼钠0.2g，放在小烧杯中，加蒸馏水10ml，搅动使之溶解，加0.2*N*NaOH 1滴，将pH调至8—9，放置过夜后过滤备用。若试剂变成深红色并有较浓的臭药水味，就不能应用。如稍有粉红色，或稍有气味，尚可以用，但用前要用标准钾溶液检查其显浊情况。

（2）5%EDTA碱液：称5gEDTA二钠盐和2gNaOH溶于100ml水中。

（3）37%甲醛。

（4）钾的标准溶液：称取分析纯KCl0.4767g溶于500ml蒸馏水中，此液含钾（K）为500ppm，配制比浊的标准液时，以1N Na_2SO_4稀释成10、20、30、40、50、60ppm的标准钾溶液，用测定未知液的同样方法显浊（如浸提液不是硫酸钠则稀释时也改用其他溶液）。

2.测定步骤　吸取上述测定NO_3—N时的1N Na_2SO_4待测液1ml，放入直径为1.0—1.2cm的平底试管中，加5%EDTA 2滴，37%甲醛8滴，1N Na_2SO_4 8滴，摇匀后加2%四苯硼钠6滴，摇匀后放置5min。将平底试管垂直贴于标准浊度线上，由上向下透视，以恰好能模糊地看到那一浊度线为标准，记下其线号，换算成相当于标准钾溶液的ppm数，乘以5，即为土壤有效Kppm。

3.注释

（1）比浊液中四苯硼钠浓度必须保证在0.3%以上。

（2）比浊必须在显浊后半小时内进行。

参考指标见表12-3。

表12-3　土壤有效钾含量与土壤钾素供应情况表

土壤有效钾(K)ppm	土壤有效钾供应水平
<50	低
50—100	中
>100	高

土壤肥料，1977年2期p.18

第三节　植株内氮、磷、钾的速测及诊断

植株组织速测是估测植物组织中未被同化的无机养分，以反

映植株养分的丰、缺情况。但化学速测结果只能作为田间诊断工作的一部分，它必须结合植物品种、外部特征（即长相）结合环境因素如土壤理化性状、排水、耕作、施肥等情况进行综合分析，找出限制因素，才能提出相应的合理措施。

植株样品的采集和处理，是保证速测结果能正确反映客观实际情况的重要环节。一般要求多点采样（一般在十株以上），使有充分代表性。采样时应注意植株的长相、长势，过大、过小以及受虫害、病害或机械损伤的植株都不应采集。如果为了某一特定的目的而采样时，就应该注意样株的典型性，并要同时另行选取有对比意义的典型株，以便在对比情况下说明问题。

营养元素进入植物体内后处于不断的代谢变化之中，不同作物与生育期以及不同产量水平条件下，植物组织中无机氮、磷、钾的含量比例都不一样，无机养分的变化不仅表现在不同器官上，即使在同一器官不同部位也有明显的差异，因此测定过程中，必须十分注意采样部位和时间，所以在同一生育期，每次植物组织速测必须采取相同部位和时间，否则结果不能相互比较。同时在把测定结果应用于诊断时，应区别各种植物的发育阶段及其相应指标，还应该考虑植物体内N、P、K营养元素之间的相互关系。

采样部位主要应选择植株上能最灵敏地反映养分丰缺程度的敏感部位。但由于植物种类、发育阶段和养分种类不同，敏感部位也随之而异，表12-4可供取样参考。

采样时间也很重要，因植株体内养分浓度随根系吸收和光合作用的相对强度而变化，一般尽可能在同样光照条件下采样，一般以上午8—10时为宜，但有些作物，如玉米也可在上午11时—下午3时进行采样。

植株养分的提取方法基本上是两种，一种是直接压榨取得汁液，另一种是用浸提剂浸提，把组织中的养分浸提出来。浸提法所测得的结果代表测试组织中所含养分的浓度，而直接压榨法所测得的结果则代表组织汁液中的养分浓度，就数值而言，其差额大小要看组织含水量及浸提效果（浸提一般都不能完全）而定。

表 12-4　不同作物供诊断用的敏感部位

作物种类	采样敏感部位
水稻	磷：混合叶鞘组织，钾：主茎心叶下3—5叶叶鞘，氮：心叶下1、2片叶鞘
麦子	苗期：主茎基部混合组织，拔节后取主茎2—3茎节或心叶下3—4叶鞘
棉花	苗期：全株茎和叶柄；现蕾后主茎展开叶第4—5叶叶柄
玉米	苗期：全株茎基部，抽雄期顶部第2—3叶，吐丝期：穗位叶或其中脉
油菜	苗期：第2张平展叶，抽茎后：顶部下第2—3张完全展开叶或中脉基部
豆类	苗期：整个地上部，始花后，顶部第2—3叶
马铃薯	生长点下3—6叶或叶柄
番茄	生长点下3—6叶或叶柄
胡萝卜、洋葱、甜菜	中心成熟叶
豆科、绿肥	顶下约1/3处叶片
烟草	上部充分展开叶
甘蔗	顶部下第3—4张展开叶
苹果、桃、梨	当年生长的枝条的叶片
柑桔	春梢叶片

一、植株中硝酸态氮的速测

硝酸试粉—浸提速测法

1.试制配制　硝酸试粉和60%醋酸均与酸性土壤硝态氮的速测法相同。

2.测定步骤　称取切碎和混匀的植株组织0.2—0.5g，放入小三角瓶或大试管中，加蒸馏水10ml，浸泡10min，加塞后猛力摇动1 min，静止片刻即可吸取浸出液速测。如果溶液混浊，应先过滤，浸出液不要放置太久，应在2—3 h内测定（此浸出液可同时用来测定无机磷和钾）。

吸取浸出液4滴放在比色盘中，加60%醋酸4滴，搅匀，再加1小勺（约20mg）硝酸试粉，搅匀，约经5 min后显色渐趋稳定，在10min前后完成比色。标准色阶同时显色，比色读数。

标准色阶：

在6支15ml试管中，分别放入含100ppm硝态氮（NO_3—N）的标准溶液（见土壤NO_3—N速测）1、2、4、6、8、10滴加20%醋酸至总体积为5 ml，使NO_3—N浓度分别为1、2、4、6、8、10ppm。按未知液同样方法显色，即成标准色阶。

3.结果计算

作物组织中NO_3—Nppm＝读得数(ppm)×10/样品重

二、植株中磷素营养的速测

汁液或水浸液的点滴比色法

作物根系将无机磷吸收进入体内后，大部分迅速转化成有机磷，其余则以无机磷的形态存在于输导组织中，这部分磷的含量可以大体反映出作物磷素营养水平。

汁液或水浸液的制备见旱作植株中硝酸态氮的速测中二种测定方法的有关提取法。

1.试剂配制

（1）2.1%钼酸铵-4.9N盐酸溶液和0.1%氯化亚锡 均同本章第二节四、中性石灰性土壤氮、磷、钾养分速测的有关试剂配制方法。

（2）标准色阶的配制 标准溶液：称取烘干的磷酸二氢钾（KH_2PO_4）0.2195g加水溶解，并定容于500ml容量瓶中，此液含P100ppm。分别吸取100ppmP标准液0、0.5、1、2、4、8、16ml于7个100ml容量瓶中，加水定容至刻度，即为0、0.5、1、2、4、8、16ppm P的系列标准溶液。

系列标准色阶：与作物汁液同时用同样方法显色，即为0、0.5、1、2、4、8、16ppm P的系列标准色阶。

2.测定步骤 先将组织汁液用蒸馏水稀释20或40倍（取1滴汁液加水1或2 ml摇匀）。用滴管吸取稀释汁液或植株组织水浸出液4滴放在白瓷比色盘穴中，加蒸馏水1滴，加2.1%钼酸铵—4.9N盐酸溶液1滴，搅匀后，再加0.1%氯化亚锡液1滴，再次充分搅匀，放置5 min。待显色稳定后，与同法制成的系列标准

色阶比色，读取浓度ppm数。将这比色液的浓度乘20或40，即得汁液或植物组织中无机磷含量的ppm数。

三、植株中钾素营养的速测

六硝基二苯胺试纸法　作物组织中的钾基本上都是以离子状态存在，它的含量多少对土壤钾素供应状况极为敏感，故可作为土壤钾素供应状况的指标。

六硝基二苯胺是弱有机酸，难溶于水，能溶于微碱液中，呈桔红色，在酸性条件下则褪色呈淡黄色，六硝基二苯胺与钾作用生成六硝基二苯胺钾盐沉淀，用酸处理时，就不再褪色而保持桔红色不变。可用不同浓度的六硝基二苯胺试剂浸或滴在滤纸上，干燥后制成不同标号的试纸或试斑，它们对钾的反应灵敏度各不相同，试斑的浓度愈大，对钾的反应灵敏度也愈高。

1.试剂配制

（1）0.5*N* HCl　1ml浓HCl加入到23ml蒸馏水中。

（2）三级六硝基二苯胺钾试纸的制备

①称取0.6g六硝基二苯胺及0.6g碳酸钠（Na_2CO_3）放在小烧杯中，在沸水浴中加水搅拌直至完全溶解。如有沉淀可过滤到25ml容量瓶中，再用少量水洗滤纸，冷后加水定容至刻度。此液中六硝基二苯胺的浓度大约为2.4%。

②吸取（1）液8 ml，放入25ml容量瓶中，加水稀释至刻度。此液浓度约为0.77%。

③吸取（2）液10ml，放入25ml容量瓶中，加水稀释至刻度。此液浓度约为0.3%。

标准钾试纸的制备：用细口皮头滴管（最好用塑料眼药瓶以细皮管接上注射针头）分别吸取上述所配的（1）、（2）、（3）三种溶液依次滴在长约5—8 cm、宽约1 cm的定性滤纸上，圆点直径为0.5—0.8cm左右，用热风吹干或在85℃以下烘干（必要时也可阴干）。纸条上的三个色点应分别为“桔红”、“桔橙”、“桔黄”三种颜色。

表 12-5　三级钾试纸各色点的灵敏度

级　　别	色　点　颜　色	灵敏度（汁液中K浓度） ppm
Ⅰ级	桔红	750—1000
Ⅱ级	桔橙	2000以上
Ⅲ级	桔黄	3000以上

（3）六级六硝基二苯胺钾试纸的制备　称取六硝基二苯胺2 g，放入烧杯内，加水70—80ml，加热、搅拌，逐渐加入10%碳酸钠(Na_2CO_3)直至六硝基二苯胺溶解为止(约需15—20ml)，定容至100ml,此为2%六硝基二苯胺母液。分别取母液20、12.5、8.5、6.2、3.5ml稀释到50ml，摇匀，成为0.8、0.5、0.34、0.25、0.14%的六硝基二苯胺液。另取定性滤纸剪切成适当大小的长方形纸片,分别浸入上述五种不同浓度的六硝基二苯胺溶液中，待纸条浸透后，立即取出，平放在洁净玻璃板上，用电热吹风机吹干（或放在85℃烘箱内烘干）。由此所制得的试纸分别对1000、1500、2000、3000及4000ppm以上的钾（K）浓度有正的呈色反应，其试纸标号即分别为1000、1500、2000、3000、4000号。再取已制备好的1000号钾试纸，在0.8%六硝基二苯胺液中重浸一次，仍按上法干燥,由此所得试纸对500ppm以上的钾（K）浓度有呈色反应，此即为500号钾试纸。试纸的蒸发面为正面，应作出识别记号。

（4）钾试纸的校正和标定　由于六硝基二苯胺试剂出厂批号不同，质量有所差异，加之纸质及制备时操作细节和条件的不同，所以分次制成的钾试纸对钾的反应往往不很一致，因此，对钾试纸应进行校正。校正用的标准钾溶液配法为：称取氯化钾（KCl）0.7627g溶于100ml水中，此为4000ppm的钾标准液，再按表 12-6 中毫升数配制不同浓度的标准钾溶液。

钾试纸的校正办法：用不同浓度的钾溶液，由稀到浓或由浓到稀逐一测试其呈色反应。先在钾试纸上加一小滴标准钾液，1—2 min后加0.5N盐酸，观察颜色变化，如留有桔红色圆斑，

表 12-6　毫升数配制不同浓度的标准钾溶液

钾标准液浓度（ppmK）	4000ppmK标准液用量（ml）	蒸馏水用量（ml）
3000	15	5.0
2500	12.5	7.5
2000	10	10.0
1500	7.5	12.5
1000	5.0	15.0
500	2.5	17.5

其钾反应为正（显色）；如转呈柠檬黄色，钾反应为负（褪色），如有桔红色痕迹，钾反应为微弱。具体校正法是：先用500、1000ppm标准钾液分别加在I级钾试点上，待干后，加0.5*N*盐酸1小滴，观察是否褪色，如I级钾试点浓度适当，应当是加上500ppm标准钾液的褪色，而加上1000ppm标准钾液的能保持深桔红色不褪；如果在I级钾试点上500ppm标准钾液不褪色（用酸后，以下同），说明I级钾试点上六硝基二苯胺的浓度太大，应略稀释后再试；如果在I级钾试点上用1000ppm标准钾液试后也同样褪色，说明I级钾试点上六硝基二苯胺的浓度太低，应适当增加后再试，如此反复试验，直到合标准为止。Ⅱ级钾试点用1500、2000ppm标准钾液测试，应当是1500ppm钾液试时能褪色、2000ppm标准钾液不褪色为合格，Ⅲ级钾试点用2500、3000ppm标准钾液测试，应当是2500ppm钾液测试时褪色，3000ppm不褪色为合格。上述Ⅱ、Ⅲ级钾试点如果不符合要求，都应像试Ⅰ级钾试点那样调正六硝基二苯胺浓度。

（5）使用六硝基二苯胺时应注意

①六硝基二苯胺是爆炸品，不应用加热方法干燥，目前供应的六硝基二苯胺有的是加了水的，为了准确标重，可将带水的六硝基二苯胺先放置在滤纸上（3—5层）吸去一部分水分，再放入干燥器内，待干燥后再称重配制。

②六硝基二苯胺的浓液在冷却后有结晶析出，影响浓度，最好当天配制，当天使用。如出现结晶可用温水浴加温，待溶解后

才能应用。

③六硝基二苯胺与皮肤接触时，易引起过敏性皮炎，配制时应戴防护手套。

④制成的六硝基二苯胺钾试纸应避热、防潮、藏光，注意保存，切勿与含钾物质、氨气和酸接触。最好保存在密封的塑料袋内。时间长了，要用标准钾液重新标定。

2.测定步骤　将作物组织汁液1小滴加在钾试纸的每个试斑上(图12-1)或六级钾试纸的各级标号试纸的正面，1—2 min后在试点上各加1小滴0.5*N*盐酸，观察其颜色变化，以确定汁液中钾的浓度。也可把作物组织（水稻用叶鞘，棉花用叶柄）横切开，直接挤压出汁液在钾试纸上，再按上法加1小滴盐酸，观察其颜色变化。

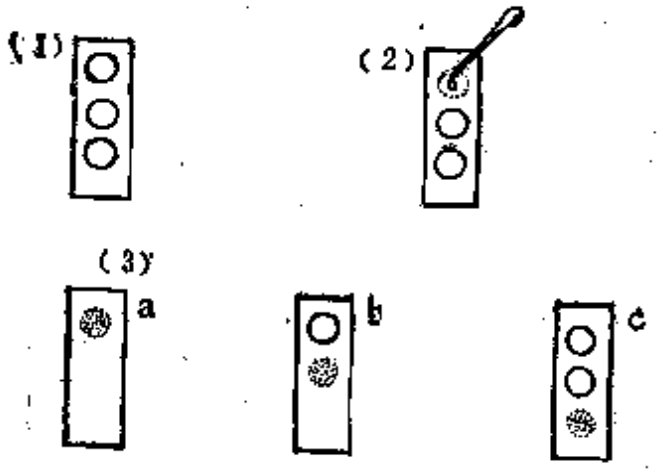


图 12-1　六硝基二苯胺试纸点滴法测定植株钾

(1)取组织汁液3滴分别滴在三个色点上。
(2)1—2分钟后三个色点上分别滴1滴0.5*N* HCl。
(3)a.最深的第一点褪色不完全，其它两点褪成柠檬黄色，表示缺钾。
b.最深的第一点不褪色，第二点褪色不完全，第三点褪色表示中量。
c.最深第一点不褪色，第二点稍有褪色，第三点褪色或褪色不完全，表示钾素充足

表 12-7　主要作物植株钾状况分级表(参考指标)

植株钾状况		丰富	中等	缺	极缺	附注
作物汁液中K浓度(ppm)	水稻分蘖期	3000	2000左右	1500左右	<1000	根据江苏、浙江、湖南等地情况
	小麦近青至拔节期	>3000				根据河北、山东等地情况
	棉花	>3000	2000—3000	<2000		根据浙江情况

表 12-8 麦

营养元素种类	浸提和测定方法	采样部位	养分适宜浓度（ppm）					制订单位
			冬前	返青起身	拔节	孕穗	灌浆	
氮	汁液——硝酸试粉法	苗期主茎基部混合叶鞘拔节后主茎第3—4叶叶鞘	400	300	200	100	<100	中国农业科学院土壤肥料研究所
磷	汁液—钼蓝法	苗期主茎基部混合叶鞘拔节后主茎第3—4叶叶鞘				60—80		中国农业科学院土壤肥料研究所
钾	六硝基二苯胺试纸法	苗期主茎基部混合叶鞘拔节后主茎第3—4叶叶鞘		>2000				河北、山东、浙江

表 12-9 棉 花

营养元素种类	浸提和测定方法	采样部位	养分适宜浓度（ppm）			制订单位
			苗期	蕾期	花铃期	
	水浸提，硝酸试粉法	主茎顶叶下第3—4叶叶柄	>400	200—400	100—300	浙江农业大学
	汁液，钼蓝法	主茎顶叶下第3—4叶叶柄	100—160	80—120	60—100	河北农业科学院植保土壤肥料研究所
	六硝基二苯胺试纸法	主茎顶叶下第3—4叶叶柄		>4000	>3000	浙江农业大学、河北农业科学院植保土壤肥料研究所

第十三章　土壤阳离子交换性能的测定

土壤交换性能是由组成土壤胶体的有机无机胶体表面性质所决定。土壤胶体表面所能吸收的各种交换性阳离子的总量，包括交换性盐基（K、Na、Ca、Mg）和交换性酸（H、Al），称为阳离子交换量。其数值以每100g土壤毫克当量表示（me/100g土）。土壤阳离子交换性能的分析包括土壤交换量、各种交换性阳离子的测定和盐基饱和度、石灰需要量的计算等。

阳离子交换量的大小及交换性阳离子组成等可作为评价土壤保水保肥能力的指标，是改良土壤和合理施肥的重要依据之一，也是土壤肥力的重要指标。同时也是土壤分类的重要根据。

土壤交换性能的测定，是根据离子交换的规律进行的，所用交换剂的种类和浓度因不同土壤和不同交换性项目而各异。因此交换剂的选择实质上就是分析方法的选择。对中性和酸性土壤现今较完善的分析方法是1 *N* NH_4OAc淋洗法，此法可在同一土样中测定交换量，交换性盐基总量、交换性Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^{+}等，对于酸性土壤中的交换性钠，含量甚少，可以不测。

石灰性土壤含游离的碳酸钙、镁，是盐基饱和（主要是Ca饱和）的土壤，一般只需作交换量的测定。从土壤分类及肥力方面考虑，必要时也需作交换性阳离子组成的测定。测定石灰性土壤交换量的最大困难，是交换剂对碳酸钙、镁的溶解。由于Ca^{2+}、Mg^{2+}始终参予溶液中的交换平衡，阻碍它们被交换完全，因此，交换剂的选择是测定石灰性土壤交换量的重要问题。

石灰性土壤在大气CO_2分压下的平衡pH接近于pH8.2，此时，许多交换剂对石灰质的溶解度很低。据研究，用于石灰性土壤的交换剂。以pH8.2 1 *N* NaOAc较好，pH8.2 $BaCl_2$-TEA

（三乙醇胺）其次。pH 7，1 N NH_4OAc对石灰质溶解太强，一般不适用。但也可先以1 N NH_4Cl分解石灰，然后再用1 N NH_4OAc进行交换。另外可用草酸盐沉淀剂及EDTA二钠盐等络合剂作为速测交换剂。

盐碱土都是盐基饱和土壤，主要测定交换量和交换性钠并计算碱化度，作为土壤分类及改良利用的依据。有的盐土含有大量镁盐，成为主要的危害因素，需测定交换性镁。

盐碱土不仅是盐基饱和的土壤，而且如华北、西北一带多数盐碱土既含石灰又含易溶性盐，也有一些还含有石膏，因此在选择交换剂时，应注意避免和减少石灰（及一些土壤中的石膏）的溶解问题。还应先除去易溶性盐。下表是石灰和石膏在几种交换剂中的溶解度。

溶解度表 g/L

溶剂 / 矿物成分	纯水	pH8.2 1N NaOAc	pH8.2 0.4N NaOAc-0.1N NaCl（60%乙醇溶液）
石膏($CaSO_4$)	0.209	2.108	0.394
石灰($CaCO_3$)	0.105	0.075	0.200

根据溶解度情况看出，pH8.2 0.4N NaOAc-0.1N NaCl的乙醇溶液特别适合于石膏盐土，而pH8.2 1 NNaOAc则更适于普通石灰性土。由于盐碱土pH一般较高，除去测定交换性Na^+、Mg^{2+}之外，不适于使用NH_4^+作指示阳离子测定交换量，以免挥发损失带来误差。

第一节　中性、酸性土壤交换量和交换性阳离子的测定

一、交换量的测定

（一）醋酸铵法

1.适用范围及本法要点　本法被广泛用于中性及酸性土壤交换量的例行分析，其浸提液尚可用于交换性盐基总量及各交换性阳离子的测定。对石灰性土壤若碳酸钙含量少于1%时，可用醋酸铵淋洗法测定，若碳酸钙含量在1—5%之间，可用100ml 0.5%或1 *N*醋酸浸泡土壤过夜，以除去碳酸盐后，再按本法测定，若碳酸钙含量过高，一般不宜用本法测定。

本法的优点是：醋酸铵与盐基不饱和土壤作用时，所释放出的是弱酸，不致破坏土壤吸收复合体，醋酸铵的缓冲性强，先后交换出来的溶液的pH几乎不变，如测溶液中交换性盐基时，多余的醋酸铵也易被灼烧分解除去。本法的缺点是：对于某些土壤中含有吸附铵离子性能特别强的粘土矿物(如蛭石或黑云母等)，铵离子很难被交换出来，且醋酸铵能与部分腐殖质形成可溶性的溶胶而被淋洗出来，使测定结果偏低，相反，对某些富含铁铝的土壤，又因土壤胶体上吸附的过量铵离子不易被酒精洗去，使测定结果略偏高。

本法要点为：用1 *N* NH_4OAc溶液（pH7.0）反复处理土壤，使土为NH_4^+饱和，过量的NH_4OAc用95%乙醇洗去，然后用10%NaCl代换出土壤胶体上的NH_4^+，溶液中的铵，用定氮蒸馏法进行测定，即可计算求得土壤阳离子交换量。

2.试剂配制

（1）中性1 *N*醋酸铵溶液：取冰醋酸(99.5%) 57ml，加蒸馏水稀释至500ml，加69ml浓氨水（NH_4OH），再加蒸馏水至约980ml，用NH_4OH或HAC调节溶液至pH7.0，然后用蒸馏水稀释到1 L。或称化学纯醋酸铵77.09g，用水溶解，定容至近1 L，最后调节至pH7.0。

（2）异丙醇99%或乙醇95%。

（3）10%酸化氯化钠溶液：100gNaCl溶于1000ml蒸馏水中，加浓盐酸（比重1.19）约0.4ml，此液酸度约为0.005*N*。

（4）氯化铵-氢氧化铵缓冲液(pH10)，将100ml1*N* NH_4Cl与300ml 1 *N* NH_4OH混合。

（5）铬黑T指示剂：取0.2g铬黑T溶于50ml 95%乙醇中，三周内使用。

（6）纳氏试剂，溶解45.5gHgI_2和35.0gKI于少量水中，再称112gKOH也溶解于水中，将此溶液倒入1L容量瓶中冷却后加水至刻度，摇匀，放置数日。用虹吸方法将上层澄清液移入棕色试剂瓶中备用。

（7）1 *N* NaOH：称40gNaOH溶于1 L水中。

（8）氨蒸馏法测NH_4^+所需试剂：标准酸，硼酸，溴甲酚绿-甲基红混合指示剂等配法同全氮测定。

（9）石英砂：化学纯。



图 13-1 自动淋洗装置

3.测定步骤 称取4.00—6.00g通过1 mm筛孔的风干土样（砂土 6 g，粘土4g），加 2 — 6 g石英砂，混匀。将淋滤管下部塞进干净棉花，使溶液通过棉塞后滤出速度为15—20滴/分，然后将样品移入淋滤管。淋滤管下端，如图13-1 接一干净 的 250ml 三角瓶，稍为振摇淋滤管，使管内土面平整。用一张直径稍小于淋滤管内径的圆形滤纸放在土面上，用玻棒轻压滤纸，以免滤纸上浮土粒冲浑。然后缓缓加入中性1*N* NH_4OAc，至液面达淋滤管上端约 2 — 3 cm深处为止。

另取250ml容量瓶，盛中性 1 *N* NH_4OAc 200ml左右，用一张直径稍大于瓶外径的圆形滤纸贴紧瓶口，使瓶倒立时溶液不流出，并将倒立瓶口伸入淋滤管，使瓶口与管内液面接触，固定容量瓶位置，用玻棒轻轻拨开瓶口滤纸，即可保持自动淋洗，至滤出液无Ca^{2+}为止（用白瓷比色板取 滤液 2 滴，加pH10缓冲液 3 滴，铬黑T 1 滴，溶液呈蓝色示无Ca^{2+}，红色示有Ca^{2+}），一般在滤液达150ml左右即可。滤液定容至250ml供交换性盐基的测定。

另取一250ml三角瓶接在淋滤管下，用99%异丙醇或95%乙

醇淋洗土壤，至滤液中无NH_4^+为止(用纳氏试剂检验)。

最后用干净的250ml容量瓶接在淋滤管下，用酸化的10%NaCl淋洗NH_4^+饱和的土壤，至滤出液无NH_4^+为止(约200—230ml已足)最后用10%NaCl定容至250ml，摇匀。

吸取淋滤液50ml放入150ml开氏瓶中按普通定氮蒸馏装置图18-1安装好，加入1 *N* NaOH 2 ml，进行蒸馏，使放出之氨吸收在硼酸中滴定之，同时进行空白试验。蒸馏方法见全氮测定。

4.结果计算

$$\text{土壤交换量 me/100g土} = \frac{N(V - V_0)}{\text{烘干土重}} \times \frac{250}{50} \times 100$$

式中：*N*——标准酸的当量浓度；

V——样品滴定时所用去的标准酸体积（ml）；

V_0——空白滴定时所用去的标准酸体积（ml）。

5.注释　本法淋滤步骤，若有离心机设备，可采用离心机离心，操作方法可参照氯化铵-醋酸铵法。

（二）氯化钙-醋酸钠法

1.适用范围及本法要点　本法除适用于中性、酸性土外，石灰性土壤也适用。方法是用pH 5的1 *N* NaOAc多次浸提土样，除去可溶性盐分及石灰，土样再用1 *N* $CaCl_2$浸提多次，使成Ca^{2+}饱和土壤，多余的$CaCl_2$用80%丙酮洗净，最后再用1 *N* NaOAc交换出胶体上的Ca^{2+}，用EDTA法测定溶液中Ca^{2+}（如用火焰光度计法测定溶液中Ca^{2+}，可改用1*N* NH_4OAc浸提胶体上的Ca^{2+}）。求出土壤阳离子交换量。

2.试剂配制

（1）pH5 1*N*醋酸钠溶液：称取醋酸钠82g溶于含有28ml冰醋酸的约900ml蒸馏水中，用NaOH或HOAc调至pH为5，最后稀释至1 L。

（2）中性1 *N*醋酸钠溶液：称取82g醋酸钠溶于约900ml蒸馏水中，用HOAc调节至pH 7，最后定容至1 L。

（3）中性1 *N*氯化钙溶液：称取109g$CaCl_2 \cdot 6H_2O$或73g$CaCl_2 \cdot 2H_2O$溶于约900ml无CO_2的蒸馏水中，用$Ca(OH)_2$调节pH至7.0，最后定容至1 L。

（4）80%丙酮。

（5）钙标准溶液：准确称取纯干燥的$CaCO_3$ 0.5005g溶于少量0.2*N*HCl中，溶液煮沸以除去CO_2，再稀释定容至1 L。即为0.0100*N*钙（Ca）。

（6）pH10的NH_4Cl-NH_4OH缓冲液：称5.35gNH_4Cl溶于100ml蒸馏水中，和含有35ml浓氨水（比重0.90）的500ml蒸馏水混合，即成。

（7）铬黑T指示剂：称铬黑T0.5g及羟氨盐酸4.5g溶于100ml甲醇中。

（8）2%氰化钠溶液：2 gNaCN溶于100ml水中。

（9）EDTA标准溶液：称取2gEDTA二钠盐溶于900ml水中，然后加50mg$MgCl_2 \cdot 6H_2O$，用以上配成的钙标准溶液25ml，按以下测定步骤中EDTA滴定Ca的方法进行标定，求得准确浓度。

3.测定步骤　称取通过1 mm筛孔的土样0.5—5 g（以用Ca测定交换量时得0.04—0.2me为准）放在100ml离心管中，加pH5.0的1 *N* NaOAc溶液50ml并用淀帚搅拌。在近沸的水浴中消煮土壤悬液30min并间歇地搅拌。以每分钟约2000转的转速离心悬液5 min，并倾出上层清液以除去盐分。假如土样为石灰性土壤，则需用pH 5的1 *N* NaOAc洗二次，而且沸水浴的30min处理亦需重复一次。

将已酸化的土样用中性1 *N* NaOAc离心洗涤二次，并倾出上层清液。土样再用1 *N*$CaCl_2$溶液同样离心洗涤5次，倾去上层清液后，土样中多余的$CaCl_2$用80%丙酮离心洗涤（一般5次）直至在最后的洗液中用$AgNO_3$试验无Cl^-为止。洗净之土样再用中性1 *N* NaOAc溶液洗5次以置换出钙（如果以火焰光度计法来测Ca，则用1 *N* NH_4OAc代替NaOAc）。收集洗液以备测Ca。

将置换处理后收集得到的含钙溶液(约250ml)放入500ml三角瓶中，加10ml NH_4Cl-NH_4OH缓冲液使溶液pH达10，再加10滴铬黑T指示剂，1 ml 2 %NaCN。同样准备一份NaOAc溶液的对照，用标定过的含Mg的EDTA标准溶液（约0.01N）滴定至溶液由葡萄红色转变为鲜明蓝色终点，并将待测液滴定至同样颜色。

4.结果计算

$$\text{土壤交换量 me/100g土} = \text{EDTA溶液ml} \times N \times \frac{100}{\text{土样重}}$$

（三）氯化镁-EDTA快速法

1.适用范围及本法要点　本法只适用于中性、酸性土壤，对含有碳酸盐的土壤，在用0.5N HCl处理后仍可用此法进行测定。

方法是：用 1 N $MgCl_2$反复处理土壤使成Mg^{2+}饱和土壤，再用蒸馏水洗去多余的$MgCl_2$，将洗净的Mg^{2+}饱和土壤用 1 N NH_4Cl浸提，浸提液中的Mg^{2+}在pH10条件下，用EDTA滴定，即可计算土壤交换量。

2.试剂配制

（1）1 N氯化镁溶液：称取化学纯$MgCO_3$ 40g于烧杯中，徐徐注入6 N HCl 170ml，当气泡反应停止时，再加1 g$MgCO_3$，并搅拌，至加入$MgCO_3$时不发生气泡反应、然后用蒸馏水稀释至1 L，必要时经过滤即可备用。

（2）0.05N EDTA钠盐溶液：称取9.3g纯的EDTA钠盐溶于水中，稀释至1 L，然后用标准Ca盐或Mg盐校正之。若EDTA为分析纯，则精确称取，于容量瓶中定容后可不用校正。

（3）铬蓝黑指示剂：0.2%酒精溶液。

（4）1 N氯化铵：称取化学纯NH_4Cl 53.5g用蒸馏水溶解后，加水定容至1 L(调pH6.5)。

（5）3 N NH_4OH溶液：量取210ml浓氨水（比重0.90），用蒸馏水稀释至1 L。

3.测定步骤　称取2 g 1 mm土样，加1 N $MgCl_2$溶液10ml，

搅拌，静置半小时后用倾注法过滤，再用 1 N $MgCl_2$溶液10ml浸土，搅拌后静置几分钟使土壤沉降，倾注过滤，反复进行至无Ca^{2+}为止（可同醋酸铵法查Ca^{2+}）。一般淋洗 5 — 6 次即可完成。然后用蒸馏水洗涤以除去残余的$MgCl_2$，洗到无Cl^-为止（用$AgNO_3$检查Cl^-）。

最后将被Mg^{2+}饱和的土壤，再用 1 N NH_4Cl溶液（pH6.5）浸提，淋洗法同前，直至无Mg^{2+}反应（在白瓷板上接滤液 2 滴，加 1 滴 3 N NH_4OH，铬蓝黑 1 滴若为蓝色示无Mg^{2+}，若为紫红色为有Mg^{2+}）。

将滤液定容于100ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，从中吸取20ml，加 3 N NH_4OH 6 ml，调节pH值为10左右，以嗅到氨味为度，加铬蓝黑指示剂 3 滴，然后用标准EDTA二钠盐溶液滴定至由酒红色变为纯蓝色或蓝绿色为终点。

4.结果计算

$$\text{土壤交换量me/100g土} = \frac{V_{EDTA} \times N_{EDTA}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

二、交换性盐基总量的测定

（一）醋酸铵法

1.试剂配制

（1）0.1N盐酸。

（2）0.05N氢氧化钠标准溶液。

（3）0.1%溴甲酚绿指示剂：称取溴甲酚绿0.1g，溶于100ml 20%乙醇中。

2.测定步骤　取交换量中醋酸铵法测定中的已定容至250ml的NH_4OAc淋滤液125ml，在瓷蒸发皿中蒸发浓缩，最后在水浴上蒸干。拭干外壁水滴，放入高温电炉，以700—800°C灼烧15 min（或500°C半小时）。此时杯内物应呈白色。取出蒸发皿冷却。然后准确加入0.1N HCl 20.0ml，小心加热，溶解残渣与驱除CO_2。加溴甲酚绿 2 — 3 滴，用标准NaOH滴定，至溶液刚刚

由黄变绿为止。

滴定后的溶液移入100ml容量瓶中，用蒸馏水反复洗净烧杯，洗涤液并入容量瓶，最后加蒸馏水至刻度，摇匀，保留作交换性钙、镁的测定。

另取20.0ml 0.1*N* HCl，用标准NaOH作空白滴定。

3.结果计算

$$\text{交换性盐基总量me/100g土} = \frac{(V_1 - V_2)N \times 2}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中：V_1——空白滴定消耗的NaOH毫升数；

V_2——测定液滴定消耗的NaOH毫升数；

N——NaOH的当量浓度；

2——取用量倍数。

（二）0.05*N* HCl交换法（快速测定法）

1.适用范围　本法只适用于中性及酸性土壤。

2.试剂配制

（1）0.05*N*盐酸标准溶液。

（2）0.05*N*氢氧化钠标准溶液。

（3）1%酚酞指示剂。

3.测定步骤　称取通过1mm筛孔的风干土样5.00—10.00g于250ml三角瓶中，加入100ml 0.05*N* HCl溶液，塞好塞子，振荡1h，静置过夜，过滤，吸取50ml滤液，加酚酞2—3滴，加热至沸2—3 min，趁热用标准NaOH溶液滴定到浅紫红色维持1min为终点。

4.结果计算

$$\text{交换性盐基总量me/100g土} = \frac{(100 \times N_{HCl} - 2 \times V_{NaOH} \times N_{NaOH}) \times 100}{\text{烘干土样重}}$$

三、交换性钙、镁的测定

（一）醋酸铵-EDTA容量法

1.适用范围　EDTA测定钙、镁的工作范围钙为0.5—5.0

ppm，镁为0.5—3 mg。

2.试剂配制

（1）pH10缓冲液：取67.5gNH_4Cl溶于200ml水中，加570ml浓氨水，用水稀释至1 L，注意防止CO_2的侵入。

（2）EDTA标准溶液（0.01mol）：取3.720gEDTA二钠盐溶于无CO_2的蒸馏水中，微热溶解，冷却定容至1 L。用标准Ca^{2+}盐或Mg^{2+}盐标定之。若试剂为分析纯，可精确称取定容后不必再标定。此液最好贮于塑料瓶中，否则浓度易变。

（3）Ca^{2+}标准液：准确称取在105℃下烘4—6 h的分析纯$CaCO_3$ 0.5004g，溶于25ml 0.5*N* HCl中，煮沸除去CO_2，用无CO_2蒸馏水洗入500ml容量瓶，并稀释至刻度。此液浓度为0.0100*M*Ca^{2+}标准液。

（4）2*N*氢氧化钠：称取NaOH80g，溶于1 L蒸馏水中。

（5）铬黑T：同醋酸铵法测交换量中本试剂的配制法。

（6）钙指示剂（依来铬蓝黑R，$CaKO_n$）：称取钙指示剂0.02g，溶于50ml甲醇中，此液不能放置很久。

（7）三乙醇胺。

（8）5%盐酸羟胺：称取盐酸羟胺5 g溶于100ml蒸馏水中。

3.测定步骤　将1*N*醋酸铵法测定交换性盐基总量后已定容至100ml的溶液，吸取四份，每份20ml，分别置于小三角瓶中。

取两份测Ca^{2+}、Mg^{2+}总量，各加pH10缓冲液20ml，使溶液达到pH10（用广泛pH试纸检查）。再加三乙醇胺1 ml，盐酸羟胺2 ml，铬黑T10滴，摇匀后加热至40℃左右。用标准EDTA滴定至溶液由红变为蓝色为止（V）。同时进行空白试验，钙、镁总量空白试验所消耗的EDTA毫升数（V_0）。

另取两份测Ca^{2+}：各加2 ml2 *N* NaOH，使溶液达到pH12以上。再加上三乙醇胺1 ml，盐酸羟胺2 ml，钙指示剂5滴。使溶液加热至40℃左右，用标准EDTA滴定至由红色变为蓝色为止（V_1）。同时进行空白试验，钙空白试验所消耗的EDTA毫升数

（V_2）。

4.结果计算

$$\text{交换性}Ca^{2+}、Mg^{2+}\text{总量me/100g土}=\frac{M(V-V_0)\times 10\times 2}{\text{烘干土样重}}\times 100$$

$$\text{交换性}Ca^{2+}\text{me/100g土}=\frac{M\ (V_1-V_2)\times 10\times 2}{\text{烘干土样重}}\times 100$$

交换性Mg^{2+}me/100g土＝交换性Ca^{2+}、Mg^{2+}总量me/100g土
－交换性Ca^{2+}me/100g土

式中：10——$\frac{250}{125}\times\frac{100}{20}$；

2——将Ca^{2+}，Mg^{2+}克分子浓度换算成当量浓度。

（二）原子吸收光谱法

1.适用范围　用1 *N*醋酸铵法或EDTA-铵盐快速法测定中性、酸性土壤交换量时所得的提取液，可直接用原子吸收分光光度计法测定交换性钙、镁。但石灰性土壤的提取液不能作盐基组成的测定。工作范围钙为2—20ppm，镁为0.2—2ppm。

土壤提取液中存在着相当量的铝和少量硅和磷，对钙的测定有一定影响，因此应加入锶以消除干扰，据试验，加入800ppm锶已能达此要求。

2.试剂配制

（1）钙标准溶液配制：准确称取$CaCO_3$(GR) 2.497g于小烧杯中，加水10ml，在搅拌下滴加6 *N* HCl溶液直至$CaCO_3$溶解为止，加热驱除CO_2、冷至室温后转入1000ml容量瓶中，稀释至刻度摇匀，即为1000ppm。吸取此溶液10ml于100ml容量瓶中，用0.005molEDTA-1 *N*醋酸铵（或1 *N*醋酸铵）溶液定容至刻度即为100ppm钙标准液。

（2）镁标准溶液配制：准确称取$MgSO_4\cdot 7H_2O$ (GR) 10.139g用无离子水溶解，定容至1 L，即为1000ppm镁标准液。吸取此标准液5 ml于100ml容量瓶中，用0.005molEDTA-1*N*醋酸铵（或1*N*醋酸铵）溶液定容至刻度即为50ppm镁标准溶液。

（3）钙、镁混合标准溶液系列的配制：于一组50ml容量瓶

中，分别加入100ppm的钙标准液0、0.5、1、2、4、6、8、10ml；再分别加入50ppm的镁标准溶液0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2ml。每瓶各加入5ml3%$SrCl_2$溶液，用0.005molEDTA-1*N*醋酸铵（或1*N*醋酸铵）定容至刻度，即配成浓度为0、1、2、4、8、12、16、20ppm钙及浓度为0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2ppm镁标准系列溶液。

（4）3%氯化锶溶液，30g分析纯氯化锶（$SrCl_2 \cdot 6H_2O$），用无离子水溶解后定容到1L（相当于1000ppm锶的浓度）。

3.仪器工作条件　利用WFD-Y2型原子吸收分光光度计。

（1）测定钙元素的仪器工作条件：波长：4227Å，狭缝：0.1mm，灯电流：8mA，负高压：0.3kV，燃烧器高度：11mm，空气流量：7.5L/min，乙炔流量：1.5L/min。

（2）测定镁元素的仪器工作条件：波长2852Å，狭缝：0.1mm，灯电流：8mA，负高压：0.3kV，燃烧器高度：7mm，空气流量：7.5L/min，乙炔流量：1.5L/min。

4.测定步骤　吸取定容于100ml（或250ml）的土壤交换量测定的提取液，测钙时吸取15（或10）ml，测镁时吸取5（或3）ml，于50ml容量瓶中，加5ml3%$SrCl_2$溶液，用测定阳离子交换量的提取液定容至刻度摇匀，直接在原子吸收分光光度计上进行测定交换性钙、镁。

根据选定的工作条件，调节仪器各部分，开动仪器，预热10—30min，然后开动空气压缩机，并调节空气流量达到一定流量，再开乙炔气体，调节乙炔流量达到规定要求，立即点火再精细调节到选定流量，待火焰稳定后，10min后即可进行测定。首先由低到高浓度的标准溶液系列，然后测定样品待测液。

5.结果计算

$$\text{土壤交换性钙me/100g土} = \text{溶液中ppm} \times \frac{\text{浸出液体积(ml)}}{\text{烘干土样重}} \times \frac{1}{\frac{40.08}{2000}} \times 10^{-4}$$

$$\text{土壤交换性镁me/100g土} = \text{溶液中ppm} \times \frac{\text{浸出液体积 (ml)}}{\text{烘干土样重}} \times \frac{1}{\frac{24.305}{2000}} \times 10^{-4}$$

6.注释

（1）测定时吸取的提取液量，应根据其钙、镁实际含量吸取不同数量，但3 %$SrCl_2$ 5 ml的量及定容试剂应与标准溶液系列一致。

（2）每当测定一个样品后，必须用大量去离子水喷洗燃烧系统，以消除测定误差。

（3）测定同一批样品时，所选定的测定条件应尽量一致，测定过程中如发生变动（漂移），应随时校正。

（4）测定前，应先开空气压缩机，待空气稳定后再开乙炔气体；测定后，应先关乙炔气体，后关空气压缩机。切勿颠倒。

（5）如果待测液元素浓度较高时，可以稍稍将燃烧器偏转角度，以提高测定范围，标准溶液需在同样情况下测定。

（6）测定条件由于各种型号的仪器略有不同，因此所定测定条件仅供参考。

四、交换性钾、钠的测定

火焰光度法

1.适用范围　本法适用于用醋酸铵法和EDTA-铵盐快速法测定中性和酸性土壤阳离子交换量时所得的提取液直接测定交换性钾、钠。因火焰光度法受NH_4^+的影响很小，其工作范围钾为5—70ppm、钠为1—50ppm。

2.试剂配制

（1）钠标准溶液：准确称取分析纯氯化钠(105℃烘4 h) 2.5421g，用1 *N*醋酸铵或EDTA-醋酸铵溶液定容至1 L，即为1000ppm钠标准溶液。再用1000ppm钠标准溶液配成100ppm钠的工作溶液，然后由100ppm钠的工作溶液稀释成1、3、5、

10、20、30、50ppm钠标准系列溶液。

（2）钾标准溶液：准确称取烘干（105℃烘4—6 h）的分析纯氯化钾1.9068g溶于1 *N*醋酸铵或EDTA-醋酸铵溶液中，并定容至1 L，即含钾为1000ppm。由1000ppm贮备液再用1 *N*醋酸铵或EDTA-醋酸铵溶液稀释成100ppm工作液。然后由100ppm工作液稀释成5、10、20、30、50、70ppm的钾标准系列溶液。

3.仪器工作条件　因仪器型号与所用燃烧气体不同而异，蔡氏三型火焰光度计的工作条件：空气压力：0.4kg/cm^2，石油液化气压力：20mm/水柱。

4.测定步骤　用测定土壤阳离子交换量的提取液（已定容为100ml或250ml），直接在火焰光度计上测定。

5.结果计算

$$\text{土壤交换性钠me/100g土} = \text{溶液中的ppm} \times \frac{\text{待测液总体积(ml)}}{\text{烘干土样重}} \times \frac{1}{\frac{22.99}{1000}} \times 10^{-4}$$

$$\text{土壤交换性钾me/100g土} = \text{溶液中的ppm} \times \frac{\text{待测液总体积(ml)}}{\text{烘干土重}} \times \frac{1}{\frac{39.098}{1000}} \times 10^{-4}$$

6.注释

（1）用普通玻璃量瓶盛装的提取液不宜久放，以防钾离子和钠离子的改变，可将定容后的待测液贮于塑料瓶中保存。

（2）测定钾、钠时，可把钾、钠的标准液配在一起，以抵销相互干扰。待测液中钙对钠的影响很大，通常在待测液中钙超过20ppm的含量就有干扰，而随着钙量的增加，整个干扰也随之加大。一般加硫酸铝或氧化铝来抑制钙的激发，而消除钙对钠的干扰。或者采用氢氧化铵和碳酸铵来沉淀钙（pH要达10以上）以消除干扰。多余的氨和碳酸铵不影响测定（标准溶液中也同样加

入之）。

通过实验，待测液中Ca^{2+}达400ppm，对钾的测定无影响。待测液中Fe^{3+}达200ppm，Mg^{2+}达100ppm，Al^{3+}达500ppm对钾和钠的测定无干扰，一般情况下（经过稀释后）土壤中上述元素不会达到这样高的程度。

五、交换性酸和水解性酸的测定

（一）氯化钾法

1.适用范围　用1*N* KCl平衡提取法，测定土壤交换性酸，因其交换作用不够完全，即使乘以经验校正系数，仍有大部分结果偏低，经验证明，改用淋洗法（适用于所有的酸性土壤），相对误差在5％以下。

2.试剂配制

（1）0.01*N*氢氧化钠标准溶液。

（2）1*N*氯化钾溶液：称化学纯KCl 74.55g溶于蒸馏水后稀释至1L，此溶液pH应为5.5—6，如不在此范围应用稀盐酸或氢氧化钾溶液调节。

（3）3.5％氯化钠溶液：称取化学纯氯化钠3.5g加蒸馏水溶解后并稀释至100ml，其pH应为8.3（酚酞指示剂刚显红色）。该溶液贮于塑料瓶或涂石蜡的试剂瓶中。

（4）0.5％酚酞指示剂。

（5）1：9盐酸溶液（体积比）。

（6）10％氢氧化钾溶液。

（7）1％硫氰化铵水溶液。

3.测定步骤　称取通过1mm筛孔的风干土样10.00g，放在已铺好滤纸的玻璃漏斗内，用1*N* KCl溶液少量多次地淋洗土样，滤液承接在250ml的容量瓶中，每一次加入KCl溶液，必须待漏斗中的溶液滤干或接近滤干后再进行。滤液近容量瓶的刻度时，即淋洗完毕，定容摇匀。

吸取滤液100ml于250ml三角瓶中，煮沸5 min，赶出二氧

化碳，趁热用0.01N NaOH标准溶液滴定，以酚酞为指示剂，滴到淡红色。根据NaOH的用量（V_1），计算交换性酸。

另取一份100ml滤液，煮沸5 min，加0.6ml 3.5%氟化钠溶液，使与滤液中的交换性铝离子形成络合离子（AlF_6^{3-}）。溶液冷却后，再用氢氧化钠标准液滴定（V_2）。即得交换性氢离子。由两项结果之差，可计算出交换性铝离子的含量。

取少量滤液于试管中，加数滴1：3盐酸酸化，再滴加2—3滴硫氰化铵，检验有无铁存在。如发现有红色出现，则说明有铁离子存在，会影响交换性氢离子及交换性铝离子结果的正确性。应用比色法测定铁后从结果中扣除。

4.结果计算

$$\text{交换性酸me/100g土} = \frac{V_1 \times N \times \text{取用量倍数}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

用3.5%氟化钠处理的滤液按下式计算出交换性氢离子：

$$\text{交换性氢me/100g土} = \frac{V_2 \times N \times \text{取用量倍数}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

交换性铝me/100g土＝交换性酸me/100g土－交换性氢me/100g土

式中：取用量倍数$=\frac{250}{100}$；

N——NaOH当量浓度。

5.注释

（1）氟化钠的用量不能是固定的0.6ml，应该根据计算来决定。因3.5%NaF约为0.85mol，0.6ml的NaF则为0.51毫克分子，只能络合到1/6 ×0.51＝0.085毫克分子铝离子，即0.255毫克当量铝离子。这对于交换性铝离子含量在6.3me/100g土以上的样品就不够了，所以应根据下式来估计NaF的用量：

$$\text{3.5\%NaF加入量（ml）} = \frac{V \times N \times 2}{0.85}$$

式中：V——滴定交换性酸总量时所用NaOH的毫升数；

N——NaOH当量浓度。

（2）根据大量数据证明，本法测得数值仅表示吸附于土壤

无机胶体的交换性氢、铝，它只是潜在酸的一部分，不包括可水解的酸度。若将此数值与交换性盐基相加，往往低于阳离子交换量，特别是对于某些有机质较高的土壤则相差更大，用水解性总酸度加交换性盐基，才能接近阳离子交换量的数值。

（二）氯化钡-三乙醇胺（TEA）法

1.适用范围　利用弱有机碱三乙醇胺及时中和交换性酸，使测定结果较1 NKCl作交换剂的交换作用更完全。

2.试剂配制

（1）0.5N $BaCl_2$-0.055N TEA（pH8.0）：称取305g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$溶于无CO_2蒸馏水中，加浓三乙醇胺37ml和6 N HCl 2 ml，用无CO_2蒸馏水稀释至5000ml。用HCl或TEA调节pH至8.0±0.1。

（2）标准酸（0.2N HCl）：量取16.5ml浓HCl，用蒸馏水稀释至1 L，用分析纯Na_2CO_3或$Na_2B_4O_7$标定其浓度。

（3）溴甲酚绿-甲基红指示剂：取95% 乙醇96ml，溶解0.22g溴甲酚绿和0.075g甲基红，再加3.5ml0.1N NaOH。

3.测定步骤　称取4.00g通过1 mm筛孔的风干土样，放入125ml三角瓶中，加100ml 0.5N $BaCl_2$-0.055N TEA溶液，摇振半分钟，静置过夜。次晨再振荡半分钟。澄清2 h，移取50.0ml清液入另一125ml三角瓶内。加3滴溴甲酚绿-甲基红指示剂，用标准酸滴定至粉红色终点（pH5.1）。所用酸体积为V_1。

另取50.0ml 0.5N $BaCl_2$-0.055N TEA溶液，同上法用标准酸进行空白滴定，所用酸体积为V_2。

4.结果计算

$$\text{交换性酸me/100g土} = \frac{(V_2 - V_1)\ N \times 2}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

六、活性酸（pH）的测定

（一）混合指示剂比色法

1.适用范围　本法测定土壤pH值精确度较差，pH误差在

0.5左右，适用于野外速测。

2.试剂配制

（1）pH 4—8混合指示剂：称取等量（0.25g）的溴甲酚绿、溴甲酚紫及甲酚红三种指示剂，放在玛瑙研钵中，加15ml 0.1*N* NaOH及5 ml蒸馏水，共同研匀。再用蒸馏水稀释至1 L。此指示剂的pH变色范围如下：

pH	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
颜色	黄	绿黄	黄绿	草绿	灰绿	灰蓝	蓝紫	紫

（2）pH 7—9混合指示剂：称取等量（0.25g）的甲酚红和百里酚蓝（又名1-甲异丙苯蓝），放在玛瑙研钵中，加0.1*N* NaOH 11.9ml，共同研匀，待完全溶解后再用蒸馏水稀释至1 L，其变色范围如下：

pH	7	8	9
颜色	橙黄	橙红	红紫

（3）pH 4—11混合指示剂：称0.2g甲基红，0.4g溴百里酚蓝，0.8g酚酞，在玛瑙研钵中混合研匀，溶于400ml 95%酒精中，加蒸馏水580ml，再用0.1*N* NaOH调至pH 7（草绿色），用pH计或标准pH溶液校正，最后定容至1 L。其变色范围如下：

pH	4	5	6	7	8	9	10	11
颜色	红	橙	黄(稍带绿)	草绿	绿	暗蓝	紫蓝	紫

3.测定步骤　用骨勺取少量土壤样品，放于白瓷板凹槽中（图13-2），加蒸馏水1滴，再加pH混合指示剂3—5滴，以能湿润样品而稍有余为宜，用玻棒充分搅拌，稍澄清，倾倒瓷板，观察溶液色度。或者用一小滤纸条吸附有色溶液，与相应的土

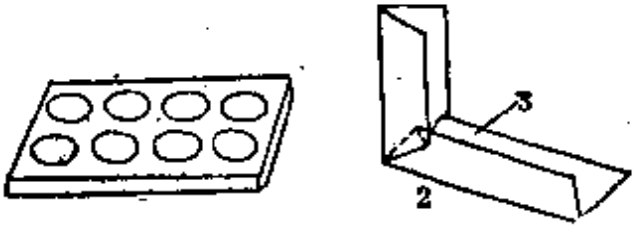


图 13-2　pH简易比色工具

1.白瓷板　2.白色蜡纸槽或聚乙烯薄膜　3.土样及指示剂

壤酸碱度（pH）比色卡进行比较，确定pH。

也可用宽约2—3 cm、长约6—8 cm的白色石蜡浸纸（图13-2）代替白瓷板。石蜡纸制作方法：用质量较好的白纸在加热熔化的石蜡中浸过，干后使用，石蜡膜尽量薄些。也可用聚乙烯食品袋代替白瓷板，用时必须在薄膜底层衬上同样大小的白纸。分析时将纸（或薄膜）沿其长度对折，然后再将其一端近1.2cm处折起，使成直角形的纸槽。取样品少许，放在折转的纸槽内，加蒸馏水1—2滴，和pH混合指示剂3滴，以能湿润样品而稍有余为准，然后用手捏动纸槽使其和样品充分作用，再稍倾斜纸槽，观察其溶液颜色，与土壤酸碱度（pH）比色卡比较，确定pH。

（二）永久色阶比色法

1.适用范围　本法也较粗放，精确度达0.2pH单位，且很稳定，适于野外测定。如将标准永久色阶放置暗处时，可保存数年不变。

2.试剂配制

（1）pH混合指示剂：称取0.1g甲基红于玛瑙研钵中，加少量无水酒精研细，配成100ml酒精溶液，加7.4ml 0.05*N* NaOH溶液，用水稀释到500ml，此为甲基红溶液；另称取0.1g溴百里酚蓝溶于52ml无水酒精中，加3.2ml 0.05*N* NaOH溶液，然后用蒸馏水稀释到250ml，此为溴百里酚蓝溶液。将1份甲基红溶液和2份溴百里酸蓝溶液混合，存于暗色滴瓶中保存，即为混合指示剂。

（2）永久色阶溶液的配制：

①氯化钴（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$）溶液。称取59.5g$CoCl_2 \cdot 6H_2O$溶于1 L 1%盐酸溶液中。

②氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶液。称取45.05g$FeCl_3 \cdot 6H_2O$溶于1 L 1%盐酸溶液中。

③氯化铜（$CuCl_2 \cdot 2H_2O$）溶液。称取400g$CuCl_2 \cdot 2H_2O$溶于1 L 1%盐酸溶液中。

④硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）溶液。称取200g$CuSO_4 \cdot 5H_2O$溶于1L1%硫酸中。

表13-1 pH标准色阶溶液配制

pH	$CoCl_2$ (ml)	$FeCl_3$ (ml)	$CuCl_2$ (ml)	$CuSO_4$ (ml)	H_2O (ml)
4.0	9.60	0.30	—	—	0.10
4.2	9.15	0.45	—	—	0.40
4.4	8.05	0.65	—	—	1.30
4.6	7.25	0.90	—	—	1.85
4.8	6.05	1.50	—	—	2.45
5.0	5.25	2.80	—	—	1.95
5.2	3.85	4.00	—	—	2.15
5.4	2.60	4.70	—	—	2.70
5.6	1.65	5.55	—	—	2.80
5.8	1.35	5.85	0.05	—	2.75
6.0	1.30	5.50	0.15	—	3.05
6.2	1.40	5.50	0.25	—	2.85
6.4	1.40	5.00	0.40	—	3.20
6.6	1.40	4.20	0.70	—	3.70
6.8	1.90	3.05	1.00	0.40	3.65
7.0	1.90	2.50	1.15	1.05	3.40
7.2	2.10	1.80	1.75	1.10	3.25
7.4	2.20	1.60	1.80	1.90	2.50
7.6	2.20	1.10	2.25	2.20	2.25
7.8	2.20	1.05	2.20	3.10	1.45
8.0	2.20	1.00	2.10	4.00	0.70

按表13-1比例混合配成pH永久色阶，贮于平底试管（试管大小应相同）中，加塞蜡封保存。

3.测定步骤 取10ml土壤水浸提液（水：土=2.5：1）置于平底试管中（与标准色阶同样大小），滴加12滴混合指示剂，摇匀后即与上述配制好的永久色阶从侧面观察比较，定出pH。

（三）电位测定法

1.适用范围 电位测定法精确度较高，pH误差在0.02左右，适用于室内精确测定pH值。

2.试剂配制

（1）pH4.01标准缓冲液：称取在105℃烘过的苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）10.21g，用蒸馏水溶解后稀释至1L，即为pH 4.01、浓度0.05mol的苯二甲酸氢钾溶液。pH与温度的关系见表13-2。

表13-2　常用pH标准缓冲溶液与温度关系

溶液	pH		
	12℃	25℃	38℃
0.1000*N*盐酸		1.085	1.082
0.1mol草酸氢钾（$KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$）		1.480	1.495
0.01*N*盐酸—0.09*N*氯化钾		2.075	2.075
0.03mol酒石酸氢钾		3.567	
0.05mol苯二甲酸氢钾	4.000	4.005	4.020
0.1*N*醋酸—0.1*N*醋酸钠	4.650	4.643	4.640
0.01*N*醋酸—0.01*N*醋酸钠	4.710	4.70)	4.710
0.025mol磷酸二氢钾—0.025mol磷酸氢二钠		6.855	6.835
0.05mol四硼酸钠（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）		9.180	9.070

（2）pH6.87标准缓冲液：称取在45℃烘过的KH_2PO_4 3.39g和无水Na_2HPO_4 3.53g或用带12个结晶水的Na_2HPO_4于干燥器中放置二周，使成为带2个结晶水的Na_2HPO_4，再经130℃烘成无水Na_2HPO_4备用，溶解在蒸馏水中，定容至1L。

（3）pH9.18标准缓冲液：称3.80g硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）溶于蒸馏水中，定容至1L。此缓冲液容易变化，应注意保存。

配制标准缓冲液，必须准确可靠，配好后应贮存于磨口硬质玻璃瓶或塑料瓶内。

（4）1*N*氯化钾溶液：称取氯化钾74.6g溶于400ml蒸馏水中，用10%KOH和HCl调节至pH5.5—6.0，然后稀释至1L。

3.测定步骤　土壤水浸提液pH（活性酸）的测定：称取25g

风干土样，置于50ml烧杯中，用量筒加25ml无CO_2蒸馏水，放在磁力搅拌器上搅动1min，使土体充分散开，放置半小时到1h使其澄清（或间歇地搅拌或摇动30min放置平衡30min），此时应避免空气中有氨或挥发性酸，然后将pH玻璃电极的球泡插到下部悬浊液中，并在悬浊液中轻轻摇动，以去除玻璃表面的水膜，使电极电位达到平衡，这对缓冲性弱的土壤和pH较高的土壤特别重要。随后将甘汞电极插到上部清液中，撤下读数开关进行pH测定。性能良好的pH玻璃电极与悬液接触数分钟后即可达到稳定读数，但对于缓冲性能弱的土壤，平衡时间可能延长。

上法每测一个样品后要用洗瓶轻轻将pH玻璃电极表面和甘汞电极所粘着的土粒洗去，并用滤纸轻轻将吸附的水吸干，再进行第二个样品的测定，测定5—6个样品后，应用pH标准缓冲液校正一次，并将甘汞电极放在饱和氯化钾溶液中浸泡一下，以维持顶端的氯化钾溶液充分饱和。

土壤的氯化钾盐浸提液pH（潜在酸）的测定：当水浸提液的pH低于7时，用盐浸提液测定土壤pH才有意义。测定方法除将1*N*KCl溶液代替无CO_2的蒸馏水以外，其他测定步骤均与水浸提液相同。

土壤盐浸提液的pH值较水浸提液的pH值为低。此数据可大致了解土壤交换性酸度的大小和盐基饱和度的高低。

4.注释

（1）水土比例不同对土壤pH有影响，以1∶1的水土比例对酸性土和碱性土均能得到较好的结果。建议碱性土壤可用1∶1水土比例，而酸性土壤可用1∶1或2.5∶1的水土比例。

（2）土壤样品不宜磨得过细，宜用通过18号筛（孔径1mm）的土样进行测定。样品应贮存于密塞瓶中，以免受实验室氨或其他酸类气体的影响。

（3）平衡时间对土壤pH测定有影响，平衡时间过短或放置过久，均能引起误差，应根据具体条件采用统一时间。

（4）土壤溶液中CO_2含量的多少，对其pH值高低影响较大，因此浸提液均用无CO_2的蒸馏水。特别对于碱性土壤和中性土壤。

（5）测定悬液pH值时，甘汞电极在悬液的清液中与泥层中所测得的pH值不同，这差异叫悬液效应。

七、盐基饱和度的计算

$$\text{盐基饱和度}\% = \frac{\text{交换性盐基总量}}{\text{阳离子交换量}} \times 100\%$$

$$\text{盐基饱和度}\% = \frac{\text{交换性盐基总量}}{\text{交换性盐基总量} + \text{水解性酸}} \times 100\%$$

$$\text{盐基饱和度}\% = \frac{\text{交换性 (Ca + Mg + K + Na)}}{\text{阳离子交换量}} \times 100\%$$

$$\text{盐基饱和度}\% = \frac{\text{阳离子交换量} - \text{水解性酸}}{\text{阳离子交换量}} \times 100\%$$

$$\text{某一盐基成分饱和度}\% = \frac{\text{交换性 (Ca或Mg或K或Na)}}{\text{阳离子交换量}} \times 100\%$$

八、石灰需用率的测定及石灰施用量的计算

（一）石灰需用率的测定

1.适用范围　用0.2M氯化钙溶液浸提土壤交换性氢、铝离子，因二价钙离子有较强的交换能力，故作用较完全。所测得的石灰需用率实际应用于石灰施用量的计算时其用量应除以2。

2.试剂配制

（1）0.2*M*氯化钙溶液：称取$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 44g溶于水中，稀释至1L。此溶液必须呈中性，可先取出一部分，以pH计或溴百里酚蓝指示剂（pH6.2黄—pH7.6蓝）来测定，再用0.03*N*氢氧化钙或0.1*N*盐酸调节至pH 7。然后根据这一部分的用量算出所配溶液的大概用量，最后校正到pH 7。

（2）0.03*N*氢氧化钙溶液：将普通蒸馏水预先在1000ml烧瓶中煮沸15min，然后用装有苏打石灰管及虹吸管的二孔橡皮塞

塞紧，冷却，即为无CO_2的蒸馏水。另称取纯洁的氧化钙4g溶于200ml无CO_2的蒸馏水中，搅拌后澄清，然后倾泻上部的澄清液于另一1000ml的烧瓶中，即将装有苏打石灰管的橡皮塞移用于此瓶上，用带洗耳球的吸管取此溶液10ml，加中性红指示剂2滴和乙醚4—5滴（防止二氧化碳侵入），再用0.05*N*盐酸标定。由黄色变为红色即达终点（pH为6.8）。然后，根据吸取氢氧化钙溶液的毫升数及滴定时用去0.05*N*盐酸的毫升数和它的浓度，即可计算出氢氧化钙的实际浓度。

3.测定步骤　称取通过1mm筛的土壤样品10.00g，放在250ml三角瓶中，加氯化钙溶液40ml，摇动后放置过夜，用滴定管缓缓加入0.03*N*氢氧化钙溶液，再用pH计测定其酸度至pH 7时，记下氢氧化钙的用量。

4.结果计算

$$\text{石灰需用率（CaOme/100g土）}=\frac{N\times V}{\text{烘干土样重}}\times 100$$

式中：V——滴定时用去标准氢氧化钙溶液毫升数；

N——标准氢氧化钙溶液的当量浓度；

100——换算成每百克样品中的毫克当量数。

（二）*石灰施用量的计算*　为了结合我国农业生产的应用，一般用每亩耕作层土壤150,000—175,000kg来计算。有机质含量较多或砂质土壤可能略低于150,000kg，粘土及粘壤土大约是175,000kg。石灰需用率是以中和每亩150,000—175,000kg土壤需CaO的公斤数来计算的，但在实际施用时，由于混合不均匀，其施用量只为需用率的一半。

若以阳离子交换量和水解性酸度计算出盐基饱和度，由此来计算石灰施用量也较合理。但在实际上不需要用钙来中和至盐基饱和度100%，当中和盐基饱和度到80%时，土壤酸度已经在pH6.5上下。因此由盐基饱和度计算石灰施用量时，也要乘以80%。

根据以上情况，石灰施用量的计算方法有以下几种：

1.石灰施用量（CaO公斤/亩）=石灰需用率（CaOme/100g土）×0.028×(175,000÷100)×1/2

式中：0.028——每毫克当量氧化钙的克数；

175,000÷100——换算成每亩土壤百公斤数；

1/2——换算的石灰需用率的二分之一，为实际施用量。

2.石灰施用量(CaO公斤/亩)=阳离子交换量me/100g土×(80/100－盐基饱和度%)×0.028×(175,000÷100)×$\frac{1}{2}$

式中：80/100——盐基饱和度达百分之八十为宜；

盐基饱和度%——由$\frac{\text{阳离子交换量}-\text{交换性酸}}{\text{阳离子交换量}}\times 100$而得。

例如：如果某土壤样品的交换性酸度为6 me/100g土，其阳离子交换量为10me/100g土时（即盐基饱和度为40%），则：

$$\text{石灰施用量（CaO公斤/亩）}=10\times\left(\frac{80}{100}-\frac{40}{100}\right)\times 0.028\times\frac{175,000}{100}\times\frac{1}{2}$$

$$=10\times\frac{40}{100}\times\frac{28}{1000}\times 1750\times\frac{1}{2}$$

$$=4\times 0.028\times 875=98\text{公斤/亩}$$

（三）注释　据资料认为：用1*N*中性KCl浸提测出的交换性酸，只是潜性酸的一部分，因此在计算盐基饱和度和石灰施用量时建议用水解性酸更合适。可供参考。

第二节　石灰性土壤交换量及交换性阳离子的测定

一、交换量的测定

（一）醋酸钠—火焰光度法

1.适用范围及本法要点　适用于石灰性土壤交换量的测定。用pH8.2 1*N* NaOAc多次浸提土壤，使成Na^+饱和土，再用95%乙醇或异丙醇洗净多余的NaOAc，然后以1*N* NH_4OAc将土壤胶体上的Na^+交换下来，滤液中的Na^+用火焰光度计测定，求出土壤交换量。

由于所用浸提液为pH8.2 1*N* NaOAc，pH较高，能较好地抑制石灰质的溶解，Na^+也不为粘土晶层所固定，所以不会使蛭石粘土交换量降低，但它对$MgCO_3$的溶解度较高，故对$MgCO_3$的土壤，测出的交换性镁往往有一定的正误差(<1me/100g土)。

2.试剂配制

（1）pH8.2 1*N*醋酸钠溶液：称取136g$CH_3COONa\cdot 3H_2O$用蒸馏水溶解并稀释至1000ml。此溶液pH为8.2，否则以NaOH或HOAc调节至pH8.2。

（2）异丙醇（99%）或乙醇（95%）。

（3）pH 7 1*N* NH_4OAc配法同酸性土交换量测定。

（4）钠标准溶液：配法同交换性钾钠的测定。

3.测定步骤　称取通过1mm筛孔的风干土样4.00—6.00g，（粘土4g，砂土6g），置50ml离心管中，加pH8.2 1*N* NaOAc 33ml，使各管重量一致，塞住管口，振荡5min后离心弃去清液。重复用NaOAc提取四次。然后以同样方法，用异丙醇或乙醇洗涤样品3次。最后一次尽量除尽洗涤液。

将上述土样加1*N*中性NH_4OAc33ml，振荡5 min（必要时用玻棒搅动），离心，将清液小心倒入100ml容量瓶。按同样方法用NH_4OAc交换洗涤二次。收集的清液最后以NH_4OAc稀释定容至100ml刻度。用火焰光度计测定溶液中Na^+的浓度，计算为每百克土的毫克当量数。

（操作见交换性钾、钠的测定）

4.结果计算

$$\text{土壤交换量me/100g土}=\frac{\text{ppmNa}\times V}{\text{烘干土样重}\times 23\times 1000}\times 100$$

式中：ppmNa——从钠的标准曲线上查得的待测液ppm数；

V——测定时定容的体积；

23——为每毫克当量钠的毫克数；

1000——把微克换算成毫克数；

100——换算成每100g样品中的毫克当量数。

5.注释　用NaOAc溶液提取土壤四次，第四次提取下来的钙和镁已很少，第四次提取液的pH为7.9—8.2表示提取过程已基本完成。

（二）醋酸钙法

1.适用范围及本法要点　本法适用于石灰性土壤。土壤样品先用0.25*N* HCl破坏碳酸盐，再以0.05*N* HCl处理至H^+饱和，多余的HCl用40%乙醇洗去，然后以1*N* $Ca(OAc)_2$交换出H^+，形成的醋酸用标准碱滴定，计算土壤的阳离子交换量。本法不用蒸馏即能滴定，但脱钙手续冗长，如HCl浓度控制不当，尚有破坏土壤吸收复合体的危险，且重现性较差。

2.试剂配制

（1）0.5%酚酞指示剂。（2）40%乙醇溶液。（3）0.1%溴甲酚绿指示剂。（4）0.02*N* NaOH标准溶液。

（5）0.25*N* HCl溶液：浓HCl（比重1.19）21.0ml加水稀释至1L。

（6）0.05*N* HCl溶液：浓HCl(比重1.19分析纯)4.2ml，加水稀释至1L。

（7）1*N*醋酸钙溶液(pH8.2)，称88g$Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$化学纯溶于水中，稀释至1L。吸取此1*N* $Ca(OAc)_2$溶液50ml，加酚酞指示剂2—3滴，用0.02*N* NaOH溶液滴至微红色。根据消耗的NaOH溶液毫升数，计算成每升$Ca(OAc)_2$溶液应加入2*N* NaOH的量，配成pH8.2的1*N* $Ca(OAc)_2$溶液。

3.测定步骤　称取过1mm筛孔的风干土样5.00—10.00g（约含0.5—1me交换性阳离子），放入100ml离心管中，以5—10ml 0.05*N* HCl湿润，滴加0.25*N* HCl至破坏碳酸盐和溶解石膏，同

时用玻棒不断搅拌，直至不再强烈地发生CO_2气泡为止，加足量0.05*N*HCl浸泡过夜。在粗天平上用0.05*N* HCl平衡后，以3000转/分转速离心5 min，弃去清液。向离心管内加入少量0.05*N* HCl，以圆球玻棒搅散土块，再加0.05*N* HCl至总体积约60ml，继续搅拌5min，使呈均匀悬浊液，以少量0.05*N* HCl冲洗玻棒后取出玻棒，同上在粗天平上平衡后，离心，弃去清液。如此反复处理（约4次）直至溶液中无Ca^{2+}为止，此时土样为H^+饱和。

用40%乙醇洗土样3—4次，洗去剩余的HCl，最后离心液的pH应为5.4，弃去离心液。

向离心管中加入少量1*N* $Ca(OAc)_2$溶液，用圆头玻棒搅散土块，再加入约50ml 1*N* $Ca(OAc)_2$溶液继续搅拌5min，平衡后离心，将离心液小心地倾倒入250ml容量瓶中，如此反复操作4次，可将土样所吸附的H^+全部提取到溶液中，最后用1*N*Ca（OAc）$_2$定容。

吸取浸出液100ml于200ml三角瓶内，加酚酞指示剂3—5滴，以0.02*N* NaOH标准溶液滴定至溶液显红色。同时做空白试验。

4.结果计算

$$\text{土壤交换量me/100g土} = \frac{(V - V_0) \times N \times \text{分取倍数}}{\text{土样重}} \times 100$$

式中：*N*和V——NaOH标准溶液的当量浓度和用量（ml）；

V_0——空白试验消耗的NaOH标准溶液毫升数；

分取倍数——250/100＝2.5。

5.注释

（1）根据K.K.盖德洛依茨的研究，0.05*N* HCl基本上不会破坏土壤吸收复合体，仅交换出交换性阳离子。

（2）分析测定过程中，分析室内要严防酸碱气体的污染。

（3）用0.25*N* HCl处理土样前必须先用0.05*N* HCl或蒸

润水湿润土样，然后边搅拌边加入0.25N HCl，以防止局部过酸引起土壤胶体的破坏。在已知碳酸盐总量的情况下，可以定量地加入HCl。如碳酸盐含量过高，可先用0.05NHCl湿润土样后，将HCl的浓度提高到0.5N甚至1N，但必须在搅拌情况下加入，以防局部过酸。

（4）溶液中有无Ca^{2+}，可按照1N NH_4OAc法中方法检查或用草酸铵检查。

（5）洗涤过剩HCl时，如发现胶体分散，应提高乙醇浓度。可以用溴甲酚绿指示剂检查pH，或以$AgNO_3$溶液检查至无Cl^-存在。

（6）滴定时应以空白试验的颜色作参比标准，加入酚酞的量应一致，以减小滴定误差。

二、交换性阳离子的测定

石灰性土壤含有游离碳酸钙、镁，是盐基饱和土壤，在一般情况下不需要测定交换性钙、镁，在生产上意义不大。但从土壤分类和肥力方面考虑，有时也须作交换性阳离子的测定，特别是交换性镁、钾和钠。

石灰性土壤中交换性钾、钠的测定方法与酸性土壤相同，用NH_4OAc淋洗土壤，用火焰光度计法测定淋洗液中的钾和钠。石灰性土壤中交换性钙、镁的测定关键在于将交换性钙、镁与碳酸钙、碳酸镁分开。在提取交换性钙、镁时，总有一部分碳酸钙、碳酸镁溶解出来。必须对溶解的碳酸盐加以校正才能获得正确的交换性钙、镁的结果。采用的方法是：用1N NaCl溶液淋洗土壤（一般需淋洗六次），测定淋洗液中$Ca^{2+}+Mg^{2+}$和$CO_3^{2-}+HCO_3^-$，二者当量之差，即为交换性钙和镁。

下面具体介绍一个测交换性钙、镁总量的方法。

交换性钙、镁总量的测定（П.В.马达诺夫、Л.М.伏以金法）

1.适用范围　本法适用于石灰性土壤，倘土壤中有石膏存在

时，应用下法加以补正：将滴定后的溶液，加$BaCl_2$使SO_4^{2-}沉淀，用重量法或容量法测定SO_4^{2-}含量，计算为me/100g土，再从交换性（Ca+Mg）测定量中减去。

2.试剂配制

（1）0.1*N*碳酸钾溶液：溶解69.1g分析纯K_2CO_3于蒸馏水中，加入6 *N* KOH或NaOH 1 ml，稀释成1 L。NaOH或KOH的加入，可避免$KHCO_3$的生存。此溶液用苯二甲酸氢钾标定其准确当量浓度。

（2）0.1*N*盐酸标准溶液。

（3）0.1*N*氢氧化钠标准溶液。

（4）1%酚酞指示剂。

3.测定步骤　称取通过1 mm筛孔的风干土样10g于三角瓶中，加入250ml 0.1*N* K_2CO_3溶液，用塞塞紧，振荡10min，放置过夜。在放置时间内，随时摇动，次日，已达放置24h的时候，进行过滤。

吸取50ml浸提液于另一三角瓶中，加0.1*N* HCl 50ml（HCl用量必须能中和K_2CO_3而外，并使溶液呈酸性）。倘溶液中腐殖质颜色较深，经加HCl后，一般可使其颜色减退一些。煮沸10min除去CO_2。俟冷，加酚酞指示剂，用标准0.1*N* NaOH滴定至淡红色终点。倘因溶液有色，可酌情加水稀释后再进行滴定。但切勿用活性碳脱色，活性碳有吸附离子的性能，会使测定结果不准。

4.结果计算

交换性(Ca+Mg)me/100g土

$$=\frac{(N_1\times V_1+N_2\times V_2-N_3\times V_3)\times\frac{250}{50}}{\text{烘干土样重}}\times 100$$

式中：N_1，V_1——标准K_2CO_3的当量浓度及吸取的待测液毫升数；

N_2，V_2——标准NaOH的当量浓度及滴定所消耗的NaOH

毫升数；

N_3，V_3——加入标准HCl的当量浓度及加入HCl的毫升数。

第三节　盐碱土交换量和交换性钠的测定

一、交换量的测定

（一）醋酸钠法

1.适用范围　此法适用于既含石灰又含可溶性盐的盐碱土交换量的测定，但对含石膏土壤并不十分恰当。

2.试剂配制

（1）50%乙醇：取95%乙醇（工业用品亦可，但不可含Na^+）520ml，加蒸馏水稀释至1L。

（2）其他试剂均参见石灰性土壤交换量中醋酸钠法的试剂配制。

3.测定步骤　称取通过1mm筛孔风干土样5.00g，加50℃左右的50%乙醇数毫升，用倾泻法洗涤样品，反复洗涤后将土样移入离心管中，加热乙醇搅拌离心，检查反复洗至离心后的清液中仅有微量SO_4^{2-}为止。说明Na_2SO_4已洗净，仅剩$CaSO_4$，于测定无妨。以下操作与NaOAc法测石灰性土壤交换量同。

4.结果计算

$$\text{土壤交换量me/100g土} = \frac{\text{ppmNa}\times 100}{\text{烘干土样重}\times 1000\times 23}\times 100$$

（二）醋酸钠—氯化钠法

1.适用范围及方法要点　用NaOAc-NaCl处理土壤，使土壤呈Na^+饱和状态，省去洗净多余的浸提剂的步骤，用$Mg(NO_3)_2$直接提取交换性Na^+，浸出液中交换性Na^+，是以总Na^+减去多余浸提剂中水溶性Na^+（不包括交换性Na^+）计算而得。本法因省去醇洗过量浸提剂而节省时间，而且也免去了Na^+因醇洗损失而产生的误差，最适合于兼有石膏与石灰的盐土。

2.试剂配制

（1）pH8.2 0.4*N* NaOAc-0.1*N* NaCl乙醇溶液：称取52gNaOAc·3H_2O和5.8gNaCl溶于1 L60%乙醇中。用NaOH调节pH至8.2。

（2）pH7 1*N*硝酸镁溶液：称取148g $Mg(NO_3)_2$，用蒸馏水溶解并稀释至2 L，用Mg（OH）$_2$或HNO_3调节至pH7.0。

（3）钠标准溶液：称取105℃干燥4 h的分析纯NaCl 5.8445g，用pH7.0 1*N* $Mg(NO_3)_2$溶解并定容至1 L。为10^{-1} mol钠标准液。以此用Mg（NO_3）$_2$溶液逐级稀释，配制10^{-2} mol、10^{-3}mol、10^{-4}mol钠标准液。

3.测定步骤　称取通过1 mm筛孔风干土样2.00g，置于20ml离心管中，若含盐很高（测其电导度>2ms/cm），用蒸馏水洗盐一次，然后加入提取剂（pH8.2 0.4*N* NaOAc-0.1*N* NaCl乙醇溶液）12ml左右，在0.1g感量的天平上用提取剂调节各管，重量一致，搅拌2—3 min，以3000转/分速度离心3—5 min，去清液，反复处理4次。最后一次尽量除尽清液。另用pH7 1*N* Mg(NO_3）$_2$同上法处理土样，清液收集于50ml容量瓶中，反复3—4次。最后用Mg（NO_3）$_2$稀释，定容，摇匀。

依先Cl^-后Na^+次序用电极法测定溶液中Cl^-与Na^+的浓度。取上述待测液20ml于50ml烧杯中，将指示电极和参比电极一齐插入待测液中，电极引线接在离子计的插口上，按仪器操作读取毫伏（mV）值。

Cl^-的测定方法与Na^+相同，但参比电极须使用充以0.1*N* LiOAc溶液的双盐桥甘汞电极，以免KCl直接外渗干扰Cl^-的浓度，故此应先测Cl后测Na^+。

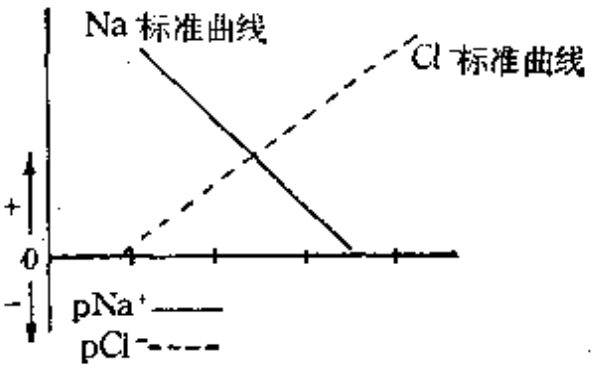


图13-3　Cl^-和Na^+的标准曲线

按上述步骤，在相同条件下测制Cl^-和Na^+的标准曲线。

4.结果计算

$$\text{土壤交换量me/100g土} = \frac{\left[N_{Na} - N_{Cl}\left(\frac{N_{Na}}{N_{Cl}}\right)_{交换剂}\right] \times 50}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中：N_{Na}——待测液中Na^+当量浓度；

N_{Cl}——待测液中Cl^-当量浓度；

$\left(\frac{N_{Na}}{N_{Cl}}\right)_{交换剂}$——交换剂中$Na^+$对$Cl^-$的浓度（$N$）比值，配制时若无准确数量，使用时应进行测定。

$N_{Cl}\left(\frac{N_{Na}}{N_{Cl}}\right)_{交换剂}$——代表溶液中非交换态$Na^+$的浓度。

二、交换性钠的测定

（一）醋酸铵-氢氧化铵（火焰光度法）

1.适用范围及方法要点　土壤经酒精洗去水溶性盐后，用pH9的NH_4OAc-NH_4OH溶液作交换剂，把土壤胶体上的交换性Na^+交换到溶液中，用火焰光度计测定。pH9的NH_4OAc-NH_4OH交换剂可抑制$CaCO_3$的溶解，并避免用火焰光度计测定Na^+时Ca^{2+}的干扰。简便快速，准确性较高，再现性也较好。

2.试剂配制

（1）50%酒精溶液：用95%工业酒精（酒精中必须无钠存在）520ml，用水稀释至1L。

（2）醋酸铵-氢氧化铵混合溶液：1N中性醋酸铵溶液用浓氢氧化铵（比重0.90）调节至pH9左右（用pH试纸检验）。

（3）钠标准溶液：称取分析纯氯化钠（105℃烘4 h）2.5421g，以醋酸铵-氢氧化铵淋洗液为溶剂，定容至1L，即为1000ppm钠标准溶液，然后逐级用醋酸铵-氢氧化铵淋洗液稀释成1、3、5、10、20、30、50ppm钠标准溶液。

（4）10%氯化钡水溶液。

3.测定步骤　称取通过1mm筛的风干土样5.00g，放在铺有细孔滤纸的漏斗中，用50℃的50%酒精淋洗样品，洗去可溶性盐类，直至有微量硫酸根离子反应为止。弃去滤液，然后用pH9的

醋酸铵-氢氧化铵溶液淋洗。滤液存于100ml容量瓶中洗至近刻度。用淋洗液定容，充分摇匀。

在火焰光度计上测定容量瓶中钠的含量，记下读数。同时测定以醋酸铵-氢氧化铵溶液稀释配成的1、3、5、10、20、30、50ppm的钠标准系列溶液，分别记下读数，在方格纸上绘制成标准曲线。

4.结果计算

$$\text{交换性钠me/100g土} = \frac{\text{ppm} \times \text{取用量倍数}}{\text{烘干土重} \times 23 \times 1000} \times 100$$

式中：ppm——从钠标准曲线上查得的待测液ppm数减去空白的ppm数；

23——每毫克当量钠的毫克数；

1000——把微克换算成毫克数；

100——换算成每百克样品中的毫克当量数。

5.注释

（1）可溶性盐分必须用温热的酒精（50℃）洗除，否则影响结果。但可溶性盐分很高的土壤不易被50%酒精溶解洗掉，特别是硫酸钠盐易使样品在滤纸上结块，更难洗除，如果遇到这种情况，可将土壤先在小烧杯中用50%的酒精以倾泻法洗几次，再把样品移到漏斗上继续淋洗。

（2）淋洗的酒精浓度以50%为佳。在这浓度下土壤中可溶性盐呈离子对状态溶解于酒精中，不使土壤胶体上吸附性阳离子发生变化。硫酸钠洗完后可能有少量硫酸钙溶解，但不影响结果。

（3）因硫酸钠是比较难洗的盐类，所以洗至无硫酸根离子时，即可作为可溶性钠盐已全部洗完的标志，也不必再检查氯离子（滨海盐土氯化钠太多者除外）。

（4）检查硫酸根时应取滤液2—3 ml于小试管中，再加等量蒸馏水，使酒精浓度稀释到小于30%，加1：3盐酸酸化后，再用10%氯化钡检查，至有微量混浊为止，此为硫酸钙之硫

酸根。

（5）在硫酸根离子极少的情况下，以50%酒精淋洗土壤时，可检查有无氯离子存在。其方法为：取少量酒精淋洗液于试管中，加水稀释1倍后加1滴5%铬酸钾溶液，此时溶液呈黄色，然后加0.02*N*硝酸银1滴，如此时出现棕红色沉淀物（即铬酸银），即表示没有氯离子，如溶液仍现黄色则表示有氯离子存在。

（6）必须按样品同样操作手续进行空白测定。

（二）盖德罗依茨法（$CaCO_3$-CO_2浸提——中和滴定法）

1.适用范围　本法适用于盐碱土（也适用于含石灰的盐碱土）的交换性钠测定，但如样品中含有石膏则不能被酒精洗去，当提取时，石膏被水溶解进入溶液，在蒸干脱钙时，硫酸钙与碳酸钠作用变成碳酸钙沉淀与中性硫酸钠，这就使测定结果偏低，本法结果中也包括交换性钾在内。

2.试剂配制

（1）10%碳酸铵溶液：称取$(NH_4)_2CO_3$ 10g，加蒸馏水溶解后稀释至100ml。

（2）1∶1氢氧化铵溶液。

（3）0.01*N*硫酸标准溶液：吸取1*N* H_2SO_4 10ml放入1L容量瓶中，加蒸馏水稀释定容，然后用硼砂标定其准确当量浓度。

（4）0.1%甲基橙指示剂（水溶液）。

3.测定步骤　吸取碳酸钙-二氧化碳制备的待测液50—100ml于瓷蒸发皿中，在水浴上蒸发至近干。加10%$(NH_4)_2CO_3$溶液10ml及1∶1 NH_4OH 2 ml，使溶液中钙离子形成$CaCO_3$沉淀。继续蒸干。用无CO_2的热水洗涤残渣，过滤于瓷蒸发皿中，并用少量热水洗涤几次，滤液再加10%$(NH_4)_2CO_3$和1∶1 NH_4OH再蒸干。如此反复沉淀→蒸干→洗涤处理（一般2—4次），直到加$(NH_4)_2CO_3$和NH_4OH溶液时无$CaCO_3$沉淀为止。蒸干滤液，将装残渣之蒸发皿放在130℃烘箱

中烘15min，取出后将皿中残渣用热水溶解，并加蒸馏水至25ml左右。加甲基橙指示剂2滴，用0.01*N*硫酸标准液滴定，溶液由黄色滴至刚刚转为橙红色终点。记下标准酸用量。

4.结果计算

$$\text{交换性钠me/100g土} = \frac{(V - V_0) \times N \times \text{分取倍数}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中：V——滴定待测液用去的硫酸标准液毫升数；

N——硫酸标准液当量浓度；

V_0——滴定空白液用去的硫酸标准液毫升数；

100——换算成每百克样品中的毫克当量数；

分取倍数——300/100＝3。

5.注释

（1）若样品中含有石膏会使结果偏低，建议在提取液中同时测定硫酸根含量，以对结果进行校正。

（2）加入的试剂〔如$CaCO_3$、$(NH_4)_2CO_3$等〕中最易含钠，因此必须同时作空白对照，以消除试剂误差。

（三）石膏法

1.适用范围及本法要点　本法适用于含石膏及石灰的盐碱土交换性钠的测定，比较快速、简便，也有一定准确性，但由于其结果是由二个大数之差而得，这是产生误差的主要原因。方法是：土壤经乙醇洗去水溶性盐后，用饱和石膏溶液浸提交换出土壤胶体上的Na^+，用EDTA滴定原浸提剂及浸出液中Ca^{2+}的含量，二者差值即可计算出土壤交换性Na^+量。

2.试剂配制

（1）饱和石膏溶液：纯石膏3—4 g溶于1L热至40—50°C的水中，经常摇动，放置1天后，过滤，滤液必须澄清。

（2）0.025mol EDTA标准溶液：准确称9.300gEDTA二钠盐溶于水中，定容至1L。必要时用Zn粒配制标准溶液标定其浓度。

（3）0.00025mol氯化镁溶液：称取$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.051g

溶于1L水中。

（4）铬黑T指示剂：0.5g铬黑T与100g干燥的NaCl共研至极细，贮于密闭棕色瓶内，用毕塞紧，注意防吸湿。

（5）K—B指示剂：0.5g酸性铬蓝K，1g萘酚 绿B，与100g干燥的NaCl在研钵中研磨均匀，贮于暗色瓶中，密封保存。

（6）50%乙醇：95%乙醇520ml，加水稀释至1L。

（7）80%乙醇：95%乙醇840ml，加水稀释至1L。

（8）0.1*N*$AgNO_3$溶液：称取17.0g$AgNO_3$，溶解于水并稀释至1L。

（9）氨缓冲液：称70gNH_4Cl溶于水中，加入570ml新开瓶的浓氨水（比重0.90，含NH_3 25%），加水稀释至1L。注意防止吸收空气中的CO_2。

3.测定步骤　称取通过1mm筛子的土样5.00g放入50ml小烧杯中，加80%乙醇25ml，搅拌3min，全部无损地转入小漏斗过滤（用皮头玻棒擦洗小烧杯转入漏斗），再继续用50%乙醇淋洗土壤至滤液中无Ca^{2+}（检查方法：取少量洗出液，加2—3滴氨缓冲液和铬黑T或K—B指示剂，如滤液呈蓝色即表示已无Ca^{2+}）及仅含痕量Cl^-为止（用0.1*N* $AgNO_3$检查）。

将洗净盐分的土样连同滤纸放入250ml三角瓶中，加入100ml饱和石膏溶液，摇荡3 min，放1—2天，间歇摇荡5—6次过滤。

吸取20.00ml滤液于150ml三角瓶中，加入0.00025mol $MgCl_2$ 5 ml，氨缓冲液5 ml和铬黑T（或K—B指示剂）少许，用0.025molEDTA标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色终点。

同时吸取原饱和石膏交换剂20.00ml，用同样操作标定饱和石膏溶液的Ca^{2+}浓度。

4.结果计算

$$\text{土壤交换性钠me/100g土} = \frac{2M(V_{标}-V_{土})\times\text{取用量倍数}}{\text{烘干土样重}}\times 100$$

式中：$V_{标}$——标定交换剂时所用EDTA标准液毫升数；

$V_{土}$——测定浸出液时所用的EDTA标准液毫升数；

M——EDTA标准溶液的克分子浓度，折合为Na^{+}的当量浓度时应乘2，

分取倍数——$\frac{100}{20}=5$。

三、土壤碱化度的计算

由于盐碱土的交换性盐基中部分钙、镁被交换性钠所取代，致使土壤发生不同程度的碱化现象。一般土壤碱化度超过20%以上为碱土指标。

$$碱化度\% = \frac{交换性钠me/100g土}{交换量me/100g土} \times 100$$

第十四章　土壤中可溶性盐分的测定

土壤水溶性盐是盐碱土的一个重要属性，是限制作物生长的一个障碍因素。分析土壤中可溶性盐分的阴、阳离子含量，和由此确定的盐分含量和类型，可以判断土壤的盐渍化状况和盐分动态。以作为盐碱土分类和利用改良的依据。美国农业部盐碱土研究室规定如表14-1。

表 14-1　盐碱土的几项分析指标

	电导率（ms/cm）	pH	交换性钠占交换量的百分数
盐土	＞4	＜8.5	＜15
盐碱土	＞4	＜8.5	＜15
碱土	＜4	＞8.5	＞15

表 14-2　我国滨海盐土的分级指标

盐分总含量（%）	盐　土　类　型
0.1—0.2	轻度盐化土
0.2—0.4	中度盐化土
0.4—0.6	强度盐化土
＞0.6	盐土

盐分对作物生长的影响，主要决定于土壤可溶盐分的含量及其组成和不同作物的耐盐程度。就盐分组成而言，苏打盐分（碳酸钠、碳酸氢钠）的危害作用最大，氯化钠次之，氯化物中又以氯化镁的毒害作用较大。硫酸钠相对较轻。

盐分总量通常是盐分中阴、阳离子的总和，通常用水浸液的烘干残渣量，来表示土壤中水溶性物质的总量。而烘干残渣量不仅包括矿质盐分量，尚有可溶性有机质及少量硅、铝等氧化物。故

烘干残渣量一般都高于盐分总量。

土壤可溶性盐分的提取受水土比例的影响很大，一般来讲全盐量随水分的增加而增加。含石膏的土壤用5：1的水土比例提出来的Ca^{2+}和SO_4^{2-}数量是1：1水土比例的5倍。含有碳酸钙的盐碱土，Na^+和HCO_3^-的浸出量随水分的增加而增加，这是因为$CaCO_3$溶解而产生的Ca^{2+}将胶体上的Na^+置换下来的结果。5：1水土比浸出液中Na^+比1：1浸出液中大二倍。氯根和硝酸根的浓度因稀释而降低的程度大于稀释倍数，但影响不大，因此土壤可溶性盐分提取时的水土比例不要随便更改，否则分析结果无法对比。通常采用的水土比例为5：1。

表14-3是CO_3^{2-}、HCO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}、K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}和总盐量共9个项目（pH测定应另取土样）重复一次所需的土样和水量。

表14-3　不同水土比所需土样和水的数量

水　土　比	土样（相当烘干土克数）	水（ml）
1：1	100	100
5：1	20	100
水饱和土浆法	200—100	约160

第一节　土壤水溶性盐的浸提

一、饱和土浆浸出液的制备

（一）适用范围　土壤饱和含水量时土壤的含水量约为萎蔫系数的四倍或田间持水量的二倍。这样所得到的土壤盐分浓度约为萎蔫点时土壤盐分浓度的四分之一，或田间持水量时盐分浓度的二分之一。用此法提取出的浸出液盐分含量比较接近田间土壤溶液的盐分浓度。适合于电导法测定总盐量。但对成批地全面测定各阴、阳离子的组成有一定困难，因不易得到大量浸出液。对

于粗质地的土壤，因为它们在水分饱和时所含的水分很少，不易过滤，可用加倍饱和法提取。

（二）试剂配制　0.1%偏磷酸钠溶液：称取0.1g($NaPO_3$)，溶于100ml水中。

（三）测定步骤　称取200—1000g通过1mm筛孔的风干土，放入适当大小的烧杯中，同时放入牛角勺或调刀，称重。一般土壤称取250g所得浸出液即可满足各项目的测定。

沿烧杯壁缓缓加入煮沸过的冷蒸馏水，先加所需水量的1/2或2/3，不要搅动，使土壤自行湿润，等土壤将水吸完后再加下一次水。当近饱和时用调刀充分搅和。同时可在台面上垫几张纸，将烧杯在纸上轻弹几下，使土壤和水分充分密接，并使土壤密实以赶出所吸附的空气。

水分饱和时，土浆表面会有反光，倾斜烧杯土浆会缓缓流动，用角勺或调刀搅动时则刀迹缓缓愈合，提取角勺或调刀则土浆会迅速滑下。搅和好后，用表面玻璃盖好，静置约1h，校正饱和程度，如果土浆变硬或失去光泽应再加少许水分，重新搅和。如果土浆表面出现积水，应再加已知重量的风干土再搅和，静置片刻。

当正好饱和时，再称重。增加的重量即所加水分的数量。从增加的重量和风干土原含有的水分计算出相当烘干土饱和时所含水分。如果用饱和时的土浆直接测定土壤的含水量，前面的称量手续就不必进行。

如果分析一批质地相同的土壤样品，可先测一个土样饱和时的水分含量，其它就可按所测得的水分%直接加水，这样就可以大大节省时间。

平衡时间，如果要用电导仪测总盐量，1h即可。如果还测八个离子，则需静置4h或更长时间，以使作用完全。

过滤：用平底瓷漏斗（布氏漏斗）抽气减压过滤(图14-1)。将漏斗与抽气系统相连接，检查是否漏气。滤纸要选用耐压密实的滤纸，直径大小要与漏斗底部大小一致（一般选用直径9—11



图 14-1　减压过滤装置
1.平底漏斗　2.抽滤瓶

cm漏斗），把滤纸紧贴在漏斗底部，特别是滤纸边缘要与漏斗密接。先缓缓抽气，再将土浆倒入漏斗，加大抽气，过滤完毕时，会听到空气通过漏斗的响声，此时停止抽气。

将所得滤液收集在250ml三角瓶中，每25ml加0.1%偏磷酸钠一滴，贮存备用。

二、1：1水土比浸出液的制备

（一）适用范围　对于分散性很强的碱化土壤或碱土或者很粘重的土壤，因用5：1水土比浸提盐分时，过滤不易获得清亮滤液，此时可用1：1水土比浸提法。

（二）试剂配制　0.1%偏磷酸钠溶液(同本节一、试剂配制)。

（三）测定步骤　称取通过1mm筛孔相当于100.0g烘干土的风干土，例如风干土含水量为3%时，则需称取103g风干土放入500ml的三角瓶，加刚沸过的冷蒸馏水97ml，则水土比为1：1。盖好瓶塞，在振荡机上振荡3 min，或者用手剧烈摇动3 min。

过滤，用直径9cm的瓷漏斗过滤，用密实的滤纸，倾倒土液时应摇混泥浆，在抽气情况下缓缓倾入漏斗中心，当滤纸全部湿润并与漏斗底部完全密接时再倒更多的土液，这样可避免滤液浑浊。如果滤液浑浊应倒回重新过滤，或弃去浊液。

将清亮液收集在250ml细口瓶中，每25ml加0.1%

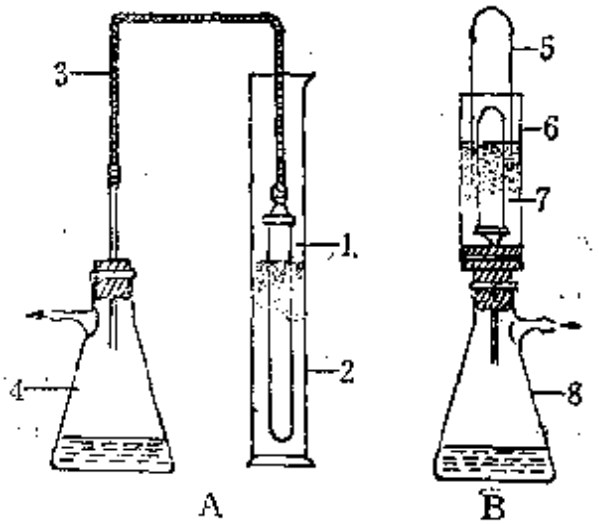


图 14-2　用巴斯德滤菌器抽滤的两种方式
1,7.巴氏滤管　2.量筒　3.橡皮塞
4,8.抽滤瓶　5.大试管　6.玻筒

偏磷酸钠一滴，贮存备用。

三、5∶1水土比浸出液的制备

（一）适用范围　5∶1水土比浸提法是最常用的方法，它能提取出最大数量的土壤盐分，这对研究盐分在土壤中的运动规律比较合适。同时用少量样品可得到较多滤液。对于难以过滤的碱化度高或全盐量很低、质地粘重的粘土，可用巴氏滤管抽滤。

（二）仪器装置　巴氏滤管是用不同细度的陶瓷制成，其微孔大小分为6级，号数越大，微孔越小，土壤盐分过滤可用1G3或1G4。也有的巴氏滤管微孔的大小分为粗、中、细三级，土壤盐分过滤可用粗或中号。

过滤时可按照图14-2的两种装置之一进行。B图是在巴氏滤管上套一个大试管，使抽滤瓶内经常保持低压以加速过滤。有时因粘土赌塞巴氏滤管的孔隙，使过滤速度减慢，这时可取下巴氏滤管，将管内滤液倾入抽滤瓶内，用打气球向管内打气加压，使吸附压管壁上的粘土呈壳状脱落下来，然后继续抽气过滤。

用过的巴氏滤管需及时洗净，并用蒸馏水抽洗，除去微孔中的盐分，或者将滤管倒装在抽滤瓶内，用水注入管内，向外抽洗以清除巴氏滤管微孔中赌塞的粘粒和盐分，以备下次使用。

对中性盐盐土可用减压过滤装置（图14-1）或用改进的抽滤装置（图14-3）过滤。开始过滤先将三通活塞开向抽滤瓶。如果滤液不清亮时，一直抽到滤液清亮，再将三通活塞开向分液漏斗，并关闭分液漏斗上的活塞。然后将抽滤瓶中

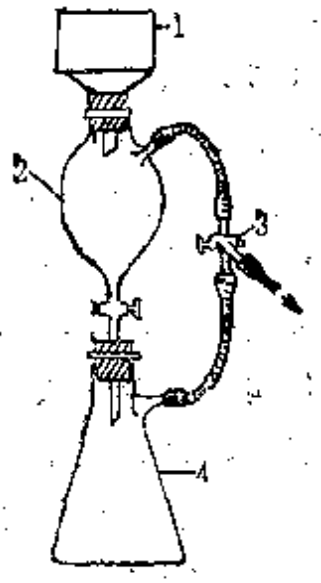


图14-3　改进的抽滤装置

1.平底漏斗　2.分液漏斗
3.三通活塞　4.抽滤瓶

浊液倒回重新过滤。

为了多个样品同时过滤，可以将上述的抽滤装置连结在抽气过滤的系统装置上（图14-4）。在抽滤系统中加一个缓冲瓶，以减少水分进入真空泵中。

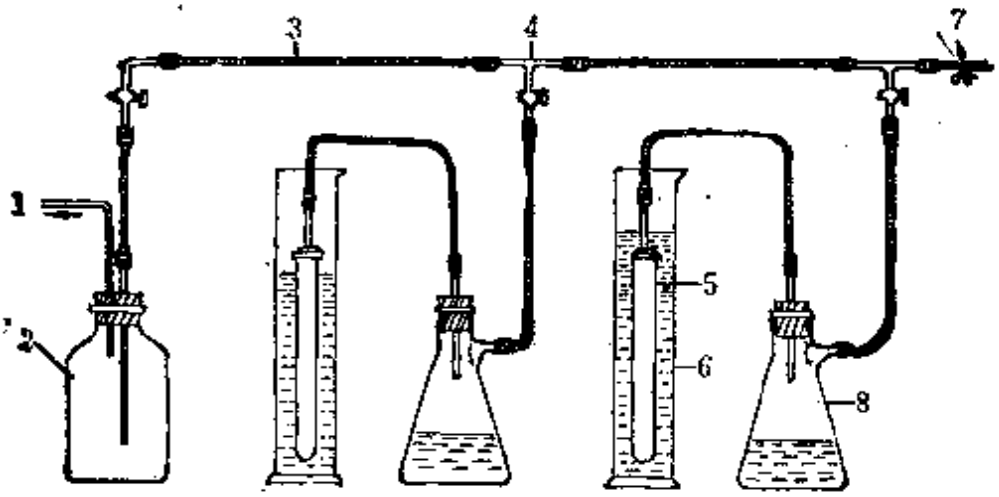


图 14-4　水溶性盐抽气过滤系统装置

1.真空泵抽气　2. 5000ml细口瓶　3.橡皮管　4.T型单支活塞接管
5.巴氏滤管　6.量筒　7.弹簧夹　8.抽滤瓶

（三）试剂配制　0.1%偏磷酸钠溶液（同本节一、试剂配制）。

（四）测定步骤　称取通过1 mm筛孔的风干土样20.0g放入500ml三角瓶中，加无CO_2的蒸馏水100ml。盖好瓶塞，在振荡机上振荡3 min，或用手振荡3 min，立即抽气过滤。即先将布氏漏斗与抽气系统相连，铺上与漏斗直径大小一致的紧密滤纸，缓缓抽气，使滤纸与漏斗密贴，先倒少量土液于漏斗中心使滤纸湿润并完全贴实在漏斗底上，再将悬液土浆缓缓倒入，适当加大抽气，直到过滤完毕。如果滤液开始时浑浊，应倒回重新过滤或弃去浊液。将清亮滤液收集备用。

如果遇到碱化土壤、分散性很强的或质地粘重的土壤，难以得到清亮滤液时，最好用素陶瓷中孔吸滤管（巴斯德滤管）减压过滤（图14-2），或用改进的抽滤装置过滤（图14-3）。如用巴氏滤管过滤应加大水土数量。过滤时可把几个吸滤瓶联结一起

（图14-4）。

（五）注释

①水土比例大小直接影响土壤可溶性盐分的提取，因此浸提的水土比例不要随便更改，否则分析结果无法对比（如果土样含水量大于3%时，所加水分应加以校正）。

②空气中的二氧化碳分压大小与蒸馏水中溶解的二氧化碳都会影响碳酸钙、碳酸镁和硫酸钙的溶解度，相应地影响着水浸出液的盐分数量，因此，必须使用无二氧化碳的蒸馏水来浸提样品。

③土壤可溶性盐分浸提（振荡）时间问题，经验证明，水土作用2 min，即可使土壤中可溶性的氯化物、碳酸盐与硫酸盐等全部溶于水中，如果延长时间，将有中溶性盐和难溶性盐（硫酸钙和碳酸钙等）进入溶液。因此，建议采用振荡3 min立即过滤的方法，振荡和放置时间越长，对可溶性盐的分析结果误差也越大。过滤时应尽可能快速。

④待测液不能放置过长时间（一般不得超过1天），否则，会影响钙、镁、碳酸根和重碳酸根的测定。

⑤如用电导法测定盐分总量，则在振荡3 min后，放置澄清半小时，即可测定。

四、火棉胶袋渗析法

（一）适用范围　本法适用于有机质含量和碱性均高的土壤浸出液的制备，因为此类土壤的水浸出液溶有大量有机质，常呈深褐色，无法进行滴定。

（二）火棉胶袋的制备　市售火棉胶是4%或6%硝化纤维素的乙醇-乙醚溶液（乙醇与乙醚之体积比为1∶3或1∶1），易燃，用时必须离开火焰。制备火棉胶袋时，将火棉胶倾入大小适当的干三角瓶内（装60g土者可用250ml三角瓶），立即倾侧瓶子，并慢慢地转动，使瓶的内壁全部粘附上一层火棉胶液。进行这一操作时应注意使火棉胶尽可能均匀地分布在瓶壁上。将瓶

子倒置，使火棉胶在空气中晾干，直至乙醚气味完全消失或胶膜不再粘手为止（约需5—10min）。晾干后用水浸洗几次，除去未挥发的乙醇。稍割开瓶内上的薄膜，将水注入薄膜与瓶壁间的空隙内，必要时可运用圆头玻棒，使火棉胶薄膜与瓶壁脱离。将胶袋小心地自瓶中取出，保存在水中，加几滴甲醛防霉。

（三）测定步骤　将火棉胶袋从水中取出，晾干，用线将袋口扎在11cm漏斗的颈上，然后将袋放入500ml广口瓶中。用玻管插在漏斗口内吹气，使胶袋鼓大，以便盛土。将60g土样分次通过漏斗装入袋内，并用100ml水冲洗漏斗壁上的土粒。小心地将胶袋自漏斗上取下，用线扎紧袋口，并向瓶内注入200ml水。盖上瓶塞，压紧悬线使胶袋不致倾倒。渗析约2—3天，每天轻摇2—3次，以促进离子的扩散。待渗析完成后，胶袋内外溶液的盐分浓度达成平衡。这时袋外溶液应清亮无色，即可用来作分析用（在计算浓度时，应把袋内外的水量都计算在内（即水土比为5∶1）。

（四）注释　火棉胶膜中未挥发的乙醇残留得愈多，薄膜的多孔性和渗透性愈大。因为当薄膜浸入水中后，乙醇被水置换，硝化纤维素即行肿胀，薄膜就有多孔性的海绵状结构。因此在渗析高度分散的胶体系时，由于所需渗析薄膜要求其有较小的渗透性，故在制备火棉胶薄膜时，当大部分乙醇尚未挥发前，不应将水注入瓶内浸洗。反之，如要求薄膜有较大的渗透性时，则在制备火棉胶薄膜时，可用乙醇先将火棉胶溶液适当稀释。有时由于薄膜已太干，以致渗透性过小，则可把它浸在40%乙醇中，经一定时间，待薄膜微孔肿胀后，再用水浸洗而后使用。

第二节　土壤总盐量的测定

一、土壤泥浆电导法

（一）适用范围　除了盐分低而代换性钠又较多的土壤以外，土壤泥浆法可以得到土壤含盐量的较好的半定量近似值。此

法简便而快速，但不同土壤其含盐量可能相同，但其电阻则可能有相当大的变化，故在用电阻换算为不同质地土壤中的含盐量近似值时，必须注意不同土壤盐分组成的差异（表14-4）。

（二）试剂配制　1％酚酞指示剂，1％酒精溶液。

（三）测定步骤　将土壤样品通过6 mm孔径的筛子，充分混合，弃去砾石和大的碎根。橡胶电阻测定杯（图14-5）中注入蒸馏水至杯的一半（如果土壤比较湿，则少加些水，如果土壤比较干质地比较粘时，则多加些水）。在不断搅动下将土壤逐渐加入杯中，直到泥浆表面既湿润发光、而又粘稠，土表没有自由水出现时为止。轻敲测定杯以驱除气泡，把土壤上部沿杯口削平，然后，将测定杯（拭净外面）放入盐桥的弹性夹子中间。可以在烧杯中将土壤与水混合后再移入测定杯中。应使混合物平衡20min。

盐桥的闸刀开关放在“关”位置上（“开”位置时为与测定杯串联了100Ω的附加电阻）。然后，将线圈电阻旋钮转到10，将耳机带在耳朵上，按下按钮。某些电桥中用电眼来代替耳机。如听到嗡嗡声，则来回转动分度盘上的电阻旋钮，直到找到最小声音点。如果找不到这一点，则将线圈电阻旋钮转到100，再来回转动分度盘上的电阻旋钮，直到找到最小声音点。也可能需将线圈电阻旋钮转至1000，才能找到这个最小声音点。在找到此点后，读取分度盘上的读数，乘以线圈电阻旋钮所指的刻度，这个乘积即为杯中电阻欧姆值。例如，若分度盘上的读数为1.45，而线圈电阻的因数为100，则杯中的电阻为145Ω。

含有大量可溶盐的土壤的电阻可能在刻度盘的低限以下。此时可通过一个闸刀开关，而使土壤串连一个100Ω的电阻，把闸刀开关放在“开”的位置，将刻度盘调节至最小声音，象上节一样得到的乘积要减去100。用闸刀开关控制100Ω电阻的方法也应用在电桥的检验中，将接土壤杯的接头用铜棒短路，则将开关放在“开”位置时应与电桥的100Ω相平衡。

温度校正：测量土壤悬浮液的温度并校正到15.8°C，以便比

较土壤泥浆的电阻。每偏离15.8℃1度代表2.49%的电阻变化。电阻（R）校正可用表格，但较麻烦，可用下式计算更方便。

$$R_{15.8℃} = R_T(T - 15.8) \times 0.0249 + R_T$$

上式中：R_T——为T℃时测得的电阻。

在0—33℃时，这样得到的近似值与用表格计算得到的结果之差在±2%以内，40℃以上为±5%以内。

表14-4　在标准土壤杯中，土壤泥浆的电阻换算为不同质地的土壤中含盐量的近似值*

15.8℃时土壤泥浆的电阻（Ω）	土壤盐分（%）							
	以氯化物和硫酸盐为主				含一部分碳酸钠（酚酞变为红色）			
	砂壤土	壤土	粘壤土	粘土	砂壤土	壤土	粘壤土	粘土
18	3.0	3.0	—	—	—	—	—	—
19	2.4	2.6	3.0	—	—	—	—	—
20	2.2	2.4	2.8	3.0	—	—	—	—
25	1.5	1.7	1.9	2.2	2.9	3.0	3.0	—
30	1.2	1.3	1.4	1.6	2.1	2.2	2.2	3.0
35	1.0	1.1	1.2	1.3	1.8	1.9	1.9	2.6
40	0.86	0.94	1.0	1.1	1.4	1.7	1.7	2.3
50	0.67	0.71	0.77	0.86	1.3	1.4	1.4	1.9
60	0.55	0.53	0.63	0.70	0.87	1.2	1.2	1.6
70	0.48	0.50	0.53	0.59	0.74	0.98	1.0	1.4
80	0.42	0.44	0.47	0.51	0.64	0.86	0.90	1.2
90	0.37	0.39	0.41	0.46	0.56	0.77	0.82	1.1
100	0.33	0.35	0.37	0.39	0.51	0.69	0.75	0.97
120	0.27	0.28	0.29	0.32	0.43	0.57	0.64	0.79
140	0.22	0.23	0.24	0.26	0.38	0.49	0.55	0.66
160	0.20	0.20	0.21	0.22	0.34	0.43	0.49	0.56
180	—	—	—	—	0.31	0.38	0.44	0.49
200	—	—	—	—	0.29	0.34	0.40	0.43
240	—	—	—	—	0.21	0.28	0.34	0.33
300	—	—	—	—	—	0.22	0.28	0.29
380	—	—	—	—	—	—	0.20	0.20

* Davis和Bryan的资料，U. S. D. A. Bur. Soils Bul.61 (1910)，

从表14-4的氯化物和硫酸盐栏中可以将校正到15.8℃的土壤泥浆电阻转换成土壤含盐量百分率。

如果用1滴酚酞加于土壤或溶液中，若呈淡红色，即pH等于或高于8.3，说明含有一部分碳酸钠，则需应用表14-4的右栏。实际上，对于所有土壤，甚至是pH高于8.3的碱土，用氯化物硫酸盐栏为基础来计算含盐量比用碳酸盐栏更好些。

（四）注释　盐桥应注意保养，避免受到机械震动和保持清洁。特别是金属接触面要保持清洁、光亮和无油垢。使用后，土壤杯应洗净并干燥之。

二、电导法

（一）适用范围　此法简便、快速，测定后的土壤溶液还可继续测定其他组成，对用水饱和土浆法所得的浸出液比较少的情况下非常有利。测定的结果直接用电导率mS/cm等表示。需要时也可换算成盐分%，但误差在于标准曲线绘制时所用盐溶液的组成与土壤浸出液不一致。

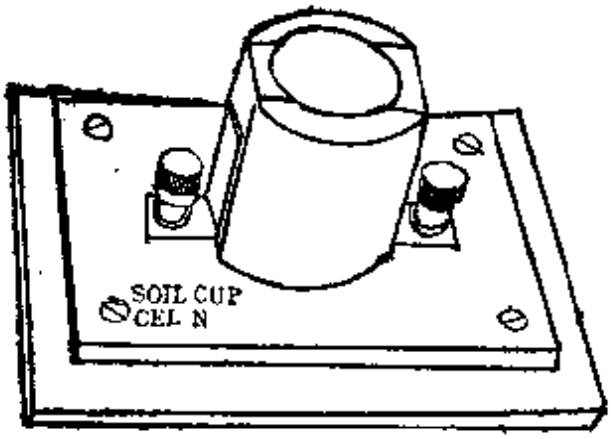


图14-5　美国土壤局的标准电阻测定杯

（二）试剂配制

1．0.0100*N*氯化钾溶液　称取0.7456g干燥的分析纯KCl溶于刚煮沸过又放冷的蒸馏水中，于25℃时稀释至1L，贮于塑料瓶中备用，这一参比标准溶液在25℃时的电导率为1.4118mS/cm。

2．0.0200*N*氯化钾溶液　称取1.4911gKCl，同上法配成1L，其电导率为2.767mS/cm。

（三）测定步骤　按所用电导仪的说明书，对仪器进行调整、预热、校正以及电极的选择与安装，测量读数等。

1.电极常数的测定　电导仪所测得的土壤溶液的电导度(S)需换算成电导率（EC）。故在测量样品前需求出电极常数（K）。

其测定方法如下：

吸取与待测液浓度相近的参比标准溶液（0.0100*N*或0.0200*N*KCl）30ml盛在洁净的50ml小烧杯中，测定溶液温度，按电导仪说明书测其电导度（S），电导率（EC）为已知，电极常数（K）即可求得：

$$K_{25}=\frac{EC_{25}}{S_{25}}$$

2.土壤浸出液（或水样）电导度的测定　吸取土壤浸出液（或水样）20—30ml，放在50ml的小烧杯中（如果土壤只用电导仪测定总盐量，可称取4 g风干土放在25×100mm的试管中，加水20ml，盖紧皮塞，振荡3 min，静置澄清后，不必过滤，直接测定）。测量液体的温度。如果一次测一批样品时，应每隔10min测一次液温。在10min内所测样品可用前后两次液温的平均温度。

将电极用待测液淋洗1—2次（如待测液少或不易取出时可用水冲洗，用滤纸吸干），再将电极插入待测液中，使铂片全部浸没在液面下，并尽量插在液体的中心部位。

按电导仪说明书调节电导仪，测定待测液的电导度（S_t），记下读数。每个样品应重读2—3次，以防偶尔出现的误差。每次测完一个试样后，应及时用蒸馏水冲洗电极并用滤纸吸干，以备测定下一个样品时使用。

3.标准曲线的绘制　溶液的电导度不仅与溶液中盐分浓度有关，而且也受盐分组成的影响。为了使测得的电导度的数值能符合土壤溶液中盐分的浓度，就必须先用所测地区含盐分不同的代表性土样若干个（20或更多一些），用残渣烘干法测得总盐量%。再以电导法测其土壤浸出液的电导度，换算成电导率（EC_{25}），在直角坐标纸上，以纵坐标为电导率，横坐标为土壤总盐量%，绘成标准曲线。

（四）结果计算

25℃时电导度（S_{25}）＝电导度（S_t）×温度校正系数 ……（1）

1004

25℃时电导率(EC_{25})＝电导度(S_{25})×电极系数(k) …(2)

（1）式中t是测定电导度时的液温，把测定时液温下的电导度换算成标准温度(25℃)时的电导度，其温度校正值可直接从表14-5查得，然后按（2）式计算25℃时的电导率。

当液温在17—35℃之间时，液温与标准液温25℃每差1℃则电导率约增减2%，所以EC_{25}也可按下式直接算出：

表14-5　电阻或电导之温度校正值表（f_t）

电导25℃＝电导t×f_t　　电阻25℃＝$\frac{\text{电阻t}}{f_t}$

温度(℃)	校正值	温度(℃)	校正值	温度(℃)	校正值	温度(℃)	校正值
3.0	1.709	20.0	1.112	25.0	1.000	36.0	0.907
4.0	1.660	20.2	1.107	25.2	0.996	30.2	0.904
5.0	1.613	20.4	1.102	25.4	0.992	30.4	0.901
6.0	1.569	20.6	1.097	25.6	0.988	30.6	0.897
7.0	1.528	20.8	1.092	25.8	0.983	30.8	0.894
8.0	1.488	21.0	1.087	26.0	0.979	31.0	0.890
9.0	1.448	21.2	1.082	26.2	0.975	31.2	0.887
10.0	1.411	21.4	1.078	26.4	0.971	31.4	0.884
11.0	1.375	21.6	1.073	26.6	0.967	31.6	0.880
12.0	1.341	21.8	1.068	26.8	0.964	31.8	0.877
13.0	1.309	22.0	1.064	27.0	0.960	32.0	0.873
14.0	1.277	22.2	1.060	27.2	0.956	32.2	0.870
15.0	1.247	22.4	1.055	27.4	0.953	32.4	0.867
16.0	1.218	22.6	1.051	27.6	0.950	32.6	0.864
17.0	1.189	22.8	1.047	27.8	0.947	32.8	0.861
18.0	1.163	23.0	1.043	28.0	0.943	33.0	0.858
18.2	1.157	23.2	1.038	28.2	0.940	34.0	0.843
18.4	1.152	23.4	1.034	28.4	0.936	35.0	0.829
18.6	1.147	23.6	1.029	28.6	0.932	36.0	0.815
18.8	1.142	23.8	1.025	28.8	0.929	37.0	0.801
19.0	1.136	24.0	1.020	29.0	0.925	38.0	0.788
19.2	1.131	24.2	1.016	29.2	0.921	39.0	0.775
19.4	1.127	24.4	1.012	29.4	0.918	40.0	0.763
19.6	1.122	24.6	1.008	29.6	0.914	41.0	0.750
19.8	1.117	24.8	1.004	29.8	0.911		

$$EC_{25} = EC_t - (t-25℃) \times 2\% \times EC_t$$
$$= EC_t\,[1-(t-25℃)\times 2\%]$$
$$= kS_t\,[1-(t-25℃)\times 2\%]$$

此EC_{25}值在标准曲线上即可查得土壤总盐量%。

第三节　阴离子的测定

一、碳酸根和重碳酸根的测定

（一）双指示剂滴定法

1.试剂配制

（1）0.01*N*硫酸标准溶液：取2.8ml浓H_2SO_4（比重1.84），加水至1L，用标准硼砂溶液标定后准确稀释10倍。

（2）0.5%酚酞指示剂（95%酒精溶液）。

（3）0.1%甲基橙指示剂（水溶液）。

2.测定步骤　吸取水浸出液25ml于150ml三角瓶中，加酚酞指示剂2滴（若溶液呈红色），用标准0.01*N*硫酸滴至无色，记下消耗的硫酸体积为V_1毫升。若加入酚酞后溶液不显红色，则表示没有CO_3^{2-}存在。

于上述三角瓶中再加甲基橙1滴，继续用标准硫酸滴定至溶液由橙黄色变为桔红色即为终点，记下消耗的标准硫酸体积为V_2毫升。

3.结果计算

$$CO_3^{2-}\text{me}/100\text{g土} = \frac{2V_1 \times N}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100\%.$$

$$CO_3^{2-}\% = CO_3^{2-}\text{me}/100\text{g土} \times 0.030$$

$$HCO_3^{-}\text{me}/100\text{g土} = \frac{(V_2 - V_1) \times N}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100\%$$

$$HCO_3^{-}\% = HCO_3^{-}\text{me}/100\text{g土} \times 0.061$$

4.注释

（1）因碳酸根与重碳酸根很容易互相转化，故浸出液制备

后应立即进行此项分析。否则，某些土壤浸出液的pH和滴定时消耗的酸量，常因二氧化碳的逸出或吸收等原因而发生变化。

（2）甲基橙终点不易判断，滴定时可用空白样品作对照，否则易产生主观误差。

（二）电位滴定法

1.适用范围　适于如苏打盐土中因有机质较多时溶液带有红棕色时用，此时若用双指示剂法测定土壤中碳酸及重碳酸根，则终点很难判定，可采用电位滴定法以避免此弊病。

2.试剂配制及仪器

（1）pH缓冲液：pH4.01和6.87标准缓冲溶液〔参照第十三章六土壤活性酸(pH)的测定中电位测定法中该试剂配制〕。

（2）0.02*N*硫酸标准溶液，吸取浓H_2SO_4 5.6ml加水定容至1L，用标准硼砂标定其浓度，并将其准确稀释10倍。

（3）仪器：可用ZD-2型自动电位滴定计和DZ-1型自动滴定装置或pHS-2型酸度计，玻璃电极，甘汞电极。

3.测定步骤　用标准缓冲液校正ZD-2型电位滴定计上pH，并调节好终点pH至8.2。

用吸管吸取浸出液25ml于50ml小烧杯中，将烧杯放在DZ-1型滴定装置上，并向杯中投入一根搅拌棒（长约1.5cm，直径0.3cm的塑料管，管内放长1cm左右的铁丝，塑料管两端在酒精灯下烘熔封好），同时将两电极插入盛浸出液的小烧杯内，打开搅拌器开关自动搅拌，同时进行滴定。滴定自动停止后记录此消耗的硫酸毫升数V_1。调节终点pH至3.8。继续滴定至自动停止后记录消耗的硫酸毫升数V_2。取出电极用蒸馏水冲洗干净，作下一浸出液滴定。

4.结果计算

同双指示剂滴定法。

5.注释　如用ZD-2型自动电位滴定计测定在±0.2pH范围内都能得到满意结果。

二、氯根的测定

（一）硝酸银滴定法（莫尔法）

1.适用范围　本法应用较广，方法简便，滴定须在中性或微碱性介质中进行，尤其适用于盐渍化土壤的Cl^-离子测定。

2.试剂配制

（1）5%铬酸钾指示剂：铬酸钾（K_2CrO_4）5 g溶于少量水中，滴加饱和的$AgNO_3$溶液，直到出现棕红色Ag_2CrO_4沉淀为止，在避光处放置24h，过滤除去Ag_2CrO_4沉淀，将滤液稀释至100ml，贮于棕色瓶中备用。

（2）0.03N硝酸银标准溶液：准确称取经105°C烘干的AR $AgNO_3$ 5.097g溶于蒸馏水中，移入容量瓶后加水定溶至1 L，摇匀，保存于棕色瓶中。必要时用0.0400N NaCl标准溶液标定。

（3）0.0400N氯化钠标准溶液，准确称取约105°C烘过的AR NaCl 2.338g，溶于水后再加水定容至1 L。摇匀。

3.测定步骤　吸取浸出液25ml（或用滴定碳酸盐和重碳酸盐后的溶液继续测定Cl^-），用饱和$NaHCO_3$溶液或0.1N H_2SO_4溶液调至酚酞指示剂红色刚褪去（即使溶液pH达中性或微碱性）。向溶液中加5滴K_2CrO_4指示剂，用标准$AgNO_3$滴定至出现棕红色沉淀并不再消失为止。滴定时须剧烈振荡，以防终点早到。

4.结果计算

$$\text{土壤中}Cl^-\text{me/100g土}=\frac{N\times V}{\text{吸取浸出液毫升数}}\times\frac{\text{水}}{\text{土}}\times 100\%$$

$$\text{土壤中}Cl^-\%=\text{土壤中}Cl^-\text{me/100g土}\times 0.0355$$

式中：V——滴定时所消耗$AgNO_3$的体积；

N——$AgNO_3$的当量浓度；

0.0355——每1毫克当量氯离子的克数。

5.注释

①用铬酸钾做指示剂，K_2CrO_4的浓度应在0.0025—0.005M之间。且反应只能在中性或微碱性溶液中进行，即测定溶液应在

.5—.0.0之间。因为在酸性溶液中会发生如下反应：

$$2H^+ + 2CrO_4^{=} \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{=} + H_2O$$

降低了$CrO_4^{=}$的浓度，影响Ag_2CrO_4沉淀的生成。如在强碱条件下，则会产生如下反应：

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O\downarrow + H_2O$$

影响分析结果。故在滴定前一般须调至pH≈7。

②浸出液如有颜色影响滴定终点判断时，可用稀硝酸酸化后的活性炭脱色(最后滤液要用NaOH中和)；或者将浸出液蒸干，用过氧化氢去除有机质的颜色，再用蒸馏水溶解后进行测定，或者用电位滴定法测定。

③氯离子含量太高时，因生成白色氯化银沉淀过多而影响终点。如所取浸出液中的Cl^-超过2.5mg，此时应酌情减少浸出液吸取量。并于稀释后测定之。

④大量硫酸盐存在会干扰测定，当浸出液中硫酸根离子存在量在32mg以下时，对本测定一般无干扰。

（二）硝酸汞滴定法

1.适用范围　本法和$AgNO_3$法都是测定Cl^-离子的好方法，本法的滴定终点明显，灵敏度较高，但需调节溶液酸度，手续较繁。

2.试剂配制

（1）混合指示剂，0.5g二苯咔唑（苯肼羰偶氮苯）与0.05g溴酚蓝混合，溶于100ml95%酒精中。

（2）0.05*N*硝酸汞标准溶液：称取8.34g分析纯$Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$溶于100ml加有1.0—1.5ml浓硝酸的蒸馏水中，最后加水定容至1L，摇匀，用0.0400*N* NaCl标准溶液标定（标定方法与滴定浸出液相同）。

（3）0.05*N*硝酸溶液：量取3.2ml浓HNO_3（比重1.42），稀释至1L，摇匀，备用。

3.测定步骤　吸取水浸出液5—25ml（根据Cl^-含量，估计在1—2 me之内）于150ml三角瓶中，加水稀释至50ml，加混合指示剂10滴，并用0.05*N* HNO_3调至溶液呈黄色并再多加0.5ml

（pH 3 —3.5）。用标准$Hg(NO_3)_2$滴至葡萄紫色为止。

4.结果计算

$$Cl^-me/100g土=\frac{N_{Hg(NO_3)_2}\times V_{Hg(NO_3)_2}}{吸取浸出液毫升数}\times\frac{水}{土}\times100\%$$

$$Cl^-\%=Cl^-me/100g土\times0.0355$$

5.注释

①此法精确度较$AgNO_3$法高，更适合于少量Cl^-的测定，但汞剂有毒，须特别注意。

②浸出液的pH应控制在3.0—3.5范围内，pH高于此范围有负误差，pH低于此范围则产生正误差。

③如浸出液有颜色对终点有干扰，处理方法同$AgNO_3$法。

三、硫酸根的测定

（一）重量法

1.适用范围　本法适用于含硫酸根量高时选用，是测硫酸根的标准方法。若硫酸根含量低时，应采用其他方法。此法工作量大，不适于大批样品分析。

2.试剂配制

（1）1：3盐酸：1份浓HCl加3份蒸馏水混合。

（2）10%氯化钡水溶液：称取氯化钡10g溶于水后，加水稀释至100ml。

3.测定步骤　吸取50—100ml水浸出液于150ml烧杯中，在水浴上蒸干，加5 ml 1：3盐酸处理残渣，再蒸干，并继续加热1—2 h。用2 ml 1：3盐酸和10—30ml热水洗涤，用紧密滤纸过滤，除去二氧化硅，再用热水洗净。

滤出液在烧杯中蒸发至30—40ml，在不断搅拌中趁热滴加10%氯化钡至沉淀完全。在上部清液中再加几滴氯化钡，直至无更多的沉淀生成时，再额外添加2—4 ml氯化钡，继续在水浴上加热15—30min，取下烧杯，放置2 h。用紧密无灰滤纸过滤，烧杯中的沉淀用热水洗2—3次后转入滤纸，再洗至无氯离子，但沉淀

也不宜过多洗涤。

将滤纸包移入已灼烧称至恒重的坩埚中，小心烤干，焦化，灼烧至灰白色。最后在600°C高温炉中灼烧15—20min，然后在干燥器中冷却30min后称重。再将坩埚灼烧15—20min，称量至恒重（两次称重之差小于0.0003g）。

用相同滤纸和试剂同样处理，作空白处理，得空白重量。

4.结果计算

$$SO_4^{2-}\% = \frac{(BaSO_4\text{重量} - \text{空白重量}) \times 0.4116}{\text{与吸取的浸出液相当的样品重}} \times 100\%$$

$$SO_4^{2-}\text{me}/100\text{g土} = SO_4^{2-}\% \div 0.0480$$

式中：0.4116——$BaSO_4$换算成SO_4^{2-}的系数；

0.048——每1毫克当量硫酸根的克数。

5.注释

①$BaSO_4$沉淀应在微酸性溶液中进行，以防止一些阴离子（CO_3^{2-}，HCO_3^-，PO_4^{3-}，OH^-）的共沉淀，并使$BaSO_4$结晶颗粒增大，但溶液酸度不能太高，以免增加$BaSO_4$的溶解度，最好控制在0.05*N*左右。

②$BaSO_4$沉淀与滤纸共同灰化时，应保证空气充分供应，以免沉淀被滤纸烧成的炭所还原：

$BaSO_4 + 4\,C \longrightarrow BaS + 4\,CO$。故如发生沉淀呈灰色或黑色时，可在冷却后的沉淀中加2—3滴浓硫酸，然后小心加热至三氧化硫白烟不再发生为止，再在600°C温度下灼烧至恒重，灼烧温度不宜过高，以防$BaSO_4$分解。

（二）硫酸钡比浊法

1.适用范围 本法测定SO_4^{2-}浓度在2—40ppm范围内，并应尽可能使标准曲线与试样测定的条件保持一致，以减小误差。

2.试剂配制

（1）硫酸盐标准溶液：称取在105°C烘干的K_2SO_4细粉0.4537g，溶于水中，稀释至1000ml。此标准溶液的SO_4^{2-}浓度为250ppm。

（2）固体的氯化钡细末：把$BaCl_2 \cdot 2H_2O$用玛瑙研钵研细，使其通过0.5m.m.筛孔，小于0.25m.m.筛孔者不用，使$BaCl_2 \cdot 2H_2O$结晶大小在0.25—0.5m.m.之间，以使Ba^{2+}与SO_4^{2-}作用速度每次一致，以增加比浊的准确度。

（3）0.25%阿拉伯胶溶液：溶解0.25g阿拉伯胶于100ml水中。

（4）1：1盐酸溶液：1份浓HCl加1份蒸馏水。

3.测定步骤　吸取浸出液（土：水=1：5）10—20ml（视SO_4^{2-}含量而定，不得超过1 mgSO_4^{2-}）放入25ml容量瓶中，加6滴1：1HCl，摇匀，加1g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$细粒，振荡1min后，立即加入0.25%阿拉伯胶1—2ml（如SO_4^{2-}含量<20ppm加1ml，如SO_4^{2-}为20—40ppm加2 ml）。

把悬浊液定容至25ml，再摇动1min，在50—30min内在分光光度计上比浊（用440nm波长）读取吸收值。如待测液不清亮时，应以待测液作为空白调整零点。

在标准曲线上查出SO_4^{2-}浓度，如果SO_4^{2-}大于40ppm，应将浸出液稀释后重新测定之。

标准曲线的绘制：取硫酸盐标准溶液0，0.5，1.0，1.5，2.0，2.5，3.0，3.5，4.0ml分别放入9个25ml容量瓶中，用水定容，则SO_4^{2-}浓度分别为0，5，10，15，20，25，30，35，40ppm，按上述步骤进行，读取吸收值，以纵坐标表示吸收值，横坐标表示硫酸根的浓度（ppm），在方格纸上绘成标准曲线。

4．结果计算

$$\text{土壤中}SO_4^{2-}(\text{ppm}) = \text{比浊液浓度(ppm)} \times \frac{25}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{土壤中}SO_4^{2-}\% = \text{比浊浓度(ppm)} \times \frac{25}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 10^{-4}$$

$$\text{土壤中}SO_4^{2-}\text{mc/200g土} = \text{土壤中}SO_4^{2-}\% \times \frac{2000}{SO_4^{2-}}$$

$$\text{即土壤中}SO_4^{2-}\text{mc/100g土} = \text{土壤中}SO_4^{2-}\% \div 0.048$$

（三）EDTA容量法

1.适用范围　此法适用于少量硫酸根的测定，能测出浸出液中硫酸根的范围为1—5 mg。如硫酸根多于5 mg，应酌量减少浸出液的用量并稀释之。

2.试剂配制

（1）0.01molEDTA标准溶液：溶解3.723g的EDTA二钠盐（$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$或$Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$）于水中，定容至1L。其浓度必要时可用锌或钙标准溶液标定之。

（2）0.02*N*钡镁混合液：称取2.444g$BaCl_2 \cdot 2H_2O$和2.04g$MgCl_2 \cdot 6H_2O$溶于水中，定容至1L，摇匀。此溶液中钡、镁浓度各为0.02*N*（即0.01mol），每毫升约可沉淀硫酸根1mg。

（3）pH10的缓冲液：溶解33.75gNH_4Cl于285ml的浓NH_4OH中（比重0.90，含$NH_3$25%），加水稀释至500ml。

（4）钙、镁混合指示剂：称0.5g酸性铬蓝K，1g萘酚绿B和100g氯化钠在玛瑙研钵中研细混匀，贮于暗色瓶中，密封保存备用。

（5）铬黑T指示剂：称取铬黑T0.5g与100g干燥的NaCl共研至极细，贮于密闭棕色瓶中备用。

（6）1∶4 HCl：1份浓HCl加水4份。

3.测定步骤　吸取10—25ml浸出液（视硫酸根量多少而定，使含SO_4^{2-}在1—5mg范围内）于150ml三角瓶中，加1∶4HCl 5—8滴，加热至沸，趁热用10ml吸管缓慢地加入过量25—100%的钡镁混合液（一般用5ml），使硫酸根沉淀完全，继续微沸5 min，待充分冷却后放置2 h以上。

加pH10缓冲液3.5ml，摇匀，再加钙镁混合指示剂（或铬黑T指示剂）0.2g左右，摇匀后立即用EDTA标准溶液滴定至由红色变为蓝色。终点前如颜色太浅，可稍添加一些指示剂。记录所

用EDTA的毫升数为V_1。

空白标定：另取与浸出液同体积的蒸馏水（10—25ml）同样加1：4HCl 5—8滴，钡镁混合溶液5 ml，pH缓冲溶液3.5ml和钙镁混合指示剂0.2g，用EDTA溶液滴定至蓝色终点，记录EDTA毫升数为V_2。

土壤浸出液中钙镁合量的测定：吸取同体积的浸出液10—25ml，加pH10缓冲液3.5ml，和钙镁混合指示剂0.2g，摇匀，用EDTA溶液滴定至蓝色终点，记录所用EDTA毫升数为V_3。

4.结果计算

$$SO_4^{2-}\text{me}/100\text{g土}=\frac{[V_2-(V_1-V_3)]M\times 2}{\text{吸取浸出液毫升数}}\times 100\times\frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$SO_4^{2-}\%\approx SO_4^{2-}\text{me}/100\text{g土}\times 0.048$$

式中：M——EDTA溶液的克分子浓度。

5.注释

①吸取浸出液量与加钡镁混合液量应适应，即保证溶液中有相当过量的钡，才能使硫酸钡沉淀完全。

②在沸热的酸性溶液中沉淀硫酸钡后，必须充分冷却，陈化，使沉淀作用完全，沉淀颗粒粗大，以免在EDTA滴定时由于硫酸钡沉淀颗粒过细而溶解。沉淀时的溶液酸度不能太高，因硫酸钡沉淀的溶解度随酸度增大而增大，最好控制在0.05N左右。

③测定时溶液体积应在25ml左右，不够者加水稀释，多于25ml应浓缩，以保证沉淀的酸度及滴定时的pH。

④在硫酸根沉淀不多时，不妨碍滴定，沉淀多时，须滤出。

第四节　阳离子的测定

一、钙、镁离子的测定

（一）EDTA容量法

1.试剂配制

(1)2*N*氢氧化钠溶液：称取分析纯NaOH8g溶于无二氧化碳蒸馏水中，稀释至100ml。

(2)其余试剂均同测定硫酸根EDTA容量法。

2.测定步骤　吸取浸出液（1：5土水比）二份各25ml，分别放入150ml三角瓶中，加1：1盐酸2滴，充分摇匀，加热至沸2 min，赶出二氧化碳，取下冷却。

其中一份滴定钙镁总量：加pH10缓冲液3.5ml，使溶液达pH10，再加入钙镁混合指示剂（或铬黑T）约0.2g，以EDTA标准溶液滴定至溶液由红色变为蓝色，记录所消耗EDTA的ml数（V_1）。

另一份浸出液加2*N*NaOH2ml，使溶液达pH12以上，再加钙、镁混合指示剂（或钙指示剂）0.2g左右，以EDTA标准溶液滴定至溶液由红变蓝，记下读数为V_2。

3.结果计算

$$Ca^{2+}me/100g土 = \frac{V_2 \times M \times 2}{吸取浸出液体积} \times \frac{水}{土} \times 100\%$$

$$Ca^{2+}\% = Ca^{2+}me/100g土 \times 0.020$$

$$Mg^{2+}me/100g土 = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 2}{吸取浸出液体积} \times \frac{水}{土} \times 100\%$$

$$Mg^{2+}\% = Mg^{2+}me/100g土 \times 0.0122$$

式中：M——EDTA的克分子浓度；

2——将钙或镁的毫克分子量换算成毫克当量；

0.02——每一毫克当量钙的克数；

0.0122——每一毫克当量镁的克数。

（二）原子吸收光谱法

1.试剂配制及仪器

(1)钙标准溶液：准确称取$CaCO_3$（GR）2.497g于小烧杯中，加水10ml，在搅拌下滴加6*N* HCl溶液直至$CaCO_3$溶解为止，加热驱除CO_2，冷至室温后转入1000ml容量瓶中，稀释至刻度即为1000ppm。再由1000ppm稀释至100ppm工作液。然后用100ppm

工作液配成0、1、2、4、8、16、20ppm钙的标准系列溶液。

(2)镁标准溶液，准确称取$MgSO_4 \cdot 7H_2O$(GR)10.139g用无离子水溶解，（或称0.1000g光谱纯金属镁溶于稀HCl）用水定容至1L，即为1000ppm镁的标准溶液。再稀释成100ppm工作液。然后再配成0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2ppm镁的标准系列溶液。

(3)仪器：以WFD-Y 2型原子吸收分光光度计为例。

2.仪器的工作条件

①测定钙元素的仪器工作条件：波长：4227A，狭缝：0.1mm，灯电流：8mA，负高压：0.3kV，燃烧器高度11mm，空气流量：7.5L/min，乙炔流量：1.5L/min。

②测定镁元素的仪器工作条件：波长2852A，狭缝：0.1mm，灯电流8mA，负高压0.3kV，燃烧器高度：7mm，空气流量7.5L/min，乙炔流量1.5L/min。

3.测定步骤　吸取浸出液50ml(测钙、镁的滤液，在过滤后应立即加1:1 HCl 1—2滴酸化，以防钙镁离子发生沉淀）于小烧杯中，用原子吸收分光光度计按工作条件测定钙、镁离子。对于一般土壤样品由于水溶性铝硅磷等元素都极少，因此可不必加入消除干扰的试剂。具体可参看第十三章土壤阳离子交换性能的测定第一节中三、交换性钙镁测定的原子吸收光谱法中有关部分。

4.结果计算

$$Ca^{2+}\text{me}/100\text{g}土 = 溶液中\text{ppm} \times 5 \times 0.00499$$

$$Ca^{2+}\% = 溶液中\text{ppm} \times 5 \times 10^{-4}$$

$$Mg^{2+}\text{me}/100\text{g}土 = 溶液中\text{ppm} \times 5 \times 0.00822$$

$$Mg^{2+}\% = 溶液中\text{ppm} \times 5 \times 10^{-4}$$

式中：　5——浸出液的土：液比例；

0.00499——由钙的ppm换算成me/100g土的换算系数$\left(\frac{2000}{40.08} \times 10^{-4}\right)$；

0.00822——由镁的ppm换算成me/100g土的换算系数

$$\left(\frac{2000}{24.305}\times 10^{-4}\right);$$

10^{-4}——由ppm换算成%。

二、钾、钠离子的测定

（一）火焰光度法

1.试剂配制及仪器

(1)钾、钠混合标准溶液：先分别配制1000ppm Na和K的标准溶液，然后配成混合标准溶液。1000ppm Na标准溶液：称取分析纯NaCl(105℃烘4h)2.5421g，用无离子水溶解并定容至1L。

1000ppmK标准溶液：称取分析纯KCl（105℃烘4—6 h）1.9068g溶于无离子水中，定容至1L。

将1000ppm Na和K标准溶液等体积混合，即得500ppm的K，Na混合标准溶液，贮于塑料瓶中。应用时配制成0、1、3、5、10、20、30、50、70ppm的Na、K混合标准系列溶液。

(2)0.1M $Al_2(SO_4)_3$溶液：34g $Al_2(SO_4)_3$或66g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$溶于1L水中。

(3)仪器：以蔡氏三型火焰光度计为例。

仪器工作条件：

空气压力：0.4kg/cm²，石油液化气压力：20mm水柱。

2.测定步骤　吸取浸出液（1∶5土液比）50ml，按仪器工作条件调整好仪器，然后可直接用火焰光度计测定滤液中的钾、钠离子，具体参看第十八章土壤阳离子交换性能的测定第一节中四、交换性钾钠的测定（一）火焰光度法的有关部分。

3.结果计算

$$K^+me/100g土 = 溶液中Kppm \times 5 \times 0.00256$$

$$K^+\% = 溶液中Kppm \times 5 \times 10^{-4}$$

$$Na^+me/100g土 = 溶液中Nappm \times 5 \times 0.00435$$

$$Na^+\% = 溶液中Nappm \times 5 \times 10^{-4}$$

式中：　　5——浸出液的土液比例；

0.00256——由钾的ppm换算成me/100g土的换算系数；

0.00435——由钠的ppm换算成me/100g土的换算系数；

10^{-4}——由ppm换算成%。

4.注释　实验证明钙达400ppm对钾的测定无影响，但对钠来说钙超过20ppm就会有影响，随钙量的增加，正干扰随之加大，为消除其干扰，在测定钠标准系列及浸出液时，每25ml中加0.1mol硫酸铝溶液1ml后再行测定即可。Mg一般不影响Na的测定，除非Mg：Na比率超过100。

（二）钠电极法

1.试剂配制及仪器

(1) 2×10^{-1}mol氯化钠标准溶液：准确称取经105℃烘干的NaCl（分析纯）11.690g，溶于蒸馏水或去离子水中，定容至1L，摇匀，备用。用逐级稀释法配成2×10^{-2}mol，2×10^{-3}mol，2×10^{-4}mol的NaCl标准溶液。

(2)1mol醋酸镁溶液（可加几滴氯仿以防发霉）。

(3)仪器：用钠离子浓度计（pNa计）或pHS-2型酸度计。

2.测定步骤

(1)用pNa计测定时。

定位：将钠电极和甘汞电极插入pNa为3（即10^{-3}mol NaCl）的标准溶液中，转动定位开关，使指针指在“3”处。

浸出液测定：吸取浸出液和1mol醋酸镁各10ml于50ml烧杯中，插入钠电极及甘汞电极，直接测得pNa值，换算成钠的克离子浓度（C_{Na^+}）。

(2)若用PHS-2型酸度计测定时。

标准曲线制作：分别吸取2×10^{-4}mol，2×10^{-3}mol，2×10^{-2}mol，2×10^{-1}mol标准NaCl 10ml于50ml烧杯中，再分别加入1mol醋酸镁10ml并混匀，即为1*N*醋酸镁中含钠量分别为10^{-4}mol、10^{-3}mol、10^{-2}mol、10^{-1}mol的钠标准溶液。再将钠

电极和甘汞电极插入标准系列溶液中，分别测定毫伏值(mV)。然后再在直角座标纸上，用纵轴表示毫伏值，横轴表示钠浓度的负对数（pNa），绘制mV-pNa标准曲线。

浸出液测定：吸取浸出液和1mol醋酸镁各10ml于50ml烧杯中，插入钠电极和甘汞电极，测定毫伏值（mV），然后在mV-pNa标准曲线上查得相应的pNa值，再换算成钠的克分子浓度（C_{Na^+}）。

3.结果计算

$$Na^+me/100g土 = \frac{C_{Na^+}\times 2\times 10^3}{1000}\times\frac{吸取毫升数}{相当样品重}\times 100$$

$$Na^+\% = Na^+me/100g土\times 0.023$$

式中：C_{Na^+}——钠克离子浓度；

2——换算成原浸出液浓度；

10^3——换算成毫克分子浓度（即毫克当量）；

1000——换算成每毫升中的毫克当量；

0.023——每毫克当量钠的克数。

4.注释

①新电极使用前，需用脱脂棉浸稀氨水轻轻擦洗其球部，然后用蒸馏水冲洗后浸泡在$10^{-2}M$NaCl溶液或蒸馏水中12h，即可使用。

②用醋酸镁固定离子强度时，应扣除“空白”溶液的含钠量。

③测定时甘汞电极盐桥中扩散出来的KCl能污染浸出液，可用双液接界甘汞电极（外桥用0.1mol NH_4Cl溶液）即可避免。

（三）钾的四苯硼钠比浊法

1.试剂配制

（1）1%四苯硼钠溶液：称取1gNaB$(C_6H_5)_4$溶于100ml的0.01N NaOH溶液中，贮于棕色瓶中，在室温下可保存三个月。

（2）3%EDTA-甲醛溶液：称取3gEDTA溶于90ml水中，再加37%的甲醛10ml，贮于棕色瓶中备用。

（3）氯化钾标准溶液，称取烘干的KCl 0.2383g溶于水中，稀释至1 L，其浓度为125ppm的K。

（4）标准曲线的制作：吸取KCl标准溶液1、2、3、4、5、6 ml分别放入6个25ml容量瓶中，则K^+浓度分别为5、10、15、20、25、30ppm，按下列测定步骤进行，用440nm的波长比浊读数，以NaB（C_6H_5）$_4$和3%。EDTA-甲醛液作空白调整零点，在直角座标纸上，以吸收值为纵座标，K的浓度为横座标，绘成标准曲线。

2.测定步骤　吸取土水比为1：5的土壤浸出液10ml在25ml容量瓶中，加水至20ml，加3%EDTA--甲醛溶液1 ml，摇动半分钟，再加1%NaB（C_6H_5）$_4$ 1 ml，定容成25ml，摇匀，在5—10min内比浊，用440nm波长或蓝色滤光片读数。在标准曲线上查出K^+的浓度。如待测液不太清亮时应以待测液作为空白调整零点。

3.结果计算

$$\text{土壤中}K^+\% = \text{比浊液中K ppm} \times \frac{25}{V} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 10^{-4}$$

$$\text{土壤中}K^+\text{me/100g土} = \text{土壤中}K^+\% \times \frac{1000}{K}$$

式中：V—所吸取的浸出液毫升数。

Na^+的计算：

把各个阴离子的me/100g土相加，减去$Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+$的me/100g土之和，估计算出。

因为阴离子me/100g土之和＝阳离子me/100g土之和。

所以Na^+me/100g土＝阴离子me/100g土－($Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+$)me/100g土。

（四）差减法

($Na^+ + K^+$)me/100g土＝阴离子me/100g土－($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)me/100g土又因土壤可溶性钾钠含量中，绝大部分为钠离子，

所以：

$$(Na^+ + K^+)\% \approx (Na^+ + K^+)\ me/100g土 \times 0.023$$

第五节　土壤中的石膏及石膏需要量的测定

一、土壤中石膏的测定（电导法）

1.适用范围　本法适用于石膏含量低的土壤。

2.试剂配制　丙酮，分析纯、沸点56.5±1℃。

3.测定步骤　称取适量的，通过2 mm筛孔的风干土（如石膏含量小于1.3%时用10g土壤）放在250ml三角瓶中，加足量的水使石膏溶解。50ml水可溶解$CaSO_4$约0.1g或$CaSO_4 \cdot 2H_2O$约0.13g，约等于1.5me的$CaSO_4$。如测得结果发现石膏含量接近15me/100g土或1.3%时，应重新用更大一些的土水比例来浸提。

将三角瓶塞好，在15min内用手振荡6次，或者在振荡机上振荡半小时。然后用中孔滤纸过滤。吸取滤液20ml（含$CaSO_4$ 0.1—0.6me）放在50ml的锥形离心管内，加20ml丙酮，将液体混合，静置片刻（5—10min），使沉淀絮凝。放在离心机上，用1000倍重力(半径为24cm的离心机，每分钟2000转)离心3 min，使悬液澄清，倾出上部清液，把离心管口部在滤纸上沥干5 min。再用10ml的丙酮将管壁上的沉淀洗下，使其分散，重新离心3min，倾清、沥干。

最后准确加40ml的蒸馏水塞好，振荡使其完全溶解，测定该溶液的电导。将电导度改算成EC_{25}，如果以每差1℃电导差2%计算，可用下式计算：

$$EC_{25} = ECt\ [1 + 0.02(25 - t)] = KSt\ [1 + 0.02\ (25 - t)]$$

4.结果计算　溶液中石膏含量可参阅International Critical tables中Bower和Huss的数据，摘引如表14—6。

它们的关系即可由下式近似的表示出来

$$CaSO_4 me/L = EC_{25}\ (mS/cm) \times 12.5$$

表 14 - 6　土壤中石膏含量与电导率的关系

$CaSO_4$浓度(me/L)	25℃时电导率(mS/cm)
1	0.121
2	0.226
5	0.500
10	0.900
20	1.584
30.5	2.205

$$\text{土壤中}CaSO_4\cdot 2H_2O\text{me}/100\text{g土} = \frac{\text{me}}{1000}\times 100\times \frac{\text{水}}{\text{土}}\times 2$$

$$\approx 0.2\times \text{me}\times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{土壤中}CaSO_4 = \cdot 2H_2O\%-CaSO_4\ 2H_2O\text{me}/100\text{g土}\times$$

$$\times \frac{CaSO_4\cdot 2H_2O}{2000} = 0.2\times \text{me}\times \frac{CaSO_4\cdot 2H_2O}{2000}\times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$= 10^{-4}\times \text{me}\times CaSO_4\cdot 2H_2O\times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

上式中 2 是测电导时40ml溶液与原先吸取20ml滤液的系数。

或者用电导法测得土水比为1：10的浸出液中总盐me/100g土减去饱和浸出液中总盐的me/100g土，即可认为是$CaSO_4\cdot 2H_2O$的大概含量（me/100g土）。

二、土壤石膏需要量的测定

1.试剂配制

（1）饱和的石膏溶液：加 5 g化学纯的$CaSO_4\cdot 2H_2O$于 1 L的蒸馏水中，搅动 1 h，过滤。吸取滤液 5 ml，用0.01mol EDTA测定Ca^{2+}量A，Ca浓度应该在28—30me/L，测定Ca^{2+}的方法与测定硫酸根的EDTA容量法相同。

（2）其他试剂同本章用EDTA测定SO_4^{2-}所用试剂的配制。

2.测定步骤　称取 5 g风干土，放在250ml三角瓶中，准

确加入100ml石膏饱和溶液，塞好，间歇振荡10min。然后用干滤纸过滤，吸取滤液5 ml，加$MgCl_2$标准溶液1 ml，缓冲液1 ml，K—B混合指示剂0.1g（或用铬黑T）。然后用0.01mol EDTA标准溶液滴定至红色变为蓝色终点。记下滴定读数B。

3.结果计算

$$\text{土壤吸附}Ca^{2+}\text{量me/100g土} = \frac{(A-B)\times mol\times 2}{0.25}\times 100$$

式中：A——滴定5 ml石膏饱和溶液需要0.01molEDTA的毫升数；

B——滴定5 ml土壤滤液需要0.01mol EDTA的毫升数；

mol——EDTA的克分子浓度；

2 ——将钙或镁的毫摩尔数换算成毫克当量数；

0.25——土样重（g）。

当（A）＜（B）时，说明土壤中原含有较多的Ca^{2+}和Mg^{2+}，那就不需要施用石膏。

$$\text{石膏需要量（斤/亩）} = \frac{(A-B)\times 2\times M}{0.25}\times \frac{CaSO_4\cdot 2H_2O}{2000}\times 300,000$$

4.注释

①施入田间石膏并非纯石膏，而含有一定杂质，还应计算出每亩施含杂质的石膏多少。实际上在改良碱土时施入石膏的数量并不一定要理论上计算的那么多。因为在改良土壤时并不需要把土壤胶体上吸附的Na^+全部代换出来（例如75%），另外本方法中把K饱和程度也包括进去了，而交换性K实质上并不像Na那样会产生不利影响，因此一次施用石膏的数量一般相当于理论计算量的1/2或1/3即可。

②根据北京农业大学1980年土壤农化分析实验（上）所用方法，在土样用饱和石膏浸提前，先用80%乙醇分次淋洗土样，直至无钙及仅含痕量Cl^-为止。目的在于洗去可溶性盐分中可能存在的可溶性钙镁盐类，从而使测定结果更准确。

第六节　土壤中碳酸钙的测定

土壤中的碳酸盐以$CaCO_3$为主，但也有少量以$CaCO_3 \cdot MgCO_3$和水溶性碳酸盐和碳酸氢盐等形态存在。不论其存在形式如何，通常均以$CaCO_3$%来表示碳酸盐的含量。有时也以每百克土壤所含$CaCO_3$或CO_2的毫克当量数（me/100g土）表示之。

一、气量法

（一）适用范围　本法虽不及重量法及容量法准确，但比较快速简易，同时具有一定的准确度（绝对误差0.5%）。

（二）试剂配制

1.1∶3盐酸溶液（化学纯）。

2.氯化汞粉末（化学纯）。

3.2.5%氯化亚锡水溶液：用时配制。

（三）测定步骤　称取通过0.5mm筛子的风干土样0.50—10.00g(根据$CaCO_3$含量而定)，放入250ml的三角瓶(反应瓶)中，用蒸馏水湿润样品和瓶壁（如果样品中含有硫化物时，应另加0.5g左右氯化汞粉末)。向固定在橡皮塞上的弯曲小试管中加入10ml的1∶3HCl,试管外和底部若沾有酸溶液时应用滤纸擦干（防止在未测定CO_2前盐酸滴入三角瓶中)。将带有橡皮塞（其中带有三通活塞，使其与外部空气相通）的小试管，放入三角瓶中，用两指捏住瓶口，塞紧塞子（此时

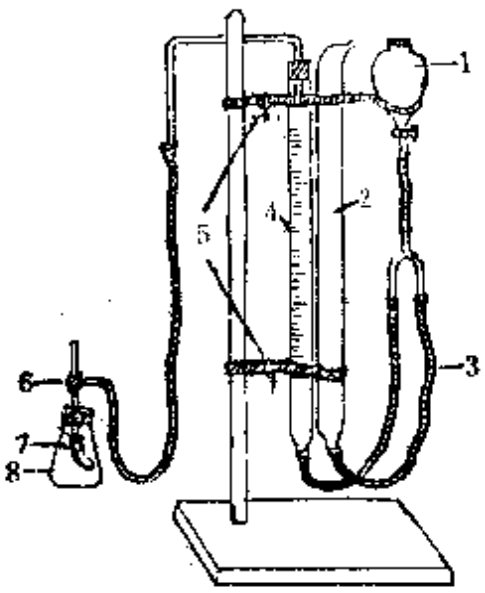


图14-6　碳酸钙气量法测定装置

1.分液漏斗　2.水平调量管　3.橡皮管
4.气体量管　5.固定夹　6.三通活塞
7.盛盐酸弯管　8.250ml三角瓶

不能用手直接接触瓶壁）。用分液漏斗中的溶液调节零点或一定刻度，记下读数（第一次读数）。关好三通开关（与外部空气隔绝），用坩埚钳夹住三角瓶颈将其倾斜，使小试管中之HCl分2—3次倒入三角瓶内，防止CO_2发生过于激烈，不使气量管中液体喷出，亦防止样品溅在瓶塞上面引起误差。充分摇动三角瓶约15min，再用分液漏斗调节两管中的液面使之在同一水平面上。然后再摇动三角瓶，当液柱不再移动时，记下第二次读数（摇动和作用时间的长短也要根据碳酸钙的含量多少，温度的高低而定）。将第二次读数减去第一次读数，两次读数之差即V。同时要做空白试验（V_0）。

或者精确称取分析纯$CaCO_3$ 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4g于250ml三角瓶中，按上面相同测定步骤，分别测得CO_2体积毫升数。然后按$CaCO_3$克数为横座标，以CO_2毫升数为纵座标，在方格纸上绘制成标准曲线。可根据测得的待测样品CO_2毫升数，在标准曲线上直接查得$CaCO_3$克数，再换算成$CaCO_3$含量百分数。

（四）结果计算

$$CaCO_3\% = \frac{(V - V_0) \times r \times 2.27}{\text{烘干土样重} \times 10^6} \times 100$$

式中：r——每毫升CO_2微克重，可根据气压和气温在CO_2比重表上查出（附录表十五）；

2.27——将CO_2换算成$CaCO_3$的常数；

10^6——将CO_2微克换算成克；

100——换算成百分数。

$$\text{或者}CaCO_3\% = \frac{\text{由标准曲线查得}CaCO_3\text{重量(g)}}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

（五）注释

①测定前应先查看气压表和气温表，记下读数，并先将样品进行半定量试验，以确定应称取的样品量，同时也可检查是否有硫化氢气味（如有气味则加氯化汞使其沉淀消除影响）。通常将待测土样0.1g左右，放在瓷板上，加上2—3滴1：3盐酸，看

其发泡程度来估计$CaCO_3$的含量并闻其气味。若加HCl后，看不出有明显的CO_2气泡发生，$CaCO_3$含量在1%以下，应称取样品10g左右；若能明显地看出CO_2小气泡又有一定时间性，估计$CaCO_3$含量在1—2%之间，应称取样品5 g；若发泡激烈而不持久，其$CaCO_3$含量在2—5%，应称取样品1 g；若发泡激烈而且持久，其含量在5%以上，应称取样品0.5g。

②为消除水气压和$CaCO_3$分解热的影响，在待测的三角瓶中用蒸馏水湿润样品及瓶壁和瓶口（瓶口有水则橡皮塞塞紧时不致漏气），使瓶内的水气达到平衡，并使$CaCO_3$的分解热得到缓冲。有时$CaCO_3$含量过高（20%以上），只有冷却至室温再进行读数。

③三角瓶的体积规格要基本一致，特别是瓶口内壁要圆滑，否则不仅操作不便，还会有漏气的可能。

④操作时不要用手直接接触三角瓶壁，只要用三个指头捏住瓶口或瓶颈，塞好瓶塞即可。必要时应带手套将瓶塞塞好，再关闭与外界相通的活塞，以防手的温度使瓶中气体膨胀，影响结果。

⑤两水柱中的溶液要呈酸性（为1 N硫酸溶液），以防止吸收CO_2，测定过程中要随时调整两管中液面高度，不要相差太大，防止溶解CO_2。

⑥测定之前要严格检查整个系统是否密闭，不能有漏气之处，以免影响结果。检查方法：将三角瓶塞塞好后，再关闭与外界相通的活塞，然后打开分液漏斗的活塞，降低或抬高分液漏斗的溶液，使两水柱的液面形成10ml左右的位差，最后关闭分液漏斗的活塞，经半小时后观察位差有否变化，如果无变化，即无漏气之处；如有变化，须分段检查，找出漏气之处。

⑦为了防止土壤中含有MnO_2的干扰，要在50ml 1∶3HCl中事先加入2.5%$SnCl_2$ 5—6滴，目的是将四价锰还原为二价锰，从而消除氯气的影响。

⑧为防止产生H_2S气体（水稻土或沼泽土可能有硫化物），

要加0.5g氯化汞。

⑨分解碳酸钙用的HCl以1：3浓度为宜，若浓度大于1：3时，盐酸易于蒸发，产生气体，使结果偏高；小于1：3时，不仅作用速度缓慢，且使$CaCO_3$分解不完全，从而使结果偏低。

二、容量法

（一）适用范围　吸收瓶中0.5*N* NaOH25ml，最多能吸收0.625g$CaCO_3$放出之CO_2，故称取之土样含有的$CaCO_3$应远少于0.625g，一般若土壤$CaCO_3$含量在5%以上者，称取土样应少于10g。本法有较高的准确度，但其仪器装置较繁。

（二）试剂配制

1．0.25*N*盐酸标准溶液；

2．0.5*N*氢氧化钠标准溶液；

3．含氯化亚锡的1*N*盐酸溶液：吸取8.6ml浓HCl加蒸馏水至100ml，并溶解5 g$SnCl_2 \cdot 2H_2O$于其中。

4．1 mol $BaCl_2$溶液：称244g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$溶于1L无CO_2的蒸馏水中，并调节至酚酞中性。

5．1%酚酞指示剂：1.0g酚酞溶于100ml 60%乙醇中。

6．0.04%溴百里酚蓝指示剂，0.04%酒精溶液。

其他有：浓H_2SO_4，Ag_2SO_4饱和溶液，碱石灰或40%KOH，甘油。

（三）仪器装置　如图14-7。

图14-7中样品瓶为200ml三角瓶，U形管底部装玻璃珠，两边各放一层玻璃棉，两臂内均装过20筛孔的浮石，左臂者用浓Ag_2SO_4饱和，右臂者用新煮过的浓H_2SO_4饱和。溴百里酚蓝指示液仅供指示装置系统内有无CO_2之用，内装1 ml0.04%溴百里酚蓝及10ml水。吸收柱内装直径为4—6mm的玻璃珠。柱与皮塞接触处可用少量甘油润滑，以便调节柱的高度。碱石灰塔也可用装液KOH的洗气瓶代替以防空气中CO_2侵入。

（四）测定步骤　称取通过0.5mm筛孔的风干土样10g

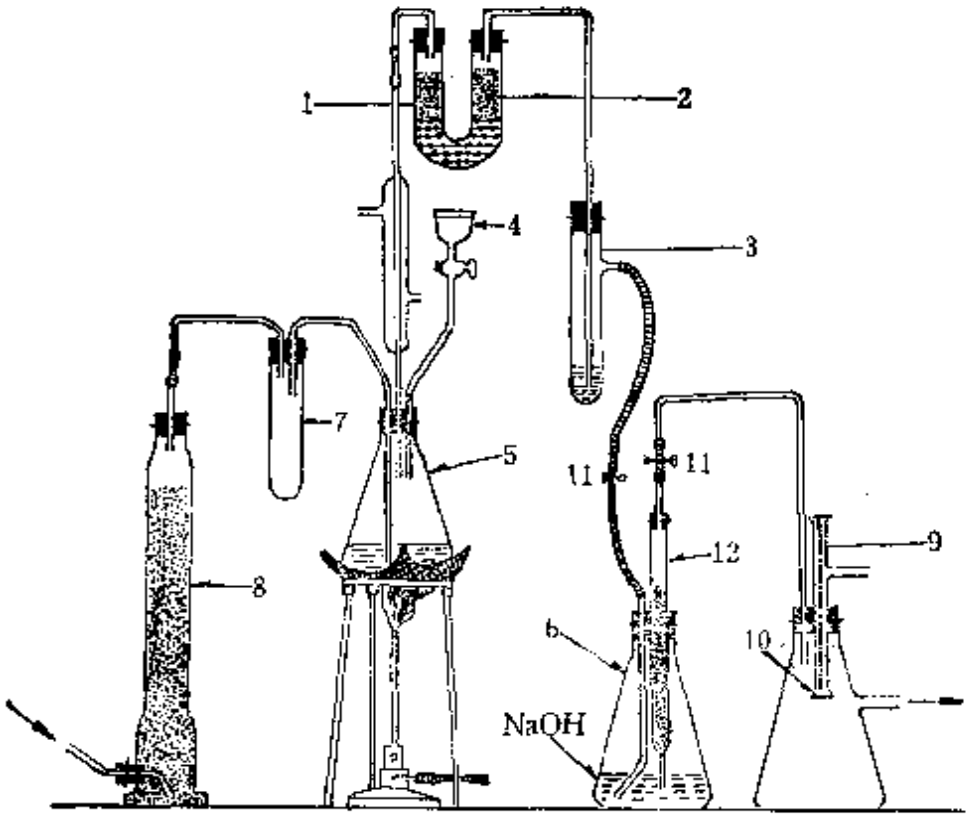


图 14-7　二氧化碳的测定装置

1.Ag_2SO_4浮石　2.浓H_2SO_4浮石　3.溴百里酚蓝指示剂　4.冷凝器　5.样品瓶　6.CO_2吸收瓶　7.阱　8.碱石灰塔　9.具弹性的管子　10.抽气调节阀　11.胶管夹　12.吸收柱

（$CaCO_3$含量在5％以上者可酌量少取），放入样品瓶按本书图14-7所示关系装置成一测定系统，检查全系统是否漏气。用抽气龙头慢慢地抽吸，让空气从进气口进入，通过碱石灰塔的吸收去除CO_2，至溴百里酚蓝指示液由黄变蓝为止，此时表示系统内已无CO_2存在。然后将开关K_1及K_2关紧，打开吸收瓶塞，准确吸取25.00ml 0.5*N* NaOH，注入吸收瓶中，并加入25ml无CO_2的水。调节吸收柱的高度，使抽气时柱内液面恰好上升到玻璃珠上端为度。打开开关K_1及K_2继续抽气，保持一定的气流速率，使通过吸收瓶内NaOH的汽泡每秒约有3—5个。由分液漏斗慢慢地加入1*N*HCl（含有$SnCl_2$）约50ml。开放冷凝器的流水，用小火慢慢加热样品瓶至土液沸腾，如此继续抽气和沸腾，至溴百里酚蓝由黄变蓝为止（约30min）。然后打开吸收瓶上的塞子，

再打开吸收柱上的塞子，关闭抽气唧门。用无CO_2的水向淋洗柱内注洗5次，再洗柱外和进气管内外，共用水约100ml。加入1 mol $BaCl_2$ 15ml以沉淀碳酸盐，再加2滴酚酞指示剂，立即塞好瓶子，防止CO_2侵入。过量的NaOH用0.25N HCl标准溶液回滴。记录所用HCl的毫升数为$V_{土}$，其当量浓度为N_{HCl}。另作空白标定，操作完全同上，但不用土样，求得HCl的毫升数为$V_{标}$。

（五）结果计算

$$CaCO_3\% = \frac{(V_{标} - V_{土})\ N_{HCl}}{烘干土样重} \times 100 \times 0.0500$$

式中：0.05——碳酸钙每毫克当量的克数。

第十五章　土壤矿物成分的全量分析

土壤是由多种岩石和矿物风化而来，在整个成土过程中，这些组成岩石矿物的元素及化学成分，在土体中进行重新分配，分析土壤矿质全量组成的目的，在于了解这些组成元素的迁移和变化，阐明土壤化学性质在成土过程中的演变情况及土壤肥力背景情况及土壤发生发育程度。

对有些土壤只要分析土体样品就可以明显地看出它们的变异，但有时土壤的胶体部分的化学成分更能说明问题。例如，从$\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$，或$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$的分子比率（即用这些氧化物的分子量分别除它们含量百分数所得的分子数之间的比例）就可以说明土壤矿物的风化程度。这都有助于对土壤类型的划分，土壤区划和土地的合理利用。

土壤矿质全量分析的各元素含量，通常都以氧化物的百分数表示，可以用烘干土为基础的百分含量表示。其百分数中除矿物元素含量外，还包括土壤中的有机质，矿物中的化学结合水、碳酸盐等。

我国土壤类型复杂，现将主要土壤类型表层土壤的化学组成列入表15-1。

第一节　矿物胶体样品的制备

（一）试剂配制

1. H_2O_2　6—10%。

2. 0.2*N* HCl　250ml浓HCl(比重1.19)用水稀释至15L。

表 15-1　我国几种土壤表层的化学组成（%）

土壤类型	深　度 (cm)	烧失	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	采　样　地　点
灰钙土	7—27	—	60.13	14.16	5.38	—	—	10.27	2.84	—	—	—	新疆巩留
*棕钙土	0—18	4.6	76.13	11.26	3.60	—	—	3.02	1.21	—	—	—	内蒙古伊克昭盟
*栗钙土	0—10	11.55	68.58	13.33	2.98	—	—	9.78	—	—	—	—	辽宁阿鲁科尔沁旗
*黑钙土	5—15	18.05	66.91	17.98	5.91	—	—	1.94	1.77	—	—	—	黑龙江呼伦贝尔盟
黄绵土	2—12	—	58.86	12.48	4.45	0.60	0.09	6.05	2.25	2.12	1.86	—	甘肃子午岭
黑垆土	2—12	—	63.66	12.31	4.62	0.65	0.09	5.35	2.09	2.25	1.86	0.17	陕　北
**埁　土	0—20	—	70.14	16.22	5.91	0.56	0.11	0.27	2.58	2.27	1.03	0.16	陕西武功
*褐　土	5—17	—	70.15	15.12	5.83	0.73	—	1.52	1.77	2.40	1.85	—	山西沁源
黄　壤	0—20	10.99	70.35	10.35	5.29	1.17	0.02	—	0.54	0.78	0.16	—	贵州仁怀
红　壤	0—15	—	69.65	14.01	5.13	0.70	痕迹	痕迹	痕迹	2.70	1.07	0.06	江西省花岗岩母质
铁质砖红壤	0—30	—	34.80	22.79	21.45	2.29	0.19	痕迹	0.47	0.06	0.08	0.17	广东玄武岩母质
风沙土	0—10	—	82.82	5.67	1.90	0.38	0.04	1.99	0.78	2.08	—	0.048	新疆毛乌素沙地
黑毡土	0—9	—	69.13	15.78	5.51	0.82	0.06	1.70	0.32	3.51	2.78	0.25	西藏帕里

*　这几个土壤的组成系以烧干基计算，其他土壤的成分以烘干基计算。

**　埁土的组成均以无$CaCO_3$灼烧土计算。

此表由“中国土壤”中摘录整理。

3．0.5N $Na_2C_2O_4$溶液　称33.5g$Na_2C_2O_4$用水溶解后稀释至1L。

4．0.05N HCl　62.5ml浓HCl用水稀释至15L。

5．1：9HCl　1份浓HCl与9份水混均。

6．0.5N NaOH溶液　称20gNaOH(化学纯)用水溶解后稀释至1L，贮于塑料瓶中备用。

7．10%NH_4OH溶液(V/V)　10ml浓NH_4OH（比重0.9)用水稀至100ml。

8．1N $(NH_4)_2CO_3$溶液　称48g $(NH_4)_2CO_3$溶于1000ml水中。

（二）测定步骤

1.去除有机质　称取过1mm筛孔的风干土样5—10g，放入250ml的烧杯中，加6—10%H_2O_2 40ml，不时搅动土液以分解有机质，必要时盖好表面皿，在水浴上加温。在H_2O_2氧化有机质时若发生大量气泡，可滴加异戊醇以防止泡沫溢出烧杯。在有机质含量不太多时，可以分解完全，否则须重复进行至完全分解为止。最后将其煮沸以分解剩余的H_2O_2。冷却后倾弃去上面清液。

2.脱钙　含碳酸盐的土样，在有机质分解后逐次加入0.2N HCl，每次约10ml，直至无CO_2产生为止。为保证HCl有足够的浓度，每次加入HCl前，应先倾去土样上面的清液。碳酸盐含量高的土样，HCl浓度可适当增加。

去除土样中碳酸盐后，用0.05N HCl冲洗土样至多孔瓷漏斗上减压过滤，再用0.05N HCl继续淋洗土样，直至滤液中无Ca^{2+}为止。

若为酸性土壤，且有机质含量又少，如红壤的B、C层，上述二步操作可全省略，将土壤直接进行分散。

3.分散土壤

方法（1)(适用于微酸性、中性及石灰性土壤)：将土壤洗入500ml的振荡瓶（或普通的三角瓶）使水量达150ml，而后加入

0.5N $Na_2C_2O_4$10ml，振荡8h，洗入600—1000ml的高型烧杯中，在烧杯的外壁距杯底5 cm（虹吸管吸嘴的高度）和15cm处（虹吸管吸嘴高度5 cm＋沉降深度10cm）各划一条线，加入悬液并加水至液面正好在15cm，用带橡皮头的玻璃棒搅拌1—2 min，使悬液上下均匀。搅拌一停止，立即记下时间，并将温度计插入悬液中，另一端悬挂在架子上，读下温度后，盖上盖子，在沉降时间内至少测量3—5次温度，取其平均值，然后根据温度查表（表5-6）得到沉降10cm所需时间。

吸取时掀去盖子，轻轻移去温度计，在规定时间的前30s将虹吸管轻轻插入烧杯中（图15-1）吸取胶体悬液至另一大烧杯中，此时，原来的烧杯中尚剩下5 cm深的带有土浆的悬液。向盛有土浆的烧杯中加0.5N $Na_2C_2O_4$8ml，加水至刻度，搅拌后同上述的手续进行第二次吸取。如此反复，直至静置规定时间后10cm深处的上部溶液清彻透明为止。

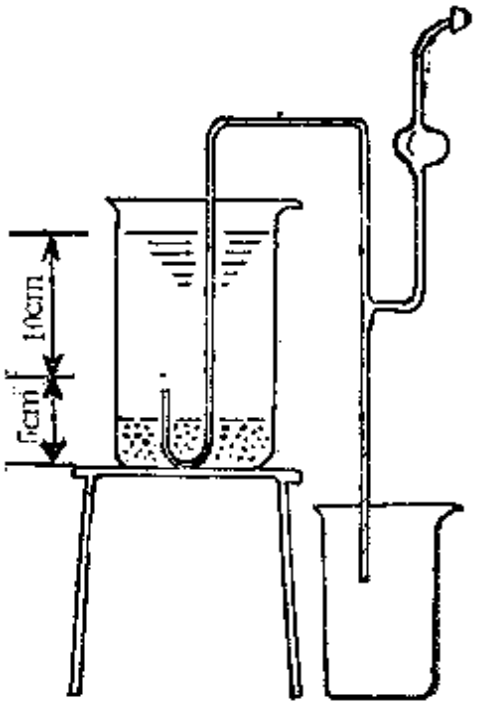


图 15-1　虹吸装置

在盛有吸取出胶体悬液的烧杯中，滴加1 ∶ 9 HCl，至粘粒现絮固现象为止（不宜过多），放置澄清，用虹吸管吸出上部清液弃去，用蒸馏水（最好用酒精）洗至无Cl^-。取出阴干一定时间后再烘干研细备用。

方法（2）：加碱研磨—振荡法（适用于中性及酸性土壤）。

称取过1 mm筛孔的土样10g，放于研钵中，加蒸馏水约5 ml，放置半小时，使土壤完全湿润，然后分数次滴加0.5N NaOH，并不断用带橡皮头玻棒研磨。加入碱的总量大致相当于该土壤的阳离子交换量，继续研磨，直至土壤成均匀的粘糊状，研磨时间约30min。将研磨好的土壤用少量蒸馏水稀释，搅均，倾入振荡

瓶或500ml三角瓶中，并将研钵内和橡皮头玻棒上的土壤全部洗入，用1 N NaOH调节pH至8.5—9.0。塞紧，振荡4 h（时间长些更好）。振荡完后，将悬液移至另一600—1000ml高型烧杯中，用蒸馏水稀释至15cm的刻度处，同方法（1）的手续吸取胶体悬液并制成样本备用。

对有机质含量较高的土壤，分散前均需进行去除有机质的处理。

方法（3）（碳酸铵法，适宜于红壤）：称过1 mm筛孔的土样5g，用上法除去有机质以后移入600ml高型烧杯中，加25ml 1 N $(NH_4)_2CO_3$溶液，盖以表玻璃。在电炉上煮沸10min后，取下表玻璃，继续加热至溶液体积减少一半为止。再加10% NH_4OH 25ml，并用水稀释至250ml，重新煮沸，直至溶液体积减少一半。冷却后通过60—100目筛孔的筛子，收集土壤悬液于600ml的高型烧杯中。在烧杯外10cm高度处作出标记，加10% NH_4OH 10ml，加水至标记高度。用带橡皮头的玻棒搅拌1—2 min，停止后立即记下时间并测定悬液温度，根据温度查表（表5-6）得沉降10cm所需时间，用虹吸管在10cm深处将悬液吸入3000ml烧杯中，再加10ml 10% NH_4OH，并加水至标记处。如此反复分散、搅拌、吸取、冲水直至粘粒完全提完为止。并用方法（1）的手续将胶粘凝聚洗净烘干制成样品。

4.注释

①粘粒全量分析，所需样品约2—3 g即够，所以土样称取量可视粘粒含量而定，如粘粒含量在30%以下，可称10g，30—40%时可称8 g，大于40%时可称5 g。

②最好能静置过夜。

③搅拌悬液应使悬液上下均匀，在停止搅拌前，反方向搅拌数次以阻止悬液继续旋动。

第二节　样品的熔融与提取

一、碳酸钠熔融法

（一）适用范围　碳酸钠熔融法是广泛应用的经典方法，土壤样品与无水碳酸钠在高温(900℃左右)下作用时，土壤中的硅、铁、铝、锰、钛、钙、镁、磷、钾、钠等矿质元素均变为可溶态的化合物，用酸处理熔块后的溶液，可作为铁、铝、锰、钛、钙、镁、磷、钾等元素的系统分析之用。

（二）试剂制备

1.无水碳酸钠，分析纯，烘干磨碎。

2.1 ：1盐酸。

（三）测定步骤　用分析天平称取通过100目筛子的烘干土（事先在105℃烘箱内烘 4 — 8 h)0.5000—1.0000g,放在铂坩埚中，另用粗天平称取无水碳酸钠4—8g（约为样品重量的 6 — 8 倍)。将铂坩埚放在黑色油光纸上，将碳酸钠的7/8分数次加入铂坩埚中，以短小的圆头玻棒小心搅拌，与土样充分混匀（不得使细土飞扬），然后将坩埚在台面上轻弹几下，使坩埚内混合物密实，再用余下的1/8碳酸钠擦洗玻棒，并均匀平铺在坩埚内混合物表面上，若油光纸上有散失的粉末，应一起倒入坩埚内，盖上坩埚盖。

将坩埚放入高温电炉中，逐渐升温至900—920℃熔融半小时,用铂头坩埚钳取出坩埚,趁热观察，如果内容物成凹形，表里均匀一致，中间无气泡和未熔颗粒，表示熔融完全。若有白色原状碳酸钠粉末或其他颗粒物质或中间凹凸不平或出现小孔时，说明没有熔融完全，应继续熔融15—20min，直到完全熔融为止。

坩埚稍冷后（以不太烫手最好，否则熔块不易取出),盖好坩埚盖，戴上手套趁热轻轻捏动坩埚周围，使熔融物脱离坩埚壁（这一操作要小心，防止熔融物溅出，同时不能用力太大，以免将坩埚捏成皱褶，造成以后使用上的困难）。或者在坩埚未完全

冷却前（80—90℃），将其下部（相当于高度的1/3）浸入冷水中，使熔融物脱离坩埚壁。然后将熔块倒入有柄瓷蒸发皿或250ml烧杯中，若熔块不易取出或不易取净时，可向坩埚中加冷蒸馏水4—5 ml，使水把熔物完全浸没，并高出熔物0.5cm，稍待使水渗入底层再在小火上加热至近沸，使熔块松散分离，但不得沸腾，以防液体溅出。将所有熔块和液体全部倒入蒸发皿或烧杯中。用少量热蒸馏水洗坩埚及盖子，用稀热1：1HCl洗2—3次（每次5 ml左右），洗时应以橡皮头玻棒将坩埚内壁全部擦洗，所有洗液应倒入原蒸发皿中，当倒稀HCl时注意用表面皿把大部蒸发皿口或烧杯口掩盖起来，然后从皿或杯嘴沿壁倒下，以防止溶液随大量CO_2气泡逸出而溅失。

向盖有表面皿的蒸发皿或烧杯中慢慢地加入1：1盐酸20ml（如碳酸钠用量大于4 g时，盐酸用量也要相应增加），使熔块溶解。当发现气泡减弱后再用玻棒压碎结块，使其加速溶解，进行此操作时，仍须尽可能使表玻璃盖住皿或杯口。待熔块完全溶解后，用蒸馏水洗净表面皿或蒸发皿四周内壁。此溶液即可作土壤矿质全量分析用。

若无高温电炉而用喷灯熔融时，则将坩埚放在泥三角上，用文火烧灼5—10min，然后逐渐加高温度至底部成微红色，保持5 min后，小心揭盖观察，若内容物已熔融，则再增高温度使坩埚下部呈樱红色（约900℃）当全部熔融物呈流体时，继续灼烧15 min，取下冷却如前法处理，若有气泡或熔块表面有凸起，说明没有熔好，应继续灼烧直到完全熔融为止。熔块处理同前。

（四）注释

①分析土壤胶体只测定Si、Fe、Al时，称样可减为0.2g左右。

②对粘性较重或强盐基性的土壤样品，碳酸钠的用量可略为增高。有机质和还原物质含量很高的土样，必须先在电炉上经600—700℃开盖灼烧进行氧化，否则对铂坩埚有影响。

③搅拌时不能过猛，以免粉末飞扬造成损失。搅拌时特别注意坩埚四周和中间要混匀，否则熔融不易完全，熔块不易取出。

搅拌的玻棒头必须圆滑，以免划伤坩埚。

④当熔块底部发现有黑色斑点时，这不仅表示熔融不完全，同时也说明搅拌不匀应重新称样熔化。若内容物有白色絮状物出现，这并不一定是熔融不完全的象征，而可能是样品含铝较多而产生的现象。如果在添加熔剂，并延长熔融时间后仍不能使之消失，则说明样品中铝的含量确实较高。有人建议放入少量硼砂，即可以消除这种现象。

⑤用稀HCl洗坩埚前应先加几滴酒精，以还原高价 猛，以防止HCl被氧化成氯气而损害铂坩埚。

⑥加酸时不能过多，以防激烈发泡而使溶 液 溅 出。若 用 浓HCl溶解熔块，不仅因它作用过猛，而 且往往使熔块表面形成一层SiO_2薄膜，从而阻止了熔块的继续溶解。

⑦若用喷灯进行熔融时，不要使铂坩埚全部被火焰包 围，不能用还原焰灼烧，只要把熔融物所占的那部分坩埚灼烧成樱红色（900—1000°C左右）就可以了。只有这样才能使坩埚内部 保 持氧化环境，并且又可避免还原焰与铂坩埚底部接触以保证铂坩埚的安全使用。

二、氢氟酸-高氯酸法

（一）适用范围　本法的优点是酸度小，外加离子少，特别适用于仪器分析测定，但是由于某些难溶性矿物熔融不太完全，特别是铁、铝、锰、钛等元素的测定，目前还存在问题。所以普遍使用的方法仍是碳酸钠熔融法。

（二）试剂配制

1．60%$HClO_4$，分析纯。

2．40%HF，分析纯。

3．浓HCl（比重1.19），分析纯。

（三）测定步骤　称取经100目筛的土壤样品（已烘干）0.5000g放入铂坩埚中，经测定烧失重后，先加数滴水湿润，然后加入3 ml 60%$HClO_4$及8 ml 40%HF，在电热板上蒸发至干，

再次加3ml $HClO_4$和 8 ml HF，时时摇动观察之，如此时土壤已全部被消化成澄清的溶液，可认为已经消化完全，如果还有未溶物，则应在蒸干后再次加 3 ml $HClO_4$和 8 ml HF，直至内容物澄清。蒸干后，取下，加入 5 ml $HClO_4$，再蒸发至干并最好放在小电炉上强热之，彻底赶跑残余的$HClO_4$。

然后将铂坩埚小心用纱布擦去坩埚外面粘附的灰尘，置于温度已上升到950℃的高温炉中灼烧20min左右，取出放在干燥器内冷却约20分钟，即可在精细天平上称重，减重即为SiO_2重。

将测SiO_2后的铂坩埚中加 5 ml $HClO_4$，蒸发至干，再处理一次，至残渣呈白色，然后用热水和2.5ml浓HCl溶解，最后定容至100ml，以备测定铁、铝、钛、锰等。

第三节　硅的测定

一、重量法

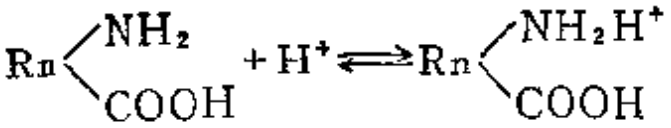
（一）方法要点　土样经碳酸钠熔融后，用盐酸溶解熔块，用重量法测定溶液中的硅，须先使亲水胶体二氧化硅脱水絮凝析出，然后过滤使与其他元素分离，沉淀经900—920℃灼烧，称重，即得二氧化硅含量。脱水方法介绍三种：

1.HCl脱水法　用浓HCl脱去 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 中的水，因盐酸是一种挥发酸，它夺取水分的力量很大，容易蒸发，且蒸发后不留任何残渣，且H^+的作用，也有利于$SiO_2 \cdot nH_2O$胶体的絮凝作用。但蒸发须在水浴上进行。使温度不超过100℃，否则溶液中的Fe、Al、Mg等氯化物就会形成难溶性碱性氯化物，使SiO_2的结果偏高。反应如下：

$$2MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{116℃} 2HCl + Mg_2OCl_2 + 5H_2O$$

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{100℃} Al(OH)_2Cl + 2HCl + 4H_2O$$

2.动物胶法　动物胶是一种蛋白质，在酸性介质中带正电，如下反应：



动物胶　　带正电荷的动物胶

而硅酸是带负电荷的一种亲水性很强的胶体，当在适当的温度（70°C）下，这两种胶体就互相吸引，且正负电性中和，使二氧化硅迅速凝聚，沉淀下来。

动物胶凝聚硅酸进行脱硅的条件与盐酸浓度、溶液温度以及动物胶用量有关。有人建议盐酸浓度在 8 *N* 以上，溶液温度控制在70°C左右为宜，如低于60°C或高于80°C时，均不能使硅酸凝聚完全。脱硅后溶液，测定FeAl时须煮沸破除动物胶。

3.$HClO_4$脱水法　利用浓HCl和$HClO_4$进行脱水，所得的二氧化硅，较用HCl脱水法所得的含杂质少。

（二）试剂配制

1.HCl比重1.19，分析纯。

2.1%HCl　取浓HCl 3ml稀释至100ml。

3.5%硫氰化钾溶液　称5gKSCN溶于水中稀释至100ml。

4. 70%过氯酸，分析纯。

5. 0.5*N* HCl　取浓HCl 42ml用水稀释至1L。

6.1%动物胶新鲜溶液：称1g动物胶（明胶）溶于70°C的100ml水中。

（三）测定步骤

1.盐酸脱水法　将Na_2CO_3熔融并用盐酸溶解后的溶液（本章第二节一、所得的待测液）在通气橱内沸水浴上蒸干，同时用水冲洗表面皿。用玻棒将残渣压碎，加入浓HCl 10ml溶解残渣，并用滴管滴加HCl浸湿蒸发皿器壁周围，再蒸干，压碎残渣，最后再加浓HCl 10ml，稍待片刻（2—3 min）后，加热水50ml，在沸水浴上加热5 min。

趁热以快速无灰滤纸用倾泻法过滤后，每次用10—15ml 1%的热HCl洗涤沉淀3—4次（每次尽量倾干），然后再将沉淀移在漏斗上，每次加洗液前必须等上次液滴不再下滴再加下一次，

直至无Fe^{3+}反应为止（在白瓷色板上接收几滴洗液，加KCNS溶液一滴，无红色出现即示洗净）。最后再用热水洗2—3次。

将滤液和洗液在蒸发皿中蒸干，再如上法脱硅一次，加15ml浓HCl脱硅过滤洗涤等。将两次沉淀合并灼烧。

将滤液与洗液承接于250ml容量瓶中，冷却后，定容到250ml，作为铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷等元素的待测液。如果滤液中有絮状物表示脱硅不完全，应重新进行脱硅处理。一般进行两次脱硅即可完全。溶液的盐酸浓度约0.7*N*。

沉淀连同滤纸包好，放入已经恒重的铂坩埚中，使盖子留一小缝，在四孔电炉（图15-2）上低温进行碳化处理。等到冒烟，揭开盖子，使其充分氧化，但不得着火。等无黑烟冒出时增加炉温进行灰化，使滤纸的碳末全部变成白色或灰白色（SiO_2粉末极轻极易被吹失，灼烧时要特别小心）。

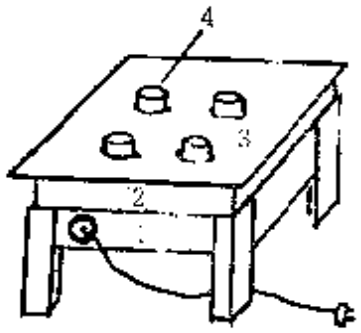


图15-2　四孔小电炉结构

1.电炉底座用厚铁皮制成（四壁高4.5cm）　2.四面均用石棉板构成（6×8cm）　3.为一具有四孔的石棉板（20×20cm）盖在电炉上　4.放入孔内的坩埚（其底部距炉底0.5cm），炉内（18×18cm）装有1500W炉丝

将坩埚移入高温电炉中（加盖）经900—920°C灼烧半小时，取出，在干燥器中冷却20min，称重，再灼烧10min，冷却、称重，直至前后二次差0.3mg即为恒重。同时要做空白试验。

2.动物胶法　将用Na_2CO_3熔融并用HCl溶解后的溶液（本章第二节一、所得的待测液）在通风橱内水浴上，将杯的1/2—1/3浸入沸水面下蒸发至近干，此时盐分析出，但并未全干，仅成为稠糊状物。加浓HCl 20ml，搅拌后放置过夜，或者在水浴上80—90°C下保温20min（盖上表面皿）。

同时配制1%的新鲜动物胶于烧杯中，同样与待测液一起放入水浴中保温在70°C，然后沿皿嘴加入10ml动物胶，并搅动数次，

在70°C下保持10min，使脱硅达到完全。

趁热以快速无灰滤纸用倾泻法过滤，再用热水或稀酸洗至无Fe^{3+}反应为止（作法同上法）。滤液承接于250ml容量瓶中，冷却后用蒸馏水定容，作为系统分析之用。

将漏斗中的沉淀连同滤纸包好，放在已称至恒重的铂坩埚中，低温碳化，增温灰化，高温灼烧至恒重，灰分即为SiO_2重量。有关过滤、灰化、灼烧等具体操作参用HCl脱水法进行。

3.高氯酸脱水法　将用Na_2CO_3熔融并用HCl溶解后的溶液（本章第二节一、所得的待测液）加10ml 70%$HClO_4$，在蒸发皿上架一玻璃棒做的三角架，上盖以表面皿，将此蒸发皿放入通气橱中的电热板上加热蒸发，$HClO_4$溶液要保持微沸并发烟约15—20min，使SiO_2脱水。冷却后，加20—30ml热水稀释之，趁热用快速无灰滤纸过滤，用0.5*N* HCl洗涤沉淀10—12次至无其它盐类为止（用KCNS检查方法同HCl脱水法）。滤液与洗液定容于250ml容量瓶中，作系统分析之用。

沉淀按HCl脱水法中所述之步骤碳化、灰化、灼烧并称至恒重。

（四）结果计算

$$SiO_2\% = \frac{\text{灼烧后坩埚加}SiO_2\text{重} - \text{空坩埚重} - \text{空白重}}{\text{样品烘干重}} \times 100$$

如果有必要的话（沉淀夹有杂质，或更精确测定），可以用滴管沿坩埚壁滴加1—2 ml水以湿润SiO_2沉淀，防止损失。再加1＋2 H_2SO_4 4—5滴，然后小心地加5—7 mlHF，在水浴上蒸发至仅残留少量H_2SO_4时，在电炉上蒸发至干，出现白烟时，再放入高温电炉灼烧10—15min，冷却、称重，所损失之重即SiO_2之重，用此重量改算SiO_2%，如果残留的残渣较重，超过3—4 mg，应再用少量HF重复处理一次。在装有残渣已称过的坩埚中，加入1g$K_2S_2O_7$（或Na_2CO_3），在喷灯氧化焰上熔融后，将坩埚连同熔块一并放入烧杯，加入25ml 1*N* HCl，微热使残渣溶解，然后将此溶解好的溶液与分离硅酸后的滤液一起合并

定容。

二、容量法

（一）方法要点　样品经氢氧化钾熔融分解后，在强碱性条件下，二氧化硅即转为可溶性硅酸盐，在硝酸溶液中，可溶性硅酸在过量氟离子存在下，生成氟硅酸钾沉淀。此氟硅酸钾在水中有较大的溶解度，但如果溶液中有过量的钾离子，则氟硅酸钾的溶解度即大大降低，甚至难溶于水，可过滤得纯净的氟硅酸钾沉淀。反应如下：

$$SiO_3^{2-} + 4F^- + 6H^+ \rightleftharpoons SiF_4 + 3H_2O$$

$$SiF_4 + 2F^- \rightleftharpoons SiF_6^{2-}$$

$$SiF_6^{2-} + 2K^+ \rightleftharpoons K_2SiF_6\downarrow$$

氟硅酸钾在水中水解，生成氢氟酸，最后以氢氧化钠滴定所生成的氢氟酸，根据消耗的氢氧化钠，即可求得二氧化硅的含量。

$$K_2SiF_6 + 3H_2O \rightleftharpoons 2KF + H_2SiO_3 + 4HF$$

$$HF + NaOH \rightleftharpoons NaF + H_2O$$

（二）试剂配制

1．浓硝酸（比重1.42，分析纯）。

2．氯化钾（分析纯固体）。

3．氢氧化钾（分析纯固体）。

4．5％中性氯化钾酒精溶液：溶解5g分析纯氯化钾于50ml水中，用酒精稀释至100ml。

5．15％氟化钾溶液：将15g氟化钾（$KF \cdot 2H_2O$）溶于水中，稀释至100ml，贮存于塑料瓶中备用。

6．1％酚酞指示剂：1％酒精溶液。

7．0.15*N*氢氧化钠标准溶液：称取6g化学纯NaOH溶于无CO_2蒸馏水后，再用无CO_2蒸馏水稀释至1L。此液必须标定，方法为：准确称取经900℃灼烧1h的分析纯二氧化硅0.0500—0.1000g，

用与样品相同测定步骤进行熔融、沉淀、过滤，最后用以标定氢氧化钠准确浓度。

（三）测定步骤　称取2gKOH放入镍坩埚内，在通风橱中的四孔小电炉上加热，将水分先蒸发掉，然后开始低温熔融，使氢氧化钾逐渐熔化，待全部熔化后，逐渐加高温度，至镍坩埚内氢氧化钾成微红色，过5min后取下坩埚，冷却后，立即准确称取通过140号筛的烘干土样品0.1500g于氢氧化钾熔融物上面，再在样品上盖2—3粒固体氢氧化钾。然后放在四孔小电炉上熔融，由低温逐渐升高温度，至样品全部熔融后，加高温度至坩埚底部达暗红色（700—750℃），并保持5—10min，即可将坩埚取下。

冷却后，加少许蒸馏水使坩埚内样品熔解（切不可加热水，以免发热沸腾），并将坩埚转动几次，然后将样品倒入250ml塑料烧杯内，用少量蒸馏水洗坩埚，倒入杯内，再盖上表面皿，沿杯边迅速加入浓硝酸15ml。向坩埚内加几滴硝酸，再用少许蒸馏水分数次借助带橡皮头的塑料筷擦洗坩埚与盖子，每次用水约3ml。

向烧杯内加2—3g氯化钾，用带橡皮头的塑料筷搅拌至氯化钾全部溶解，并加蒸馏水使溶液总体积达30ml左右，冷却，加10ml 15%氯化钾溶液，即形成氟硅酸钾沉淀，搅拌后放置5min。

用快速滤纸在塑料漏斗中过滤，滤液用塑料容器承接。用5%中性氯化钾酒精溶液将烧杯内剩余沉淀冲洗3次，每次约2ml，以洗净烧杯，溶液应一并倒入漏斗中，然后再用少量5%氯化钾酒精溶液洗漏斗中沉淀3次，每次都必须待滤液滤干后再进行，要求沉淀物中剩余酸越少越好。

将沉淀连同滤纸放入原塑料烧杯内，并加入10ml 5%中性氯化钾酒精溶液以防沉淀水解，加酚酞指示剂5滴，用塑料筷将滤纸充分捣碎，再用0.15*N*氢氧化钠溶液边搅边中和滤纸和沉淀物中未洗净的酸（即滴至微红），此氢氧化钠用量不记。烧杯中加入沸水至200ml，然后将烧杯放入盛有沸水的600ml烧杯中，使氟硅酸钾沉淀充分水解，再加入酚酞指示剂5滴，用0.15*N*标准氢氧化钠溶液滴至微红色出现，记下消耗氢氧化钠溶液毫升

数（V）。

用同样操作方法作空白试验，记下消耗标准氢氧化钠溶液毫升数（V_0）。

（四）结果计算

$$SiO_2\% = \frac{N \times (V - V_0) \times 0.01502}{\text{样品烘干重}} \times 100$$

式中：　N——标准氢氧化钠当量浓度；

0.01502——每毫克当量二氧化硅的克数（即$\frac{SiO_2}{4000}$，硅为4价）。

（五）注释

①加氟化钾进行沉淀时，总体积必须保持在40ml左右，体积太大其结果易偏低，太小则钾盐易析出，使结果不稳定。

②应小心将硝酸一次倒入塑料杯中，以免胶体硅酸析出。加入硝酸的酸度保持在3 N以上，可以降低其他氟化物沉淀的影响（特别是铝）。

③沉淀氟硅酸钾的温度应低于30°C，夏天应在冷水中冷却。氟化钾用量通常夏天用3g，冬天用2g，用量太多易使结果不稳。

④在加入氟化钾沉淀剂后，要迅速过滤、洗涤、中和，以防氟硅酸钾沉淀水解。

⑤在滴定完毕后，溶液温度不应低于70—75°C，否则终点不易判断，致使测定结果误差太大。滴定终点为微红色，不要过深，否则引起结果偏高。

⑥称样重可根据二氧化硅的大致含量而定，见表15-2。

表 15-2　根据二氧化硅含量百分数来估计称样量

SiO_2 含量	样品称重（g）
50%以上	0.1—0.15
20—50%	0.2
10—20%	0.2—0.5
10%以下	0.5—1.0

第四节　铁、铝氧化物总量的测定

由溶液中析出铁、铝氧化物的方法有三种：①氢氧化铵法；②醋酸钠法；③吡啶法。对含碳酸盐的土壤，氢氧化铵法比醋酸钠优越，但必须用新鲜的NH_4OH沉淀，且避免冗长的过滤时间，以免$CaCO_3$沉淀，且沉淀反复进行至少三次。当溶液中有大量P、Fe和Mn存在时，氢氧化铵法就不适用，可用醋酸钠法。吡啶作为三价氧化物的沉淀剂来说，其作用与氢氧化铵相似，它不仅可使Fe、Al从二价一价的金属离子中完全分离出来，并且可自较大量的锰中分离出来，且沉淀下来的三氧化物沉淀，不会吸附其他离子，因此，通常一次沉淀即行。此外，吡啶不与CO_2作用形成碳酸盐，因此就没有使Ca^{2+}形成$CaCO_3$从溶液中沉淀下来的危险。

一、氢氧化铵法

（一）试剂配制

1．2％硝酸铵溶液　称取化学纯NH_4NO_3 20g溶于水中，稀释成1L，并用HNO_3或NH_4OH调节至pH 7。

2．0.1*N*硝酸银溶液　称取化学纯$AgNO_3$ 1.7g溶于水中，定容至100ml，贮于棕色瓶中。

3．1∶1氢氧化铵　1份分析纯浓NH_4OH加1份蒸馏水。

4．1∶1盐酸溶液。

5．0.1％甲基红指示剂　溶解0.1g甲基红于100ml 99％酒精中。

（二）测定步骤　吸取脱硅后的（系统分析用）滤液（见本章第三节）50—100ml（视含R_2O_3含量而定），移入200—250ml烧杯中，将溶液加热至近沸，加甲基红指示剂3—4滴，滴加1∶1的氢氧化铵，边加边搅拌，直到溶液红色褪去黄色出现为止。如沉淀过多不易辨别时，可等沉淀下沉后，再观察上部清液的颜

色。或将烧杯上部游离的氨味吹去，再闻一下是否有氨味，若有氨味即表示沉淀完全。

将烧杯中的沉淀物加热煮沸 1 — 2 min，取下趁热用无灰快速滤纸过滤，在全部过滤期间，液体应始终保持在70—80℃。滤液收集在500—600ml烧杯内。用 2 %中性NH_4NO_3热溶液洗涤烧杯沉淀 1 — 2 次，将滤纸连沉淀物一起移入原烧杯中，加约 5 ml 1 ：1 HCl溶解沉淀，并用玻棒搅碎滤纸，加热水50ml左右，再在沸水浴中加热至近沸，如上法进行第二次沉淀过滤，滤液盛于上面滤液杯中。两次过滤后的滤液可作为钙、镁的待测液用。

用2%NH_4NO_3热溶液洗沉淀物至无氯离子反应为止（用0.1 NAgNO$_3$溶液检查），取下滤纸和沉淀物，移入已恒重的铂坩埚中，在电炉上进行灰化、灼烧、称重，直至恒重（步骤同SiO_2重量法测定中的灼烧等手续）。

同时用相应的试剂，以及与待测液相同的方法做空白试验。

（三）结果计算

$$R_2O_3\% = \frac{(R_2O_3\text{重量加坩埚重} - \text{空白重量加坩埚重}) \times \text{取用量倍数}}{\text{样品烘干重}} \times 100\%$$

（四）注释

①沉淀将完成时，NH_4OH须慢慢逐滴加入，否则容易过量，使铝溶解，但如加入NH_4OH量不足时，则铁铝沉淀不完全。在过滤时如发现滤液中有白色或黄棕色絮状沉淀，这表示沉淀没有完全，必须重新沉淀。

②煮沸时间不宜超过 2 min，因煮沸目的是增进胶体的凝聚使易于过滤洗涤和赶去多余的氨，同时使铝酸铵水解形成$Al(OH)_3$，从而使铝沉淀更为完全。如煮沸时间过长，反而使已凝聚的胶体沉淀重新分散，不利于过滤和洗涤。

③煮沸后应趁热过滤，不宜放置过久，以防止吸收空气中的CO_2，过滤时应特别注意不要间断，应尽可能地保持滤纸上滤液的

一定容积，这样可以使沉淀不致紧贴滤纸，使过滤较快。

④由于供试液中有钙存在，同时反应又为碱性，在沉淀过程中容易吸收空气中的CO_2而产生$CaCO_3$增加了R_2O_3的重量，因此以NH_4OH沉淀时必须沉淀二次，且需尽量快速和一次呵成，尤其是石灰性土壤要尽量缩短过滤过程。所用的NH_4OH也必须新鲜配制，以免吸收空气中的CO_2，而使Ca形成$CaCO_3$沉淀。

⑤氯离子的检查方法：承接几滴滤液于白瓷板中，用0.1*N* $AgNO_3$溶液检查，如有白色沉淀，说明仍有氯离子存在，必须继续洗涤，直至无白色反应为止。

二、醋酸钠法

（一）试剂配制

1．饱和苏打溶液

2．5%醋酸　量取4.8ml浓CH_3COOH，用水稀释至100ml。

3．10%醋酸钠溶液　称CH_3COONa50g，用水溶解并定容至500ml。

4．1%醋酸钠溶液　称CH_3COONa10g，用水溶解并定容至1 L。

5．10%盐酸　量23.7ml浓盐酸（比重1.19）加水稀释至100ml。

（二）测定步骤　吸取脱硅后的（系统分析用）待测液（见本章第三节）50—100ml（视含R_2O_3含量而定），移入200—250ml烧杯中，并用电热板蒸发近干，要注意不要使烧杯烧裂。蒸发的目的在于除去过剩的盐酸，不断摇动烧杯使最后数滴HCl蒸除。如果盐类爆溅时，应停止蒸发。

将蒸发后析出的盐，用少量蒸馏水（15—20ml）溶解，加热煮沸，滴加饱和苏打溶液边加边搅动直到有碳酸盐存在呈现浑浊为止。用石蕊试纸检查，若已呈碱性反应（弱碱性），则再滴加5%HOAc数滴，使溶液呈弱酸性（苏打和酸均不应过多）。

在此弱酸性溶液内，加10%NaOAc溶液15—20ml，并充分搅拌。加75—80ml热蒸馏水，加热到沸腾，并保持沸腾30—40s。沸腾时间过长能引起沉淀粘化，不易过滤和三氧化物通过滤纸。取下马上趁热用无灰快速滤纸过滤。用1%热NaOAc溶液洗涤沉淀直至无氯反应为止。过滤和洗涤时，溶液的温度不能低于70—80℃，最好用热过滤漏斗(图15-3)。

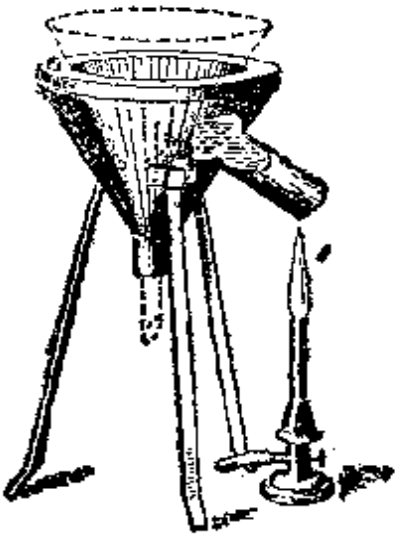


图 15-3　热过滤的漏斗

移去装滤液的烧杯，换上空烧杯，用10%的热HCl溶解沉淀（用硫氰化铵检查溶解是否完全，试液弃去）。加热水至溶液为50ml左右，加热至近沸，加甲基红指示剂3—4滴，再按氢氧化铵法沉淀三氧化物。洗净沉淀，灰化，灼烧并称重。

（三）结果计算

$$R_2O_3\% = \frac{(R_2O_3\text{重量加坩埚重} - \text{空白重量加坩埚重}) \times \text{取用量倍数}}{\text{样品烘干重}} \times 100\%$$

第五节　铁的测定

土壤全铁的测定，通常采用重铬酸钾容量法和邻啡啰啉比色法，其中比色法适用于含铁量较少的测定，近年来也用原子吸收分光光度法。

一、重铬酸钾容量法

（一）试剂配制

1．0.0125*N*重铬酸钾标准溶液　准确称取经130°C 烘干的$K_2Cr_2O_7$粉末（分析纯）0.6130g于小烧杯中，用少量蒸馏水溶解后无损地移至1 L容量瓶中定容。

2．2.5%氯化亚锡溶液　称取2.5g化学纯$SnCl_2 \cdot 2H_2O$加7ml 1∶1HCl，使之慢慢溶解，而后加蒸馏水至100ml，若有乳白色混浊物出现则须过滤。由于$SnCl_2$易被空气氧化，故一次不宜多配。

3．5%氯化汞溶液　取5g氯化汞加热溶于80ml蒸馏水中，然后加水定容至100ml。

4．0.5%二苯胺磺酸钠指示剂　称0.32g二苯胺磺酸钡溶于90ml蒸馏水中，另称0.5g硫酸钠溶于10ml蒸馏水中，使二液混合，搅拌均匀。硫酸钡白色沉淀必须过滤，用其清液，或者可称0.5g二苯胺磺酸钠溶于100ml水中。

5．硫酸-磷酸混合液　取浓硫酸150ml慢慢注入500ml蒸馏水中，冷却后再加150ml浓磷酸，加水稀释至1L。

（二）测定步骤　吸取脱硅后的（系统分析用）滤液（见本章第三节）。

10—30ml（视铁含量而定）于250ml三角瓶中，放在电炉上加热近沸，滴加新配的2.5%氯化亚锡溶液使高价铁离子还原成二价铁离子，此时溶液黄色明显退去直至变为极淡绿色或无色，为保证还原作用充分完成再多加1滴氯化亚锡，然后塞好瓶塞，置于水槽中冷却至室温。

冷却后依次加入5%氯化汞5ml，硫酸-磷酸混合溶液15ml，二苯胺磺酸钠指示剂5滴，摇匀后静置5min，然后立即用标准重铬酸钾溶液滴定。当溶液由绿色变为灰绿色时应减慢滴定速度，直到溶液出现紫色并保持1min之久即为终点。记录所消耗重铬酸钾毫升数V。

（三）结果计算

$$Fe_2O_3\% = \frac{V \times N \times 0.07985 \times \text{分取倍数}}{\text{样品烘干重}} \times 100\%$$

式中：　　V——消耗$K_2Cr_2O_7$标准溶液的毫升数；

N——$K_2Cr_2O_7$标准溶液的当量浓度；

0.07985——每毫克当量Fe_2O_3的克数。

（四）注释

①加$SnCl_2$还原时温度不能低于70℃，否则三价铁还原不完全。$SnCl_2$不宜加得过多，否则以后加$HgCl_2$时会产生灰色金属汞沉淀或产生过多的白色沉淀，使溶液混浊影响滴定终点。但$SnCl_2$加得太少时，使三价铁不能完全被还原成二价铁，使结果偏低。

②$HgCl_2$的量不能加得太少，否则就不能使$SnCl_2$完全氧化，这会使以后用$K_2Cr_2O_7$滴定时，多余的$SnCl_2$就会消耗一部分$K_2Cr_2O_7$，使结果偏高。

③在滴定前溶液应当有少量白色丝状沉淀（氯化亚汞），这是关键，否则说明$SnCl_2$不足，应当重做。

二、邻啡啰啉比色法

（一）试剂配制

1．10%盐酸羟胺溶液　称10g固体化学纯盐酸羟胺溶于水中，定容至100ml。

2．0.1%邻啡啰啉显色剂　称固体0.1g邻啡啰啉溶于100ml水中，若不溶可少许加热。

3．10%醋酸钠溶液　称10g$NaOAc\cdot 3H_2O$固体溶于水中，定容至100ml。

4．铁标准溶液　准确称取纯铁丝（先用HCl洗去表面氧化物）或纯金属铁粉0.1000g溶于稀HCl中，加热溶解之，冷却后洗入1L容量瓶中，定容摇匀，即为100ppm铁标准溶液。吸取此溶液100ml于1000ml容量瓶中，加6N HCl 10ml，加水定容至刻度即为10ppm铁标准溶液。

（二）测定步骤　吸取脱硅后的（系统分析用）待测液（见本章第三节）1—5 ml，移入50ml容量瓶中。加少量水冲洗瓶

颈，加入1ml 10%的盐酸羟胺溶液，摇匀后加10%醋酸钠溶液8ml，使溶液pH为5（必要时用酸度计测定pH值，用6*N*HCl调节至pH 3—5之间），再加0.1%邻啡啰啉溶液10ml进行显色、定容、摇匀，半小时后在72型分光光度计上比色，波长选用530nm，读取吸收值。

吸取10ppm铁标准溶液0，5，10，15，20，25ml分别置于6个50ml容量瓶中，加少量水冲洗瓶颈，用与待测液同样处理显色，然后进行比色，读取吸收值，铁的浓度分别为0，1，2，3，4和5 ppm，以吸收值为纵座标，以铁ppm作为横座标，在方格纸上绘制铁的标准曲线，再以待测液的吸收值在标准曲线上查得相应ppm数。

（三）结果计算

$$Fe_2O_3\% = \frac{ppm \times 比色体积 \times 取用量倍数 \times 1.43}{样品烘干重 \times 10^6} \times 100\%$$

式中：ppm——从铁标准曲线查得铁的浓度；

1.43——由铁换算成三氧化二铁的常数。

（四）注释

①吸取待测液的量应根据含铁量而定，尤其是土壤胶体样品不宜多取（可根据脱硅后的系统分析待测液的黄色深浅而定）。

②本法关键是所加的试剂不能颠倒加入，必须是先加还原剂，然后加缓冲液，最后加显色剂，另外所加的试剂量应随比色体积的增减而增减。

③干扰物质的限制：五氧化二磷20μg/ml，氯化物500μg/ml以下，没有干扰，少量氯化物和硫酸盐没有干扰。如有相当量的高氯酸盐，则生成高氯酸邻位二氮菲，发生干扰。

三、原子吸收分光光度法

（一）试剂配制

1.铁标准溶液　将1.000g光谱纯金属铁溶解于60ml 1：1盐酸中，加入少量硝酸氧化后，用去离子水准确地稀释到1L（此

液盐酸浓度为0.1*N*），即得1000ppm铁的标准溶液。

2.铁标准系列溶液　将上述1000ppm铁标准溶液准确稀释成0—25ppm铁标准系列。同时分别加入盐酸、氯化钠和氯化锶溶液，使其浓度分别为0.1*N*、0.3%和1000ppm（以锶表示），并保持与待测液的条件一致，用去离子水稀释定容即成。此标准系列溶液必须隔一定时间重新配制，以防污染引起测定误差。

也可用钙、镁、铁的混合标准系列溶液代替，其配法如下：镁的范围为0—7.0ppm，钙的范围为0—30ppm，铁的范围为0—25ppm。按此范围分成各点进行混合配制。同时分别加入盐酸、氯化钠和氯化锶溶液，使其分别相当于0.1*N*、0.3%和1000ppm(以锶表示)的浓度，用去离子水稀释定容即成。此混合标准系列溶液必须隔一定时间重新配制。

3.3%氯化锶溶液　称取30g分析纯$SrCl_2 \cdot 6H_2O$，加去离子水溶解后，再稀释定容至1L，摇匀(此液含锶大约为10000ppm)。

（二）比色测定溶液的准备　铁的比色测定，一般取本章第三节所制备的脱硅后的系统分析待测液，由于此溶液中盐酸的浓度约为0.75*N*，钠离子浓度约为3%，在此情况下，对于一般土壤样品，仅铝、磷和高含量的钛对铁的测定有干扰，当加入1000ppm浓度的锶（以氯化锶形式加入）时，即能消除干扰。大量钠离子存在对测定有一定影响，但通过稀释和在标准溶液中加入相应的氯化钠和盐酸时，即能消除干扰。吸取脱硅后的待测液5ml于50ml容量瓶中，加3%氯化锶溶液5ml，用纯去离子水稀释定容至刻度（使比色液中锶的含量为1000ppm）摇匀后用铁的标准溶液系列同时进行测定。

（三）测定条件　辐射源（空心阴极灯）灯电流9mA；比色波长2483Å；灯高：0.4mm；单色光器狭缝：0.05mm；光电倍增管电压－720V；空气流量：12L/min；燃气（乙炔）流量：2.0L/min。

（四）测定步骤　根据选定条件调节仪器各部分，开动仪器，预热10—30min，然后开动空气压缩机，并调节空气达到一

定流量，待火焰稳定后，10min后即可进行测定。首先测定由低到高浓度的标准溶液系列，然后测定样品待测液。测定后应先关乙炔气体，后关空气压缩机，切勿颠倒。

（五）结果计算　参照铁的邻啡啰啉比色法。

（六）注释

①根据铁的实际含量，吸取不同的毫升数分别稀释测定，但其中氯化钠、盐酸和氯化锶的加入量应尽量与标准溶液系列一致。如用$HF-HClO_4$法消化后的待测液测定，同样应注意与标准系列溶液一致。

②每当测定一个样品后，必须用大量去离子水喷洗燃烧系统，以消除测定误差。

③测定同一批样品时，所选定的测定条件应尽量一致，测定过程中如发生变动（漂移），应随时校正。

④测定前，应先开空气压缩机，待空气稳定后再开乙炔气体，测定后，应先关乙炔气体，后关空气压缩机，切勿颠倒。

⑤如果待测液元素浓度较高时，可以稍稍将燃烧器偏转角度，以提高测定范围，标准溶液须在同样情况下测定。

⑥测定条件由于各种型号的仪器略有不同，因此文中所列测定条件仅供测定时参考。

第六节　铝的测定

一、差减法

$$Al_2O_3\% = R_2O_3\% - (Fe_2O_3\% + TiO_2\% + P_2O_5\%)$$

所得的$Al_2O_3\%$结果往往不太准确，因为上面三种成分的所有误差都集中在$Al_2O_3\%$中了。

二、氟化钾取代EDTA容量法

（一）方法原理　在待测液中加入过量的EDTA，在pH6的条件下加热煮沸，EDTA即与铁、铝、钛等元素络合，用锌盐回滴

过量的EDTA。再加入氟化钾进行煮沸，则氟化钾将与铝、钛络合的EDTA取代到溶液中来，再用锌盐滴定释放出来的EDTA。因在pH6条件下氟化钾取代络合的选择性很强，除与铝、钛外，其他金属不能作用，故测得结果为铝、钛合量，只须减去钛量即得铝量。反应如下：

加EDTA时：$Al + Y \rightleftharpoons AlY$　　$Ti + Y \rightleftharpoons TiY$

（EDTA）

加氟化钾时：$AlY + 6KF \longrightarrow K_3AlF_6 + 3K^+ + Y$

$TiY + 6KF \longrightarrow K_2TiF_6 + 4K^+ + Y$

用锌盐滴定时：$Y + Zn \rightleftharpoons ZnY$

滴定达到终点时：$Zn + In \rightleftharpoons ZnIn$（橙红色）

（指示剂）

（二）试剂配制

1. 2%二甲酚橙指示剂　称2g二甲酚橙溶于100ml蒸馏水中。

2. pH6醋酸-醋酸铵缓冲溶液　将60g醋酸铵与2ml冰醋酸溶于水后，定容到1L。必要时可用稀醋酸和稀氢氧化铵调节pH（可用酸度计调测）。

3. 0.015mol醋酸锌标准溶液　称取3.3g醋酸锌〔$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$〕加冰醋酸1—2滴，定容到1L（必要时过滤），用下述方法进行标定。

（1）取0.0150molEDTA标准溶液10ml，加1滴二甲酚橙指示剂，用1∶1氢氧化铵调到紫色，再用2%盐酸调到黄色，加pH6缓冲溶液5ml，用待标定的醋酸锌溶液滴定到微紫色，计算其浓度。

（2）取含0.005g三氧化二铝标准溶液，用与待测液的同样测定步骤进行标定，计算出每毫升醋酸锌相当于三氧化二铝克数（即表示滴定度）。

4. 三氧化二铝标准溶液　准确称取经700℃灼烧过的三氧化二铝0.2500g，放入加有3g无水碳酸钠的铂坩埚中，搅拌均匀，在高温电炉中经1000℃熔融1h，取出稍冷，小心捏动坩埚四壁，使

熔块与坩埚分离。然后将熔块移入烧杯中，并加少量水，再加30ml浓盐酸溶解熔块，待溶液清亮后移入250ml容量瓶中定容，摇匀，该溶液即为每毫升中含三氧化二铝1mg。

5. 0.0150*M*EDTA标准溶液　称取分析纯EDTA二钠盐5.580g，用无二氧化碳蒸馏水溶解，定容到1L。此液若精确称取可不必标定。如欲标定可用标准钙或镁盐标定。

6. 0.1%对硝基酚指示剂　0.1g对硝基酚溶于100ml水中。

（三）测定步骤　吸取上述脱硅后的（系统分析用）待测液（见第三节）20ml，移入250ml三角瓶中，煮沸1—2min，以破坏动物胶。然后加0.0150mol EDTA标准溶液25ml，加水70ml，加热80—90°C，再加0.1%对硝基酚指示剂3滴，用1∶1氢氧化铵调至黄色，然后再用1*N*盐酸调到无色，加pH6缓冲溶液12ml，放沸水浴中煮10min，冷却，再加二甲酚橙指示剂6滴，用醋酸锌标准溶液滴定到刚变红紫色（此次滴定不必记用量）。加20%氟化钾溶液10ml，摇匀，再在沸水浴上加热煮5min，冷却至室温，补加二甲酚橙指示剂6滴，再用醋酸锌标准溶液滴定至刚变红紫色，记下醋酸锌溶液用量。

（四）结果计算

$$Al_2O_3\% = \left(\frac{M \times V \times 0.05098}{W} \times 100\right) - (TiO_2\% \times 0.6381)$$

式中：　*M*——醋酸锌克分子浓度；

V——滴定时消耗标准醋酸锌的毫升数；

W——滴定时吸取待测液毫升数相当的样品重；

0.05098——每1毫克分子量相当三氧化二铝的克数；

0.6381——将二氧化钛量换算为相当于三氧化二铝量的换算因数。

（五）注释

①两次锌盐滴定终点的颜色应一致。

②被滴定的溶液在电炉上煮沸时，因容易喷溅，故应在水浴

上煮沸。

③三氧化二铝试剂在酸溶液中不易溶解，必须用无水碳酸钠熔融，但在熔融时温度低了不易熔好。同时三氧化铝吸水性能极强，故必须经烧去吸湿水后才能称重。

④用三氧化二铝标定醋酸锌溶液的作用，在于校正系统分析中的误差，使分析结果更切合土壤中铝的实际含量。

三、氟电极电位滴定法

（一）适用范围　用此法测定铝有一定准确度，干扰较少，测铝范围为0.05—3.0mg/25ml。测定时控制溶液pH至3.8。

（二）试剂配制及仪器

1. 0.08mol标准氟溶液　将优级纯氟化钠于120°C烘2h，称取3.360g溶于水中，定容到1L，贮存于塑料瓶中。

2. 0.04mol标准铝溶液　称取高纯铝箔（99.95%）1.0792g溶于少量盐酸中，稀释至1L。

3. 离子强度和pH缓冲溶液　称取8.16g分析纯醋酸钠（$NaOAc \cdot 3H_2O$）和14.4g分析纯氯化钠溶液于水中，加入17.3ml冰醋酸（分析纯），稀释至1L。此溶液pH为3.8，离子强度约为0.3。

上述试剂均需用去离子水配制，一般蒸馏水中常含有氟。

仪器：氟离子电极（测氟线性下限1×10^{-6}molF）；UJ－25型电位差计；pNa计；pH计及甘汞电极；加热式磁力搅拌器。

（三）测定步骤　预定终点电位：吸取接近于待测液中铝含量的铝标准液1份，并加入样品空白待测液1份，于100ml烧杯中，用pH计测量溶液pH，以1*N*氢氧化钠或1*N*盐酸调pH至3.5—4.0，加入5ml离子强度和pH缓冲液，稀至25ml。连接电极系统成工作状态，使用2ml微量滴定管以0.08mol氟标准液滴定铝，速度应控制在0.05—0.1ml/min，温度控制在20—25°C，如低于20°C，可使用加热式磁力搅拌器加热，或用恒温水浴控

制温度±1℃。整个滴定需在搅拌情况下进行，以氟克分数为铝量二倍作为滴定终点（铝量在0.05—3.0mg/25ml时，以二倍氟量作为滴定终点，此时测得的终点电位约为237mV）平衡1 min，测得电位为终点电位。

样品分析：吸取第三节中脱硅后的（系统分析用的）待测液5 ml（样品含Al_2O_3若在10%左右，此时含铝约1 mg）于100ml烧杯中，加入少量水，调节pH至3.5—4.0，再加入5 ml缓冲液，稀至25ml，按上述操作滴定至终点电位。作连续测定时，必须充分洗涤指示电极，并用滤纸吸干，方能作第二份样品测定。

（四）结果计算

$$Al_2O_3\% = \frac{\frac{M \times V \times 0.027 \times 取用量倍数}{2} \times 1.89}{样品烘干重} \times 100$$

式中：M——氟标准溶液克分子浓度；

V——消耗氟标准溶液毫升数；

0.027——每毫克分子铝的克数；

1.89——将铝换算成三氧化二铝；

2——氟克分子浓度换算成铝克分子浓度的倍数。

（五）注释

①预定终点电位一般需重复做2—3份，第一份常高于第二、第三份，以避免系统误差。

②指示电极必须充分洗涤。

第十六章　土壤中还原性物质及活性硅铁铝锰的测定

土壤的氧化还原状况影响到土壤的理化特性及其上的植物生长情况。应用不同氧化剂在一定条件下可分别测定还原性物质总量和活性还原物质。

在酸性土壤中含有一定数量的活性铁、铝、锰和硅，它们的含量对土壤的理化特性、发生性状、磷肥肥效、养分的淋失及作物生长等均有一定影响。活性铁、铝、锰、硅主要在热带、亚热带土壤中及由其发育的水稻土中含量较高，在长期渍水的水稻土中，大量亚铁（Fe^{2+}）与二价锰（Mn^{2+}）的存在，对水稻土的理化性状及水稻的生长等均有影响。

第一节　土壤还原性物质的测定

一、还原性物质总量的测定

〔$Al_2(SO_4)_3$浸提—$K_2Cr_2O_7$滴定法〕

（一）适用范围　土壤还原性物质用0.1mol $Al_2(SO_4)_3$溶液浸提，浸出液在高温（95—100°C）条件下能被$K_2Cr_2O_7$氧化者，统称为还原性物质总量。

本法适用于新鲜土样，特别是还原性土壤。室内淹水培育的土样也同样适用。

（二）试剂配制

1. 0.1mol $Al_2(SO_4)_3$溶液（pH 2.5）　溶解66.6g〔Al_2

$(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]或34.2g硫酸铝[$Al_2(SO_4)_3$]于适量水中，加水定容至1L。由于市售的硫酸铝试剂含有不同量的杂质，所以0.1mol $Al_2(SO_4)_3$溶液的pH可变动在1.5—1.9。需用NaOH调节到pH2.5。另外需做空白试验，检验试剂中的还原性物质的含量。

2．0.0200*N* $K_2Cr_2O_7$溶液　称取0.9806g经过120℃烘2—3 h的$K_2Cr_2O_7$（二级纯）溶于水中，定容到1 L。

3．邻菲啰啉试剂　同第八章四、中的试剂配制。

4．1：1 H_2SO_4溶液。

5．0.02*N* $FeSO_4$溶液　称取5.56g$FeSO_4 \cdot 7H_2O$（三级纯）或7.84g$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$溶于30ml 6 *N* H_2SO_4中，加水定容到1 L。

（三）测定步骤　待测液制备：称取相当于约10.00g干土的新鲜土样于三角瓶中，加入$Al_2(SO_4)_3$浸提剂200.0ml，摇匀，放置5 min后用干滤纸过滤，并立即进行测定。

吸取浸出液5.00—25.00ml（视土壤中还原性物质的多少而定），置于150ml三角瓶中，加0.0200*N* $K_2Cr_2O_7$溶液20ml和1：1 H_2SO_4 5 ml，加水使总体积约为50ml。瓶口加盖小漏斗，在95℃以上水浴上加热20min。加热后的溶液颜色仍应是橙黄或绿黄色；如果以绿色为主，则应弃去，另吸取较少浸出液重做。冷却后，加邻菲啰啉指示剂2滴，用0.02*N* $FeSO_4$溶液滴定，溶液由黄色经过绿色突变到棕红色为终点。同时进行空白标定。

（四）结果计算

$$\text{还原性物质总量me/100g土} = \frac{(1-\frac{b}{a})NcrVcr \times \text{分取倍数}}{W} \times 100。$$

式中：a——空白标定时消耗$FeSO_4$溶液的毫升数；

b——试液滴定时消耗$FeSO_4$溶液毫升数；

Ncr和Vcr——$K_2Cr_2O_7$标准溶液的当量浓度和加入的毫升数；

W——新鲜土样相当于风干土的重量（g）；

分取倍数——浸出液毫升数/吸取浸出液毫升数。

两次平行测定结果允许差为0.05—0.10me/100g土。

（五）注释　吸取的浸出液中还原性物质太多时，$Cr_2O_7^{2-}$将全被还原成Cr^{3+}，溶液明显呈绿色。这表明$K_2Cr_2O_7$的用量不足，氧化不完全，结果可能偏低。只有在$K_2Cr_2O_7$足量时，溶液才呈橙黄色（滴定时$FeSO_4$用量不应小于空白标定时用量的三分之一）。否则应弃去，减少浸出液的吸取量重作。

二、活性还原物质的测定

〔$Al_2(SO_4)_3$浸提—$KMnO_4$滴定法〕

（一）方法原理及适用范围　用0.1mol $Al_2(SO_4)_3$浸提的浸出液，在室温下用$KMnO_4$标准溶液滴定，其消耗量相当于活性还原物质的量。适用范围同还原性物质总量。

（二）试剂配制

1. 0.02*N* $KMnO_4$标准溶液　称0.64g$KMnO_4$放在2L烧杯中，加1L水使之溶解。上盖表面皿，加热近沸，维持1h（或在室温下放置2—3d），并及时补充蒸发掉的水分。冷却后用大的砂芯漏斗或在石棉垫的平板漏斗上过滤，滤液贮存于棕色试剂瓶中，用0.0200*N* $Na_2C_2O_4$标准溶液标定。

2. 0.0200*N* $Na_2C_2O_4$标准溶液　称1.340g经110°C烘2—3h的草酸钠（$Na_2C_2O_4$二级纯）溶于水中，定容至1L。

（三）测定步骤　吸取本节一、中0.1mol $Al_2(SO_4)_3$的浸出液25.00ml置于100ml三角瓶中，加入1∶1 H_2SO_4 2ml，在室温下用$KMnO_4$标准溶液进行滴定，至溶液呈微红色，并维持半分钟不褪为止。各个样品测定时的滴定速度应尽可能一致，一般以掌握在2—5min内滴定为宜。在还原性物质较多时，滴

定过程中溶液会由于Fe^{3+}增多而呈黄色，可加少量H_3PO_4掩蔽，使成无色$[Fe(PO_4)_2]^{3-}$络离子，使终点另于观察。同时作空白试验。

（四）结果计算

$$\text{活性还原物质me/100g土} = \frac{N(V - V_0) \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

式中：N和V——$KMnO_4$标准溶液的当量浓度和滴定时消耗的毫升数；

V_0——空白试验消耗的$KMnO_4$毫升数；

W和分取倍数同还原性物质总量的结果计算。

两次平行测定结果允许差为0.05—0.10me/100g土。

（五）注释　因$KMnO_4$溶液的浓度易于改变，故测定前必须用草酸钠标准溶液进行标定：吸取10.00ml 0.0200N $Na_2C_2O_4$标准溶液于200ml三角瓶中，加水至80ml左右，投入几颗玻璃珠，再加5 ml 1∶3 H_2SO_4酸化，加热煮沸2 min，取下稍冷，趁势（70—80°C）用$KMnO_4$溶液滴定至微红色在30s内不褪为终点。

第二节　酸性土壤中活性硅的测定（硅钼蓝比色法）

（一）方法原理　用酸性草酸-草酸铵溶液提取土壤中活性氧化物，能使氢氧化铁、氢氧化铝、二氧化硅（$SiO_2 \cdot nH_2O$）和氧化锰（$MnO_2 \cdot nH_2O$）凝胶进入提取液，而并不损坏土壤矿质部分。

溶液中的硅酸盐及可溶的胶体二氧化硅，在0.65N酸性溶液中，与钼酸铵生成可溶性的黄色硅钼杂多酸，被硫酸亚铁铵还原剂还原成硅钼蓝，蓝色深浅在一定范围内与硅的含量成正比关系。磷酸根对本法测定有干扰，可加草酸以络合掩蔽。

（二）试剂配制

1.酸性草酸-草酸铵浸提液　称31.52g草酸和62.1g草酸铵

溶于2.5L蒸馏水中，此液的pH为3.2。

2．5％钼酸铵溶液　称取5g钼酸铵〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕溶于82ml60℃的蒸馏水中，慢慢加入18ml 6 *N* 硫酸溶液。

3．1 *N*盐酸溶液　取8.3ml浓盐酸稀释到100ml。

4．0.1*N*盐酸溶液　用1 *N*盐酸溶液稀释10倍。

5．2,6-二硝基酚指示剂　0.2g指示剂溶于100ml水中。

6．4％草酸溶液　4g草酸加水溶解后稀释至100ml。

7．3％硫酸亚铁铵还原剂　3g硫酸亚铁铵用6 *N*硫酸溶解，再用其稀释至100ml，过滤。

8.二氧化硅标准溶液　称取分析纯二氧化硅0.1000g于铂坩埚中，加入无水碳酸钠0.8g，拌匀后在表面盖上0.2g碳酸钠，然后将坩埚放入高温电炉中，加热至920℃，熔融15min后取出稍冷将熔块移至盛有50ml水的瓷蒸发皿中，加热使其溶解，移入500ml容量瓶中稀释至刻度，摇匀后立即倒入塑料瓶中贮存，此溶液每毫升含二氧化硅200μg（200ppm）。

（三）测定步骤　待测液的制备：称1.00g通过60号筛的风干样品于150ml三角瓶中，加50ml酸性草酸-草酸铵溶液，振荡1h，过滤，滤干后将滤纸和样品放回原三角瓶中，再加50ml酸性草酸-草酸铵溶液，再振荡1h，过滤，将两次滤液混匀，即为分别测定硅、铁、铝、锰的待测液。

吸取待测液5—10ml于50ml容量瓶中，加2，6-二硝基酚指示剂2滴，用0.1*N*盐酸调节至淡黄色，加入5％钼酸铵溶液2.5ml，摇匀，放置5—20min后，再加4％草酸溶液5 ml，3％硫酸亚铁铵还原剂5 ml，稀释至刻度，摇匀。15min后在光电比色计上以红色滤光板进行比色，或用72型分光光度计比色，选用波长为660nm，读取透光度（或吸收值）。

二氧化硅标准曲线的绘制：吸取每毫升含二氧化硅200μg标准溶液25ml于100ml容量瓶中，加2，6-二硝基酚指示剂2滴，用1 *N* HCl中和至淡黄色，充分摇动排出CO_2，然后加水稀释至刻

度。此溶液每毫升含$SiO_2$50μg(为50ppm)，吸取此液0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0ml，分别加入到50ml容量瓶中（在定容后浓度分别为0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0ppm），按上述测定步骤进行比色测定，分别读取透光度（或吸收值）以溶液的ppm值为横座标，透光度为纵座标在半对数纸上绘制标准曲线（若用吸收值应用方格纸绘制标准曲线）。

（四）结果计算

$$SiO_2\,mg/100g土 = \frac{ppm \times 比色体积 \times 分取倍数}{样品重 \times 10^3} \times 100$$

式中：ppm——从标准曲线上查得的SiO_2ppm数；

10^3——将微克换算成毫克。

（五）注释　若待测液中有机质的颜色很深时，就不能进行SiO_2的测定，必须经适当稀释后进行。

第三节　酸性土壤中活性铝的测定（氟化钾取代EDTA容量法）

（一）方法原理　见第十五章第六节同法。

（二）试剂配制　见第十五章第六节同法中的试剂配制。

（三）测定步骤　吸取测硅的待测液20—50ml于100ml高型烧杯中，加入2ml浓HNO_3，放在电热板上低温消化蒸干（近干时反应激烈，可适当降低温度，以免溶液溅出）。待干后将烧杯移至电炉上灼烧，用HNO_3将$H_2C_2O_4$-$(NH_4)_2C_2O_4$充分氧化，再加2 ml浓HNO_3，如上法进行消化。如土壤有机质过多，棕黑色不易去除时，可加0.5ml浓H_2SO_4和2—3滴60%$HClO_4$进行消化，直至蒸干时呈灰白色为止。

加1ml1 *N* HCl溶解残渣（消化完毕后应立即进行溶解，以免氧化物老化而不易溶解），加约10ml蒸馏水，再用1：1NH_4OH和1 *N* HCl调节pH。

以下操作，结果计算和注意事项同土壤矿质全量分析中铝的氟化钾取代EDTA容量法。结果计算时以每百克土的毫克数表示。

第四节　酸性土壤中活性铁的测定
（邻菲啰啉比色法）

（一）方法原理　以盐酸羟胺为还原剂，在pH2-9的范围内，二价铁与邻菲啰啉生成橙红色的络合物$[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$，颜色稳定数日不变，可进行比色测定。

（二）试剂配制

（1）酸性草酸-草酸铵浸提液　参照本章第二节活性硅的测定中该试剂的配制。

（2）其他试剂参照第十五章第五节铁的邻菲啰啉比色法中试剂配制。

（三）测定步骤　吸取一定量测定活性硅制备的待测液于50ml容量瓶中（视含铁量多少而定，约吸2—10ml，应含铁0.06—0.2mg），具体测定步骤见第十五章第五节铁的邻菲啰啉比色法，结果计算以每百克土中的毫克数表示。

（四）注释　测铁时，用邻菲啰啉显色后，须放4h后才能比色。

第五节　酸性土壤中活性锰的测定

一、过硫酸铵比色法

（一）方法原理　在硫酸溶液中，以硝酸银为接触剂，用过硫酸铵将锰氧化成高锰酸比色。

（二）试剂配制

1.硫酸-磷酸混合液　将100ml浓硫酸徐徐加入100ml蒸馏水中，冷却后再加入100ml浓磷酸。

2．0.2%硝酸银溶液　2g分析纯硝酸银溶于蒸馏水中，加浓硝酸6ml，以水稀释到1L。

3．15%过硫酸铵溶液　随用随配，冬天可用1—2d。

4.锰标准溶液　准确称取纯电解锰（金属锰）0.5000g溶于稀硝酸中，煮沸除去氧化氮，稀释至1L即为500ppm的锰，再从中吸取50ml定容至1L，即为25ppm锰标准溶液。

（三）测定步骤　吸取测硅时制备的待测液10—20ml于50ml容量瓶中，加硫酸-磷酸混合液2.5ml，0.2%硝酸银10ml，补加10ml蒸馏水及15%过硫酸铵溶液10ml，放在沸水浴中煮沸30min，使草酸和草酸盐还原物质完全氧化分解，冷却、定容到刻度。摇匀，并以浸提液同时作空白，在72型光电分光光度计上比色(用2cm比色槽，波长530nm），读取吸收值。即可在标准曲线上，查得锰的ppm值。

锰标准曲线的绘制：分别吸取25ppm锰标准溶液0，2，6，10，14，18ml于6个50ml容量瓶中，加入相应的10—20ml酸性草酸-草酸铵浸提液用与待测液同样方法显色，比色，分别读取吸收值(锰的浓度为0，1，3，5，7，9ppm)。以ppm值为横座标，吸收值为纵座标，在方格纸上绘成标准曲线。

（四）结果计算

$$MnO\,mg/100g土=\frac{ppm\times取用量倍数\times1.29}{样品重\times10^{3}}\times100$$

注意事项：

测锰时要用过硫酸铵作氧化剂，不能用高碘酸钾，因为过量的高碘酸钾会使比色溶液形成黄色，影响测定。

二、活性铁、锰的原子吸收光谱法

（一）试剂配制

1.锰标准溶液　准确称取1.0000g光谱纯的金属锰，溶解于少量HNO_3中，在水浴上蒸干后，加入5 ml HCl，再蒸干，加数滴盐酸和水溶解，用去离子水准确稀释定容到1L，即为1000ppm锰标准溶液。

2.铁标准溶液　参照本书第十五章土壤矿物成分全量分析铁的原子吸收分光光度法中试剂配制。

将上述1000ppm铁（Fe）和锰（Mn）的标准溶液，用草酸-草酸铵浸提液分别稀释成0—25ppm铁标准系列溶液和0—10ppm锰标准系列溶液。

取待测液原液或用草酸-草酸铵浸提液适当稀释后的待测液作为比色溶液，在原子吸收分光光度计上分别测定铁和锰。

铁的测定条件和测定方法，结果计算等参照本书第十五章土壤矿物组成的全量分析铁的原子吸收分光光度法。

锰的测定条件：辐射源(空心阴极灯电流)：10mA；比色波长：2794.8Å；灯高：0.4mm；单色光器狭缝：0.05mm；光电倍增管电压：-720V；空气流量：12L/min；燃气(乙炔)流量：1.5L/min。

锰的测定方法结果计算参照铁的原子吸收分光光度法。

铁和锰的结果计算均以每百克土的毫克数表示。

第十七章　肥料样品的采集、水分测定及养分简易鉴定

肥料样品的采集与处理，是室内分析工作之前的一项重要操作，要求所采肥料样品必须保证对整批肥料具有代表性，处理过程则必须保证不引起养分形态的改变或变质，否则分析工作将毫无意义。肥料的采集应根据肥料本身性质、包装情况及施用要求等决定取样方法，数量和相应的处理措施。

肥料水分是指肥料中外来的水分。肥料水分状况与肥料状态和质量有关，是一项很重要的分析成分。一般肥料水分的测定，都采用在常压下加热（100—130℃）干燥的方法，但对一些受热时性能不稳定（如受热时易分解，易失结晶水或易吸收空气中二氧化碳）的肥料，则采用降低温度，缩短烘干时间或减低气压等办法测定之，以保证在不改变肥料组成情况下测得水分。

肥料的养分简易鉴定常用于判断肥源的利用价值或帮助确定成分不详的肥料类型。一些待鉴定样品，往往带有杂质，鉴定时应分清主次，还应注意是否含有有毒物质，才能给以利用价值的评价。本章所述养分鉴定方法，条件简陋也能进行，在此基础上欲进一步定量，则可参考以下各章有关测定方法进行。

第一节　肥料样品的采集和处理

一、样品采集

（一）无机肥料

1.包装固体化肥　同批号袋装化肥在少于10袋时，可在每袋中心取少量样品混合，按四分法缩分成0.25—0.5kg平均样品，

保存于清洁的磨口玻璃瓶中，盖严密封，贴上标签，注明生产厂名称，样品名称，等级，批号和采样日期及采样人。在大批量化肥中，可在全部袋装件数总量中抽2％件数进行采样。但如大批量的化肥中批号或规格不同时，则应分成不同的取样单位，分别按要求取样。

具体采样方法一般用取样探针采样。先将袋装固体化肥袋放平，滚动几次，然后在袋角上拆开一小口，先把探针的槽口朝下，按对角线方向插入袋底。然后转动探针，使槽口朝上，肥料立即装入槽内。取出探针把肥料倒入预先准备好的样品瓶或塑料布上，充分混匀，即可按四分法缩分至所需量。

2.散装化学肥料　大堆散装的固体化肥应确定位于堆的上、中、下、左、右分别选定取样点。但位于上、下的采样点应离表层或堆底10cm左右。各点皆取相等的样品，同上缩分至所需量后保存。

3.液体肥料　这类化肥比较均匀，可在其贮运容器中的任意部位取样。一些不均匀的液体肥料，可自上中下各部位抽取。混合后所取平均样品不得少于500ml。同上处理保存。对于用罐、瓶、桶贮运的肥料，每批按总件数的5％件数取样，但取样数量不得少于3件，平均样品不少于500ml。

（二）有机肥料

1.固体有机肥料（糟、粕、油饼肥、油渣、肉渣等类）　视量而定全部取样或分点取样，粉碎后按四分法缩分成0.25—0.5kg左右。后同上法保存。

2.混合有机肥料　堆肥、厩肥、草塘泥、卤肥等有机肥料，成分复杂，又不均匀一致，必须多点采样。点应分布到肥堆的上中下部位及堆的内外层，或者在翻堆时多点采样。点的多少视肥堆大小而定。一般一个肥料堆可取20—30点，每个点取样约一斤。置于塑料布上，将大的肥料块捣碎，充分混匀后，以四分法取约5kg，装入塑料袋中，并进行编号填写标签。准确称取新鲜样品1—2kg，摊放于塑料布上，令其风干。风干后再称重，计算

出风干物重量百分率，以作为计算施肥量中养分含量的换算系数。

此外人粪尿及沼气肥料是液体与固体的混合的液状肥料。取样时，将肥料搅拌混匀，用容器（圆筒状）分层分点采取样品。混均匀后送到样品室处理。

（三）新鲜绿肥　选择生长比较一致的田块，视田块形状大小，按棋盘式或之字形的方式进行随机定点取样。共取10点，每点采取均匀一致的植株5—10株，送回室内风干处理。

二、样品处理

为了使所采得的肥料样品混合均匀，使分析结果获得较好的再现性，必须对肥料样品进行进一步的粉碎及混匀处理。但操作要迅速，处理过程中不应引起养分形态的改变或变质。

（一）无机肥料　均匀性较好的小粒状、粉状化肥，只须混匀即可直接称样分析，块状或粒状肥料必须经磨细通过20号筛（孔径1mm），而钢渣磷肥、钙镁磷肥、脱氟磷肥以及结块的过磷酸钙和重过磷酸钙，则应逐步击碎缩分至20g左右，研磨，全部通过80—100号筛（孔径0.177—0.149mm）。矿石形态的磷矿石、钾长石则同上缩分至20g左右，研磨全部通过100—180号筛（孔径0.149—0.088mm），处理后的样本即可贮存于磨口玻璃瓶中备分析之用。

（二）有机肥料　除测定铵态氮或硝态氮需用新鲜样品外，其它项目测定时肥料样品必须进行风干，磨细，过筛等处理。

（1）堆肥、厩肥……等样品：在风干室风干后，把长的纤维剪细，肥块粉碎混匀，用四分法缩分至0.25kg，再进一步磨细，全部通过20—40号筛（孔径0.84—0.42mm），混合均匀，盛于具磨口的广口瓶内备用。

（2）潮湿及不易过筛的肥料：凡肥料粉碎时带有粘性而过筛困难的，可不必过筛。但必须混合均匀才可备用。不易粉碎的肥料如带有杂毛、羽毛及工业下脚料的杂肥样品，用剪刀剪碎后

混匀备用。粪尿等糊状肥料，充分搅拌后，使之通过5—10号筛（孔径4—2 mm）。过筛部分作分析用。

（3）绿肥样品：采回的绿肥样本，应立即在110—120℃的鼓风烘箱中烘20min，以杀死酶的活性，然后再以60℃烘4—6h。剪成小段后揉碎，使全部通过40号筛（孔径0.42mm）。混匀后备用。

（4）肥料样品中如有大量杂物（砖头、石块等），应该剔除，并计算出占原样品的比率。用以校正分析结果。

测定有机肥的全氮和速效性氮时（不包括绿肥），应在取样混匀后尽快称样测定，否则会因水分的蒸发和微生物的活性引起全氮、有效氮组分的改变或挥发损失，特别是高温季节，尤应注意，最多不能超过24h，若不能立即分析，可将样品称好后，先进行初步处理，如测全氮时可加水杨酸硫酸溶液，以固定其硝态氮。测定速效氮时可采用0.05NH_2SO_4溶液提取。有机肥料的全磷、钾的测定可用风干样品。

第二节　肥料中水分测定

一、烘干法

（一）105℃恒重法

1.适用范围　肥料样品在105℃烘干，能使肥料中的游离水和吸湿水失去，而获得总水分含量。但如烘干时间过长，可能造成部分肥料中结晶水的散失或导致肥料部分分解，故本法适用于不易分解，不含结晶水的热性能稳定的肥料，如硫酸钾、氯化钾、硝酸钾、硝酸钠、硫酸铵、钢渣磷肥、钙镁磷肥、脱氟磷肥、磷矿粉、骨粉等。也适用于已经风干的有机肥料。

2.仪器　高温烘箱。

3.测定步骤　称取均匀化肥样品3,000—4,000g，放入已知恒重的称瓶（或铝盒）中，打开盒盖，将盒盖斜倚在盒旁，置温度已达105℃恒温的烘箱内，烘3 h。取出放入干燥器内，盖

好，冷却至室温后称重。再在105℃下烘干30min，冷却后称重，反复至恒重止。

有机肥可称5—10g，如果是湿样，需在50—60℃下烘4—6h，使大部分水分挥发后，再增温至100—105℃，烘至恒重。

4.结果计算

$$水分\% = \frac{烘干前样重 - 烘干后样重}{烘干前样重} \times 100$$

5.注释　按国家标准和部标准，水分含量计算都以烘干前试样重量为基础，但必要时也可用烘干后试样重量为计算基础，但应注明“烘干基”。

（二）130℃快速烘干法　本法适用范围及所需仪器皆同105℃烘干法

1.测定步骤　称取均匀样品3.000—4.000g，放入130℃的恒温箱内，烘40min（但肥料新品种的烘燥时间应与105℃恒重法比较后确定），置干燥器内，冷却称重。

2.结果计算　同105℃恒重法。

（三）60℃真空恒重法

1.适用范围　适宜大部分含有结晶水的及性能不稳定的化肥，如硝酸铵、硝酸铵钙、硝硫酸铵、尿素、过磷酸钙和重过磷酸钙、磷酸氢二铵、氰氨基化钙、硝酸钙以及含有尿素和硝酸铵的复合肥料和含有碳酸铵的海鸟粪等。

2.仪器　真空烘箱。

3.测定步骤　同105℃恒重法称量均匀样品。放入60℃的恒温真空烘箱内，在真空下烘干至恒重。水分百分率计算与105℃恒重法同。

4.注释　如无真空烘箱时，上述各种性能不稳定的化肥，可按其性质采用下列常压干燥法测水分：

①硝酸铵、硝酸铵钙和硝硫酸铵，可考虑使用100℃烘干2h。

②尿素采用70—75℃烘干2h。

③过磷酸钙及重过磷酸钙，采用无水乙醇洗涤后，40℃烘干。如采用60℃真空恒重时，因其本身含有结晶水，不易达恒重，只需烘3h即可。石油化工部过磷酸钙水分测定的部颁标准为：称取10g(准确至0.01g)样品于已知重量的称量瓶中，置于100±1℃烘箱中干燥3h，移干燥器内冷却称重。

④磷酸铵、磷酸氢铵及氨化过石等含挥发性物质的肥料可采用85—95℃烘至恒重。或以100±1℃烘5h，但需进行挥发物质（即氨）的校正。

（四）25—30℃真空干燥法

1.适用范围　适用于性能极不稳定的化学肥料，及对60℃真空恒重法仍嫌温度过高的样品，如沉淀磷酸钙和碳酸氢铵。

2.仪器及试剂

（1）真空干燥器。

（2）高氯酸镁〔$Mg(ClO_4)_2$〕或浓硫酸。

3.测定步骤　同105℃恒重法称量样品，放入25—30℃的真空干燥器内。干燥器内用高氯酸镁或浓硫酸作干燥剂，干燥时间为3—8h。对一些潮湿而疏松的样品则需经16—18h的干燥。如果室温低于或高于25—30℃应经过比较试验而决定干燥时间。结果计算同105℃恒重法。

二、电石气量法

（一）适用范围　本法是利用电石（碳化钙）与肥料中水分作用，产生乙炔气体，根据此气体体积换算成水分重。因本法无需加热等过程，故适用于碳酸氢铵、沉淀磷酸钙和其它极易分解或失结晶水的肥料。方法操作简便，但必须熟练掌握才能达到满意结果。

（二）试剂配制及仪器装置

1.封闭液　用分析纯氯化钠配成饱和液，用稀盐酸酸化至甲基橙呈红色，并以乙炔气饱和，以防止测定时吸收乙炔气体而使结果偏低。

2.电石粉　即碳化钙（CaC_2），通过60号筛(孔径0.25mm)，贮备于密闭瓶中，以防潮失效。

3.气量法测定装置　见本书第十四章图14-5。

（三）测定步骤　事先将气体测量装置准备好，将封闭液注入分液漏斗（作水准平衡用）中，拧开分液漏斗，使封闭液进入气量管，上下移动分液漏斗，使封闭液液面达零点。

在反应瓶中(可用小广口瓶）装入2.000g碳酸氢铵样品，在带孔的弯形管中放入约5 g碳化钙，塞紧瓶塞后将碳化钙从小孔中倾出，与样相混，放置5 min左右，待乙炔气体停止发生后，上下移动分液漏斗，使管内液面达同一水平面，读取气量管内乙炔气体体积（V）。记录测定时的温度（t）和大气压力（P）。

（四）结果计算

$$水\% = \frac{V}{W} \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{273+t} \times 0.0016 \times 100$$

式中：　V——乙炔气体积（ml）；

W——样品重（g）；

0.0016——标准状态下，1 cm^3乙炔气体换算成水的克数（36/22400）。

无气压表时，公式中$\frac{P}{760}$可略而不计，对结果影响不大。

三、中和滴定法

（一）适用范围　本法是用无水三氯化铝（$AlCl_3$）与样品中水分作用产生酸，再用标准碱液中和滴定而测得水分，故只适用于不含结晶水的化肥样品，如硫酸铵、氯化铵、硝酸铵及氯化钾等的水分测定。

（二）试剂配制

（1）甲醇。

（2）无水三氯化铝。

（3）0.02*N*氢氧化钠标准液。

（三）测定步骤　称量约含有1 mg以上的水分样品，移入已盛有 50ml 甲醇的液面上，加无水三氯化铝0.2—0.1g，摇动3 min，过滤，吸取滤液25ml于150ml三角瓶中，以酚酞为指示剂，用0.02*N*氢氧化钠标准液滴定至微红色为终点。

（四）结果计算

$$水分\% = \frac{N \times V \times 0.009}{W} \times \frac{50}{25} \times 100$$

式中：*N*，V——分别为氢氧化钠的当量浓度及毫升数；

0.009——每毫克当量氢氧化钠相当的水分重（g，即$\frac{18}{2000}$）；

W——样品重（g）。

（五）注释　无水三氯化铝在甲醇液中与肥料中水分发生如下反应：

$$2AlCl_3 + 2H_2O = 6HCl + Al_2O_3$$

故可滴定滤液酸度，计算水分%，但应注意所用仪器必须干燥。

四、平衡干燥法

（一）适用范围　适用于农村新鲜有机肥料的水分约测。

（二）仪器　干燥器或密封石灰缸。

（三）测定步骤　将采回的新鲜有机肥料，混匀后称取二份，每份约250g（精确至0.1g）。然后在已知重量的纸上铺开，风干。用纸包好风干样品，置干燥器或密封的石灰缸中，干燥一昼夜，取出称重。以其实际失重为水分重。

（四）结果计算

$$水分\% = \frac{水分重（g）}{样重（g）} \times 100$$

表 17-1　性能不稳定化肥的水分测定法

肥料名称	烘干法		最适测定方法	备注
	温度	时间		
硝酸铵 硝酸铵钙 硝硫酸铵	100℃	2h	60℃真空干燥	烘干法结果可能偏高，因硝酸铵在高温下易分解
尿素	70—75℃	2h	60℃真空干燥	尿素85℃左右开始分解
氰氨基化钙			60℃真空干燥或电石气量法	可防止加热时氰氨基化钙吸收空气中CO_2
硝酸钙			60℃真空干燥	防止可能含有的硝酸铵在高温下分解
碳酸氢铵			20—30℃真空干燥或电石气量法	碳酸氢铵35℃开始分解
沉淀磷酸钙			20—30℃真空干燥及电石气量法	沉淀磷酸钙($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)中二个结晶水在50℃时即散失
过磷酸钙 重过磷酸钙			60℃真空干燥3 h，无真空干燥设备时可用无水乙醇洗涤后在40℃烘干	二者主要成分是$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$，其中结晶水70℃时开始散失，过磷酸钙中$CaSO_4 \cdot 2H_2O$的结晶水60℃开始散失。因结晶水的散失不易达恒重，故烘燥3h后称重即可
磷酸氢二铵			60℃真空干燥	磷酸氢二铵在100℃时即开始分解，放出氨
磷酸二氢铵 氯化铵	85—95℃	恒重	60℃真空干燥	此二种铵盐虽较稳定，但高温也易分解，故不宜高温烘燥
含有尿素或硝酸铵的复合肥料及含有碳酸铵的海鸟粪	皆不宜在较高温度下进行水分测定			

第三节　肥料中养分简易鉴定

一、无机肥料鉴别

（一）鉴定目的　明确待测样品所含养分类别及其主要化合物形态，并予以命名。

（二）试剂配制和用具

（1）10%氢氧化钠。（2）10%盐酸。（3）5%氯化钡。（4）10%硝酸。（5）5%硝酸银。（6）10%硫酸镁。（7）2%硫酸亚铁（应新鲜配制，所用蒸馏水必须煮沸后冷却的）。（8）10%醋酸。（9）5%硫酸铜。（10）6*N*硝酸。（11）浓硫酸。（12）浓硝酸。（13）浓氨水。（14）铜粉。（15）重铬酸钾粉末。（16）2%柠檬酸。（17）10%亚硝酸钴钠。（18）纳氏试剂。（19）钼酸铵试剂：溶解70g〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕于100ml 6*N*的氨水中，用蒸馏水稀释至1L。（20）用具：①研钵，②试管，③铁片，④酒精灯，⑤玻棒。

（三）鉴定步骤

1.初步判断　根据样品的颜色、结晶形状及其溶解度，可初步判断其所属肥料类别。

表17-2　氮、磷、钾肥物理性状的主要特征

化肥类别	颜　色	结晶型状	溶解度	备　注
氮　肥	白　色	晶　状	全　溶	石灰氮为灰黑色粉末，且不溶于水，作为副产品的硫铵、氯化铵带有棕、黄等色
磷　肥	灰或深灰色	粉　状	微溶或不溶	偏磷酸钙似玻璃状结晶
钾　肥	白　色	晶　状	全　溶	钾石盐等带粉红色

溶解度测定方法：取研成粉末状的肥料样品1—2g，置干净试管中，加蒸馏水10—15ml，充分摇动，观察其溶解情况。溶解度按四级划分：（1）完全溶解；（2）显著溶解（1/2肥料

溶解）；（3）微溶解（1/4肥料溶解）；（4）不溶解。

根据物理性状及溶解度情况可使磷肥与氮、钾肥区别开。

2.灼烧反应　取待测样品一小勺（豆粒大小），放在折成微凹形的小铁片上，用金属钳夹住后，放在酒精灯上灼烧，观察其熔化情况，并用手挥之闻味。由在铁片上发生的现象，及其气味，可进一步判断样品所属肥料类别：

（1）在铁片上立即熔化或直接升华，且具有氨味者，可能是铵态氮肥或尿素。可按铵态氮肥品种鉴定法进一步判断。

（2）在铁片上灼烧后立即起火燃烧，有爆裂声，冒浓烟，有硝烟味者为硝态氮肥，可按硝态氮品种鉴定进一步判断。或再用细镍丝（旧电炉丝也可）头上弯一小圈，挑取少许样品，在无色火焰上直接灼烧，仔细观察焰色，发出黄色光者可直接判定为硝酸钠，紫色光者为硝酸钾，砖红色光者为硝酸钙。

（3）在铁片上无反应，或发生炭化，且有骨焦味者为磷肥。可按磷肥品种鉴定进一步判断。

（4）在铁片上仅爆裂，不分解也不冒烟，为钾肥，可按钾肥品种鉴定法进一步判断。

3.化学鉴定（本鉴定反应皆可在试管中进行）。

（1）氮肥鉴定。

①铵态氮肥鉴定。

i.铵态氮肥定性鉴定。凡具下列任一反应者为铵态氮肥：

ⓘ取待测样品1—2g，加10ml水，滤取清液约2ml，加纳氏试剂1—2滴，有红棕色沉淀产生。

ⓘⓘ同上取清液约2ml，加10%氢氧化钠，略加热后闻之有氨味，或能使置管口经湿润的红石蕊试纸变成蓝色。

ii.铵态氮肥品种鉴定。经定性鉴定已确证为铵态氮肥者（应注意：样品灼烧有氨味，而其水溶液化学鉴定无铵反应者为尿素，但不是铵态氮肥）。

ⓘ取滤清液约2ml，加10%盐酸3—5滴酸化，加5%二氯化钡3—4滴，有大量白色硫酸钡（$BaSO_4$）沉淀产生者，为硫

酸铵。

ⅱ取滤清液约2ml，加10%硝酸3—5滴酸化，加5%硝酸银3—4滴，产生白色絮状氯化银（AgCl）沉淀者为氯化铵。

ⅲ取滤清液约2ml，加5%硝酸银3—4滴，生成黄色溶液或黄色沉淀者为磷酸氢铵或磷酸铵。此黄色沉淀易溶于硝酸。

ⅳ取滤清液约2ml，加10%硫酸镁（$MgSO_4$）5—10滴，不产生沉淀，证明无碳酸盐，但经加热煮沸后有白色碳酸镁沉淀或在清液中加入稀盐酸后有二氧化碳气体产生者，则是碳酸氢铵。

②硝态氮肥鉴定。

i.硝态氮肥定性鉴定。凡具下列任一反应者为硝态氮肥：

ⅰ取待测样品1—2g，加10ml水，滤取清液约2ml，加浓硫酸5滴，铜粉少许，加热，产生棕色气体，溶液变蓝。

ⅱ取滤清液5ml，加入2%硫酸亚铁（$FeSO_4$）5ml，摇匀，将试管倾斜，沿管壁慢慢注入2—3ml浓硫铵，使之沉于液底，在酸与液面交界处出现褐色环。

ii.硝态氮肥品种鉴定。经定性鉴定已确证是硝态氮肥者。

ⅰ取上述清液约2ml，加10%氢氧化钠5—10滴，略加热，有氨味者为硝酸铵，无氨味者，按ⅱ步骤鉴定；

ⅱ取清液约2ml，加10%醋酸数滴酸化，加10%亚硝酸钴钠液3—4滴，放置，如有黄色沉淀产生者，为硝酸钾（因铵离子有相同反应，故必须已确证无铵离子情况下，才可鉴定为钾离子）。

③酰胺态氮肥鉴定（尿素的鉴定）。除在铵态氮肥品种鉴定中提到的方法外，有下列任一反应者也是尿素肥料。

i.取清液2ml，加浓硝酸1ml，混匀放置5—10min，待溶液冷却后有白色结晶产生。

ii.取样品2g，在试管中小心加热融化，此时有氨味逸出，继续加热至样品全部融化，稍冷却后，加10ml蒸馏水，10%氢氧化钠4—5滴，5%硫酸铜2—3滴，即呈紫色。

④氰氨态氮肥鉴定（石灰氮的鉴定）。石灰氮是氮肥中外形

特殊的肥料，为轻质黑色粉末，有乙炔味，从外形即可鉴别，故一般不做化学鉴定。如必须做时，可按下列步骤进行：取样约1g于试管中，加水3—4 ml，充分摇动，加浓氨水1ml，过滤。在滤液中加入10%硝酸银4—5滴，能产生黄色（Ag_2CN_2）沉淀者为石灰氮。此沉淀能溶于硝酸中。

（2）磷肥鉴定。

①磷酸根（PO_4^{3-}）的定性鉴定：取样品1—2 g，加10ml水及10ml 6*N*硝酸，摇动，加热促使溶解，过滤。取部分滤液（约3ml），加钼酸铵溶液5—6滴，有黄色沉淀生成时，说明有磷酸根（PO_4^{3-}）离子存在，是磷肥。

②磷肥品种鉴定：

i.取少许样品置铁片上灼烧，如样本炭化且有骨焦味，并且用5ml水及6*N*硝酸10滴作浸提液，进行磷酸根鉴定时有黄色沉淀者为骨粉。如样品无骨焦味，且灼烧时无反应者，按ii步骤鉴定。

ii.取少量样品，用水湿润后测其酸碱性。

①能使蓝色石蕊试纸变红者为酸性样品，此时用10—15ml水为浸提液，进行磷酸根鉴定时有黄色沉淀产生者为水溶性磷肥，即过磷酸钙或重过磷酸钙。用二氯化钡（$BaCl_2$）进行硫酸根（SO_4^{2-}）的鉴定。如有大量白色沉淀产生，则为过磷酸钙。重过磷酸钙不含有硫酸钙，但有可能有少量硫酸盐，故只有少量或微量的白色沉淀产生。

⑪能使红色石蕊试纸微变蓝色者为碱性样品。此时用10—15ml 2%柠檬酸作浸提液，进行磷酸根鉴定，有黄色沉淀产生者为弱酸性磷肥。

如样品是黑绿色或灰棕色粉末，则为钙镁磷肥。

如样品是褐色或浅灰色粉末，在下列试验中又无氟反应时则是脱氟磷肥。氟离子（F^-）鉴定方法：取样本少许加入微量重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）粉末，混匀，慢慢注入5ml浓硫酸，取清洁玻棒一根，插入试管内，在水浴或小火上搅拌片刻，取出玻棒仔细观察，如酸液顺棒面分布均匀地流下，则证明无氟化物存在。反

之顺棒而流下时，如像玻棒上污染了油脂的样子，这是由于产生了氟化硅（SiF_4），说明试样内有氟化物存在。

如样品是褐灰色粉末，比重又较大（为3—3.3）则为钢渣磷肥。

如样品是黄色玻璃状晶体，磨细后受潮变成白色或浅灰色粉末，具弱吸湿性。其滤液（指2%柠檬酸浸提的滤液）能使蛋白凝聚者，为偏磷酸钙（$Ca(PO_3)_2$）。

㈢不能使石蕊试纸变色者为中性样品，如用2%柠檬酸作浸提液，进行磷酸根鉴定时有黄色沉淀产生者为沉淀磷酸钙。无沉淀的样品，则用5ml水及6*N*硝酸10滴作浸提液，作磷酸根鉴定时，有黄色沉淀析出者为磷矿粉。

③含磷风化物的鉴定。将待测样品砸碎后，取样研成细粉，置少许于白瓷滴凹板内，滴加钼酸铵试剂3—4滴，1min后依其所呈黄色深浅，判其含磷量高低。

表17-3　用钼酸铵试剂对含磷风化物含磷量的鉴定

仅有一点黄色	样品含磷(P_2O_5)约0.1%左右
有黄色，但色浅，黄色沉淀很快沉于底部	样品含磷(P_2O_5)约0.5%左右，用+表示
黄色较浓，溶液表面还有一层油膜	样品含磷(P_2O_5)约0.5—1%左右，用++表示
黄色很浓，近似蛋黄，溶液表面有较厚的油膜	样品含磷（P_2O_5）约大于1%，用+++表示

对有++以上的样本，应进一步采样进行定量分析，以确定其农业利用价值。含量小于1%的应就地利用，可掺入农肥堆沤或作客土用于改土。

（3）钾肥鉴定。

①钾离子定性鉴定。取样品少许加水溶之，如同时含有铵离子的样品，必须加20%氢氧化钠1ml，加热煮沸驱氨，然后加稀盐酸2ml，加亚硝酸钴钠试剂3—5滴，有黄色沉淀产生，或加入2.5%四苯硼钠试剂少许，有白色沉淀产生者（此沉淀能溶于

丙酮）说明有钾离子（K^+）存在。

②钾肥品种鉴定。确证是钾肥者：

i.取其水溶液2—3ml，加10%盐酸3—5滴酸化，5%氯化钡3—4滴，有大量白色沉淀产生者为硫酸钾。

ii.取其水溶液2—3ml，用10%硝酸3—5滴酸化后，加5%硝酸银3—4滴，产生白色沉淀者为氯化钾。

二、有机肥料及肥源质量鉴定

（一）鉴定目的　了解不同肥料、肥源的农化性状，评价其利用价值。

（二）试剂及用具

1.pH混合指示剂。

2.pH标准色阶。

3.5%碳酸氢铵溶液。

4.浓氨水（15%）。

5.pH试纸（广泛试纸pH 1—14）。

6.用具：①50ml三角瓶，②250ml烧杯，③蒸发皿，④电炉，⑤白色比色磁凹板。

（三）鉴定方法　按不同肥源分类进行。

1.厩肥等农家肥质量鉴定

（1）腐熟度鉴定：农家肥腐熟度一般分为未腐熟、半腐熟、腐熟和过劲四种情况，未腐熟和过劲是质量不好的等级，半腐熟和腐熟则可根据生产实际情况，选择施用。按表17-4内容进行鉴定。

（2）粪土比：取一定量的粪肥，平铺于纸上，将有机质（指植物茎秆、粪块及腐殖化的土壤）与土块分开，按体积计算它们的比例，凡粪土比接近或小于1∶3者，为优质农肥，大于1∶3者，质量往往下降。

（3）pH测定：取农肥样品少许，于白色比色板的凹穴内，加入3—5滴混合指示剂，用玻棒搅匀后，观察其溶液颜色。与

表 17-4　厩肥等农家肥的腐熟度鉴定

测定项目 / 腐熟度	肥料颜色	肥料气味	肥料汁液颜色	原材料拉力
未腐熟	原色	臭味浓	无色或色浅	不易拉断
半腐熟	黄褐色	稍有臭味	褐色	稍用力拉断
腐熟	黑褐色	基本无臭味	棕褐色	一触即碎
过劲	灰白色	霉土味		一触即碎

pH标准比色卡比较其pH值。腐熟的粪肥pH应接近中性。

（4）有机质含量鉴定：取粪肥10g左右(准确至0.01g)于已知重的蒸发皿中，在电炉上灼烧，尽可能烧成白色，如欲加快速度，可取下冷却，加几滴浓HNO_3后再烧，烧至灰白色止。冷却，称重，其减量的百分数即为有机质百分含量。一般新鲜厩肥有机质含量约为15—40%左右。有机质含量过低严重影响肥料的质量。

（5）铵态氮测定：取新鲜有机肥样品（应切碎，茎秆不超过1cm）10g，放入500ml三角瓶中，加0.05*N*硫酸200ml，加塞振荡30min，过滤，弃去最初混浊滤液后吸取20—25ml，移入100ml容量瓶中，加4ml 25%酒石酸钾钠溶液(防止钙镁沉淀)，再加水至约80ml左右，最后加4ml纳氏试剂，定容至刻度，摇匀。将此液放入平底试管中，与标准液或标准色阶比色卡比色。一般厩肥中铵态氮约为全氮的20—40%，如占比例过低，表示腐熟程度不够。

（6）速效磷钾的测定：可参阅本书第二十二章第四节中有机肥料中磷钾的测定。一般腐熟的厩肥中水溶性磷约占全磷50%左右，水溶性钾约占全钾76—97%，即一般速效P_2O_5量应0.1%左右，速效钾为0.6%左右为优质。

2.草炭

（1）草炭分解程度的简易鉴定：分解程度愈大，肥料价值愈高，分解程度<20%是分解差的草炭，20—40%是分解程度中

表 17-5　草炭分解程度的鉴定

植物残体情况	草炭紧握手中情况	挤出液体情况	分解程度(%)
保存完好，很易辨认	紧握时不从指间挤出，也不染污手掌	易挤出液体，液体无色，有时浑浊	低于20
仔细观看，仍能清楚辨认植物残体	基本不能从指间挤出	液体淡棕色，浑浊	20—30
难以辨认植物残体，有腐殖质存在	可从指间挤出一部分泥炭	液体暗棕色，要用力才可挤出几滴	35—50
无法辨认植物残体，有时可遇到残根	容易从指间挤出来	挤不出液体来	>50

抄自《农业化学手册》第153页。

等的草炭，>40%是分解好的草炭。分解度差的草炭不宜直接作肥料，应垫圈或堆沤发酵后再作肥料。

（2）草炭酸度速测：取经晒干粉碎的草炭样品0.5—1g(相当云豆粒大小）于50ml小三角瓶中，加蒸馏水5—10ml，手摇1min后过滤，取约3ml滤液于试管中，加9滴pH混合指示剂，摇匀，与pH标准色阶进行比色。

pH为中性的草炭，当其含铁、铝不高时，可与无机化肥配合起来制备混合肥料。以提高肥效。pH 5以下的草炭，可与磷矿粉一起堆腐发酵后施用。

（3）草炭腐殖酸含量快速鉴定：取经晒干粉碎后的草炭样品4—5 g，置250ml烧杯中，加入50ml 5%碳酸氢铵(NH_4HCO_3)液，摇匀，静止。上层溶液呈褐色者，表明此草炭含有10%以上的腐殖酸量，可适作腐肥原料。如上层清液不显褐色，或色极浅，说明腐殖酸含量极低，可用作垫圈，或掺入农家肥中堆沤后施用。

（4）草炭吸氨量的快速测定：称取4份20g草炭，分别加入150ml三角瓶中，加20ml水搅拌浸润，稍放置一段时间，再分

别加入0.2,0.5,1.0,1.5ml浓度约为15%的浓氨水。搅匀,加塞密闭，放置30min后，加入50ml蒸馏水，再搅匀，过滤，用试管接取约3ml滤液，加入pH混合指示剂9滴，摇动后与pH标准色阶比较。或用pH试纸测定。取pH值接近8时的氨水加入量为草炭吸氨量。再换算成1g草炭所需要的加氨水量（g）。

$$\text{氨水(g)/草炭(g)} = \frac{V \cdot D}{G}$$

式中：V——pH值为8时，氨水的加入量（ml）；

D——所加氨水的比重；

G——草炭重（g）。

3.煤矸石，风化煤等腐殖酸含量鉴定　取经粉碎的样品4—5g，浸泡于有50ml 15%氨水（或1%氢氧化钠、3%碳酸钠或5%碳酸氢铵溶液）的透明玻璃杯中。

（1）如经搅拌，待颗粒沉降后出现红褐色或酱油色，表明样品含有腐殖酸，颜色愈深，含量愈高。呈浓厚酱油色泽者，含量可达20%以上。

（2）如出现灰黑色悬浊液，表明腐殖酸含量极低，质量极差。

（3）如经加热煮沸（加氨水，碳酸氢铵者不可加热）后才能现酱油色。表明虽有腐殖酸，但含有较多量的钙镁离子。

（4）如加热后仍只出现微黄色，说明腐殖酸含量较少，或钙镁含量高。此时可加入5%盐酸溶液，使呈酸性。然后滤去溶于溶液中的钙镁盐，并用清水洗残渣几次，再使之溶于氨液中，如出现酱油色，颜色愈深，说明结合态腐殖酸含量愈高。也可用下列更简易的鉴定方法：取样品4—5g，加入50ml 5%碳酸氢铵液中，有大量二氧化碳气泡冒出（能灭燃着的火柴），冒泡愈多及溶液颜色愈深，表明腐殖酸含量愈高。

一般含腐殖酸高的煤矸石或风化煤，表现煤质软，无光泽，干后易碎，含泥沙量少的特性。

第十八章　氮素化肥的含氮量测定

氮素化肥的形态有铵态、硝态、酰胺和氰氨态等。在一般情况下各种形态的氮都可转化为铵态氮后再行测定。所以铵态氮的测定是氮肥中最基本的测定项目。测定方法有蒸馏法及甲醛法等。蒸馏法是测定铵态氮的标准法，结果准确可靠。甲醛法只适用于与强酸结合的铵盐肥料，它是硫酸铵含氮量测定的国家标准法，硝酸铵及氯化铵测定的部颁标准法。氨水和碳酸氢铵虽也是铵态氮肥，但一般都采用简易的中和法直接测定，即可获满意的结果。

硝态氮肥的含氮量测定，通常是在酸性或碱性介质中采用铁粉、达氏合金、锌铁粉及硫酸亚铁加锌等还原剂，使硝态氮还原为铵态，再用蒸馏法定氮测定之。如是硝铵态的化肥则此法测出包括铵态氮在内的全氮量。如欲测硝态氮量，应在全氮量中减去铵态氮含量。上述还原剂中，酸性介质的铁粉及碱性介质的达氏合金皆曾被广泛采用过，结果也较正确。目前则认为碱性介质中硫酸亚铁加锌的还原方法是更为满意的简便方法。硝态氮和铵态氮等当量的硝酸铵肥料，常采取甲醛法测定，并将其测定结果乘以2而得其全氮量。

酰胺态氮的测定，是基于将酰胺态氮水解转化为铵态氮后用蒸馏法或甲醛法测之。单质尿素常采用酸水解后用蒸馏法或甲醛法测之较为简便。而含有尿素的复合肥料，则采用尿素酶水解法，再用蒸馏法测氮，因尿素酶对尿素水解具专一性，而可避免其它含氮物质的水解。但如测样中含有铵态氮时，仍一并被测出。因此如要求对酰胺态氮定量时，应在此值中减去铵态氮的量。

氰氨态氮以石灰氮肥为代表，测定采取通过浓硫酸消煮，使之

转化为铵，再行蒸馏测定。但更常用的是简易的硝酸银法。

第一节　铵态氮肥中氮的测定

一、蒸 馏 法

（一）适用范围　适用于所有铵态氮肥。是铵态氮测定的标准法。

（二）试剂配制及主要仪器

1．0.1*N*硫酸标准液。

2．2％硼酸溶液。

3．氧化镁固体　在高温电炉中经500—600℃灼烧半小时，冷后则于密闭玻璃器皿中。

4．定氮混合指示剂　同第九章。

5．普通定氮蒸馏装置　见图18-1。

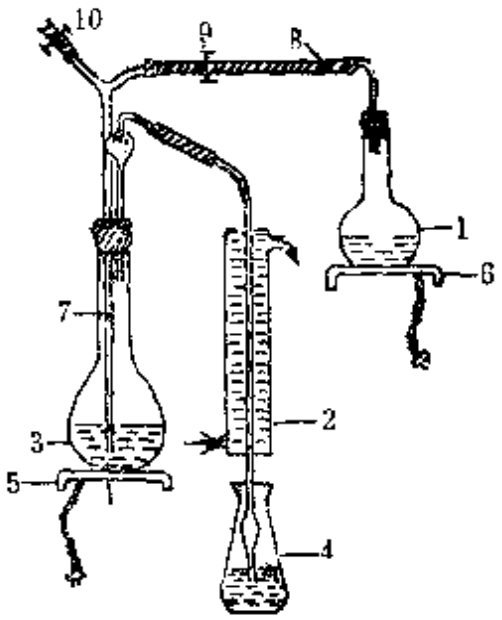


图18-1　普通定氮蒸馏装置

1．蒸气发生器　2．冷凝管　3．开氏瓶　4．吸收瓶　5，6．电炉　7．丫型管　8．橡皮管　9．螺丝夹　10．弹簧夹

（三）测定步骤　称取样品2.000g，溶于蒸馏水中，移入100ml容量瓶中定容，如是溶解度较小的复合肥料，则称量后将样品置于瓷研钵中，加约10ml水，用研杆充分研碎，再加水至30—50ml，混合，静置2—3min。将上层清液移入100ml容量瓶中，同样操作反复进行3次，最后用水将不溶物全部移至容量瓶中，用水稀释至约80 ml，用回转振荡混合器，振荡30min。加水定容。

准确吸取待测液10ml放入普通定氮装置的开氏瓶中，加水至

70ml左右。另用250ml三角瓶盛2%硼酸30ml，加入定氮混合指示剂3滴，置于蒸馏器的冷凝管下，管口插入溶液中，加固体氧化镁1g左右于开氏瓶中，立即密闭蒸馏系统，进行蒸馏。15min后取下三角瓶，用0.1*N*硫酸标准液滴定硼酸吸收液中的氨，当溶液由蓝绿色变为淡紫红色时为终点。同时做一空白试验。

如用半微量定氮装置进行蒸馏定氮，取样量可相应减少。

（四）结果计算

$$N\% = \frac{(V - V_0)\ N \times 0.0140}{W} \times \frac{100}{10} \times 100$$

式中：V——样品测定消耗的硫酸标准液毫升数；

V_0——空白试验消耗的硫酸标准液毫升数；

N——硫酸标准液的当量浓度；

W——样品称量重（g）；

$\frac{100}{10}$——取用量倍数。

二、甲醛法

（一）适用范围　本法适用于硫酸铵、硝酸铵、氯化铵等强酸铵盐肥料的含氮量测定。方法要求在中性待测液中，NH_4^+与甲醛反应生成六亚甲基四胺和等当量的酸。生成的酸用标准碱液滴定，间接计算出NH_4-N量。测定工作范围20—50mg铵态氮。

（二）试剂配制

1. 0.1*N*氢氧化钠标准液。

2. 中性甲醛（18%）　加等量蒸馏水于甲醛液中，用0.1*N*氢氧化钠滴加至呈微红色（酚酞作指示剂）。如甲醛试剂有多聚甲醛〔$(CH_2O)_n$〕的白色沉淀，可加热溶解或将沉淀过滤后再用。

3. 甲基红指示剂　0.1%甲基红乙醇溶液。

4. 酚酞指示剂　1%酚酞乙醇溶液。

（三）测定步骤　称取样品1—2g（精确至0.001g）放入50ml烧杯中，加少量蒸馏水使之溶解。移入（如溶液浑浊，应过滤）250ml容量瓶中，定容。准确吸取25ml待测液（含NH_4-N约20—50mg），放入250ml三角瓶中，加入甲基红1—2滴（不要过量），用0.1*N*氢氧化钠滴定至金黄色，以中和待测液中的游离酸。此时溶液色调应与空白试验所得色调相同。中和所用碱量不必记量。用量筒加入5 ml中性甲醛液，由于甲醛与铵盐作用，游离出原与NH_4^+化合的酸根，而使溶液变酸呈现红色，立即加入蒸馏水约80ml，约放置5 min，滴加5滴酚酞指示剂，在充分摇动下用0.1*N*氢氧化钠标准液滴定，当溶液由甲基红所显示的红色，经黄色而出现酚酞指示的微红色时即为终点。

（四）结果计算

$$NH_4\text{-}N\% = \frac{V \times N \times 0.014}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：　*V*——为样品滴定用氢氧化钠标准液毫升数；

N——氢氧化钠标准液的当量浓度；

0.014——1毫克当量氮的克数；

W——样品重(g)；

取用量倍数——本操作为$\frac{250}{25}=10$。

如样品为硝酸铵，因其铵态氮与硝态氮中氮的含量是相等的，将测定结果乘以2即为硝酸铵的全氮量。

三、甲醛改进法

（一）适用范围　由于本法采取转化弱酸铵盐为强酸铵盐及在待测液制备过程中分离干扰物质等措施，而使甲醛法可用于碳酸氢铵，及含有磷酸的复合肥料和含钙镁较多的硝酸铵钙化肥。

（二）试剂配制

1．1*N*硫酸。

2．氯化钾溶液（1 mol）　75g氯化钾溶解于水，稀释至1L。

3.三氯化铝溶液（1 mol） 240g三氯化铝($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)溶于水，稀释至1 L。

其它试剂同甲醛法。

（三）测定步骤

1.碳酸氢铵的测定 准确称取碳酸氢铵样品2.000g，溶于蒸馏水后，移入100ml容量瓶中定容。吸取10ml于150ml烧杯中，加2滴甲基红指示剂，滴加1 *N*硫酸使溶液呈红色，再多加几滴，使碳酸氢铵全部转变为硫酸铵及碳酸，将烧杯加盖表面皿，加热煮沸约5 min，以逐尽二氧化碳。冷却后滴加0.1*N* 氢氧化钠，至甲基红呈淡黄色。中和完毕加中性甲醛液5 ml即可继甲醛法测定步骤进行操作。

2.复合肥料 准确称样品2.000g于100ml容量瓶中，加约80ml 1 mol氯化钾溶液，置振荡器上振荡30min，以促进铵态氮的浸提，然后以样品中所含五氧化二磷(P_2O_5)计，每0.1gP_2O_5（如以磷计时，则每0.04g磷）加3 ml三氯化铝溶液的比例，加入1 mol三氯化铝溶液。滴入3滴甲基红指示剂，立即摇动，并边摇边滴加入3 *N*氢氧化钾溶液，中和至样液显淡黄色，使磷和过量的铝呈磷酸铝及氢氧化铝沉淀，加水至刻度，充分摇动，用干燥滤纸过滤，弃去最初5—10ml滤液后，吸取10ml滤液，加中性甲醛液5 ml，即可按甲醛法测定步骤继续进行定量测定。

3.硝酸铵钙 称样品2.000g，置研钵中，先后二次用少量水湿润后研磨，最后将残渣及溶液洗入250 ml容量瓶中，定容。用干的紧密滤纸（防不溶性碳酸钙镁透过滤纸）过滤，弃去最初10ml滤液后，吸取清澈滤液20ml，于250ml三角瓶中，以甲基红为指示剂，滴加1 *N*硫酸至红色，充分摇动后，用0.1*N*氢氧化钠中和至溶液刚呈淡黄色，加中性甲醛5 ml后，即可按甲醛法测定步骤继续定量测定。

（四）结果计算

同甲醛法，但硝酸铵钙含氮化合物为硝酸铵，故如将计算结果乘以2则为全氮量。

四、中 和 法

（一）酸直接滴定法　适用于碳酸氢铵含氮量测定，因碳酸氢铵能定量地与强酸作用生成强酸的铵盐及碳酸。当碳酸氢铵全部被酸作用后溶液完全变为二氧化碳的饱和液，使甲基橙由黄色转变为微红色而指示终点。即可根据酸的消耗量计算碳酸氢铵中的含氮量。

1.试剂配制　①1 N硫酸标准液；②0.1%甲基橙指示剂。

2.测定步骤　在清洁干燥已知重量的称瓶中，称取2.000g碳酸氢铵样品，浸入预先盛有80ml蒸馏水及20.00ml 1 N硫酸标准液的400ml烧杯中，在液面下用玻棒打开瓶盖充分搅拌，使之溶解，加入甲基橙指示剂3滴，在不断搅拌下继续用1 N硫酸标准液滴定至微红色为终点。

3.结果计算

$$N\% = \frac{N \times V \times 0.0140}{W} \times 100$$

式中：N——硫酸标准液当量浓度；

V——硫酸标准液毫升数（指烧杯中原有20ml及滴定时消耗毫升数之总和）；

W——样品重（g）。

4.注释　碳酸氢铵易挥发损失，为减少称量误差，可先用台秤快速称量约为2 g的样重，倾入已知重的称瓶中，盖好盖，再移至分析天平上准确称量。称瓶盖只能在酸液浸没的条件下才允许打开。

（二）中和滴定法　适用于碳酸氢铵和氨水的含氮量测定。方法为使样品作用于过量的酸，剩余的酸用标准碱液滴定，根据酸的消耗量计算样品含氮量。

1.试剂配制　①1 N硫酸标准液；②1 N氢氧化钠标准液；③0.1%甲基橙指示剂；④0.1%甲基红指示剂。

2.测定步骤

（1）碳酸氢铵含氮量测定：在称瓶中装入约2 g碳酸氢铵样品后，准确称量，迅速将样品倾入已盛有50.00ml 1 N硫酸标准液的三角瓶中，再称称瓶重，求得样品重。轻轻转动三角瓶，使样品反应完全，加热煮沸5 min，以逐尽二氧化碳，溶液冷却后，加甲基橙指示剂3滴，以1 N氢氧化钠标准液溶液滴定，当由红色变橙色时为终点。

（2）农用氨水中氮的测定：用干燥移液管吸取样液1.50—2.00ml，置于预先放入50.00ml 1 N的硫酸标准液中，摇匀，加入甲基红指示剂3滴，用1 N氢氧化钠标准液滴定剩余的硫酸至溶液呈黄色为终点。同时用精密比重计测定样液比重。

3.结果计算

$$N\% = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 0.0140}{W} \times 100$$

式中：N_1，V_1——硫酸标准液当量浓度和毫升数；

N_2，V_2——氢氧化钠标准液当量浓度和毫升数；

W——样重(g)。本操作中为氨水体积(ml)乘比重。

（三）固体硼酸吸收法　本法适用于碳酸氢铵及氨水样品的含氮量测定。方法为将样品与硼酸作用，生成定量硼酸二氢铵，然后用标准酸滴定，根据酸的用量计算样品含氮量。

1.试剂配制

（1）固体硼酸（二级）。

（2）1 N硫酸标准液。

（3）定氮混合指示剂。

2.测定步骤　称取5—7 g硼酸放入250ml三角瓶，加蒸馏水25ml，充分摇动，使固体硼酸尽量溶解，准确称取碳酸氢铵1—2 g，迅速倾入硼酸液中，或用装有洗耳球的移液管吸取浓氨水1.00--2.00ml(在较高温度时最好吸取经稀释一倍的氨水2.00—4.00ml)，将移液管插入三角瓶的硼酸溶液里，缓缓放出氨液，不断轻摇三角瓶，直至放完氨水。加入定氮混合指示剂2—3滴，用1 N硫酸标准液滴定至淡紫红色。

3.结果计算

$$N\% = \frac{N \times V \times 0.014}{W} \times 100$$

式中符号同前。氨水样重（W）应为氨水体积乘比重。如欲计算成NH_3%时，则将0.0140改为0.017（氨的毫克当量，g）。

4.注释　此固体硼酸溶液可反复滴定用，体积大时，可将上部溶液倒出。但必须保持溶液中有固体硼酸存在。否则应补加固体硼酸及补充指示剂，方可连续使用。

五、比 重 法

（一）适用范围　适于纯氨水中含氨量测定。

（二）测定用具　①1000ml量筒，②比重计（d＜1），③温度计，④氨水比重表。

（三）测定步骤　将待测氨水注入1000ml量筒中（约4/5满度），用d＜1的比重计垂直插入氨溶液中，勿使比重计与量筒底、壁相接触。当摆动停止后，按液面的上边缘进行读数（d_t）。同时测定氨液的温度（t）。

（四）结果计算

（1）根据比重计读数（d_t）查氨水比重表，查得温度校正系数r，按下列公式换算成标准比重（$d_{标}$）：

$$d_{标} = d_t + r\ (t - 15℃)$$

式中：　r——比重的温度校正系数；

15℃——是指制作氨水比重表时的温度；

t——测定比重时氨液的温度（℃）。

（2）用计算所得标准比重（$d_{标}$）值，查氨水比重表，即可得知NH_3%或N%。

第二节　硝态氮肥中氮的测定

一、硫酸亚铁-锌还原法

（一）适测范围　适用于硝酸钾、硝酸钙、硝酸钠等肥料的

硝态氮测定。方法是鉴于在碱性介质中，用硫酸亚铁-锌作还原剂，进行还原蒸馏。还原剂锌在反应中使硝态氮还原为亚硝态氮（少部分成氨），硫酸亚铁将亚硝态氮还原为氨，本身氧化成三价铁，但锌又把其还原为亚铁，如此反复循环使溶液中硝态氮完全还原成氨而被蒸馏出来。故样本中有铵态氮时也同时被蒸馏测得。

（二）试剂配制

1.硫酸亚铁—锌粉还原剂　称取化学纯硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）50g和锌粉10g于瓷研钵中混合磨细，通过0.25mm筛孔，混匀，贮存于棕色磨口瓶中备用。一次不宜多配，防亚铁氧化变质。

2．40%（W/V）氢氧化钠。

3．2%硼酸。

4．定氮混合指示剂　同第九章。

5．0.02*N*硫酸标准液。

6．半微量定氮蒸馏器　见第九章图9-1装置。

（三）测定步骤　准确称取肥料样品0.1000—0.2000g，放在50ml烧杯中，加10ml蒸馏水溶解，转洗入100ml容量瓶中，定容。将盛有15ml 2%硼酸溶液的100ml三角瓶（加2滴混合指示剂），置冷凝管下端，管端浸入硼酸液中。然后吸取5 ml待测液（约1—2 mg硝态氮）于半微量定氮器的蒸馏室中，用少量水把1.2g硫酸亚铁—锌粉还原剂洗入，加1 ml液状石蜡及40%氢氧化钠5 ml，用少量水洗净小漏斗，立即夹紧漏斗按第九章中蒸馏法的测定步骤进行蒸馏和滴定。开始蒸馏时会产生较多汽泡，液状石蜡不能将泡沫全部消除时，应减缓通入蒸气的速度，严防泡沫进入定氮球。在同样条件下做一空白。

（四）结果计算

$$N\% = \frac{(V - V_0) \times N \times 0.0140}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中符号同前。V_0为空白滴定的硫酸标准液毫升数。本操作中取用量倍数为$\frac{100}{5} = 20$。

（五）注释　样品为硝酸铵、硝酸铵钙、硫硝酸铵时称样可0.1g，硝酸钾、硝酸钠可称0.2g，硝酸钙因其吸湿性强，可将称量及定容体积扩大，然后取部分试液测定。硝态氮测定样品不宜太多，否则不易还原完全，蒸馏也有困难。

二、铁粉还原法

（一）适用范围　本法适用条件同硫酸亚铁—锌还原法。此外本法还适用于含氯化物高的硝酸盐肥料。方法是在硫酸的酸性溶液中，加入还原铁粉，这时所产生的氢将硝态氮还原为氨，然后加入碱液使溶液呈强碱性，用蒸馏法测之。如样本中如有氨时同时被测得。

（二）试剂配制

1.还原铁粉。

2. 1∶1 硫酸　将浓硫酸沿瓶壁倒入等体积的水中。

3. 0.1*N*硫酸标准液。

4. 2%硼酸溶液。

5. 40%（W/V）氢氧化钠溶液。

6.定氮混合指示剂　同第九章。

（三）测定步骤　称样0.100—0.200g，于250ml容量瓶中，加蒸馏水溶解后定容，吸取10.00ml（约有10mg氮）于250ml开氏瓶中，加还原性铁粉1g和1∶1 硫酸20ml（保持1∶2硫酸浓度），瓶口置一小漏斗或用带有回凝管的橡皮塞塞紧，送入通风柜内放置约半小时（直至反应明显停止），加入沸石数片并用微火煮沸20min，切勿煮干，冷却。加入40%氢氧化钠液40—50ml，立即可将开氏瓶按装于普通定氮蒸馏装置（图18-1）上进行蒸馏定氮。结果计算同硫酸亚铁—锌还原法。本操作取用量倍数为$\frac{250}{10}=25$。

（四）注释

①加入硫酸后有大量氢气产生，还原作用在室温下即可进行，故开始不需加热，以防具有挥发性的硝酸逸散。半小时后微火加热（为保证还原作用完全），此时即使有少量硝酸或含氮氧化物

逸散，也可被冷凝回滴于瓶内。

②因溶液中有大量铁粉，加入碱后生成大量氢氧化铁，使蒸馏发生困难。所以加碱勿过量，保持1—2 *N*碱浓度。加入若干玻璃珠也可防止蒸馏时的爆沸。

三、达氏（德瓦达）合金还原法

（一）适用范围　本法是测硝酸钠的标准法。还可用于硝酸铵钙、硝硫酸铵等硝铵态氮肥的总氮量测定。是在碱性条件下用铜、锌、铝合金作还原剂，还原硝态氮为氨再行测定。

（二）试剂配制

1. 达氏合金　即铜锌铝合金，组成为 Cu∶Zn∶Al=10∶1∶9。

2. 40%（W/V）氢氧化钠。

3. 2%硼酸。

4. 定氮混合指示剂，同第九章。

5. 0.25*N*硫酸标准液。

（三）测定步骤　称取1—2 g样品（准确至0.001g）溶于蒸馏水后，移入250ml容量瓶中，定容。吸取25ml置500ml凯氏瓶中，加200ml蒸馏水，将凯氏瓶安装于普通定氮蒸馏装置上（图18-1），并用50—60ml 2%硼酸作接受液（加2滴定氮混合指示剂），置冷凝管下端，再打开开氏瓶瓶塞，加入40%氢氧化钠10 ml，达氏合金2—2.5g（可用滤纸包后投入），迅速塞紧凯氏瓶塞子，静置1 h，每20min振摇一次。然后徐徐加热蒸馏（保持微沸腾），蒸馏完毕用0.25*N*硫酸标准液滴定。

结果计算同硫酸亚铁—锌还原法。本操作取用量倍数为 $\frac{250}{25}=10$。

四、差值法

（一）适用范围　常用于硝铵态化肥中硝态氮含量的测定。

（二）测定方法

1. 总氮量测定　按硫酸亚铁-锌——还原法进行。

2.铵态氮测定　按甲醛法或蒸馏法进行。

（三）结果计算

硝态氮％＝总氮％－铵态氮％

第三节　硝铵态氮肥中氮的测定

硝铵态氮肥的测定项目可包括总氮量、铵态氮及硝态氮。由于硝、铵态同时存在，所以上述硝态氮肥测定的各种还原法，皆可用于硝铵态氮肥的总氮量测定。铵态氮则可用蒸馏法或甲醛法。硝态氮则用差值法，也可在同一样品中先用蒸馏法测出铵态氮，然后在保留有硝态氮蒸馏液中，立即加入锌粉或达氏合金，将硝态氮还原后，继续蒸馏求出硝态氮量。硝铵态氮肥的含氮量测定，具体操作皆可参考本章第一节与第二节的有关方法。现将有关测定方法列表18-1。

表 18-7　硝铵态氮肥的测定项目及方法

测定项目 / 测定方法 / 肥料名称	总氮量	铵态氮量	硝态氮量
硝酸铵	①甲醛法　测定结果×2 ②蒸馏法　测定结果×2	甲醛法或蒸馏法	差值法
硫硝酸铵	硝酸还原法：称样2g，研磨助溶后，于250ml容量瓶中定容，为防止待测液浑浊，可加1∶2硫酸1ml。取10ml清液，按硝态氮肥测定的还原法测之	蒸馏法。因含有铁等杂质，不能用甲醛法	差值法
硝酸铵钙	①甲醛改进法：测定结果×2 蒸馏法　测定结果×2 ②硝酸还原法：称样2g，研磨助溶，为防止待测液浑浊可加浓盐酸2ml，可按铁粉还原法测定之	蒸馏法或甲醛改进法	差值法

第四节　酰胺态氮肥中氮的测定

一、酸水解法

（一）适用范围　适用于纯的尿素肥料的含氮量测定。尿素经酸水解后形成铵，可用甲醛法或蒸馏法测定之。

（二）试剂配制

1.浓硫酸（比重1.84）。

2.甲醛法或蒸馏法定氮试剂。

（三）测定步骤　称取样品1g（精确至0.0001g）放入100ml开氏瓶中，加10ml水和10ml浓硫酸，缓缓加热，直至二氧化碳气体停止发生。然后再加高温度至硫酸发出白烟为止，使尿素水解完全，取下冷却，将开氏瓶内溶液移入100ml容量瓶中，用蒸馏水洗开氏瓶2—3次，并将洗液并入100ml容量瓶中，定容。此待测液可用甲醛法或蒸馏法进行铵态氮的测定。

用甲醛法测定时，可吸取10ml待测液于300ml三角瓶内，先加水约100ml，加甲基红指示剂1—2滴用5*N*氢氧化钠中和至溶液由红变黄（注意防止碱过量而失氨！），立即用0.5*N*硫酸回滴至红色，再以0.1*N*氢氧化钠调至溶液现淡黄色，即可加入5ml中性甲醛，此后按甲醛法测定步骤进行测定。结果计算同甲醛法。取用量倍数为$\frac{100}{10}=10$。

用蒸馏法测定时可吸取5ml待测液于150ml开氏瓶中，加蒸馏水约50ml，安装于普通定氮蒸馏装置上（图18-1）进行蒸馏。蒸馏时加40%氢氧化钠约5ml。结果计算时可同硫酸亚铁-锌还原法。取用量倍数为$\frac{100}{5}=20$。

（四）注释　因中和时所用碱浓度较大，最好将三角瓶浸于冷水中进行。防止氨损失的可能。滴加5*N*氢氧化钠时应轻轻摇动三角瓶，尤其临近终点时要特别小心，防止碱过量而失氨

（约需 7 ml碱），如在中和过程中有氨味逸出，应弃去重做。溶液用 5 *N* 氢氧化钠调至黄色后，应立即用0.5*N*硫酸酸化。

二、尿素酶水解法

（一）适用范围　凡混合有尿素的复合肥料，均可选用本法进行酰胺态氮的测定。尿素酶对尿素具有选择性作用，并使其分解为二氧化碳和氨。因此可用蒸馏法定量此分解出的氨。对含有多量硼的尿素混合肥料，因硼往往有可能干扰尿素酶的作用，而不宜采用本法。各种脲—醛肥料采用本法测定时，为防止此缩合物的加水分解，故在待测液制备时要用中性缓冲溶液来浸提尿素。尿素中的缩二脲虽不为尿素酶作用，但经加热和在碱溶液中有可能要分解成氨。因此应避免长时间蒸馏和在强碱溶液中的测定过程。

（二）试剂配制

1.尿素酶　粉末状，置冰箱中保存。

2. 1 *N*盐酸。

3.液体石蜡。

4.磷酸盐缓冲溶液：称取磷酸二氢钾（KH_2PO_4）3.6g和磷酸氢二钠（Na_2HPO_4）5.68g溶解于水，稀释至 1 L。

5.其它试剂同本章第一节蒸馏法。

（三）测定步骤

1.待测液制备

（1）尿素肥料：取经70℃干燥 4 h 的样品，称量 0.2—0.5g（精确至0.0001g），溶于水，在100ml容量瓶中定容。

（2）尿素复(混)合肥料：准确称量0.2—0.5g,于100ml容量瓶中，加水至约80ml，置振荡器上振荡30min 后，加水至刻度。

（3）脲—醛肥料和含此肥料的复合肥：准确称取0.2—0.5g,于100ml容量瓶中，加入20℃的磷酸缓冲溶液80ml,置振荡器上振荡30min（浸提时保持20℃),加水至刻度，并立即用干滤

纸过滤。

2.待测液测定

（1）尿素：吸取10ml于150ml开氏瓶中，加1*N*盐酸5—6滴（调节pH＝5.6—5.8左右），加入尿素酶0.1—0.2g，摇匀。用橡皮塞塞紧瓶口。于20—25℃室温放置1h或40—45℃烘箱（或水浴）中放置0.5h，使尿素完全分解。冷却后，加入70—80ml水，按图18-1安装于普通定氮蒸馏装置上，做好蒸馏准备后，往开氏瓶中加1g氧化镁及1ml液体石蜡，立即通气蒸馏，蒸馏完毕用0.05*N*硫酸标准液滴定接受液。同时可对尿素酶进行空白试验，以校正测定结果。

（2）尿素混合或复合肥料：将待测液摇匀，吸取其悬浊液10ml，于150ml开氏瓶中，以甲基红为指示剂，加入稀氢氧化钠溶液中和至红色消失（pH＝5.6—5.8）。即可加入尿素酶0.1—0.2g，按上述方法进行尿素水解及蒸馏测定。所得结果为酰胺态氮及铵态氮总量。另外按甲醛法或蒸馏法（不经尿素酶水解）测得铵态氮量。二者之差值即为酰胺态氮量。

（3）脲—醛肥料和含此肥料的复（混）合肥：准确吸取待测液10ml于150ml开氏瓶中，以甲基红为指示剂加入稀盐酸中和至呈现橙色止（pH＝5.6—5.8），加入0.1—0.2g尿素酶，按上述方法进行尿素水解及蒸馏定氮，测得含氮总量。如肥料中有铵态氮时，可用蒸馏法测定其含氮量。二者之差即可求出酰胺态氮量。

（四）结果计算　同本节酸水解蒸馏法。本操作取用量倍数为$\frac{100}{10}=10$。欲将酰胺态氮折算成含氮量为46%的尿素，可乘以其换算因数2.174，即：

$$\text{尿素}\% = \text{酰胺态氮}\% \times 2.174$$

第五节　氰氨态氮肥中氮的测定

一、蒸馏法

（一）适用范围　适用于石灰氮或含有石灰氮的复（混）合

肥料中总氮量的测定。样品在加速剂参与下与浓硫酸共消煮时，氰氨基及其它含氮物都转化为氨，然后加碱蒸馏定氮。

（二）试剂配制

1．浓硫酸　比重1.84，无氨。

2．40%（W/V）氢氧化钠。

3．混合加速剂　100g硫酸钾（三级），10g硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$三级），1g硒粉，在研钵中研细混匀，使其通过0.177mm筛孔（80目筛）贮于瓶中。

4．2%硼酸溶液。

5．定氮混合指示剂　同第九章。

6．0.02*N*硫酸标准液。

（三）测定步骤　称取经100℃烘干的样品（通过0.149mm筛孔）0.1000g，小心地放入干燥的50ml开氏瓶中，加混合加速剂约1.8g，加2 ml水使其湿润，加浓硫酸5 ml，摇匀后盖上小漏斗，用小火加热，防止作用过猛，当消煮液呈灰白色时，可加高温度，待完全变为灰白稍带绿色后再继续消煮1 h。消煮结束，转入100ml容量瓶中定容。吸取此待测液10ml，置半微量定氮器（图9-1）中，加40%氢氧化钠5 ml，蒸馏定氮。同时做空白试验。

（四）结果计算

$$N\% = \frac{N(V - V_0) \times 0.0140}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中符号同前。本操作中取用量倍数为$\frac{100}{10} = 10$。

二、硝酸银容量法

（一）适用范围及要点　本法是测定氰氨基氮的标准法，常用于石灰氮（主要成分是氰氨化钙）的含氮量测定。方法是在酸性条件下将样品中氰氨基游离出来，经过滤分离杂质，使氰氨基在碱性条件下与硝酸银作用，产生氰氨化银沉淀，净化沉淀后使

之溶于过量的标准酸中，并加入氯化铵，使之形成在酸中难以溶解的氯化银沉淀。溶液中剩余的硫酸可以甲基橙为指示剂，用氢氧化钠标准液滴定之。以标准酸的净耗量计算氰氨态氮的含量。

（二）试剂配制

1．1：3 硝酸溶液。

2．浓氨水（三级）。

3．0.1*N*硫酸标准液。

4．0.1*N*氢氧化钠标准液。

5．10%（W/V）硝酸银溶液。

6．饱和氯化铵溶液。

（三）测定步骤　称取通过0.25mm筛孔的样品1.0000g，小心移入250ml容量瓶中，用少许水冲洗瓶颈达100ml左右，加酚酞指示剂 2 —3 滴，加入 1：3 硝酸溶液，直至溶液呈无色，此时溶液呈酸性，使样品中不溶性的氰氨化钙溶于水，形成氰氨酸（H_2CN_2）。加入浓氨水10ml，用水定容，过滤（滤去杂质）。弃去最初的10—15ml滤液。

吸取清液50.00ml，移入250ml三角瓶中，加入10%硝酸银溶液25ml，摇匀，静置 5 —10min，待产生的氰氨化银（Ag_2CN_2）沉淀下沉后，用双层滤纸过滤，用水洗涤到滤液不呈碱性反应为止（滤液中加入酚酞不呈红色）。否则会影响以后的酸碱滴定结果。

将滤纸连同沉淀移入250ml三角瓶中，加入过量的0.1*N*硫酸标准液30.00ml，用玻璃棒捣碎滤纸，此时在酸性溶液中氰氨化银分解生成硫酸银和氰氨酸。加入饱和氯化铵 3 ml，使溶液中硫酸银转化为在酸中难溶的氯化银。加入甲基橙指示剂 2 —3 滴，摇匀，用0.1*N*氢氧化钠标准液滴定，直至溶液由红变微黄（pH 4.4）为终点。

（四）结果计算

$$N\% = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 0.014}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：　N_1V_1——硫酸标准液的当量浓度及毫升数；

N_2V_2——氢氧化钠标准液的当量浓度及毫升数；

取用量倍数——$\frac{250}{50}=5$；

其它符号同前。

（五）注释　因溶液反应中产生的氰氨酸的pH也接近4.4，故此终点时存在的氰氨酸不消耗氢氧化钠。

第十九章　磷素化肥中含磷量的测定

磷肥的品种很多，性质各异。对磷肥成分的评价可根据其性质分别以水溶性、枸溶性及全磷含量表示。水溶性磷是指可溶于水的各种含磷化合物，如游离磷酸（H_3PO_4），磷酸一钙〔$Ca(H_2PO_4)_2$〕及磷酸的碱金属盐及铵盐等，测定时用水作浸提剂进行提取。枸溶性磷是指一些弱酸溶性的磷化物，如磷酸二钙（$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$）、磷酸四钙（$Ca_4P_2O_9$或$4CaO \cdot P_2O_5$）等。测定时要根据肥料性质不同，选用碱性柠檬酸铵、中性柠檬酸铵或2%柠檬酸为浸提剂。全磷则是指肥料中所有的含磷化合物，除水溶、枸溶性磷外还包括各种难溶性磷化物，如磷酸三钙〔$Ca_3(PO_4)_2$〕、氟磷灰石〔$Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot F_2$〕、磷酸铁（$FePO_4$）、磷酸铝（$AlPO_4$）等。因这些化合物只能用强酸分解，所以全磷量测定时可用3份盐酸与1份硝酸的混合酸（王水）、盐酸或硝酸等处理样品，制备待测液。

水溶性磷和枸溶性磷皆是植物能吸收的磷化物形态，它们含量之和称有效磷。过磷酸钙有效磷主要形态应是水溶性磷及少量枸溶性磷。钢渣磷肥、钙镁磷肥、沉淀磷酸钙、脱氟磷肥等的有效磷则是枸溶性磷。为使测定数值与其肥效尽量一致，各种磷肥的浸提剂、浸提时间、方法都有一定要求，测定时须严格遵守。磷矿粉常以其枸溶性磷与全磷的含量比——枸溶率来表示其对植物供磷能力的强弱，或以其全磷量表示品位高低。现把常见磷肥的测定项目及浸提剂种类，列入表19-1，供选用时参考。

磷的测定方法有重量法、容量法和比色法。重量法过去常采用的有直接对黄色钼酸铵沉淀称重的磷钼酸铵重量法和生成磷酸镁铵沉淀后，灼烧成焦磷酸镁再称重的柠檬酸铵-磷酸镁铵重量

法。而目前则以采用磷钼酸喹啉重量法为普遍。因该法所得磷钼酸喹啉沉淀颗粒粗，分子量大，溶解度小，不带杂质，易于洗涤，更重要的是沉淀组成与理论值比较一致，且组成稳定，这些特点使该法成为目前测磷的主要方法。石油化工部定此法为测定过磷酸钙有效磷的仲裁法。

按重量法操作获得黄色沉淀后，经洗涤溶于碱，再用酸反滴过量碱的测定方法称容量法。由于磷钼酸喹啉沉淀在反应中解离出的喹啉离子解离常数小，且是一种非常弱的碱而不参与反应。此性质比磷钼酸铵容量法优越得多，故磷钼酸喹啉容量法也是目前最常用的方法。磷的比色法，以肥料为对象时采用钒钼黄比色法要比灵敏度高的钼蓝比色法更为合适。该法的优点是适应酸度广，干扰因子少。

表 19-1　常见磷肥的测定项目及浸提剂选择

测定项目 / 浸提剂 / 磷肥品种	有效磷		全磷	备注
	水溶性磷	枸溶性磷		
过磷酸钙	水	经水浸提后用碱性柠檬酸铵浸提	王水或10%盐酸或1∶1硝酸	以水溶性磷及枸溶性磷之和作有效磷量
重过磷酸钙	水		10%盐酸或1∶1硝酸	以测有效磷为主
磷酸铵	水		1∶1盐酸	也可用中性柠檬酸浸提测有效磷
钙镁磷肥	2%柠檬酸		同过磷酸钙	以测有效磷为主
钢渣磷肥	2%柠檬酸		1∶3硫酸	以测有效磷为主
脱氟磷肥	2%柠檬酸		同过磷酸钙	以测有效磷为主
碱熔磷肥	2%柠檬酸		同过磷酸钙	以测有效磷为主
沉淀磷酸钙	中性柠檬酸铵		1∶1盐酸	以测有效磷为主
偏磷酸钙	中性柠檬酸铵		1∶1盐酸	以测有效磷为主
磷矿粉	2%柠檬酸		同过磷酸钙	测有效磷和全磷
骨粉			干灰化，或开氏法	测全磷

肥料中磷的测定结果一般以它的氧化物表示。近年来高浓度复（混）合肥料的发展，氧化物表示已发现有不妥之处，也有建议用元素磷表示。但目前仍以氧化物表示为主。

第一节　磷肥中磷素测定的待测液制备

一、水溶性磷

（一）适用范围　适用于过磷酸钙、重过磷酸钙及磷酸铵等磷肥品种中水溶性磷含量的测定。

（二）制备方法　过磷酸钙称取2.500g；重过磷酸钙及磷酸氢二铵称取1.000g。置一瓷蒸发皿中，用粗玻棒端压研肥料的小块，然后加少量蒸馏水调成糊状，继用玻棒研磨，加入约25ml蒸馏水，搅动后澄清，立即将上层清液倾入于紧密滤纸上过滤。滤液承接于盛有2ml浓硝酸或浓盐酸的250ml容量瓶中，如此反复将蒸发皿中残渣小心研磨三次，最后将皿中残渣全部移于滤纸上，继用蒸馏水充分洗涤滤纸及残渣，直至洗涤液达200ml止。加蒸馏水至刻度，摇匀备用。即可按本章第二节中所述磷的测定方法，任选一法进行测定。如欲用钒钼黄比色法测定时，称量应减少：过磷酸钙称1g，重过磷酸钙及磷酸氢二铵等称0.5g。测定时吸取1—5 ml待测液于50ml容量瓶中进行测定。

二、有效磷

有效磷包括磷肥中水溶性磷及柠檬酸铵或2％柠檬酸溶性磷（又称为枸溶性磷）。但除过磷酸钙、重过磷酸钙外，大部分磷肥的有效磷不含有水溶性磷。由于制造方法不同，各种磷肥有效磷的形态和溶解特性各异，因此制备待测液时必须按肥料的特性选择不同浸提剂，并按规定要求进行浸提，以保证有效磷完全被浸出，而避免与其它形态的磷混淆。有效磷的浸提法可分以下几种类型：

（一）微碱性柠檬酸铵浸提

1.适用范围　用于过磷酸钙（酸性磷肥）中磷酸二钙的浸提（即对过磷酸钙中水溶性磷提取完后的残渣进行浸提）。可与水溶性磷提取液等量合并测定。或分别测定后相加得其有效磷含量。

2.试剂配制　微碱性柠檬酸铵溶液（彼得曼溶液），该溶液1L中应含有173g结晶（未风化）柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）和42g以氨形式存在的氮（相当于51g氨）。配制手续如下：

先配制2∶3氨水（约500ml，即够配制1L彼得曼溶液），继后用“氨水中氮的测定”方法，测定其含氮量（N%），按下列公式求出42g氮所需2∶3氨水的毫升数：

$$42g\text{氮所需}2:3\text{氨水毫升}=\frac{100\times 42}{N}$$

式中N即为100ml 2∶3氨水中的含氮量（g）。

量取所需（2∶3）氨水量，注入1L容量瓶中，将容量瓶置于冰浴中。另取173g未风化的结晶柠檬酸，溶于约300ml热蒸馏水中，混匀。冷却后经漏斗慢慢注入盛氨水溶液的容量瓶中。应注意勿使瓶内溶液的温度超过20℃，加完后用蒸馏水洗净漏斗，洗液并入容量瓶中，加蒸馏水至刻度，混匀，静置二昼夜后使用。

3.待测液制备方法　称取过磷酸钙2—2.5g（准确至0.001g），先按水溶性磷待测液制备，并将定容后的溶液称为“待测液Ⅰ”（水溶性磷）。再将经蒸馏水充分洗涤过的滤纸及其中残渣，一并投入另一250ml容量瓶中，加入100ml彼得曼溶液，紧塞瓶口，剧烈振摇容量瓶，使滤纸碎为纸浆，然后将容量瓶放入60±1℃的恒温水浴中，保温30min，每10min摇动一次。每次略启瓶塞，泄放瓶内压力。然后冷却至室温，加蒸馏水至刻度，摇匀。此溶液称“待测液Ⅱ”（枸溶性磷）。

用移液管吸取等量待测液Ⅰ和Ⅱ混合在一起后，即可任选本章第二节中所述磷的测定方法进行。计算时总待测液体积为500，测定体积为所取Ⅰ和Ⅱ的测定体积之和。如欲用钒钼黄比色法测定时，可在待测液制备时，将样品量降低至1.000g。

4.注释

（1）彼得曼溶液在一般要求时，可用下法配制的50%柠檬酸铵溶液代替之：称取分析纯柠檬酸500g，溶于约700ml比重0.92的氨水中，要徐徐加入并搅拌以免发生高热。此溶液应为中性。当冷却至15℃时，比重应为1.09。在每一升中再加所用的氨水50ml，静置48h，然后过滤。比重应在1.082—1.083之间。

（2）配制彼德曼溶液时，如柠檬酸业已部分风化，可按下法测定纯度并计算用量：称取已风化的柠檬酸平均试样2g，溶解在250ml容量瓶中，加蒸馏水稀释至刻度，摇匀。吸取25ml于250ml三角瓶中，加热至60—70℃，加3滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准溶液（0.1*N*）滴定至呈淡红色。按下列公式计算配制每一升柠檬酸铵溶液所需的已风化柠檬酸的克数。

$$\text{所需柠檬酸克数}=\frac{25\times 173\times W}{250\times 0.070\times N\times V}=\frac{247.1\times W}{N\times V}$$

式中：N——氢氧化钠标准液的当量浓度；

V——氢氧化钠标准液的毫升数；

0.070——结晶柠檬酸的毫当量(g)；

W——称取的已风化柠檬酸的克数；

$\frac{25}{250}$——所取试液体积与其总体积之比；

173——配制每升微碱性柠檬酸铵（彼得曼）溶液所需结晶柠檬酸的克数。

（二）中性柠檬酸铵浸提

1．适用范围　适用作中性的沉淀磷酸钙(主要成分为磷酸二钙）及偏磷酸钙、磷酸铵等磷肥有效磷测定的浸提剂。

2．试剂配制　中性柠檬酸铵溶液：称450g柠檬酸铵[$(NH_4)_3C_6H_5O_7$]溶于适量蒸馏水中，小心加入浓氨水直至溶液的pH值为7（用pH计或酚红指示剂准确校正溶液的pH值）。然后用蒸馏水稀释，使其在20℃时比重为1.09。

3．待测液制备方法　称取沉淀磷酸钙1g(精确到0.001g)，量

小瓷蒸发皿中，加少量中性柠檬酸铵溶液，用玻棒端研磨，而后通过漏斗用约80ml中性柠檬酸铵液将蒸发皿中残渣及溶液，全部洗入250ml容量瓶中，最后再用少量中性柠檬酸铵冲洗蒸发皿、玻棒及漏斗，洗液一并收集于容量瓶中，这时容量瓶内体积约为100ml。盖上瓶塞，充分振荡，再把容量瓶浸入65℃水浴中放置1h（要间歇摇动3—4次，并要稍启动瓶塞放出气体）。待容量瓶冷却后，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀后用干滤纸过滤，弃去最初浑浊滤液，清澈滤液即可作待测液备用。

此待测液可任选本章第二节中，所述磷的测定方法进行。但如按钒钼黄比色法测定时，需进一步稀释：即吸取待测液10ml于100ml容量瓶中，加浓硝酸数滴（防止磷的再沉淀），用蒸馏水定容后摇匀待测。计算时应乘入此稀释倍数 $\left(\frac{100}{10}=10\right)$。

4. 注释

①中性柠檬酸铵溶液也可用柠檬酸配之，称500g柠檬酸溶于25%氨液（大约500ml）中和至中性反应止。加入蒸馏水使体积为1L，过滤备用。

②如不能马上进行测定时，最好吸取一定量待测液，先加硝酸酸化保存，以免磷的再沉淀。

（三）2%柠檬酸浸提

1. 适用范围　适用作有效磷成分为磷酸四钙（$Ca_4P_2O_9$），α-型磷酸三钙〔α-$Ca_3(PO_4)_2$〕等形态的有效磷测定时的浸提剂。这类磷肥有钢渣磷肥，脱氟磷肥，钙镁磷肥，碱熔磷肥及磷矿粉等。

2. 试剂配制

2%柠檬酸溶液：称取柠檬酸20g，溶解后稀释至1L。

3. 待测液制备步骤　称取通过0.149mm孔径的样品1.000g，置干燥的250ml三角瓶中，准确移取入2%柠檬酸100ml，塞紧瓶塞在20±5℃条件下振荡30min，立即过滤。清液即为待测液。此待测液除磷矿粉外都可任选本章第二节所述磷的测定方法进

行，但如用钒钼黄比色法时可稀释10倍后再供测定。

磷矿粉样本，则应在振荡完后，先定容于250ml容量瓶中。再过滤，取其清沏滤液用钒钼黄比色法测定之。

4.注释

（1）样品重量与浸提剂（2％柠檬酸）体积之比对有效磷的浸提影响极大，并影响分析结果的准确性，为了能相对地比较肥料品质，必须严格按照规定进行。

（2）此待测液不能放置过久，否则易发生磷的再沉淀。

三、全　　磷

全磷是指肥料中各种含磷化合物的总磷量。包括水溶性，枸溶性及难溶性磷三种形态。磷矿粉的全磷测定，可正确评价其品位。若配合有效磷测定计算其枸溶率，可为正确施用磷矿粉提供依据（表19-2）。其它化学磷肥的全磷量测定，只是要对肥料作全面了解时才进行。

表19-2　我国主要磷矿的成分

磷矿产地	磷矿类型	全磷量 (P_2O_5,%)	有效磷量 (P_2O_5,%)	枸溶率 (%)	二氧化碳 (CO_2,%)
江苏锦屏	变质磷块岩	10.5	0.46	4.4	26.7
安徽凤台	磷块岩	21.5	4.99	23.2	—
湖北荆襄	磷块岩	25.5	3.94	15.5	3.20
湖南石门	磷块岩	21.3	1.50	7.0	17.4
四川绵竹	磷块岩	32.2	3.90	12.1	1.55
云南昆阳	磷块岩	34.3	7.43	21.7	4.01
贵州开阳	磷块岩	35.9	6.60	18.4	1.91
广东海南大矛	磷块岩	34.3	5.32	15.5	0.26
广西玉林	溶洞型	23.2	18.0	80.6	9.33

摘自鲁如坤、史鹏钧编《农业化学手册》199页，科学出版社，1982年。

全磷待测液的制备方法如下：

（一）王水分解法　常用于含有多量磷酸铁、磷酸铝及含有原料磷矿粉的磷肥和碱性炉渣。如过磷酸钙、重过磷酸钙、碱熔磷肥、脱氟磷肥、磷矿粉及钢渣磷肥等。

1.试剂配制

（1）浓硝酸（比重1.42）：需煮沸除去氧化氮。

（2）浓盐酸（比重1:19）：化学纯。

（3）2%硼酸：2g硼酸（H_3BO_3）溶于100ml水中。

2.制备方法　称取通过0.149mm孔径的磷肥样品0.1000g，放入100ml三角瓶中，加蒸馏水2—3ml，用注射器加9ml浓盐酸和3ml浓硝酸（二者比为3：1，也可先混合后再加入）。在瓶口放一小漏斗，低温加热至糊状，再加浓硝酸5ml，再蒸发至糊状，以除去剩余的氯离子，然后加2%硼酸2ml以络合氟离子，最后加2ml浓硝酸及蒸馏水15ml，继续煮沸溶解残渣。冷却三角瓶内容物，并全部移入100ml容量瓶中，加蒸馏水定容，摇匀。经干滤器过滤后备用。吸取清澈滤液5ml（含P_2O_5约0.5—2mg）于50ml容量瓶中，加蒸馏水约至35ml，按钒钼黄比色法操作步骤测定之。

3.注释　如待测液只分析磷酸，而不分析其它成分时，也可用10%盐酸或1：1硝酸代之。

（二）盐酸分解法　适用于沉淀磷酸钙、偏磷酸钙等比较单纯的磷肥以及磷酸铵，磷酸氢二铵，磷酸二氢铵等氮磷复合肥料。

1.试剂配制

1：1盐酸：将浓盐酸与水等体积混合。

2.制备方法　称取样品1.000g于100ml烧杯中，用少量水湿润，加入20ml 1：1盐酸，盖上表面皿，在电热板或砂浴上缓缓加热至沸腾，继续蒸发至干。再加1：1盐酸10ml及适量蒸馏水，稍加热溶解，将溶液及残渣全部移入100ml容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀经干器皿过滤后备用。

吸取10—20ml待测液（含P_2O_5约30mg）按磷钼酸喹啉重量法或容量法操作步骤测定之。

或吸取1—5ml待测液于50ml容量瓶中加蒸馏水约至35ml，按钒钼黄比色法操作步骤测定之。

3.注释　因是用盐酸处理样品，故应用盐酸钒钼酸铵显色剂

显色。

（三）硫酸分解法　可用于钢渣磷肥的全磷测定。

1.试剂配制

（1）1：3硫酸：10ml浓硫酸（比重1.84）倾入约10ml蒸馏水中混合，再加蒸馏水使溶液总体积为40ml。

（2）浓硫酸（比重1.84）：化学纯。

2.制备方法　称样品1.000g，放入150ml开氏瓶中，加少量1：3稀硫酸使之湿润，然后加10ml浓硫酸，置通风柜中，在有石棉网的电炉上加热，逐步升高温度，使之在30min内加热至沸腾。使样品中石膏及硅酸分离出。将开氏瓶冷却至50°C，再加少量蒸馏水，并将内容物移至100ml容量瓶中，多次洗涤开氏瓶，洗液也收集于容量瓶中，当体积约达50ml时，充分摇动容量瓶，放置冷却，再加蒸馏水至刻度，摇匀，以干燥器皿过滤，得清澈液备用。

吸取10—15ml待测液（含P_2O_5约10—20mg）用磷钼酸铵重量法或容量法步骤测定之。

或吸取1—5ml待测液于50ml容量瓶中，按钒钼黄比色法步骤测定之。

3.注释　避免过分冷却，否则易使分离出来的石膏成为紧密的沉淀，而不易操作。

第二节　磷肥中磷素的测定方法

一、磷钼酸喹啉重量法

（一）适用范围　适测20—35mgP_2O_5/20ml的待测液。方法为待测液中正磷酸盐在硝酸条件下与喹钼柠酮试剂作用生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀［$(C_9H_7N)_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$］。沉淀经过滤、洗涤后在180°C干燥称重，根据沉淀重而推算肥料中P_2O_5含量。方法的准确度和精确度都很高。但本法不适在单纯硫酸介质中进行。

（二）试剂配制

1.1 ∶ 1硝酸。

2.喹钼柠酮试剂。

（1）溶解70g钼酸钠（Na_2MoO_4）于150ml水中。

（2）溶解60g柠檬酸（$H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$）于85ml浓硝酸和150ml水的混合液中，冷却。

（3）在不断搅拌下缓慢地将溶液（1）加入到溶液（2）去。

（4）溶解5ml喹啉（C_9H_7N，不含还原剂）于35ml浓硝酸和100ml水的混合液中，在不断搅拌下，将溶液（4）缓慢地加到溶液（3）中，放置24h，过滤，滤液加入280ml丙酮，用蒸馏水稀释至1L，混匀，贮存于聚乙烯瓶中。

（三）测定步骤　吸取待测液20ml（含20—35mgP_2O_5）放入300ml烧杯中，加入10ml1 ∶ 1硝酸，用蒸馏水稀释至约100ml，加热近沸，加入35ml喹钼柠酮试剂，用表面皿盖上烧杯，文火加热煮沸1min（有黄色沉淀产生），冷却至室温，冷却过程中转动烧杯3—4次。

用预先干燥至恒重的4号坩埚式滤器过滤，先将上层清液滤完，然后用倾泻法洗涤沉淀1—2次（每次用水约25ml），将沉淀移至坩埚中，再用水继续洗涤，所用洗涤水共约125—150ml，将坩埚连沉淀一起在180℃烘干约45min，移入干燥器中冷却，称重。按照上述手续进行试剂空白试验。

（四）结果计算

$$P_2O_5\% = \frac{(G_1 - G_0) \times 0.03207}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：G_1——磷钼酸喹啉沉淀重量（g）；

G_0——空白试验所得磷钼酸喹啉沉淀重量（g）；

W——样品重（g）；

$$\text{取用量倍数} = \frac{\text{待测液总体积}}{\text{测定时所取体积}}$$；

0.03207——将磷钼酸喹啉重量换算为五氧化二磷(P_2O_5)重量的因数。

（五）注释

①喹钼柠酮试剂能腐蚀玻璃，受光后溶液将呈蓝色，故要求贮存于聚乙烯瓶中，并放置暗处，如已变为浅蓝色，可加入1%溴酸钾溶液至颜色消失为止。

②磷钼酸-喹钼柠酮沉淀要求酸性条件。虽所要求酸度范围不严，一般以1 N硝酸左右为适宜。不能单独使用硫酸。因硫酸能使喹钼柠酮试剂中的钼酸钠在加热时分解，产生氧化钼的白色沉淀，而使结果偏高。同时溶液的总酸度不应大于2 N。

③干燥温度能影响磷钼酸喹啉沉淀的组成，认为在155—370°C时沉淀组成稳定，易干燥至恒重。故常用180°C 40min干燥。250°C时则可用30min干燥。

④称重后坩埚式滤器的洗涤：可先用水冲洗坩埚中的沉淀，剩余部分用1：1氨水浸至黄色消失，然后再用水冲洗，最后用蒸馏水抽洗几次，即可烘干后备用。

二、磷钼酸喹啉容量法

（一）适用范围　同磷钼酸喹啉重量法。由于磷钼酸喹啉沉淀的稳定性和在酸碱滴定中无碱性物质的介离，而优于其它容量法。

（二）试剂配制

1.混合指示剂　取3份体积的0.1%百里香酚蓝溶液（溶解0.1g百里香酚蓝于2.2ml 0.1N氢氧化钠中，用50%乙醇溶液稀释至100ml）和2份体积的0.1%酚酞溶液（溶解0.1g酚酞于100ml 60%乙醇溶液中），混匀。

2. 0.25N盐酸标准溶液。

3. 0.25N氢氧化钠标准溶液。

4.其它试剂同前磷钼酸喹啉重量法。

（三）测定步骤　同磷钼酸喹啉重量法，测定步骤至将沉淀

洗入坩埚式滤器中（也可用中孔滤纸过滤），用水洗涤沉淀3—4次，洗至取最后滤液约20ml，加1滴混合指示剂和1滴0.25N氢氧化钠标准溶液，使滤液呈紫色止。将沉淀和滤器移入原烧杯中（用滤纸过滤者，可将带有沉淀的滤纸一并移出，放入原烧杯中），加100ml蒸馏水，再用滴定管加0.25N氢氧化钠标准液，至沉淀完全溶解（需充分搅拌，必要时可加热至50°C），再多加10ml，此时坩埚可经蒸馏水洗涤后取出（如是滤纸则已完全搅碎），加1 ml混合指示剂，用0.25N盐酸标准液，滴定至溶液由紫色经灰蓝转变为黄色即为终点。同时按上述测定步骤进行空白试验。空白试验所加0.25N氢氧化钠标准液毫升数应与待测液同。

（四）结果计算

$$P_2O_5\% = \frac{[N(V-V') - N_1(V_1 - V_1')] \times 0.00273}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：N——氢氧化钠标准液的当量浓度；

N_1——盐酸标准液的当量浓度；

V——加入氢氧化钠标准液的总体积（ml）；

V′——空白试验加入氢氧化钠标准液的体积（ml）；

V_1——滴定用去盐酸标准溶液的体积（ml）；

V_1'——空白滴定用去盐酸标准液的体积（ml）；

0.00273——每毫克当量氢氧化钠相当于P_2O_5克数。

此因素由下列反应式推算而得：

$$(C_9H_7N)_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 26NaOH = Na_2HPO_4 + 12Na_2MoO_4 + 3C_9H_7N + 14H_2O$$

根据反应式可表明52个克分子即可相当1个P_2O_5，因此每毫克当量NaOH相当的P_2O_5的克数为$\frac{142}{52000} = 0.00273$。

三、磷钼酸铵重量法

（一）适测范围　本法可适于水、硝酸、硫酸、盐酸及柠檬

酸的多种浸提液，且可在待测液中有硅酸存在条件下进行测定。P_2O_5适测量约为30mg，以不超过50mg为宜。本法缺点是黄色沉淀的组成与理论组成并不一定相同，为此要逊色于磷钼酸喹啉法。

（二）试剂配制

1.硫酸盐钼酸盐溶液　在1L容量瓶中溶解100g硫酸铵于900ml比重为1.36的硝酸溶液中，并用此硝酸溶液稀至刻度。另将300g钼酸铵溶于约700ml的水中，加热助溶，冷却后移入1L容量瓶中，用水稀释至刻度。把钼酸铵溶液徐徐注入硫酸铵溶液中，同时加以搅拌，48h后用细孔滤纸过滤。滤液贮存于棕色玻璃瓶中，置于阴凉处。

2.硫酸硝酸混合液　把30ml比重1.84的硫酸注入比重为1.20的硝酸中。比重1.20的硝酸是由424ml浓硝酸用水稀释至1L配成。

3.硝酸铵溶液　溶20g硝酸铵于500ml水中，再用水稀释至1L，再加几滴硝酸，使溶液酸化。

（三）测定步骤　吸取待测液20—50ml（含P_2O_5可为30mg，不要超过50mg）于250ml烧杯中，待测液体积超过20ml者，应在水浴上浓缩至近20ml。注入30ml硫酸硝酸混合液，在石棉网上加热至开始有气泡出现为止。稍加摇动，然后再加入25ml硫酸盐钼酸盐溶液，盖上表面皿，静止几分钟（不得少于5 min），待大部分黄色沉淀已经析出，再将烧杯旋转使杯内沉淀物摇动30s，静置过夜。如果沉淀上面的溶液是完全透明的话，静置时间可缩短到2—3 h。将沉淀移至已知重量的坩埚式滤器（4号型）上抽气过滤，用2%硝酸铵溶液洗涤沉淀3—4次，继用酒精洗涤。然后不待沉淀抽干就接着用乙醚再洗一次，酒精和乙醚的洗涤也可用丙酮洗涤二次代替。将洗涤好的沉淀及坩埚滤器放到恒温箱中在100—110°C下烘1 h，取出后放在空的干燥器中（指无$CaCl_2$或H_2SO_4）冷却，冷却后称重。

（四）结果计算

$$P_2O_5\% = \frac{\text{沉淀重} \times 0.0378}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：0.0378——将沉淀〔$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$〕重换算成$P_2O_5$的换算因数；

沉淀重——由（坩埚式滤器＋沉淀重）－坩埚滤器重而得。

其它符号同前。

（五）注释　沉淀烘干时温度不同换算因素不同，如40—50°C烘干时，沉淀以〔$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$〕形式称重，换算因数为0.0351；100—110°C烘干时，沉淀以〔$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$〕形式称重，换算因数为0.0378；400—500°C烘干，沉淀以$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$称重，换算因数为0.0395。

四、磷钼酸铵容量法

（一）适用范围　同磷钼酸铵重量法。本法与重量法比较，优点在于不需用乙醇和乙醚或丙酮来洗沉淀，并可用普通的细密无灰滤纸过滤。准确度可能略低于重量法，但仍为一简易而准确的磷肥测定方法。

（二）试剂配制

1. 1%硫酸钠溶液　取硫酸钠（$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）5 g溶于500ml经煮沸除去二氧化碳的蒸馏水中，溶液应准确呈中性反应。

2. 40%甲醛溶液　1500份甲醛中加1份酚酞（重量比）。此溶液遇0.1*N*氢氧化钠则呈微红色。

3. 0.1*N*氢氧化钠标准液。

4. 0.1*N*盐酸标准液。

5. 其它试剂同磷钼酸铵重量法。

（三）测定步骤　按磷钼酸铵重量法测定步骤进行至得黄色沉淀后，用细密无灰滤纸先过滤上层清液，用1%硫酸钠为洗涤液，用倾泻法洗沉淀4—5次以后才把沉淀移至滤纸上，继续用

1％硫酸钠溶液洗涤沉淀，洗至滤液呈中性反应止（可用石蕊试剂纸检验）。所消耗的洗涤液以不超过200ml为度。如用量过多将引起沉淀溶解而损失。

将沉淀连同滤纸移至原烧杯（烧杯在随洗涤沉淀同时也应洗涤至中性）中，从滴定管中放入20—50ml 0.1N氢氧化钠标准液，搅动，必须使沉淀完全溶解（黄色消褪）。如经搅动仍未溶解完时，可继加入0.1N氢氧化钠标准液。记录所用碱标准液总量。静置3—5 min，然后按每50ml 0.1N氢氧化钠溶液加入2.5ml甲醛用量的比例，加入甲醛溶液，搅动。加酚酞指示剂3滴，用0.1N盐酸标准液回滴剩余碱至酚酞变色为终点。

（四）结果计算

$$P_2O_5\% = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2)\times 0.2537}{W\times 1000}\times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：N_1V_1——0.1N氢氧化钠标准液的当量浓度及毫升数；

N_2V_2——0.1N盐酸标准液的当量浓度及毫升数；

1000——将样重(g)换算成毫克；

0.2537——每毫升0.1N氢氧化钠所相当P_2O_5的毫克数。但随沉淀条件不同，黄色沉淀的组成不同，此换算因数是不同的，不同组成的沉淀其与碱的化学反应可用下面反应式表示之。

$$2\,[(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3\cdot 2HNO_3\cdot H_2O] + 56NaOH$$
$$= 24Na_2MoO_4 + 4\,NaNO_3 + 2\,Na_2HPO_4$$
$$+ 6\,NH_3 + 34H_2O \qquad (1)$$

如沉淀中不含硝酸，其反应如下：

$$(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3 + 23NaOH$$
$$= 11Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4$$
$$+ NaNH_4HPO_4 + 11H_2O \qquad (2)$$

（1）式表示1克原子磷需要28克分子NaOH；（2）式表示1克原子磷仅需23克分子NaOH，因此1 ml 0.1NNaOH相当于

0.2537mgP_2O_5(以28克分子NaOH计算)，或0.3088mgP_2O_5(以23克分子计算)。所以采取何种换算因数应随测定方法而定。

五、柠檬酸铵-磷酸镁铵重量法

（一）适用范围　适用于含有大量钙镁和三氧化物(R_2O_3)的待测液，因柠檬酸铵存在下进行沉淀时，可阻止钙的沉淀和其它磷酸盐的形成。本法可适用于含磷高的磷灰石样本，曾为测定磷的标准法。

（二）试剂配制

1．50%柠檬酸铵溶液　500g结晶的柠檬酸溶解于25%氨液中（比重0.91）至中和止（大约需580—600ml氨水）然后加蒸馏水稀释至1L。

2.酚酞指示剂。

3．10%氨液（比重0.96)。

4．镁铵混合液　55g氯化镁（$MgCl_2 \cdot 6H_2O$）及70g氯化铵（NH_4Cl），溶于适量蒸馏水中,然后加250ml 10%的氨液，用蒸馏水稀释至1L。充分摇动，过滤后备用。

5．25%浓氨液（比重0.91）。

6．2.5%氨液。

（三）测定步骤　吸取一定体积的浸出液（其中含P_2O_5约100mg）于250ml烧杯中，加25ml 50%柠檬酸铵溶液，2滴酚酞指示剂，然后用10%氨液中和此溶液至呈微红色止。然后慢慢地滴加入30ml镁铵混合液，并不断地用玻棒搅动，5 min后，再加25%氨液25ml，静置18h，或者用玻棒不断搅动30min，使沉淀充分产生。用紧密滤纸过滤，用2.5%氨液洗涤沉淀，此洗液约需100ml。将滤纸连同沉淀移入事先灼烧并已知恒重的坩埚中，用小火使沉淀先干燥，再慢慢地使滤纸炭化，最后将坩埚送入高温电炉中，逐渐升温至1000—1100℃灼烧半小时。并反复烧至恒重。灼烧后如沉淀有黑色，则待冷却后加数滴硝酸（比重1.41）蒸干后再灼烧。并重复至黑色消失。

（四）结果计算

$$P_2O_5\% = \frac{\text{沉淀重} \times 0.6378}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：0.6378——将焦磷酸镁（$Mg_2P_2O_7$）重量（即沉淀重）折算成P_2O_5重的因数。

其它符号同前。

（五）注释

（1）若为酸性溶液提取的待测液，溶液中硅酸含量都较高，它将妨碍此法测定磷，为此可将吸取的待测液先置于蒸发皿中，加浓盐酸5 ml，蒸干（可重复2—3次），而后用蒸馏水及圆头玻棒擦洗蒸发皿中的硅酸盐沉淀。将全部溶液过滤，洗涤，滤液全部收集于250ml烧杯中，再供测定。

（2）待测液中H_3PO_4与镁铵混合剂生成的磷酸镁铵沉淀（$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$），经高温灼烧至恒重时，已转变为焦磷酸镁（$Mg_2P_2O_7$），故此时称量减去坩埚重即为焦磷酸镁的沉淀重。

六、钒钼黄比色法

（一）适用范围　本法简便快速，呈色稳定，对酸度要求不严，且在硝酸、盐酸、过氯酸、硫酸等介质中都可适用。干扰离子少，特别是三价铁（Fe^{3+}）的允许量远高于钼蓝比色法。现广泛用于肥料中磷的测定。比色时工作范围可为P_2O_5 1—50ppm。

（二）试剂配制

1.钒钼酸铵试剂　12.5g钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$]溶于200ml水中。另将0.625g偏钒酸铵（$NH_4VO_3$）溶于150ml沸水中，冷却后加入125ml浓硝酸，再冷至室温。将钼酸铵溶液缓慢地注入偏钒酸铵溶液中，混匀，用蒸馏水稀释至500ml。

2. 6 *N*氢氧化钠溶液　24g氢氧化钠溶于水稀释至100ml。

3. 2,6(或2,4)-二硝基酚指示剂　0.25g二硝基酚溶于100ml蒸馏水中（饱和）。

4. 100ppmP_2O_5标准溶液　称取在105℃烘3 h的磷酸二氢钾（KH_2PO_4）0.9587g，溶于少量蒸馏水，移入1L容量瓶中，加浓硫酸4 ml后用蒸馏水定容。此为500ppm（即每毫升相当500μg）P_2O_5液。取此液100ml定容于500ml容量瓶中。即为100ppm P_2O_5标准液（每ml含100μgP_2O_5）。

（三）测定步骤　吸取适量待测液（含P_2O_5 0.5—2 mg）于50ml容量瓶中，加蒸馏水使体积约为35ml，加2滴二硝基酚指示剂，用6 *N*氢氧化钠或1：1氨水和6 *N*硝酸，中和至溶液刚呈微黄色，准确加入10ml钒钼酸铵试剂，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。放置15min后用分光光度计比色（采用450nm波长及1 cm光径比色杯进行测定）。同时作空白试验，进行比色。在工作曲线上查得各自ppm值。

工作曲线绘制：分别吸取0，2.5，5.0，7.5，10，15，20ml 100ppmP_2O_5标准液，移入七个50ml容量瓶中，加蒸馏水约至35ml，同上测定步骤显色，比色读取吸光度。以系列标准液浓度0，5，10，15，20，30，40ppm（P_2O_5）为横座标，吸光度为纵座标绘制工作曲线。

（四）结果计算

$$P_2O_5\% = \frac{(A-B)\times V}{W} \times \text{取用量倍数} \times 10^{-4}$$

式中：　A——在标准曲线上查得的待测液ppm值；

B——空白试验查得的ppm值；

V——显色时溶液体积（50ml）；

取用量倍数——待测液总体积与测定时所取体积之比；

W——样重（g）；

10^{-4}——将ppm换算成%。

（五）注释

（1）此处所用钒钼酸铵试剂是硝酸系统的，适用于采用硝酸溶液制备的待测液。如待测液是用盐酸溶液制备的，则本试剂应改用下列盐酸—钒钼酸铵试剂的配方：

①1 ：2 盐酸溶液1000ml。

②0.25%钒酸铵(NH_4VO_3)溶液：2.5g钒酸铵溶于500ml 沸水中，冷却后加20ml浓盐酸，然后稀释至 1 L。

③5 %钼酸铵溶液：50g钼酸铵溶于800ml温 水 中，冷却后稀释至 1 L。

将上述三种溶液按顺序以 1 ：1 ：1 混合，贮于棕色瓶中备用。可保存一年。此盐酸-钒钼酸铵溶 液 酸度约为 1.4*N*。为 保证显色时50ml容量瓶中酸度达钒钼黄最适的0.8*N*左右，应 在用二硝基酚作指示剂调节pH（用 6 *N*中和至微黄色）后，先加1+2 盐酸 5 ml，再加15ml盐酸-钒钼酸铵试剂显色。

（2）2 %柠檬酸的浸提液不宜多于 5 ml，因柠 檬 酸 浓度大（>2000ppm）时，对磷显色有抑制影响。

（3）如待测液呈碱性（加指示剂后呈黄色），应先用 6 *N*酸调至无色，再用碱调至微黄色出现。

（4）应根据比色时磷含量高低选择合适 的 波长；P_2O_5含量 2 —10ppm时选用420nm，14—40ppm时选用490nm。又待测液中铁含量高时，由于铁的黄色在短波长一侧吸收增大，因此对低浓度磷的测定（如 2 —10ppm范围）时，应 选 较 长的450nm波长。也可用空白样液（即在待测液中不加显色剂）调整比色计的吸收值为零点的办法来消除干扰。

第二十章　钾素化肥及复合肥料的测定

钾素化肥主要有氯化钾、硫酸钾、硝酸钾。均易溶于水，故对这些钾肥皆以水溶性钾来评价。常用于钾的测定方法有火焰光度法、四苯硼钠重量法、容量法（又称四苯硼季铵盐容量法）等。火焰光度法适于微量钾的测定。该法虽测定钾素化肥时往往由于稀释倍数较大，而易引入误差，但由于火焰光度法操作简便，测定快速而准确，故仍是钾肥测定的重要方法。四苯硼钠无论是容量法或重量法测定结果都具稳定而灵敏的特点，目前为国内外所广泛采用。我国化学工业部亦以此法作为钾肥测定的标准法。

复合肥料是指一种肥料中同时含有氮磷钾三要素中二个或二个以上的肥料，且有化合成与混合成之分。分析时必须明确其成分，才能选择相应分析项目及方法。复合肥料中氮磷钾的测定方法可同前述有关章节，但由于复合肥中的养分形态往往是缓效态（呈枸溶或难溶态），因此在待测液制备时有的要与单质化肥稍有不同。

石灰肥料主要用于中和土壤酸性。常用的石灰肥料有生石灰、熟石灰、碳酸石灰及含有多量石灰质的工业废渣。不同石灰肥料对土壤酸度的中和能力不同，尤其是农用石灰肥料，质量差异很大，故必须测定其中和力，为正确施用石灰肥料提供必要的参考数据。

第一节　钾素化肥中钾的测定

一、火焰光度法

1.试剂配制

100ppm氧化钾标准溶液：精确称取经105℃烘干4 h的氯化钾（KCl，分析纯）1.5828g，溶于少量蒸馏水后，定容于1 L容量瓶中，摇匀。此为1000ppmK_2O标准母液，吸取25ml于250ml容量瓶中定容，摇匀即得100ppm氧化钾标准液。

2.测定步骤　称取0.1000g样品，放入100ml烧杯中，加蒸馏水40ml，加热，用玻棒搅动直至样品完全溶解。移入100ml容量瓶中定容。必要时过滤，取其清待测液备用。

吸取上述待测液1—5 ml（约含250—2500μgK_2O）于50ml容量瓶中，定容，与氧化钾系列标准液一起在火焰光度计上测定，读取电流计读数，在工作曲线上查出其ppm值。

工作曲线绘制：吸取100ppmK_2O标准液0，2.5，5，10，15，25，35ml于七个50ml容量瓶中，定容。即为0，5，10，20，30，50，70ppm的K_2O系列标准液。在火焰光度计上测得读数后，以其浓度为横座标，读数为纵座标，绘制工作曲线。

3.结果计算

$$K_2O\% = \frac{\text{查得}ppm \times 50}{W \times 10^4} \times \text{取用量倍数}$$

式中：ppm——根据样品测得读数后，在工作曲线上查得的ppm；

50——火焰光度计上测读时该溶液定容的体积（ml）；

取用量倍数——待测液总体积（100ml）与从中分取体积（ml）之比；

10^4——将ppm换算成%；

W——样品重（g）。

二、四苯硼钠重量法

待测液制备同火焰光度法。吸取待测液10—15ml（含K 5—10mg）于50ml小烧杯中，加蒸馏水至25ml，即可按第十一章土壤中钾的测定中四苯硼钠重量法测定步骤进行测定，结果计算以K_2O%表示。

三、四苯硼钠容量法

吸取上述待测液10—15ml（含K 5—10mg）于100ml三角瓶中，即可按第十一章土壤中钾的测定中四苯硼钠容量法测定步骤进行测定。计算结果以K_2O%表示。

第二节　复合肥料中氮、磷、钾含量的测定

一、复合肥料中氮的测定

（一）*总氮量测定*　不含硝态氮的样品可按第十八章第五节中蒸馏法测定步骤进行。

含有硝态氮的样品可按第十八章第二节一至三方法中任一测定步骤进行。

（二）*铵态氮的测定*　称取样品2.500g，置小研钵中，加入少量水研磨，倾出上层清液于250ml容量瓶中（即用研磨浸提法），如此重复浸提三次，最后将残渣全部移入容量瓶中，加蒸馏水约至200ml，振摇30min后定容，摇匀过滤，弃去最初10ml滤液后，其余滤液备用。

吸取适当滤液，按第十八章第一节的蒸馏法测其含氮量。

如样品中含有水不溶性的磷酸镁铵（$MgNH_4PO_4 \cdot nH_2O$），可直接称取适量样品，置开氏瓶中，加适当水后按第十八章第一节中蒸馏法测其含氮量。

如欲用甲醛法测铵态氮时，可按第十八章第一节甲醛改良法中复合肥料测定步骤进行。

（三）*硝态氮的测定*　采用差值法，即由包括硝态氮与不包括硝态硝氮的两次测定结果之差值求得。

对不含有铵态氮的复合肥如硝酸磷肥，可称样品0.3000g，放入250ml开氏瓶中，加入150ml，加入达氏合金3.5g，将开氏瓶装在普通定氮蒸馏装置上。另取2%硼酸35ml于250ml三角瓶中，加入二滴定氮混合指示剂，置蒸馏器承接管下。小心往开氏

瓶中加入40%氢氧化钠20ml，即可按蒸馏操作进行蒸馏定氮。用0.1N硫酸标准滴定。

二、复合肥料中磷的测定

（一）全磷量测定　按第十九章第一节中盐酸或王水分解法制备待测液。

（二）有效磷测定　对含有沉淀磷酸钙、偏磷酸钙、磷酸铵等的复合肥料皆采用第十九章第一节中中性柠檬酸铵浸提剂制备待测液。含有过磷酸钙的复合肥须用微碱性柠檬铵浸提剂制备待测液。

（三）水溶性磷　可采用研磨浸提法制备待测液。

此三项待测液中磷的测定可任选磷钼酸喹啉重量法、容量法或钒钼黄比色法进行（参阅第十九章第二节）。

三、复合肥料中钾的测定

（一）全钾量测定　称取0.1000g样品置100ml烧杯中，加蒸馏水40ml，浓盐酸1—2ml，低温煮沸15min，待样品溶解后，用蒸馏水洗入100ml容量瓶中，定容。过滤备用。

（二）水溶性钾的测定　待测液制备可同全钾量测定，但不必加浓盐酸酸化。

上述二项钾的测定可按火焰光度法或四苯硼钠法（重量或容量法）进行。

第二十一章　化肥中有害成分的测定

化肥中有害成分的测定，都是对某些化肥杂质有针对性进行的。如过磷酸钙中的游离酸；尿素中的缩二脲；硫酸铵中的硫氰酸盐；硝酸盐肥料中的亚硝酸；氰氨基化钙中的碳化钙；氯化钾、氯化铵和硝酸钠中的氯化钠；磷矿粉中的氟等等。这些成分总是存在于特定肥料中，但是只允许有一定限量的存在，超过此限量时，就会给作物和土壤带来危害。因此在安全合理施用化肥，评价化肥纯度，或诊断病态植株，查找土壤变质原因，以及在环保的监测工作中，它们都是一些不容忽视的重要分析项目，都可提供重要数据。

第一节　游离酸的测定

一、游离硫酸（包括硝酸和盐酸）的测定

（一）适用范围　凡含有游离酸的酸性化学肥料可用本法测之。如硫酸铵、硫酸钾、硝酸铵等，但不适用于过磷酸钙。

（二）试剂配制

1．0.1*N*氢氧化钠标准液。

2．0.1%甲基红指示剂。

（三）测定步骤　称取25g样品（准确至0.01g），置烧杯中溶解，无损地移入250ml容量瓶中，用蒸馏水定容后，摇匀。如溶液浑浊，则用干滤纸过滤，用干洁烧杯承接滤液。吸取溶液（或滤液）100ml于250ml三角瓶中，滴加甲基红指示剂3滴，用0.1*N*氢氧化钠标准液，滴定至溶液呈黄色止。记录氢氧化钠毫升数。

（四）结果计算

$$游离硫酸\% = \frac{N \times V \times 0.04904}{W} \times 取用量倍数 \times 100$$

式中：　N，V——为氢氧化钠标准液当量浓度及滴定消耗的体积（ml）；

0.04904——硫酸的毫克当量（g）；

取用量倍数——为$\frac{250}{100}=2.5$；

W——样品重（g）。

（五）注释

（1）按肥料品质规格要求，硫酸铵中的游离硫酸量应＜0.3%。

（2）称量可随样品所含游离酸多寡而作适量增减。

（3）甲基红加入后如红色极浅，可增加样品用量再行测定。如无红色反应，可认为样品中不含游离酸。

（4）计算时可根据样品中主要酸根形态计算其含量，如计算成硝酸或盐酸%时，则应乘以硝酸或盐酸的毫克当量，即分别为0.06302和0.03647。

二、游离磷酸、硫酸的测定

（一）溴甲酚绿指示剂法

1.适用范围　适用于过磷酸钙或重过磷酸钙中游离酸总量的测定。

2.试剂配制

（1）溴甲酚绿指示剂：称取0.2g溴甲酚绿，溶解于6 ml 0.1 N氢氧化钠和5ml 95%乙醇溶液中，充分溶解后，用水稀至100 ml。

（2）0.1N氢氧化钠标准溶液。

（3）标准色溶液：量取9.30ml0.2mol磷酸氢二钠溶液和10.70ml 0.1mol柠檬酸溶液，于250ml带塞的三角瓶中，用水稀释至150ml，加0.5ml溴甲酚绿指示剂，加热至60—70°C，加入0.01g麝香草酚（作为消毒剂），与溶液混匀后，冷却，塞紧瓶塞，保

存暗处。

3.测定步骤　称取5.000g过磷酸钙样品，移入预先加有100ml蒸馏水的250ml容量瓶中，加水至约200ml，激烈振荡5min。然后定容。弃去最初滤出液后，吸取50ml滤液，放入250ml三角瓶中，用无二氧化碳蒸馏水稀释至150ml，加入0.5ml溴甲酚绿指示剂，摇匀后，用0.1*N*氢氧化钠标准溶液滴定至鲜明的绿色（即绿色较黄色显著）时为终点（应与所配的标准色溶液颜色一致）。

4.结果计算

$$\text{游离酸总量（me/100g）} = \frac{N \times V \times \frac{250}{50}}{W} \times 100$$

或

$$(P_2O_5\%) = \frac{N \times V \times 0.071 \times \frac{250}{50}}{W} \times 100$$

或

$$(H_3PO_4\%) = \frac{NV \times 0.098 \times \frac{250}{50}}{W} \times 100$$

式中：　*N*、V——氢氧化钠标准溶液当量浓度与滴定时消耗的体积（ml）；

0.0710——P_2O_5的毫克当量（g）；

0.0980——H_3PO_4的毫克当量（g）；

$\frac{250}{50}$——取用量倍数。

5.注释

（1）本法必须用未经烘干的样品测定。

（2）过磷酸钙中游离酸含量按化学工业部部颁标准规定；特级品应≤3.5%，其它品级（一、二、三、四级）皆应≤5.5%（以P_2O_5计）。

（3）溴甲酚绿变色范围为pH3.8—5.4，颜色由黄经绿变蓝。当溶液中游离磷酸第一个氢离子被中和完时，游离硫酸的2个氢离子也同时被中和。此时pH达4.5，溴甲酚绿呈鲜绿色。故可测

得磷酸和硫酸总量。

（4）过磷酸钙的水浸液中铁铝杂质常同时被浸出，滴定时有沉淀产生妨碍终点观察。此时可适当减少滤液的吸取量，或用丙酮代替水作浸提液，可避免铁、铝杂质干扰。

（二）甲基红、酚酞双指示剂法

1.适用范围　既适于游离酸总量测定，也可对游离磷酸及硫酸分别定量测定。

2.试剂配制

（1）0.5%酚酞指示剂：0.5g酚酞溶于100ml 95%的酒精中。

（2）0.2%甲基红指示剂：0.2g甲基红溶于100ml 95%的酒精中。

（3）0.1*N*氢氧化钠标准溶液。

3.测定步骤　待测液制备同上述溴甲酚绿指示剂法。吸50ml滤液，加无二氧化碳蒸馏水50ml，加甲基红指示剂3—4滴，用0.1*N*氢氧化钠标准液滴定至红色转为金黄色止。记下读数V_1。再加酚酞指示剂2—3滴，继用碱滴定至溶液呈微红色为止。记下读数V_2（不包括V_1体积）。

4.结果计算

（1）游离酸总量(me/100g)$=\dfrac{N\times V_1\times\frac{250}{50}}{W}\times100$

或　$(P_2O_5\%)=\dfrac{N\times V_1\times0.071\times\frac{250}{50}}{W}\times100$

（2）游离磷酸$(H_3PO_4)\%=\dfrac{N\times V_2\times0.098\times\frac{250}{50}}{W}\times100$

（3）游离硫酸$(H_2SO_4)\%=\dfrac{N\times(V_1-V_2)\times0.098\times\frac{250}{50}}{W}\times100$

5.注释

（1）本法用甲基红作指示剂，以滴定全部硫酸和磷酸的第一个氢离子。然后用酚酞作指示剂，滴定磷酸的第二个氢离子。故可

以分别测出硫酸和磷酸含量。

（2）也可用丙酮作浸提液：称取2g样品，移入100ml量瓶中，加丙酮至刻度，盖紧塞子，放置2h，间歇摇动几次。过滤后，吸取出50ml滤液，即可按上述测定步骤继续测定之。

第二节　硫氰酸盐的测定

一、铁盐限量检验法

（一）适用范围　利用在酸性溶液中硫氰酸盐能和铁盐生成血红色的络合物——$[Fe(CNS)_6]^{3-}$，而对硫氰酸盐作一般定性及限量鉴定。本法只适于对副产品的硫铵作检验。

（二）试剂配制

1. 1∶3盐酸。

2. 10%三氯化铁　溶解三氯化铁($FeCl_3$)10g，于100ml蒸馏水中，滴加1∶3盐酸使呈显著酸性。

（三）测定步骤　称样品2.000g于一试管中，加蒸馏水10ml，溶解后，滴加1∶3盐酸，使溶液呈酸性。加三氯化铁2—3滴，此时只允许溶液呈现粉红色。如颜色过深表明此样品中硫氰酸盐含量超出允许范围。

（四）注释

（1）本测定项目只适用于副产品的硫酸铵样品。合成氨制的硫酸铵及其它化肥不必进行本项测定。要求成品中硫氰酸盐含量不超过1.0%。

（2）测定中蒸馏水溶解试样也可改用乙醇浸提。乙醇浸提液作试验时色泽明显，更易观察。

二、铁盐比色法

（一）适用范围　适用于含有低量硫氰酸盐的硫酸铵样品。在需要对硫氰酸盐定量时采用。本法适测范围为35ml显色液中含硫氰酸铵0.25—2.0mg。

（二）试剂配制

1.1：9硫酸　1份硫酸与9份水相混（体积）。

2.铁铵矾〔$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$〕饱和溶液。

3.无水硫酸钠（固体）。

4.硫氰酸铵标准溶液　称取分析纯硫氰酸铵（NH_4CNS）0.1g（准确至0.0002g），溶解于蒸馏水中，移入1L容量瓶中定容。此液含硫氰酸铵0.1mg/ml，即100ppm。

（三）测定步骤　称样品20g（准确至0.001g）于200ml烧杯内，加蒸馏水约80ml，溶解后全部移入100ml容量瓶中，定容。用干器皿过滤及承接滤液。吸取滤液25ml，移入50ml比色管中，加蒸馏水10.0ml，摇匀。

标准色阶配制：吸取100ppm硫氰酸铵标准液2.5，5.0，10，20ml分别置于4只50ml比色管中（相当每管含硫氰酸铵0.25，0.5，1.0，2.0mg），每管各加入无水硫酸钠6g，继加蒸馏水使各管容积均达35.0ml，并使无水硫酸钠充分溶解。

将待测样品的试管与标准色阶试管排成一列，用吸管各加入0.5ml 1：9硫酸及0.5ml铁铵矾饱和溶液，搅匀后，将样液所显红色（即〔$Fe(CNS)_6$〕$^{3-}$络合物的颜色），立即与标准色阶的红色比较，以与样液最接近颜色的标准色阶所含硫氰酸铵量（mg），计算样液硫氰酸铵%。

（四）结果计算

$$\text{硫氰酸铵}\% = \frac{A \times \frac{100}{25}}{W} \times 100$$

式中：A——与样液色相似的标准色阶所含硫氰酸铵毫克数；

W——样品重（mg）；

$\frac{100}{25}$——取用量倍数。

（五）注释　因硫酸根对显色反应有影响，因此在标准色阶溶液中，需加入6g无水硫酸钠，使溶液中硫酸根浓度与硫酸铵试样中硫酸根浓度一致。如待测样含硫氰酸铵高时，测定时可减少

所取试液量，此时标准色阶中所加无水硫酸钠量也需相应减少。

三、硫酸铜容量法

（一）适用范围　适用于含硫氰酸盐量较高的硫酸铵样品。方法是在亚硫酸氢钠作还原剂存在情况下，使硫酸铜标准液与待测液中硫氰酸盐作用，生成白色硫氰酸亚铜（CuCNS）。当过量的硫酸铜出现时，便可和亚铁氰化钾〔$K_4Fe(CN)_6$〕作用生成红棕色的亚铁氰化铜〔$Cu_2Fe(CN)_6$〕而指示终点。

（二）试剂配制

1．0.025*N*硫酸铜标准液　称取分析纯硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）6.2422g，溶于蒸馏水中，定容于1L容量瓶中。

2.亚铁氰化钾指示剂纸　称取亚铁氰化钾〔$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$〕约40g，溶解于100ml蒸馏水中，使成饱和溶液。将定性滤纸浸入该溶液中。取出后风干，剪成小片使用。

3.亚硫酸氢钠（$NaHSO_3$）固体。

（三）测定步骤　称取样品5g（准确至0.001g）置于250ml烧杯中，加蒸馏水约100ml，加热至微沸。加入少量亚硫酸氢钠，用硫酸铜标准液慢慢滴定，不断用玻棒搅拌，并用亚铁氰化钾指示剂纸片作外指示剂，将试液液滴点在纸片上作检验，直至有红棕色开始出现止，记下硫酸铜标准液的用量。

（四）结果计算

$$\text{硫氰酸铵}\% = \frac{N \times V}{W} \times \frac{76.124}{1000} \times 100$$

式中：*N*，V——硫酸铜标准液的当量浓度及体积（ml）；

76.124——硫氰酸铵分子量，$\frac{76.124}{1000}$即为其毫当量的克数；

W——样品重（g）。

（五）注释　滴定过程中，亚铁氰化钾不能作内指示剂用，因该试剂能与硫酸铜标准液起作用，而消耗铜液。

第三节　缩二脲的测定

一、限量检验法

（一）适用范围　适用于品质较纯的尿素。本法误差较大，但操作简易，可用于要求不高的日常检验工作中。方法基于缩二脲能和酒石酸铜复盐在碱性溶液中生成红紫色的缩二脲铜络合物。将待测液的显色与缩二脲标准液比较，观察是否附合限量规定。

（二）试剂配制

1．0.06mol硫酸铜溶液　将15.0g硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$分析纯）溶于水，稀至1L，搅匀，静置过夜，必要时过滤。

2．0.18mol酒石酸钾钠溶液　50.8g酒石酸钾钠（$C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$，分析纯）溶于20—30ml蒸馏水中，加入经澄清的50%（W/V）氢氧化钠液51.4ml，用蒸馏水稀至1L，摇匀，静置过夜。必要时过滤。

3.缩二脲标准溶液　称取预先在105℃下烘干的分析纯缩二脲〔$NH(CONH_2)_2$〕0.5g（准确至0.0002g），溶于不含CO_2的微温的蒸馏水中。移入500ml容量瓶内，冷却后定容。此液每毫升含缩二脲1mg。

（三）测定步骤　称取尿素样品0.5g（准确至0.001g），置于25ml比色管中。加入蒸馏水10.0ml，摇动，使完全溶解。用移液管吸取缩二脲标准溶液5ml（含缩二脲约5 mg），放入另一比色管中，加蒸馏水5ml。再在试样及标准溶液中，分别用吸管加入硫酸铜及酒石酸钾钠溶液各0.5ml，摇匀。放置15min，两者对照比色。试样溶液所呈现红紫色不深于标准溶液所呈现的色泽时，按本操作计其缩二脲含量小于1%。

（四）注释

（1）化学工业部部颁标准规定尿素中缩二脲含量：一级品不应高于0.5%；二级品不应高于1.0%。

（2）如试样溶解后所呈现的色泽浊度太深，影响比色结果时，则不适用本法，而应改用铜复盐比色法测定。

（3）吸取缩二脲标准液的毫升数，应根据具体限量检验要求而定。本法规定的吸取5ml标准液，只能适用于限量规定不得超过1%缩二脲的含量。

（4）显色后放置15min，一方面为使缩二脲铜络合物显色完全，另一方面也可使试液中不溶解物充分沉淀下来，而有利于比色。

二、铜复盐比色测定法

（一）适用范围　本法测定原理同前，但必须避免氨及不溶物的干扰。故适用于单质尿素中缩二脲的测定。如是与尿素共存的铵盐复合肥料，其待测液可通过阳离子交换树脂，使之与尿素分离，取其滤液测定。

（二）试剂配制

1.铜复盐溶液　称取40g酒石酸钾钠（$C_4H_4O_6KNa\cdot 4H_2O$）和10g硫酸铜（$CuSO_4\cdot 5H_2O$）于烧杯中，用0.8%氢氧化钠溶液溶解，全部移入1L容量瓶中，用0.2N氢氧化钠定容。

2.缩二脲标准溶液　称取预先在105°C下烘干的分析纯缩二脲〔$NH(CONH_2)_2$〕5.000g，溶于不含二氧化碳的温蒸馏水中，移入500ml容量瓶内，冷却后稀释至刻度，摇匀。此溶液1ml含缩二脲10mg。

（三）测定步骤　称取样品3.00—8.00g于100ml容量瓶中，加水至约50ml，充分摇动使其溶解，再用滴定管准确加入铜复盐溶液40ml，于30±5°C水浴中放15min，充分摇动，冷却，定容。用550nm波长在分光光度计上读取吸光度，并在工作曲线上查得相应缩二脲含量（毫克）。

工作曲线的绘制：取100ml容量瓶6只，分别加入标准缩二脲溶液0，1.0，2.0，3.0，4.0，5.0ml，各加水至约50ml，充分摇动。此后操作均与样品待测液同。并以吸光度为纵坐标，相

应的缩二脲含量：0，10，20，30，40，50mg为横坐标，绘制工作曲线。

（四）结果计算

$$\text{缩二脲}\% = \frac{\text{比色得缩二脲毫克数}}{W \times 1000} \times 100$$

式中：W——为样品重（g）；

1000——将毫克数化为克数。

（五）注释　如尿素中含有较多铵盐时，对测定有干扰，应预先除去。

第四节　亚硝酸的测定（高锰酸钾容量法）

（一）适用范围　粗制的硝酸盐肥料往往含有亚硝酸，因此常是本项目的测定对象。本法是在硫酸条件下，高锰酸钾氧化亚硝酸，使本身红色褪尽而指示终点。方法操作简便迅速，适用于日常检验工作。但不适用于含有其它还原性物质或有机物质的化学肥料。

（二）试剂配制

1．0.1*N*高锰酸钾标准溶液　称取高锰酸钾3.2g，溶于1L蒸馏水中，加热至沸，保持微沸10—15min。在暗处静置24h，标定时，用虹吸管将上层清液吸至另一棕色瓶中，底部溶液弃去，按下法标定其当量浓度。

称取经110°C烘干的草酸钠（$Na_2C_2O_4$）结晶2.5000g溶于少量蒸馏水后，全部移入100ml容量瓶中定容。摇匀后吸取10ml于250ml三角瓶中，加蒸馏水至100ml，加1：5硫酸20ml，加热至70—80°C（不允许超过80°C）用高锰酸钾标准液滴定，直至粉红色30s不退为终点，按下式计算高锰酸钾的当量浓度（*N*）：

$$N = \frac{2.5 \times \frac{10}{100}}{V \times 0.06701}$$

式中： $2.5\times\frac{10}{100}$——10ml草酸钠溶液所相当的草酸钠的克数；

V——滴定所消耗的高锰酸钾液体积（ml）；

0.06701——草酸钠的毫当量（g）。

2. 1：5 硫酸。

（三）测定步骤 称取样品25g（准确至0.01g），溶于少量水后，全部无损地移入250ml容量瓶内，定容至刻度，摇匀。如溶液不清澈，可用干器皿过滤，弃去最初的浑浊液后，将滤液装入50ml滴定管中。另取一个250ml三角瓶，加40ml蒸馏水，10ml 1：5 硫酸，摇匀。加热至40°C，趁热逐滴滴加入高锰酸钾标准液，边滴边摇，直至三角瓶内容物出现极浅的微红色，且30s不退止。随即用移液管准确加入高锰酸钾标准液1ml，摇匀，加热至40°C，立即用装有样品液的滴定管，滴定此红色溶液，直至红色褪尽为止。记下样液消耗体积（ml）。

（四）结果计算

$$\text{亚硝酸}(HNO_2)\% = \frac{KMnO_4\ (N\times V)\ \times 0.0235\times B}{A\times W}\times 100$$

式中： N——高锰酸钾标准液的当量浓度；

V——用移液管加入的高锰酸钾标准液的体积（本操作为1ml）；

0.0235——每毫当量亚硝酸（HNO_2）的克数；

B——样品待测液的总体积（本操作为250ml）；

A——滴定所消耗样液体积（ml）；

W——样品重（g）。

（五）注释

①最初逐滴滴入高锰酸钾标准液是为消除蒸馏水中可能存在的能与高锰酸钾起作用的还原性物质及其它有机物。

②用移液管加入的高锰酸钾标准液量，应随待测试样中亚硝酸含量高低而异。一般含量在0.05—0.50%范围内，可加1ml；高于0.50%的，高锰酸钾含量可以相应增加；低于0.05%的，可

将0.1N高锰酸钾稀释成0.01N，然后再加入相应的量。

第五节　氟的测定

一、氟电极法

（一）适用范围　本法可应用于用盐酸、高氯酸、过氧化钠—碳酸钠或氢氧化钠熔融等方法所制备的，磷矿粉待测液中氟含量的测定。方法简便快速，测定时氟离子浓度宜控制在10^{-3}—10^{-4}mol之间。

（二）试剂配制与仪器

1. 1mol柠檬酸钠溶液　称取294.11g柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7\cdot 2H_2O$)溶于1L去离子水中，用1∶1盐酸调至pH6。

2. 氟标准液　称取20.994g经120°C干燥过的优级纯氟化钠，溶于去离子水中，稀释至1 L，摇匀。贮于塑料瓶中，此溶液的浓度为0.5mol的氟。

3. 溶剂空白溶液　称取24g氢氧化钠溶于去离子水中，加入80ml浓盐酸，用10%氢氧化钠中和至pH6，稀至1L。

4. 仪器　氟电极；饱和甘汞电极；UJ-25型电位差计；精度为2 mV的酸度计或pNa计（钠离子浓度计，作阻抗转换和示零器）；磁力搅拌器；银坩埚（30ml）。

（三）测定步骤

1. 标准曲线法　称取样品0.4g（准确到0.0001g），放入盛有4 g氢氧化钠的银坩埚中，用2g氢氧化钠覆盖样品。先在电炉上熔融成流体，再于高温电炉中600—650°C熔融8—10min，中间取出摇动一次，使样品分解完全。熔融完毕后，将坩埚中熔块用热水提取，放入小烧杯中，在搅拌下加入20ml浓盐酸，加热至近沸。冷却后洗入250ml容量瓶中，稀释至刻度，混匀，贮于塑料瓶中。

取上述待测液10ml于50ml容量瓶中，加2滴0.1%溴甲酚绿和5滴1mol柠檬酸钠，用10%的氢氧化钠中和至待测液由黄

变蓝，再用1N硝酸调至恰现黄色，加入1mol柠檬酸钠20ml，稀释至刻度，摇匀。30min后，取部分溶液于小烧杯中，插入氟电极及甘汞电极，在磁力搅拌情况下测量电位值。在标准曲线上查得氟克分子浓度C_x。

标准曲线的绘制：将已配制好的0.5mol的氟标准液正确稀释100倍，得0.005mol（即5×10^{-3}mol）的标准液，分别吸取此液1.0,2.0,5.0，10.0ml于四个50ml容量瓶中，加入溶剂空白溶液10ml，1mol柠檬酸钠20ml，分别定容至刻度。而得10^{-4}，2×10^{-4}、5×10^{-4}、10^{-3}mol的氟标准液。测其电位值。以电位值为横坐标，氟离子浓度为纵坐标，在半对数纸上绘制标准曲线。

2.标准添加法　吸取10ml待测液2份，分别置于50ml容量瓶中，其中一份加入5×10^{-3}mol氟标准液2ml（最后浓度为2×10^{-4}mol）。然后分别滴加2滴0.1%溴甲酚绿指示剂和5滴1mol柠檬酸钠溶液，用10%氢氧化钠溶液中和至待测液由黄变蓝，再用1N的硝酸调至恰现黄色，加入1mol柠檬酸钠20ml，并稀释至刻度，混匀，倒入小烧杯中，分别测定电位值E_1及E_2。

再吸取5×10^{-3}mol氟标准液2及20ml分别置两个50ml容量瓶中，加入溶剂空白溶液10ml(与待测液体积相同)，然后加入2滴0.1%溴甲酚绿指示剂和5滴1mol柠檬酸钠溶液即可按待测液测定步骤操作，最后测得二者电位值之差，即是S值（又称级差或电极斜率）。

（四）结果计算

1.待测液中氟的克分子浓度C_x：

标准曲线法可由标准曲线中直接查出，标准添加法则可按下列公式计算：

$$C_x=\frac{C_\Delta}{(\text{antilog}\frac{\Delta E}{S})-1}$$

式中：C_Δ ——添加氟标准液的最后浓度（即2×10^{-4}mol）；

ΔE——二份待测液测得的电位差值（E_1-E_2，mV）；

S——分别测得 2×10^{-4}mol及 2×10^{-3}mol氟的电位值之差，即级差或称电极斜率。

2.样品氟（F）%：

$$氟（F）\% = \frac{C_x\times0.019\times50}{W}\times100$$

式中：C_x——待测液中氟的克分子浓度，由标准曲线法或标准添加法求得；

0.019——每毫克分子氟的克数；

50——测定时体积（ml）；

W——10ml待测液相当样品重（g）。

（五）注释

①磷灰石和磷灰土中氟的测定是重要的分析项目之一。通常其含氟量约为1—3%。

②当用10%氢氧化钠和1*N*硝酸调至待测液现黄色后，再加入的柠檬酸钠（20ml），是为了在50ml容量瓶中定容后，能达到0.4mol的柠檬酸介质的浓度。在此条件下，氟的浓度在 5×10^{-5}—10^{-1}mol之间，电极电位与氟离子浓度的负对数呈线性关系，斜率接近Nernst理论值。同时此柠檬酸钠浓度足够消除一般磷矿中铁的干扰。

二、硝酸钍滴定法

（一）适用范围　可用于矿质磷肥中水溶性氟的测定。方法为在二氧化硅存在下，氟化物通过酸加热分解时，以四氟化硅（SiF_4）或氟硅酸（H_2SiF_6）形式馏出。以硝酸钍标准液滴定馏出液，硝酸钍与氟形成络合盐后多余的硝酸钍和茜素红作用使溶液由黄色变为红色。

（二）试剂配制

1. 10%氢氧化钠液。

2. 1%氢氧化钠液。

3. 1*N*醋酸溶液：取比重1.05的醋酸59ml，加水稀释至1L。

4.过氯酸（72%）。

5.0.1%酚酞指示剂。

6.次甲基蓝指示剂　称取5 mg次甲基蓝用水溶解后稀释至100ml。

7.茜素红S指示剂　称取50mg茜素红S〔$COC_6H_4COC_6H(OH)_2SO_3Na \cdot H_2O$〕，用水溶解后稀释至100ml。

8. 0.01mol硝酸钍溶液　称取硝酸钍（$Th(NO_3)_4 \cdot 6H_2O$）5.8818g，用水溶解后在1L容量瓶中定容至刻度。

9.氟化钠标准溶液　称取经110℃烘干1h的氟化钠（NaF）2.2110g，溶于水后于1L容量瓶中定容。摇匀，吸出10ml移至100ml容量瓶中定容。贮存于塑料瓶中备用。此液含氟为100ppm（0.1mg/ml）。

（三）测定步骤　称取样品10.00g，置1L广口瓶中，加水500ml，摇匀，震荡0.5h，用干器皿过滤。取滤液100ml，放入200ml蒸发皿中，加酚酞2滴，滴加10%氢氧化钠液使呈碱性，然后置沸水浴上加热浓缩至10ml左右。用少量水将其移至带支管蒸馏瓶中，加高氯酸10ml，进行蒸馏。待盛氟溶液的蒸馏瓶内温度升至120℃以上时，通入蒸气，进行蒸气蒸馏。严格保持盛氟蒸气瓶中温度在138—140℃之间。此时氟即以氟硅酸形式，从侧管经过冷凝管而导入100ml容量瓶中，馏出液至刻度时停止蒸馏。其装置如图21-1。

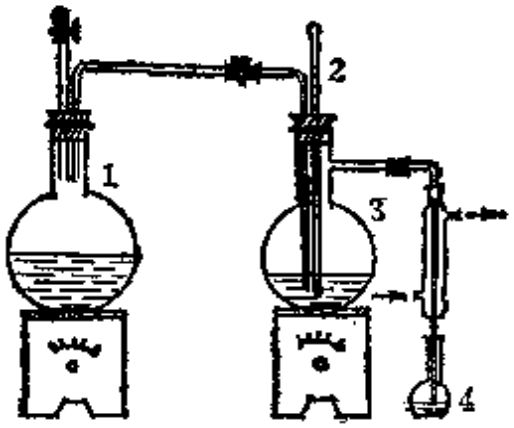


图21-1　氟的蒸馏装置

1. 3L容积的蒸气发生器　2. 0—200℃温度计　3. 500ml代支管蒸馏瓶　4. 100ml容量瓶

吸取摇匀后的馏出液2 ml，放入150ml三角瓶中，加水48ml，次甲基蓝4滴，茜素红S 8滴，摇匀。用1%氢氧化钠溶液滴至紫红色出现。再用1*N*醋酸中和至溶液

呈黄绿色，再过量 2 ml。用0.01mol硝酸钍溶液滴至微红色，记录硝酸钍的用量。同时作空白。

氟工作曲线的绘制：取每毫升含0.1mg氟的标准液 0 ，0.25，0.5，1.0，1.5，2.0，3.0，4.0ml，分别放入150ml三角瓶中，加水至50ml，以下步骤均同馏出待测液测定。以氟的毫克数为横坐标，所消耗硝酸钍溶液的毫升数（应减去空白）为纵坐标，绘制工作曲线。

（四）结果计算

$$氟（F）\% = \frac{G}{W \times 1000} \times 100$$

式中：G——工作曲线上查得的氟毫克数；

W——2 ml馏出液所相当的样品重（g）。

第六节　氯化钠的测定

一、硝酸银容量法（莫尔氏法）

（一）适用范围　适用于硝酸钠中氯化钠的测定，氯化铵中氯化钠则须经处理后，再用此法测定。

（二）试剂配制

1. 0.1*N*硝酸银标准溶液　溶解硝酸银17g于蒸馏水中稀释至1L。按下法进行标定。

称取经130—140℃烘燥的基准氯化钠0.25g（准确至0.0001g），置于250ml有柄瓷蒸发皿中，加蒸馏水50ml使之溶解。然后加铬酸钾指示剂0.5ml，以硝酸银标准溶液滴定至红色出现且不消失为止。按下式计算硝酸银标准溶液的当量浓度（*N*）：

$$N = \frac{W}{0.05845 \times V}$$

式中：　W——氯化钠克数；

0.05845——氯化钠的毫当量（g）；

V——滴定所耗硝酸银标准溶液的毫升数。

2．5%铬酸钾指示剂。

（三）测定步骤　称取样品20g于250ml有柄瓷蒸发皿中，加蒸馏水50ml使溶解，加入铬酸钾指示剂0.5ml，在不断搅拌下，用硝酸银标准液滴定至可观察的砖红色出现且不消失止。记录硝酸银消耗的毫升数。

（四）结果计算

$$\text{氯化钠（NaCl）}\% = \frac{V \times N \times 0.05845}{W} \times 100$$

式中：　V——滴定时所消耗的硝酸银标准液的毫升数；

N——硝酸银标准液的当量浓度；

0.05845——氯化钠毫当量（g）；

W——样品重（g）。

（五）注释

①根据肥料品质规格：氯化铵中氯化钠含量应＜3%，氯化钾则为1%。

②所用蒸馏水必须不含氯离子，否则应进行重蒸馏或用离子交换树脂处理而除之。

③如试样为氯化铵，必须先经加热处理，使氯化铵全部挥发，再进行测定。其操作：称氯化铵样品5g于瓷蒸发皿中，在500—600℃加热，使氯化铵全部挥发，并在50—60℃烘干至恒重。残渣加蒸馏水50ml使之溶解。然后再按测定步骤规定进行测定。如样品中含有不溶物时，可加大称量，即称取样品100g，加蒸馏水100ml，加热使试样溶解，移入250ml容量瓶中，定容至刻度，摇匀后，吸取50ml滤液，再按测定步骤规定进行测定。计算时，取用量倍数$\frac{250}{50}=5$。滴定应在室温下进行。pH应保持在6.5—10.5之间。

二、火焰光度法

（一）适用范围　本法适用样品范围广，但如样品中有大量

钾离子存在，将干扰钠的测定。故必须在绘制工作曲线时，在标准溶液中加入与样品相同量的钾离子，以抵消这方面影响。

（二）试剂配制及仪器

1.钠离子标准液（1000ppm） 准确称取1.2716g氯化钠，溶于蒸馏水中。定容于500ml容量瓶中。

2.氯化钾：化学纯。

3.火焰分光光度计。

（三）测定步骤 称取氯化钾样品0.5000g，溶于蒸馏水中，稀释至100ml。吸取适量体积，使再次稀释至100ml时，待测液中钠离子浓度应在工作曲线的线性范围内，按钠离子系列标准液同样条件，在火焰光度计上测其在589nm波长的谱线强度，从工作曲线上查得相应钠离子浓度。

钠离子系列标准液配制：用1000ppm钠离子标准液分别稀释配制成0，5，10，15，20，25，30，40ppm的系列标准液，在每份标准液中，加入与所取试样中所含钾离子量相等钾离子溶液，定容，摇匀。在火焰光度计上读取589nm的谱线光强度，并绘制工作曲线。

（四）结果计算

$$\text{钠（Na）}\ \% = \frac{\text{查得ppm}}{W} \times \text{稀释倍数} \times 100 \times 10^{-4}$$

$$\text{氯化钠(NaCl)}\% = \text{钠}\% \times 2.5421$$

式中：ppm——由标准曲线上查得的钠离子浓度；

稀释倍数——本操作为$\frac{100}{n}$，即从第一次样品原液（100ml）中吸取n毫升稀成100ml；

100——样品原液毫升数；

W——样品重（g）；

10^{-4}——由ppm换算成百分含量；

2.5421——由钠换算成氯化钠的因数。

第七节　碳化钙的测定（电石法）

（一）试剂及仪器装置

1.碳化钙（即电石）。

2.氯化钠饱和溶液(用乙炔气饱和）。

3.气量法测定装置　装置可见第十三章图13-3，但反应瓶用125ml抽滤瓶。瓶口装有橡皮塞，塞中插入一支具有60ml刻度的筒形分液漏斗及一支温度计(图21-2)。

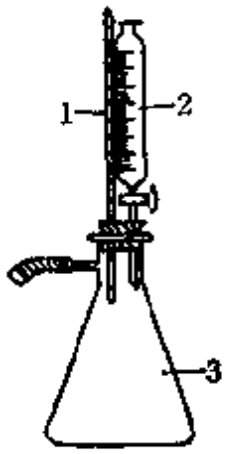


图21-2　反应瓶

1.温度计　2.筒形分液漏斗　3.抽滤瓶

（二）测定步骤　测定前将气体测量装置准备好（可参阅第十三章第一节七、气量法）。反应瓶上筒形分液漏斗装入氯化钠饱和溶液，并将液面调至零点，检查整套装置是否漏气再行测定。

称取氰氨基化钙样品20g（准确至0.001g），移入干燥的反应瓶中，随即将橡皮塞塞紧。开启筒形分液漏斗活塞，使氯化钠饱和溶液慢慢注入反应瓶中，直至漏斗管上读数达50ml为止。同时不断地摇动反应瓶，直至碳化钙全部分解（可视气体测量管内液面是否停止变化来确定）。使乙炔气体在测量管内保持15min，然后再用水准平衡瓶上下移动，使二管的液面在同一水平面上。读取测量管内的读数（即产生的乙炔毫升数），并记录筒形分液漏斗放出的氯化钠饱和液的毫升数及温度，及测定时气压（汞柱，mm）。

（三）结果计算

$$碳化钙(CaC_2)\% = \frac{(V_1 - V_2)(P_1 - P_2) \times 273 \times 0.002902}{760(273 + T) \times W} \times 100$$

式中：V_1——从气体测量管上读出的乙炔气体毫升数；

V_2——从筒形分液漏斗刻度上读出的氯化钠饱和液体积

（ml）；

P_1——测定时气压，水银柱的毫米数；

P_2——在乙炔温度下水蒸气压力的毫米数（因气量管中乙炔气会被水蒸气所饱和，所以乙炔气所受压力，应在大气压中扣除此温度下水蒸气压力）。具体数字可查“不同温度下水蒸气压力表”；

273——绝对温度；

0.002902——在标准状态下乙炔（C_2H_2）1 ml所相当的碳化钙的克数；

760——在标准状态下，大气压的水银柱毫米数；

T——测定时乙炔的摄氏温度；

W——样品重（g）。

（四）注释

①国际贸易中规定氰氨基化钙中碳化钙含量不得超过0.1—0.2%。我国单质肥料品质规定小于0.2%。

②称样多少由样品中碳化钙的含量来决定。在标准状态下，每1 mg碳化钙只能放出0.34ml的乙炔气。如果氰氨基化钙中的碳化钙含量不到0.1%，则20g样品所放出气体不会超过6.8ml（在标准状态下）。

③氯化钠饱和液注入反应瓶中开始时可以逐滴加入，以防作用过于剧烈。

第二十二章　有机肥料的分析

厩肥、堆肥及粪尿肥等农家有机肥，是农业生产中氮素的主要给源。对有机肥料的养分分析，可了解其在堆沤、贮藏过程中养分变化情况，有利于指导合理堆制和施用。

有机肥的全氮测定，通常必须包括硝态氮，只有新鲜的人粪尿、沤肥因不含硝态氮而不必进行硝态氮的测定。包括硝态氮的全氮测定，最理想的是硫酸—铬粒—重铬酸钾消煮法，硝态氮回收率可达99%，锌铁粉还原法也有较高的回收率（98.9%），也是个成熟的方法。水杨酸还原法回收率要比前二者低些。但水杨酸还原法制备液可适用于氮磷钾连续测定。不需包括硝态氮的测定时，可采用硫酸-混合盐消煮法或硫酸-高氯酸消煮法。二者消煮液都可适用于氮磷钾连续测定。

有机肥中磷钾测定，可采用硫酸—高氯酸和硫酸—硝酸—高氯酸等湿灰化法，还可采用干灰化法。干灰化虽简单，但操作繁琐，不适合于大批样品测定，且灰化时温度不能超过550°C，否则可能引起磷的损失。

尿及粪汁中的含氮物质以尿素为主，约占84—94%，同时含有少量其它有机氮素。所以尿及粪汁中的氮都可在短时间内被沸腾的硫酸水解形成硫酸铵，即可用甲醛法或蒸馏法测定之。

有机肥中速效氮磷钾的含量是有机肥腐熟程度和质量优劣的标志。不能用来计算肥料施用量。有机肥中速效氮的测定须用新鲜样品浸提，一般用0.05*N*硫酸或0.05*N*盐酸作浸提剂。但0.05*N*硫酸是较好的浸提剂，它不仅能将肥料中铵态氮和硝态氮同时提取出来，并能使可溶性有机质沉淀，避免了水解性氮的干扰，同时还可得到较清的滤液。速效磷钾目前还没有合适的浸提剂，对

以土粪为主的有机肥料，有的认为可暂采用土壤有效磷、钾的测定方法。本章介绍了用0.2*N*硫酸作有机肥中有效磷钾测定的浸提剂的测定方法，供参考选用。

第一节　有机肥料中全氮量的测定

一、待测液的制备

（一）包括硝态氮的消煮方法　下述方法适用于含有硝态氮的有机肥如堆肥、厩肥及陈墙土等有机肥的全氮量测定。

1.硫酸—铬粒—重铬酸钾消煮法　方法是铬粒在稀盐酸中，先将样品中的硝态氮(NO_3—N)还原为铵态氮(NH_4—N)，然后按硫酸—重铬酸钾消煮法再将有机态氮转变为铵，而可用蒸馏法测之。是一个比较简便而快速的方法。

（1）试剂配制：

①铬粒。含铬量为99%的金属铬。

②饱和重铬酸钾。称取200g化学纯重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）溶于1 L热蒸馏水中。

③2 *N*盐酸。20ml浓盐酸（比重1.19）加入100ml水中。

（2）测定步骤：称取通过1 mm筛孔的风干样品0.5—1 g（准确至0.0001g），硝态氮含量在10—20mg范围内，置150ml开氏瓶中加0.6g铬粒及20ml 2 *N*盐酸，摇匀，在电炉上低温加热5 min，使铬粒全部溶解，取下冷却至室温。加10ml浓硫酸于开氏瓶中，摇匀。在瓶口上置一小漏斗，放在电炉上加热煮沸，间歇摇动，直至溶液变棕色，再加热3—5 min，取下冷却至室温，然后沿开氏瓶四周缓慢加入饱和重铬酸钾水溶液5 ml，放在电炉上加热至微沸并延续5 min（不能有硫酸白烟发生，以免氮的损失）。待开氏瓶冷却后，可加水60ml，稀释后，全部溶液可用普通定氮蒸馏装置（图18-1）进行测氮。或定容后，吸取部分溶液用半微量装置蒸馏测氮。

（3）注释：

①与样品消煮同时应做二份不带样品的空白消煮。

②样品称量应控制硝态氮含量在10—20mg范围内，如样品中硝态氮含量过高，会引起硝态氮还原不足，而影响结果。

③如是液体样品，加铬粒前，可先加蒸馏水稀释，并加稍浓的盐酸，使其20ml中含有3.5ml浓盐酸。

④在铬粒全部溶解后，必须冷却至室温，才可加入浓硫酸，是为防止加浓硫酸时反应过于剧烈。同时加入的浓硫酸不得小于10ml，否则消煮不完全，致使结果偏低。

⑤硫酸消煮液必须经充分冷却后才能加饱和重铬酸钾溶液，否则作用激烈，易引起样品溅失。重铬酸钾溶液加入后，如果溶液立即出现绿色或消煮1—2 min后即变绿色，说明重铬酸钾量不足，此时可补加固体重铬酸钾1 g，继续消煮。

⑥消煮液经稀释后蒸馏时体积应占开氏瓶容量的1/3左右为宜。大于1/3时，体积太大，蒸馏不便。小于时酸碱作用激烈，也给蒸馏带来困难。

2.锌铁粉还原法　方法是利用锌铁粉在酸性溶液中所放出的氢将有机肥中的硝态氮还原为铵态氮。进而在硫酸条件下利用重铬酸钾将有机态氮分解为铵态氮，再用蒸馏法测之。

（1）试剂配制：

①10%硫酸。将比重为1.84的浓硫酸56.9ml缓缓加入盛有943.1ml蒸馏水的1 L烧杯中。

②锌铁粉混合还原剂。化学纯锌粉9份与化学纯铁粉1份混合。

③20%重铬酸钾。20g化学纯重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)溶于100ml水中。

（2）测定步骤：称取1.000g通过1mm的风干样品于250ml开氏瓶中，加0.1—0.2g锌铁粉，10ml 10%硫酸，加热，使溶液微沸10min。冷却，再加10ml浓硫酸。瓶口盖以小漏斗，消煮10—15 min，直至呈酱油状。冷却后加5 ml 20%重铬酸钾，再微沸5 min，取下，将全部溶液直接加水稀释后安装于普通定氮蒸馏装置上

蒸馏测氮。如样品含氮量高时，可先将溶液移至100ml容量瓶中稀释定容，然后吸取部分溶液进行蒸馏，或吸取更少的溶液用半微量定氮器蒸馏定氮。

（3）注释：

①铁锌粉混合还原剂中的还原铁中含有相当的氮，必须借助空白分析而加以校正，以免试剂带来的误差。

②以将消煮液定容一定体积，再分取部分蒸馏定氮为好。这样既可减少蒸馏过程中发生跳动和冒泡的危险，又能做氮的重复测定。

3.水杨酸还原法　本法是用硫酸和水杨酸一同消煮样品，先将样品中的硝态氮转化为硝基酚，再用硫代硫酸钠把硝基酚还原为氨基酚，再经硫酸消煮成为铵盐，而可用蒸馏法测之。

（1）试剂配制：

①含水杨酸的浓硫酸。用30g工业用水杨酸溶于1L化学纯或不含铵的工业用浓硫酸（比重1.84）中。

②10∶1硫酸钠和硫酸铜混合盐。

③硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）固体。

（2）测定步骤：称取通过1mm的风干样品1.000g，置100ml开氏瓶中，加约3.5g硫酸钠硫酸铜混合盐和8ml含水杨酸的浓硫酸，轻轻转动，使酸与样品混匀，放置约30min，加1.5g硫代硫酸钠和10ml蒸馏水，放置约10min，待还原反应完全后，缓缓加热，慎防泡沫上升溢出瓶颈。待泡沫停止发生后即可加强火力，使溶液保持沸腾，直至溶液转变为黄绿色后，再煮约20min。消煮完毕稍放冷却，小心加水约25ml，将溶液转入100ml容量瓶中，溶液中残余砂粒等可尽量留在开氏瓶中，不必转入容量瓶中。待溶液完全冷却后，用水定容。此溶液可除供测氮外，还可供磷钾测定。

（3）注释：

①在用含水杨酸的硫酸处理样品前，不应将水加入样品中，因水会影响水杨酸对硝态氮的回收。

②可用0.4g锌粉代替1.5g硫代硫酸钠。但不能用锌粒。

③消煮完毕应在硫酸溶液中的大量盐类尚未析出凝固以前，小心加入约25ml水。如充分冷却有大量盐类析出，经充分摇动而又不溶解时，则应稍加热助溶。

4.酚磺酸还原法　本法除用40g酚溶于1 L浓硫酸配制成酚磺酸溶液，代替含水杨酸的硫酸外，其它所用试剂和操作步骤皆同水杨酸还原法。

（二）不包括硝态氮的消煮方法　下述方法适用于不含硝态氮或硝态氮含量极低的有机肥料，如沤肥，人粪尿等。

1.硫酸—高氯酸消煮法

（1）试剂配制：

①60%高氯酸。若市售为70%浓度时，应稀释至60%。

②浓硫酸。

（2）测定步骤：称取1—0.5g(准确到0.0001g)通过1mm的风干样品于50ml三角瓶中，先用3—10滴水湿润样品，加3—5 ml浓硫酸，5滴60%高氯酸，瓶口置一弯颈小漏斗。将三角瓶置电炉上消煮，但温度不宜过高，炉丝微红即可。且勿使硫酸冒烟，消煮5—8 min，如样品变成白色或灰白色，则表示消煮完全；如样品呈黑色或棕色，则表示高氯酸用量不足，此时可移下三角瓶，稍冷后再补加高氯酸1—2滴(切不可加过量，以免氮损失)，再在电炉上消煮至样品呈白色或灰白色。

取下三角瓶，稍冷后再用蒸馏水冲洗小漏斗于三角瓶内，再用蒸馏水少量多次地把三角瓶内溶液移入100ml容量瓶中，定容待测（此液还可供磷钾测定用）。

2.硫酸—混合盐消煮法

（1）试剂配制：

①浓硫酸。

②混合催化剂。称取硫酸钾（或硫酸钠）100g，硫酸铜10g，均匀混合后研细（通过0.177mm孔径），贮于瓶中。

（2）测定步骤：称取肥料通过1 mm的风干样品0.5—1 g（准确至0.0001g），置100ml开氏瓶中，加3 g混合催化剂，再

缓缓加入比重1.84浓硫酸 8 ml，瓶口置一小漏斗，置通风柜内消煮。最初用低温，然后再逐步升高温度，全部溶液清亮且呈淡绿色后，继续消煮半小时。消煮液可加适量水后，直接将开氏瓶置普通定氮蒸馏器上（图18-1）蒸馏，也可将溶液移于100ml容量瓶中，定容后取适量体积，用半微量定氮蒸馏器定氮。

二、氮的测定

（一）蒸馏法　如开氏瓶内消煮液含氮量在10mg左右时，可直接加水稀释，用普通定氮装置蒸馏，滴定时硫酸标准液可用0.05—0.1*N*。也可将待测液定容后吸取部分体积（含氮量1—2 mg)用半微量定氮装置蒸馏，滴定时硫酸浓度可用0.01—0.02*N*。蒸馏测定步骤及结果计算同第十八章第一节中蒸馏法。

（二）扩散法　将消煮液定容于100ml容量瓶中，吸取5.00ml（含氮约0.1mg)放入扩散皿外室，内室加2%硼酸—指示剂2 ml，以下按第九章第一节扩散定氮法操作，但碱化时应加10*N* NaOH 1.5—2 ml，扩散可在室温进行，不必恒温。但在测定样品同时，必须在同一条件下做空白试验及铵态氮标准液的回收率测定。

铵态氮回收率的测定：吸取100ppm NH_4—N标准溶液(0.3820g NH_4Cl/L)5.00ml于扩散皿外室，以下步骤与样品测定同。每批应做4—6个NH_4—N回收率试验。在样品滴定前先滴定二个盛标准液的皿作回收率检验。若NH_4—N回收率已达98%以上，证明溶液中的氨已扩散完全，就可以开始滴定成批样品。如回收率尚未达到要求，则需延长扩散时间。

本法试剂配制，测定步骤，结果计算同第九章第一节扩散定氮法。

第二节　有机肥料中速效氮的测定

一、铵态氮和硝态氮总量测定

（锌粉-硫酸亚铁还原法）

（一）试剂配制

1.0.05*N*硫酸溶液　取1.4ml浓硫酸注于蒸馏水中，稀释至1L。

2.40%（W/V）氢氧化钠溶液。

3.锌-硫酸亚铁还原剂　称取锌粉10g和硫酸亚铁（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）50g，放在瓷研钵中研磨，通过0.25mm筛孔，盛于棕色瓶中密封备用。如果硫酸亚铁和锌粉分别研磨、贮存，则可保存数年。用时按比例混合。按比例混合的试剂约可保存一星期。

4.液体石蜡。

5.其它试剂　同上节氮测定的蒸馏法。

（二）测定步骤　称取10.00g压碎的新鲜样品于250ml三角瓶中，加0.05*N*硫酸100ml，在振荡机上振荡15min，用干滤纸过滤。吸取滤液25ml，注入已于冷凝管下端置有2%硼酸吸收液的半微量定氮蒸馏器的内室中。加40%氢氧化钠液5ml，锌-硫酸亚铁还原剂1.2g及液状石蜡1ml，立即用少量蒸馏水冲洗漏斗，使总体积约达35—40ml，然后进行蒸馏，滴定。

（三）结果计算

$$\text{速效氮(mg/100g)} = \frac{N(V-V_0)\times 14}{W}\times\frac{100}{25}\times 100$$

式中：*N*——硫酸标准液当量浓度；

V_0——空白试验消耗标准酸体积（ml）；

V——样品测定消耗的标准液体积（ml）；

14——氮的毫当量（mg）。

二、铵态氮的测定

（一）纳氏比色法　比色范围为0—2 ppmNH_4—N。

1.试剂配制

（1）0.05*N*硫酸：同前。

（2）纳氏试剂：同第九章中土壤铵态氮测定的纳氏比色法。

（3）25%酒石酸钠溶液。

（4）铵态氮标准液：称取氯化铵（NH_4Cl）3.819g，溶于水后在1L容量瓶中定容。此液含氮1000ppm，稀释100倍（吸5ml，定容于500ml容量瓶中）后，即为10ppm铵态氮标准液。

3.测定步骤　称取新鲜样品5g（准确至0.01g），置250ml三角瓶中，加0.05*N*硫酸50ml，加塞摇匀，浸泡1—2h，经常摇动。过滤于250ml容量瓶中，用水定容后摇匀。吸取此待测液25ml于100ml容量瓶中，加4ml 25%酒石酸钠溶液，加水到80ml左右，加纳氏试剂4ml，加水定容至刻度，5min后，与铵态氮系列标准液一起在分光光度计上用490—420nm波长比色，测读吸光度。

标准系列溶液配制：分别吸取10ppm铵态氮标准液0，1，5，10，15，20ml于100ml容量瓶中，按上述方法显色定容，即得0，0.1，0.5，1.0，1.5，2.0ppm铵态氮系列标准液，同上条件在分光光度计上比色后以系列标准液浓度（ppm）为横座标，吸光度为纵座标，绘制工作曲线。

4.结果计算

$$\text{铵态氮（}NH_4\text{—N）mg/100g} = \frac{\text{查得ppm} \times V}{W \times 1000} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：ppm——由待测液的吸光度，在工作曲线上查得的铵态氮浓度（ppm）；

V——显色液体积（本操作为100ml）；

取用量倍数——本操作为 $\frac{250}{25} = 10$；

1000——将ppm换算成毫克；

W——样品重（g）。

（二）靛酚蓝比色法　测定范围0—0.5ppmNH_4—N

待测液制备同纳氏比色法。从250ml容量瓶中吸取5ml待测液于50ml容量瓶中，加水至约30ml，加1mlEDTA—甲基红溶液，用0.3*N*氢氧化钠调至黄色（pH≈6），依次加入5ml酚溶液，

5ml次氯酸钠溶液，摇匀，定容。放置1h以上，用625nm波长（红色），1cm光径比色杯进行光电比色。同时吸取5ppm NH_4—N标准液0，0.5，1，2，3，4，5ml于七个50ml容量瓶中，加水约至30ml，加1mlEDTA—甲基红溶液即可继上述测定步骤进行。此系列标准液浓度为0，0.05，0.1，0.2，0.3，0.4，0.5ppm（NH_4—N）。

本法所用试剂可参阅第九章第一节的流动注射靛酚蓝比色法。

结果计算

$$\text{铵态氮（}NH_4\text{—N）mg/100g} = \frac{\text{查得ppm} \times 50}{W \times 1000} \times \frac{250}{5} \times 100$$

式中符号同前。

三、硝态氮的测定

（一）硝酸试粉法

1.适用范围　本法常用于厩肥、堆肥及富含硝态氮的有机肥料（包括地皮土，阵墙土等）。最高可测至20ppm硝态氮。

2.试剂配制

（1）硝酸试粉：

A试剂。称取2g锌粉（过100目筛）和10g磨细的硫酸锰（$MnSO_4 \cdot H_2O$）共同研细混匀，贮于棕色瓶中。

B试剂。称取0.25ga-萘胺（$C_{10}H_7NH_2$又称甲—萘胺），2.5g对氨基苯磺酸（$NH_2C_6H_4SO_3H$），100g酒石酸（$H_2C_4H_4O_6$），共同磨细混匀，贮棕色瓶中，加塞防潮，避光保存。现用时取A试剂1g，B试剂12g，在研钵中研磨混匀，现混现用。

（2）硝态氮标准液：称取硝酸钾（KNO_3）0.7218g，溶于水中，然后定容于1L容量瓶中，此液浓度为100ppm（NO_3—N），再分别吸取1，2，5，10，15，20ml于100ml容量瓶中，用水

定容后摇匀，即成1，2，5，10，15，20ppmNO_3—N系列标准液。

3.测定步骤　称取风干的堆肥或厩肥等有机肥料5g（精确至0.01g），于250ml三角瓶中，加水50ml，加塞摇匀，放置1—2h，经常摇动。过滤，滤液收集于100ml容量瓶中，用水定容后摇匀，待测。

吸取待测液及硝态氮系列标准液各10ml于15—20ml的试管中，各加入试剂A与试剂B现混匀的硝酸试粉少许（约半粒黄豆体积），将试粉与待测液混匀后放置2—3 min，显色后立即将上层清液倾出，以防试粉中锌使之褪色。即可在490—500nm波长处进行光电比色。并绘制工作曲线。如日测比较，则将上层清液倾入内径一致的10ml比色管中，经日测比较测得ppm数。

4.结果计算

$$\text{硝态氮（}NO_3\text{—N）mg/100g} = \text{ppm} \times \frac{V}{W} \times \frac{100}{1000}$$

式中：V——待测液总体积（毫升，本操作为100）；

其它符号同前。

（二）水杨酸法

1.适用范围　适用于含硝态氮较低的肥料。本法具有较高的灵敏度，适测范围为0.05—9ppmNO_3—N。

2.试剂配制

（1）10%水杨酸酒精溶液：10g水杨酸溶于100ml 95%酒精中。

（2）浓硫酸：比重1.84，不含硝酸根。

（3）30%（W/V）氢氧化钠溶液：30g氢氧化钠溶于水中稀至100ml。

（4）50ppm硝态氮标准液：称取0.3609g硝酸钾（KNO_3），溶于水，定容至1L。

3.测定步骤　同上（硝酸试粉法）制备待测液。吸取待测液10ml于蒸发皿内，小心地蒸干（如待测液为酸性，必须先加少

许稀氢氧化钠液，调至pH 8 左右，以免蒸干时生成游离硝酸而挥发损失）。冷却，加入 3 滴10%水杨酸酒精溶液和0.5ml浓硫酸，用玻棒磨擦，使残渣溶解，放置5min，加水5ml和30%氢氧化钠溶液3ml，充分搅匀后移入10ml量筒中，加水至10ml。再倾入原蒸发皿中，搅匀。再将此黄色溶液倒在5cm高处有标线的无色平底小试管中，调节液面恰与标线相齐。由管口上方向下观察溶液的黄色。可与硝态氮系列标准液所现之黄色相比较而测定其量。

硝态氮系列标准液配制　吸取50ppm硝态氮标准液0.2,0.4,0.8，1.2，1.6，2.0ml，分别放入各蒸发皿中，按待测液测定步骤继续操作，即成1，2，4，6，8，10ppm硝态氮系列标准液的色阶。

4.结果计算　同前硝酸试粉法。

四、水解性氮的测定（碱解蒸馏法）

可参照第九章土壤水解性氮测定方法中的碱解蒸馏法。因有机肥料中含有多量植物残体，故不宜用半微量定氮蒸馏器（易发生堵塞），应用普通定氮蒸馏装置测定。其次在加碱时，必须通过装在开氏瓶塞上的Y形管，把碱液直通入开氏瓶底部，且与待测液分二层。绝不能将开氏瓶塞打开敞口加浓碱。以防引起氨的逸出。计算结果以每百克样品中含氮毫克数表示。

第三节　尿及粪汁中全氮测定
（硫酸消煮-甲醛容量法）

（一）试剂配制

1.浓硫酸　比重1.48，不含氮。

2.硫酸钾固体。

3. 0.2%甲基红指示剂。

4. 0.1*N*氢氧化钠溶液。

5．1*N*氢氧化钠溶液。

6．0.2*N*氢氧化钠标准溶液。

7．25%中性甲醛溶液　量取68ml 37%甲醛（HCHO）于100ml容量瓶中，加2滴甲基红指示剂，用0.1*N*氢氧化钠溶液调至中性（黄色），加蒸馏水定容至刻度。

8．0.1*N*硫酸溶液。

9．0.5%酚酞指示剂。

（二）测定步骤　取尿或粪汁10ml于50ml开氏瓶（或三角瓶）中，加硫酸钾4g，加浓硫酸5ml，在电炉上加热15—20min，直至瓶内有大量白烟，且消煮液呈无色时为止。冷却后用蒸馏水洗入250ml容量瓶中，并定容至刻度，摇匀后，静置澄清。

移取上层清液50ml于150ml三角瓶中，加甲基红指示剂三滴，先以1*N*氢氧化钠粗放地中和至黄色，再以0.1*N*硫酸和0.1*N*氢氧化钠反复调节，准确中和恰至黄色，用量筒加入中性甲醛5ml，再加2滴酚酞指示剂，以0.2*N*氢氧化钠标准溶液滴定至颜色由红→金黄色→玫瑰红色时为终点。同时作一空白。

（三）结果计算　同第十八章第一节中的甲醛法。但W表示所取尿或粪汁的毫升数。

（四）注释　消煮时加入硫酸钾主要为提高消煮液的沸点。当消煮液的温度超过400°C时，硫酸铵有损失的可能，故不能长时间大量冒烟。

第四节　有机肥料中磷钾的测定

一、全磷钾的测定

（一）待测液制备

1．硫酸—高氯酸消煮法　同本章第一节待测液制备(二)中硫酸—高氯酸消煮法。

2．硫酸—硝酸—高氯酸消煮法。

（1）试剂配制：

①硝酸（比重1.42）分析纯。

②硫酸（比重1.84）分析纯。

③60%高氯酸：80ml 70%高氯酸与20ml水相混。

（2）测定步骤：称取通过1mm孔径的风干肥料样品2—5g（精确至0.001g）于250ml开氏瓶中，加1：1硫酸硝酸混合液30ml，置通风橱中，待二氧化氮（NO_2）剧烈逸出停止时，瓶口上放一小漏斗，然后在电炉上加热，先低温加热至不发生泡沫时，再增高温度至沸腾，继续消煮至不放出大量白烟时，取下冷却。加入1ml 60%的高氯酸，继续煮沸。若5min后，溶液未澄清，取下冷却，再加0.5ml 60%高氯酸，继续煮沸，待消煮液清澈后，再煮沸几分钟，停止加热，冷却后小心地沿瓶壁加入50ml蒸馏水，再煮沸半小时，使在消煮时可能形成的偏磷酸水化为正磷酸。然后将此溶液移入250ml容量瓶中，用水多次洗涤开氏瓶及漏斗，洗涤液一并收入容量瓶中，最后加水定容至刻度，摇匀。此液可供全磷钾测定。

3.硫酸—硝酸消煮法

（1）试剂配制：

①1：1硝酸硫酸混合液。

②浓硝酸比重1.42。

（2）测定步骤：称2—5g（准确至0.001g）通过1mm的风干样品，置干燥的125ml三角瓶（或开氏瓶）中，加1：1硝酸硫酸混合液30ml。置通风柜内，当二氧化氮（NO_2）棕色气体剧烈逸出后，将三角瓶置电炉上，以文火消煮，当液面棕色气体消失，出现二氧化硫的白烟时，应立即停止加热，取下冷却，以滴管滴加40滴浓硝酸（否则仅剩下硫酸消煮时，易使样品脱水炭化，而降低了灰化速度），再继续文火加热。如此反复滴加硝酸数次，直至三角瓶内液体完全透明清亮时，结束消煮。将三角瓶冷却后，加入约50ml蒸馏水，加热煮沸半小时，煮沸时三角瓶内溶液应不少于25ml。冷却后将此溶液移入250ml容量瓶中，以热蒸馏水冲洗漏斗及三角瓶，洗涤液一并收入容量瓶中。最后加水定容至刻

度，摇匀。可供全磷钾测定。

4.干灰化法　参阅第二十三章第一节中“二、全磷测定”中干灰化法。

（二）磷的测定　磷的测定常用方法有钒钼黄比色法、磷钼酸喹啉重、容量法等，现分述如下。

1.钒钼黄比色法

（1）试剂配制：同第十九章第二节“六、钒钼黄比色法”，其中6*N*氢氧化钠也可用1∶1氨水代用之。

（2）测定步骤：吸取待测液5—10ml（使含P_2O_5<2mg）于50ml容量瓶中，加蒸馏水至约30ml，加2滴2,6-二硝基酚指示剂，用1∶1氨水中和至微黄色。然后加入钒钼酸铵试剂10ml进行显色，定容。20min后用400—490nm波长，在光电比色计上比色。同时做空白试验。

工作曲线绘制及结果计算同第十九章第二节中钒钼黄比色法。

（3）注释：比色时波长选择可参阅第十九章第二节钒钼黄比色法的注释④。

2.磷钼酸喹啉重量法或容量法

（1）试剂配制：

①40%（W/V）氢氧化钠。

②2*N*硝酸钡溶液：称取130g硝酸钡〔$Ba(NO_3)_2$〕溶于蒸馏水后稀释至1L。

③喹钼柠酮试剂：同第十九章第二节中磷钼酸喹啉重量法。

④百里香酚蓝—酚酞混合指示剂：同第十九章第二节中的磷钼酸喹啉容量法。

⑤0.2*N*氢氧化钠标准液。

⑥0.1*N*盐酸标准液。

（2）测定步骤：吸取待测液20—50ml（使含$P_2O_5$10-20mg）于250ml烧杯中，加酚酞指示剂二滴，用40%氢氧化钠中和其酸度。加入15ml 2*N*硝酸钡溶液，加热至沸，过滤，滤液及洗涤液

合并收集于250ml烧杯中，即可按磷钼酸喹啉重量法或容量法测定步骤进行测定及计算（可参阅第十九章第二节中有关方法）。

也可吸取20—50ml于250ml烧杯中按钼酸铵容量法测定步骤进行（参阅同上）。

（3）注释：加硝酸钡为沉淀溶液中的SO_4^{2-}，以除硫酸干扰。待测液中无SO_4^{2-}时可免此手续。如采用钼酸铵容量法时则不必除SO_4^{2-}。

（三）钾的测定

钾的测定可采用火焰光度法及四苯硼钠重量或容量法。现分述如下。

1.火焰光度法　吸取1—5ml待测液于100ml容量瓶中（含K_2O约0.1—0.5mg）用蒸馏水稀释定容后即可按第二十章第一节中火焰光度法进行测定及计算。制备氧化钾系列标准液时，必须加入与待测液同体积的空白消煮液，以消除所加入试剂的干扰。同时测定时要求溶液中酸度不应超过0.25*N*，否则会使读数降低。

2.四苯硼钠重量法或容量法　吸取适量待测液（使K_2O量约5—10mg），于50ml烧杯中，如吸取体积超过25ml时，应加热浓缩，由于待测液中含有铵离子（干灰化制备的待测液除外），还必须碱化后加热蒸干，以驱逐尽氨，最后将体积调节至25ml，即可按第二十章第一节中四苯硼钠重量法或容量法的测定步骤进行。计算结果以K_2O%表示。

二、速效磷的测定（0.2*N*硫酸浸提—钒钼黄比色法）

（一）试剂配制

1．0.2*N*硫酸溶液。

2.饱和碳酸钠溶液。

3.钒钼酸铵试剂　参阅第十九章第二节钒钼黄比色法。

4．0.2%对硝基酚指示剂。

（二）测定步骤　称取过1mm筛孔的样品5.00g，于300ml三

角瓶中，加0.2N硫酸液100ml，加塞摇动3min，用干滤纸过滤，如溶液有颜色时，可加入不含磷的活性炭1g左右进行脱色。吸取此无色滤液20ml于50ml容量瓶中，加2滴对硝基酚指示剂，用饱和碳酸钠和稀硫酸调至微黄色，即可按第十九章第二节中钒钼黄比色法进行测定及结果计算。

三、速效钾的测定（火焰光度法）

吸取速效磷的待测液（无色滤液）5ml，移入100ml容量瓶中定容，即可按第二十章第一节火焰光度法的测定步骤，与氧化钾标准液一起在火焰光度计上测读电流计读数，及进行结果计算。

如无火焰光度计时，可按土壤速效钾测定的四苯硼钠比浊法进行测定。但测定前待测液应在碱性条件下先驱氨。此时可吸取25ml滤液于蒸发皿中，加入6N氢氧化钠使呈碱性，置水浴锅上蒸干，用水溶解残渣，并移入25ml容量瓶中定容。吸取5ml按四苯硼钠比浊法测定步骤进行。

第四节　有机肥料中有机碳及有机物总量测定

一、有机碳的测定（重铬酸钾法）

本测定可参考第八章土壤有机质测定的重铬酸钾法所用的试剂与仪器。

称取经粉碎烘干通过0.42mm筛孔的有机肥料样品0.03—0.05g（精确到0.0001g），放在25×200mm的大硬质试管中，用吸管加入10ml 0.8000N重铬酸钾水溶液，再用注射器（无针头）缓缓加入10ml浓硫酸（比重1.84），小心摇动放在油浴上加热煮沸。其余测定步骤与测土壤有机质相同。滴定时溶液的体积应稀释到120—140ml（酸度2—3 N）。计算时不必乘1.724常数。以有机碳百分数表示。

二、有机物总量测定（灼烧法）

（一）仪器设备　高温电炉、磁坩埚、坩锅钳、干燥器。

（二）测定步骤　取经磨细过0.42mm筛孔的肥料样品1.000g（W）置已知恒重的磁坩埚中（W_0），于105—110℃烘2h，冷却称重（W_1）。使坩埚中样本铺成薄层后，放入高温电炉中，用550—600℃（暗红色）温度，加热2h。停火。稍冷后用坩埚钳将坩埚移至干燥器内，冷却至室温，称重。继续置高温炉中烧半小时，冷却后再称重，反复至恒重止（W_2）。

（三）结果计算

$$\text{粗有机物质\%（风干基）} = \frac{W_1 - W_2}{W} \times 100$$

$$\text{\%（烘干基）} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100$$

式中：　W——风干样品重（g）；

W_0——坩埚重（g）；

W_1，W_2——灼烧前、后的坩埚和内容物重（g）。

第二十三章　骨肥、灰肥和腐肥的分析

骨肥有生骨粉，粗骨粉，蒸制骨粉和脱胶骨粉等多种，其养分含量不同。骨肥虽以磷酸盐为主要养分，但其氮的含量也是评价骨肥质量的重要指标之一。所以氮磷常是骨肥测定的主要项目，此外有时还测定其钙镁含量。

骨肥中磷呈磷酸三钙，氮呈蛋白质形态存在，因伴有大量脂肪，故较难分解，测定时常用硫酸-混合盐或硫酸-高氯酸法消煮，然后用蒸馏法测氮，钒钼黄比色法测磷。单独测磷时还可用干灰化处理样品，此待测液还可用于钙镁测定。骨肥中钙镁测定如用EDTA法，为要避免大量磷酸存在的干扰，应用EDTA返滴定法。有条件的可采用原子吸收分光光度法则更为理想。

灰肥主要指草木灰及窑灰钾肥。二者都是以钾素养分为主的肥料。草木灰中钾主要是水溶性的碳酸钾。窑灰钾肥是水泥工业副产品，其水溶性钾占总钾量40%，弱酸溶性钾（铝酸钾、硅酸钾）占总钾量50—60%。故这二种肥料有效钾皆占总钾量90%以上。测定时用稀的强酸即可把对作物有效的钾全部溶解出来，因此一般用稀盐酸溶液来制备待测液。钾的测定可采用一般测钾方法，但鉴于灰肥中硅的含量较高，采用四苯硼钠等化学方法测定时，待测液的制备应有脱硅步骤，而火焰光度法，钾电极法不受硅干扰。尤其现用的钾玻璃电极，特别适用于酸分解的样品，测定时简单快速，结果也有一定准确度。

草木灰中的磷能溶于0.5*N*盐酸溶液中（为酸溶性的钙镁盐形态），用钒钼黄比色法测定即可。草木灰中总碱度主要指碳酸钾、钙、镁等碱性物质的总碱度。用标准酸溶解后，用标准碱滴定剩余酸即可求得。当用草木灰来调节土壤酸度时，常需了解其

总碱度大小。

腐殖酸类肥料是利用富含腐殖质的草炭，褐煤，风化煤等为原料，经氧化或氨化等工艺过程而制成的一种有机无机复合肥料。为了要评价原料品位高低，工艺过程是否合理，产品质量好坏，常需进行各种有关项目的鉴定。如分析腐殖酸原料时，以总腐殖酸和游离腐殖酸为主，这是选用腐肥原料时的重要依据。原料中钙镁含量高低，与腐肥制造的工艺过程有关，故也是原料鉴定的必测项目。对腐肥产品的分析，则以测定腐殖酸铵为主，是鉴定腐肥品质的依据。

腐殖酸的测定方法可分为重量法，残余法及容量法等。重量法虽准确，但手续繁杂，且不包括黄腐酸，故不适用于含黄腐酸高的草炭、褐煤。残渣法是测碱溶物（腐殖质）浸出后的残渣重，从而推算为腐殖酸含量，此法常因浸提时有部分无机盐溶于碱液中，而使结果偏高。容量法是测碳的方法。为了保证重铬酸钾氧化剂能完全氧化腐殖酸的稠环氧化物，要求沸水浴保温时硫酸浓度为21—22N，反应时氧化剂（重铬酸钾）的消耗量不应大于其用量的75%，否则都将会引起结果偏低。此外容量法在计算时所借用的含碳比的三个数字（草炭腐殖酸含碳58%、褐煤64%、风化煤67%）与实际材料都有一定误差。尤其是风化煤，其含碳量既与原始煤质有关，又与风化程度有关，应采取何种含碳比，尚需进一步探讨。

在总腐殖酸和游离腐殖酸测定时，经常发生总腐比游离腐低的现象，此现象的发生主要是在总腐的浸提剂——焦磷酸钠碱液的配制方法上。其浓度和碱度直接影响浸提效果，虽然目前焦磷酸钠碱液的配制方法极不一致，但有人认为用每升含17g焦磷酸钠和7 g氢氧化钠的焦磷酸钠碱液作浸提剂浸提腐殖酸总量时，在多数情况下总量不会低于游离腐殖酸量，但这些问题的最终解决，尚待摸索。本章采用的是化学工业部部颁方法，即用每升含15g焦磷酸钠和7 g氢氧化钠的焦磷酸钠碱液作浸提剂。

游离腐殖酸用1%氢氧化钠浸提剂浸提。因1%氢氧化钠在

空气中暴露时可转变为碳酸钠，浸提时会提高游离腐殖酸的含量。此影响对草炭反应不大，对高钙煤影响极大，等于测其总腐殖酸量。故测风化煤的游离腐殖酸时，更应注意对1%氢氧化钠采取防二氧化碳措施。

有机杂肥是指以含有机态养分为主的杂肥，如海鸟粪，蚕渣肥，饼肥，兽毛，角蹄，血粉等屠宰场废弃物。它们有的是以复杂的角蛋白形态氮为主，不易分解，大部分的养分形态与有机肥相同，因此测定方法基本同有机肥。故本章不再单独具体列出其分析方法。但应注意不同有机杂肥的测定项目应依其特性而定：如海鸟粪以测磷为主；蚕渣肥以测氮钾为主；饼肥养分含量高而全面（故一般应先作饲料）可进行氮磷钾全面测定；毛发，兽毛（羽毛），蹄角粉及干血粉，皆以含氮为主以测氮为主。这些杂肥养分含量差异悬殊，应注意合适的称量及选择相应的分析方法。

第一节　骨肥的测定

一、全氮测定

（一）硫酸-混合盐消煮法

1.试剂配制　同第二十二章第一节中硫酸-混合盐消煮法。

2.测定步骤　称取已通过0.42mm孔径的骨肥样品2.000g，置250ml开氏瓶中，加混合盐催化剂5g，浓硫酸15ml，稍加摇动使混合，瓶口置一小漏斗，移入通风柜内加热，待无气泡发生时，加强火力，使瓶内溶液稳定地沸腾，直至溶液澄清。继续煮沸15—30min。溶液呈浅蓝绿色，冷却。用蒸馏水冲洗漏斗及瓶颈内壁，加水至约150ml，加热煮沸（如消煮液不准备测磷用，则可不必，加热目的在于使消煮中可能形成焦磷酸盐水解为正磷酸盐）半小时。冷却后移入250ml容量瓶中定容。如用普通定氮装置蒸馏，可吸取50ml进行蒸馏定氮，蒸馏时加40%氢氧化钠15ml，取用量倍数为$\frac{250}{50}=5$。如用半微量蒸馏装置，可吸取

5ml，加40%氢氧化钠1.5ml；取用量倍数为$\frac{250}{5}=50$。剩余待测液供全磷测定用。

3.注释　如样品均匀性好，而且只需要单独测氮时，可直接称取0.2g样品，加1.2g混合盐催化剂，消煮后用普通定氮装置蒸馏定氮。

（二）硫酸-高氯酸消煮法　称样品0.2000g（通过0.42mm孔径的均匀样品），按第二十二章第一节硫酸-高氯酸消煮法进行消煮。消煮液可洗入150ml开氏瓶中，直接安装于普通定氮装置上，进行蒸馏测氮。

二、全磷测定

（一）待测液制备　除采用上节全氮测定制备的待测液外，还可用干灰化法。干灰化法制备待测液的方法如下。

1.试剂配制

1∶2盐酸：1份浓盐酸与2份蒸馏水相混合。

2.测定步骤　将经105℃烘4—6h的骨肥称取0.3—0.5g（准确至0.0001g），放入瓷坩埚中，在电炉上进行灰化，直到灰白色止。将坩埚移入550℃的高温电炉中灼烧1h，取出冷却，继用1∶2盐酸10ml，分两次加热洗涤残渣，洗涤液皆移于200ml容量瓶中，定容至刻度。此液最后酸度约为0.15*N*。

（二）磷的测定

1.磷钼酸喹啉法（重量法或容量法）

可用于上述湿灰化（但采用磷钼酸喹啉重量法时，须按第二十二章第四节（二）中的磷钼酸喹啉法的测定步骤除去硫酸根干扰）或干灰化所制备的待测液。

2.钒钼黄比色法　用湿灰化法制备的待测液，可用硝酸系统配制的钒钼酸铵试剂，用干灰化制备的待测液则须用盐酸系统配制的钒钼酸铵试剂。

上述二方法的测定步骤，结果计算，皆可参阅第十九章第二

节中的磷钼酸喹啉法及钒钼黄比色法。

三、钙镁的测定

（一）EDTA返滴定法

1.适用范围　用EDTA测钙镁时，本法能解除大量磷酸根存在时的干扰。方法在于加入过量的EDTA溶液，使磷酸钙、镁溶解，钙镁被EDTA络合。过量的EDTA用标准钙液回滴。

2.试剂配制

（1）0.02molEDTA标准液：称取7.44gEDTA二钠盐溶解于无二氧化碳的蒸馏水中，微微加热助溶，冷却后定容于1 L。用标准钙液标定。标定方法可参照第十三章土壤阳离子交换性能测定。

（2）0.100mol钙标准液：参照同上。

（3）20%氢氧化钾溶液：20g氢氧化钾溶于无二氧化碳的蒸馏水中，稀释至100ml。须随用随配。

（4）pH10氯化铵—氢氧化铵缓冲液：参照同试剂（1）。

（5）0.1%孔雀绿指示剂：0.1g孔雀绿〔$C_{23}H_{25}N_2Cl$(盐酸盐)〕溶于100ml水中，贮于滴瓶中。

（6）0.02%钙黄绿素指示剂：取0.02g钙黄绿素溶于100ml水中，贮于滴瓶中。

（7）钙镁混合指示剂：参照同试剂（1）。

（8）浓氨水。

3.测定步骤　吸取经干灰化制备的待测液10ml二份，分别置于二个200ml三角瓶中。

一份测定钙镁总量：将待测液用浓氨水约2—3滴中和。再加入pH10氯化铵—氢氧化铵缓冲液3.5ml，使被滴定溶液的pH达10。加入0.1—0.2g钙镁混合指示剂，和0.02molEDTA标准液10ml(此时溶液应为纯蓝色，示EDTA已过量)，然后用0.0100mol钙标准液滴定过剩的EDTA溶液，直至溶液由蓝色突变成紫红色即达终点。记下钙标准液读数V。按同样操作步骤用10ml空白提

取液（可用0.15*N*盐酸10ml代之）做钙镁总量的空白标定，记下钙标准液读数V_0，因此待测液中钙镁总量消耗的钙标准液毫升数为（V_0-V）。

另一份测定钙量：加1滴0.1%孔雀绿指示剂，此时颜色呈绿色，用新配制的20%氢氧化钾调到无色，然后再多加2 ml，此时滴定液的pH应在12.5以上。加入0.02%钙黄绿素指示剂0.5ml左右，加入0.02molEDTA标准液10ml（此时溶液应呈棕红色，示EDTA已过量），然后用0.0100mol钙标准液滴定过剩的EDTA溶液，使由原来的棕红色突变到黄绿色荧光出现（须用黑色纸作衬托）即达终点。记下读数V'。同时用10ml空白提取液（用0.15*N*盐酸代之）按同样操作步骤作钙空白标定，记下钙标准液读数为V_0'，因此待测液中钙消耗的钙标准液毫升数为（$V_0'-V'$）。而镁为（V_0-V）－（$V_0'-V'$）。

4.结果计算

$$（1）\ CaO\% = \frac{(V_0'-V')\times M\times 56.08}{W\times 1000}\times\frac{200}{10}\times 100$$

式中：（$V_0'-V'$）——钙量测定时空白标定及待测液中滴定剩余EDTA时消耗钙标准液体积之差值（ml）；

M——钙标准液的摩尔浓度；

56.08——氯化钙的毫克分子量（mg）；

$\frac{200}{10}$——取用量倍数；

1000——将毫克换算为克的除数。

$$（2）\ MgO\% = \frac{[(V_0-V)-(V_0'-V')]\times M\times 40.31}{W\times 1000}\times\frac{200}{10}\times 100$$

式中：（V_0-V）——为钙镁总量测定时空白标定及待测液中滴定剩余EDTA时消耗钙标准液体积之差值（ml）；

〔$(V_0-V)-(V_0'-V')$〕——为钙镁总量与钙量测定时消耗钙标准液之差值（ml），即为待测液中镁量所消耗钙标准液的毫升数；

40.31——氧化镁毫克分子量（mg）。

5.注释

①钙黄绿素指示剂，常因纯度较差，或放置过久，会分解析出萤光黄，致使滴定终点不够敏锐，经提纯后，可使终点突跃清晰，且比原来试剂稳定，其水溶液可保持于暗处200d稳定不变。提纯方法：称取市售钙黄绿素3.84g，溶于50ml水中，加入氯化钙溶液（可称取纯碳酸钙1.50g，用稀盐酸溶解制备），在不断搅拌下逐渐加入0.4mol氢氧化钾溶液调至pH8.5。将所得沉淀过滤，用蒸馏水以倾泻法洗净之。将沉淀物放入干燥器中，干燥数天即得。

也可用4份钙黄绿素，1份酚酞络合剂，400份碘酸钾固体，研磨均匀，存于磨口瓶中，代替钙黄绿素水溶液。

②本测定法除用于干灰化制备的待测液外，也可用硫酸-高氯酸消煮法制备的待测液。但硫酸能使大量的钙以硫酸钙形式沉淀，可以利用盐效应的原理，在待测液中加入约1 N的氯化钾固体，能将硫酸钙完全溶解，然后再以EDTA返滴定法测定钙镁。

③测定钙量时，用20%氢氧化钾调节pH因待测液中不能有大量钠盐，故此处不能用氢氧化钠。因为钠盐存在能使钙黄绿素及其混合指示剂终点的残余荧光增强，而钾盐则无此现象。氢氧化钾应随用随配，以免吸收二氧化碳，影响滴定终点。

（二）原子吸收分光光度法

1.试剂配制

(1)3%氯化锶：称3g氯化锶($SrCl_2\cdot6H_2O$)溶解于100ml去离子水中（此液含锶约10000ppm）。

(2)氧化钙系列标准液（0—30ppmCaO）：称取0.1786g碳

酸钙（$CaCO_3$优级纯，110℃烘4 h）溶于少量6*N*盐酸，用水定容于1L容量瓶中。为100ppm氧化钙标准液。用此母液稀释配制0—30ppm氧化钙系列标准液，各系列中应含有与待测液相同量的盐酸和3％氯化锶液。

（3）氧化镁系列标准液（0—6ppmMgO）：称取金属镁（Mg，光谱纯）0.2g溶于少量6*N*盐酸中，用水定容于1L容量瓶中。此为200ppm氧化镁标准液。用此母液稀释配制0—6ppm氧化镁系列标准液。各系列中应含有与待测液相同量的盐酸和3％氯化锶液。

2.测定步骤　吸取待测液（可用本节全磷测定中的干灰化制备的待测液，此液最终定容为200ml，盐酸浓度约为0.15*N*）5—10ml于50ml容量瓶中，加入3％氯化锶溶液4 ml，用去离子水定容。在选定工作条件的原子吸收分光光度计上在285.2nm波长处与氧化镁系列标准液同时测读吸收值。

吸取待测液1—5ml于50ml容量瓶中，同上操作，定容后在422.7nm波长处与氧化钙系列标准液同时在原子吸收分光光度计上测读吸收值。

分别绘制氧化钙和氧化镁的浓度—吸收值工作曲线。根据待测液的吸收值，分别在工作曲线上查得氧化钙、氧化镁的浓度（ppm），即可计算样品中氧化钙、氧化镁的含量。

3.结果计算

$$MgO\% = \frac{\text{查得ppm} \times 50}{W \times 10^4} \times \text{取用量倍数}$$

$$CaO\% = \frac{\text{查得ppm} \times 50}{W \times 10^4} \times \text{取用量倍数}$$

式中：ppm——由工作曲线上查得待测氧化物的浓度；

50——比色时所定容体积（ml）；

取用量倍数——本操作为$\frac{200}{\text{吸取待测液的体积}}$；

W——样品重（g）。

第二节　灰肥（草木灰、窑灰钾肥）的测定

一、草木灰中钾磷及总碱度测定

（一）草木灰中钾磷的测定

1.待测液制备

（1）试剂配制：0.5*N*盐酸溶液。

（2）测定步骤：称取0.5—1g（准确至0.0001g）通过1mm筛的草木灰于100ml烧杯中，加50ml 0.5*N*盐酸，盖上表面皿，低温煮沸30min（应保持原有体积，可加水补充）。冷却后将溶液全部转入250ml容量瓶中，用水冲洗烧杯及表面皿，定容。以干滤纸过滤于干燥的三角瓶中备用。

2.钾的测定

（1）火焰光度法：吸取待测液1—5ml（使含K_2O300—1500μg），注入50ml容量瓶中，定容。即可按第二十章第一节中火焰光度法测定步骤在火焰光度计上测读电流计读数。

（2）四苯硼钠重量法：同上待测液制备，但至“低温煮沸30min”后，按下列步骤进行。最后使蒸发至干，以使其脱硅。再加2滴浓盐酸湿润，并加少量水使之溶解。移入250ml容量瓶中，反复多次，直至全部残渣皆转移入容量瓶中止。定容。干燥滤纸过滤于干燥的三角瓶中备用。

吸取待测液20—25ml（含K约5—10mg）于50ml烧杯中，加蒸馏水使体积达25ml，即可按第二十章第一节中四苯硼钠重量法测定步骤进行测定与计算。

3.磷的测定（钒钼黄比色法）

吸取火焰光度法所用的待测液10ml（使含P_2O_5<2mg）于50ml容量瓶中，可按第十九章第二节钒钼黄比色法测定步骤进行。钒钼酸铵显色剂用盐酸系统配制。

（二）草木灰中总碱度测定（中和滴定法）

1.试剂配制

(1) 0.5N盐酸标准液。

(2) 0.5N氢氧化钠标准液。

(3) 0.1%酚酞指示剂。

2.测定步骤　称取样品2g（精确至0.01g）于150ml三角瓶中，加0.5N盐酸标准液25ml（V_1），煮沸2min，过滤。将滤液收集于另一三角瓶中，并用热水滤洗残渣4—5次，滤液中加酚酞指示剂2—3滴，用0.5N氢氧化钠标准液滴定至微红色。记录氢氧化钠消耗的毫升数（V_2）。

3.结果计算

$$\text{总碱度(me/100g)} = \frac{(N_1 \times V_1 - N_2 \times V_2)}{W} \times 100$$

式中：N_1V_1——加入盐酸标准液的当量浓度和体积（ml）；

N_2V_2——滴定消耗的氢氧化钠标准液的当量浓度和体积（ml）；

W——样品重（g）。

二、窑灰钾肥中全钾测定

（一）钾电极法

1.试剂配制

(1) 1∶1盐酸。

(2) 0.100M氯化钾标准液：称取优级纯氯化钾（KCl，105℃烘4—6h）7.4551g，溶解于水中，定容于1L容量瓶中。

(3) 0.1%酚红指示剂：取酚红0.1g，溶于100ml 20%酒精中。

(4) 1∶1三乙醇胺。

(5) pH S-2 酸度计，钾电极，甘汞电极。

2.测定步骤　称取窑灰钾肥0.5000g，于100ml三角瓶中，加入7—8ml 1∶1盐酸，使样品溶解，过滤，用水洗残渣几次，滤液皆收集于250ml容量瓶中，定容后摇匀备用。

吸取5ml待测液于100ml容量瓶中，加入适量水及2滴0.1%酚红指示剂，滴加1∶1三乙醇胺，调至待测液呈微红色（pH约

7—8），然后定容至刻度，用标准添加法，按第十一章第三节土壤钾离子选择电极法测定步骤进行测定及计算。

（二）火焰光度法　吸取上述待测液1—5ml，移入50ml容量瓶中，定容后摇匀，按第二十章第一节“一、火焰光度法”进行测定及计算。

第三节　腐殖酸类肥料的原料及成品分析

一、原料和成品中腐殖酸总量的测定（重铬酸钾法）

腐殖酸总量包括游离态及与钙镁结合而不溶于碱的结合态腐殖酸。利用焦磷酸钠在碱性溶液中有较强的络合钙镁的能力，而使结合态腐殖酸转化成易溶于水的腐殖酸钠盐，从而使样品中的腐殖酸能完全地被浸提出。

（一）试剂配制

1.焦磷酸钠碱液　15g焦磷酸钠（$Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$）和7g氢氧化钠溶于1L水中，密封保存。

2.0.8*N*重铬酸钾液　40g重铬酸钾（$K_2Cr_2O_7$）溶于1L水中。

3. 0.1*N*硫酸亚铁标准液。

4.邻菲啰啉指示剂。

5.浓硫酸。

试剂3、4、5可参阅第八章第四节土壤有机质测定的重铬酸钾法。

（二）测定步骤　称取通过0.25mm筛的风干样品0.2000g，置300ml三角瓶中，加焦磷酸钠碱液150ml，摇动，使样品润湿。瓶口插一小漏斗，置于沸水浴中加热浸提2h，在加热过程中经常摇动，使样品全部沉下。浸提结束后取出三角瓶，冷却。将浸出液及残渣全部倾入200ml容量瓶中，用水洗涤三角瓶2—3次，洗涤液一并倾入容量瓶中，定容。用快速定性滤纸过滤或静置澄清。

吸取滤液5.00ml于300ml三角瓶中，加入0.8N重铬酸钾液5.00ml，缓慢加入浓硫酸15ml，摇动混匀，在沸水浴上加热氧化30min。取下，冷至室温，加水至约150ml左右，加入3滴邻菲啰啉指示剂，用0.1N硫酸亚铁标准液滴至砖红色为终点。同时用5.00ml焦磷酸钠碱液代替样品滤液按上述同样操作作一空白标定。

（三）结果计算

$$\text{总腐殖酸}\% = \frac{N\ (V_0 - V)\ \times 0.003}{W \times C} \times \frac{200}{5} \times 100$$

式中：N——硫酸亚铁当量浓度；

V_0——空白标定消耗的硫酸亚铁体积（ml）；

V——待测液消耗的硫酸亚铁体积（ml）；

0.003——碳（C）的毫当量（g）；

C——腐殖酸的含碳率（草炭为0.58，褐煤为0.64，风化煤为0.67）成品随原料种类而定；

$\frac{200}{5}$——取用量倍数。

此计算公式也可改为：

$$\text{总腐殖酸}\% = \frac{(1 - \frac{V}{V_0}) \times N_{cr} \times V_{cr} \times 0.003 \times \frac{200}{5} \times 100}{W \times C}$$

式中：N_{cr}，V_{cr}为重铬酸钾标准液的当量浓度及体积（本实验中是5ml），其它符号同上式，按此公式计算时，可避免硫酸亚铁因浓度不稳定而须每天标定的手续。而重铬酸钾浓度稳定，一次标定即可。

（四）注释　总腐殖酸量浸提时，一次浸提是不完全的，但多次浸提又费时间，故规定用一次浸提的腐殖酸产率，表示总腐殖酸量。

二、原料和成品中游离腐殖酸的测定

游离腐殖酸是指能溶于碱液的腐殖酸部分，通常以1%氢氧化

钠浸提。并已被选为化学工业部部颁方法。游离腐殖酸适用于草炭、褐煤和风化煤以及以它们为原料而制得的腐殖酸铵、腐殖酸钠等样品。

（一）试剂配制

1％氢氧化钠：10g氢氧化钠溶于1L水中，密闭保存，防止吸收空气中的二氧化碳。

其它试剂同“一、”总腐殖酸的测定。

（二）测定步骤　称取风干样品（通过0.25mm筛）0.2000g，置250ml三角瓶中，加入1％氢氧化钠溶液70ml，在瓶口插入小玻璃漏斗，置沸水浴中加热浸提半小时，浸提过程中经常摇动。浸提结束后取出，冷却后，将浸出液及残渣全部移入100ml容量瓶中，定容。用干的中速滤纸过滤，弃去最初的10ml滤液。吸取5.00ml滤液于300ml三角瓶中，即可按本节“一、”中的测定步骤“加入0.8N重铬酸钾液5.00ml”后的步骤进行操作及计算。

取用量倍数为$\frac{100}{5}=20$。

三、原料加氨量的确定

本项测定可为腐殖酸原料加工的工艺过程提供合理的加氨量（即活化剂用量）。

（一）试剂配制

1．0.1N氢氧化钠标准液。

2．0.5N醋酸钙液　称88.1g醋酸钙〔$(CH_3COO)_2Ca$〕溶于1L水中。

3．1%酚酞指示剂。

（二）测定步骤　称取腐殖酸原料（草炭、褐煤或风化煤等）样品1.000g（通过0.25mm筛）于125ml三角瓶中，加50.00ml 0.5N醋酸钙。另取一三角瓶，同样加50.00ml醋酸钙，作空白标定。各盖以小漏斗，置石棉网上加热至沸，微沸15min左右，趁热过滤于250ml容量瓶中，用热水洗涤残渣至中性，定容。移取

100.0ml于300ml三角瓶中，加4滴酚酞指示剂，用0.1*N*氢氧化钠标准液滴定至微红色，记录其用量（ml）。

（三）结果计算

$$1.\text{氨化酸度A(me/g)} = \frac{N\ (V - V_0)}{W} \times \frac{250}{100}$$

2.加氨量（G）

（1）以氨水需用量计：

$$G(\text{g/100g原料}) = \frac{A \times 0.017}{N\text{H}_3\%} \times 100$$

（2）以碳酸氢铵需用量计：

$$G\ (\text{g/100g原料}) = A \times 0.079 \times 100$$

式中：　V——对样品待测液的氢氧化钠滴定量（ml）；

V_0——空白标定的氢氧化钠滴定量（ml）；

$NH_3\%$——指所用氨水的含NH_3百分数。如氨水含$NH_3\%$为17%，此公式简化为$G = A \times 10$

0.017——氨的毫当量（g）；

0.079——碳酸氢铵的毫当量（g）。

（四）注释　本实验氨化酸度是在加温下进行的，而制造腐殖酸类肥料时是在常温下进行的。因此实际加氨量计算时所用氨化酸度A，最好在0.8A—A之间。

四、原料中钙镁含量的约测

本项测定可表明腐殖酸原料中钙镁含量的高低，从而可决定该原料制造腐殖酸铵肥料时的工艺过程。一般钙镁含量>2.5%时，原料要先经酸处理，除去钙镁后再行氨化，才能制成产品质量较高的腐殖酸铵肥。

（一）试剂配制

1．0.1*N*盐酸标准液。

2．0.1*N*氢氧化钠标准液。

3．1%酚酞指示剂。

（二）测定步骤 称取通过0.25mm筛的风干样品0.5—1g（准确至0.002g）放入50ml三角瓶中，准确加入25ml0.1*N*盐酸标准液，充分振荡后静置澄清。小心地吸取澄清液10.00ml放入另一50ml三角瓶中，加酚酞指示剂1滴，用0.1*N*氢氧化钠标准溶液滴定至红色为终点。

（三）结果计算①

$$钙镁\% = \frac{(N_H V_H - N_{OH} V_{OH}) \times 0.02 \times 取用量倍数}{W} \times 100$$

式中：$N_H V_H$——标准酸的当量浓度及其毫升数；

$N_{OH} V_{OH}$——标准碱的当量浓度及其毫升数；

0.02——钙的毫当量（g）；

取用量倍数——$\frac{25}{10} = 2.5$；

W——样重（g）。

五、腐殖酸肥料成品分析

（一）腐殖酸铵成品分析 腐殖酸铵成品分析项目包括水分、腐殖酸、水溶性腐殖酸铵及速效氮，这些项目前面皆有介绍，此处只作简介，具体测定步骤可参看前面有关方法。

（二）腐殖酸磷肥中磷的测定 本项测定可分全磷及有效磷测定。其它有关项目如水分，腐殖酸测定与腐殖酸铵成品分析相同。现将有关方法简述如下：

1.全磷测定 称取含有P_2O_5量约为20—100mg的腐殖酸磷肥样品（准确至0.001g），放入100ml烧杯中，加少量水使样品分散，加入浓硝酸10ml，浓盐酸3ml，加盖表面皿，慢慢加热，待剧烈反应过去后，煮沸30min，冷却后用水全部移入100ml容量瓶中，定容摇匀，过滤，弃去最初5ml滤液后，其余滤液即可备用。

① 本计算法，样品钙镁含量皆均以钙百分率表示。

表 23-1　腐殖酸铵成品分析项目及方法*

分析项目	测定方法	备注
水分测定	150℃烘干法	适用于挥发成分小于1—2%的样品
	电石气量法	
腐殖酸测定	1%NaOH浸提重铬酸钾法测定	同原料游离腐殖酸测定
水溶性(腐殖酸)测定	热水浸提，重铬酸钾法测定	1.000g样本，用80ml煮沸的热水浸提并微沸30min，全部移入100ml容量瓶中定容，取滤液5ml测定之
速效氮*	氧化镁蒸馏法	
	硫酸提取，蒸馏法测氮	1.000g样本，加入5%H_2SO_4 100ml，低温煮沸10min，过滤，用热蒸馏水洗涤残渣，全部滤液收集于开氏瓶中，用常量定氮装置蒸馏定氮

* 有的单位测定时为除去游离及吸附不稳定的氨，称样后先置45—50℃烘2h，然后再进行测定。如欲包括这部分氨则可不必采取此步骤。

上述待测液可用磷钼酸喹啉法或钒钼黄比色法测定之。

2.有效磷的测定　称取约含有1.00g原料磷矿粉的腐殖酸磷的样品，放入250ml三角瓶中，准确加入2%柠檬酸溶液100ml，振荡30min，立即过滤，弃去最初5ml滤液后，其余滤液即可备用。

上述待测液可用磷钼酸喹啉法或钒钼黄比色法测定之。

第二十四章　灌溉水质分析

灌溉是农业增产措施之一。灌溉水除利用天然水源外，废水亦是一项应重视的水源。废水按其来源可分为生活污水及工业废水两类。生活污水含有一定的氮磷钾肥分(据8个城市污水分析结果，其平均全氮（N）为39.8—45.1ppm，其中铵态氮(NH_4^+-N）是17.2—30.1ppm。磷(P_2O_5)8.5—18.2ppm，钾（K_2O）13.1—20.6ppm，还含有较多的寄生虫卵、细菌、悬浮物等有害物质。工业废水除含有作物需要的某些元素外，有的废水含有酚、矿物油、硫化物，有的含有盐和碱，有的含有重金属铬、镉等等有害物质。因此无论何种废水，在排放时都应有相应的净化、回收及消除毒害物质的处理。只有在符合灌溉水质标准（见附录四十二、四十三）时，才能用于农田灌溉，绝不能让不良的灌溉水污染土壤和作物，造成社会危害及威胁。即使利用天然水源，也应有水质要求。如有的地区有肥水（指水中含硝态氮大于15ppm的地下水）含有丰富的硝态氮养分，但同时也含有其它可溶性盐类，只有当含盐量＜1.5g/L时，才可用于灌溉作物，否则易发生盐害。

因为工业废水的成分分析和排放标准等是属于农业环保工作范围，故对于这部分有害物质的分析本章不予介绍。本章只介绍灌溉水的酸度、碱度、盐分及养分离子的测定方法。作为对灌溉水质的农化性状了解。但在利用工业废水时，绝不应忽视其有害成分的存在。

表 24-1　工业污水中含有的主要有害物质及其来源

有害物质	污　水　的　来　源
游离氯	化工、造纸、织物漂白等
氟化物	化工、磷肥、煤气、炼焦、炼铜、玻璃、制砖、搪瓷、炼铝、萤石矿等
氰化物	合成氨、有机玻璃、炼焦、煤气、电镀、制碱、丙烯腈合成等
硫化物	织物硫化染色、皮革、粘胶纤维、煤气、化工等
酸	化工、化纤、钢铁、煤矿、黄铁矿、冶铜等
碱	化纤、制碱、造纸等
油	炼油、纺织、石油化工等
苯　酚	煤气、炼焦化工、炼油、染料等
醛	农药、化工、合成树脂等
汞	化工厂（作催化剂）、氯碱、农药、冶炼、用汞仪表等
铅	颜料涂料、蓄电池、有色矿山、冶炼等
铬	电镀、制革、颜料、冶炼等
镉	锌矿、炼锌、电镀、化工等
锌	有色金属矿山、冶炼、电镀、粘胶纤维等
镍	电镀、冶金等
砷	农药、磷肥、染料、化工、冶炼、砷矿等
铜	有色矿山、冶炼、电镀、化工等
硒	制药、冶炼、半导体、颜料、电讯器材等
钒	化工、颜料、冶炼等

第一节　水样的采集与保存

（一）采样瓶的选择　采样瓶有玻璃制及塑料制二种。一般欲测金属离子的水样，应用聚乙烯容器，可防玻璃壁对水样中镉、锌、铅等金属离子的吸附。欲测石油一类有机污物时，则应用玻璃瓶，因这些有机污物沾在塑料容器的内壁上不易洗下，同时，还能溶出塑料容器内的某些物质。含有氟化物的水样，也须用聚乙烯瓶，因玻璃中的硅易与氟化物生成氟化硅。

（二）水样的采集

（1）采样时应先用水样洗采样瓶 2 —3 次，然后将水样收集于样瓶中，不要装满，留出约 5 —10ml空间，以免温度升高时

将瓶塞挤出。采水量约需1 L。

（2）采集自来水或具有抽水设备的井水时，应先放水数分钟，再收集样液。无抽水设备的水井中取样，若水无明显的停滞现象，则不必预先抽水，可直接采取水样。取河、湖、水库等表层水样时，应将取样瓶浸入水面下20—50cm处采集。如水面较宽时，应在不同的断面，分别取几个水样。

（三）水样的保存　水样采集后应尽快进行分析检验。水样的成份，常受放置时间、水质温度及微生物等的作用而变化，影响极大。根据一般经验，常以表24-2所列时间作为水样允许存放时间的参考。

表24-2　不同水样种类的适宜存放时间

水样种类	物理及化学分析允许存放时间
1.未受污染的水	72h
2.稍受污染的水	48h
3.受污染的水	12h
4.污水	时间愈短愈好，且宜低温(3—4℃)存放

不能及时分析的样本，应仔细检查水样的密封程度，将其放在不受阳光直射的阴凉处，同时还可以采取些专门的保存措施，如一般理化分析的水样可加几滴甲醛作防腐剂，以防止微生物活动。以避免耗氧量、pH及各种氮素含量的变化。

（四）注释　新的聚乙烯瓶要用5％硝酸或盐酸浸泡2 h，以除去痕量金属。

第二节　水样总酸度、碱度及pH值的测定

一、水样总酸度的测定

本项测定适用于含有游离二氧化碳、无机酸、有机酸及强酸弱碱盐类的水样中总酸度的测定。

（一）试剂配制

1．0.1N氢氧化钠标准液。

2．1％酚酞指示剂。

（二）测定步骤　吸取100ml水样于250ml三角瓶中（如水样酸度大，可适当少取水样），加入4滴酚酞指示剂，如不产生红色，迅速用0.1N氢氧化钠标准液滴定，直至水样呈现粉红色，保持30s不褪色为止。

（三）结果计算

$$\text{总酸度（mc/L）}=\frac{N\times V}{Vs}\times 1000$$

式中：N，V——标准碱液的当量浓度及滴定时所用体积（ml）；

Vs——分析用水样体积（ml）。

（四）注释

①被测定水样不应过滤，防止过滤过程中游离二氧化碳逸出。

②如果水样在滴入氢氧化钠标准液后产生浑浊现象，表明水样硬度高或含大量铁盐，应另取样，并于滴定前加入1ml酒石酸钾钠液，以消除干扰。

二、水样总碱度的测定

本项测定适用于含有重碳酸盐、碳酸盐及氢氧化物等的水样。如水样中同时存在其它化合物的碱度也一并测出。

（一）试剂配制

1．1％酚酞指示剂。

2．0.1％甲基橙指示剂。

3．0.05N盐酸标准液。

（二）测定步骤　吸取100ml水样于250ml三角瓶中，加入4滴酚酞，如呈现红色，以盐酸标准液滴至无色，记录盐酸标准液用量为（P）（如加酚酞后不呈红色，则可直接接下步操作）。继往三角瓶内加入3滴甲基橙，如产生橙黄色，用盐酸标准液滴定至呈橙红色止。记录以甲基橙为指示剂的盐酸用量（M）。

（三）结果计算

设盐酸标准液总用量为T，则T = P + M

$$\text{总碱度(me/L)} = \frac{T \times N \times 1000}{Vs}$$

式中T、N表示盐酸标准液的毫升数及其当量浓度，其它符号同总酸度测定。

由于盐酸滴定时所消耗的体积，与水样中各种碱性物质所生成的碱度有如下关系(表24-3)，因此利用此关系可计算出碳酸盐、重碳酸盐及氢氧化物等碱性物质的含量。

表 24-3　滴定结果与三种碱性物质的计算关系

滴定结果	氢氧化物	碳酸盐	重碳酸盐
P = 0	0	0	M
$P<\frac{1}{2}T$	0	2P	T − 2P
$P=\frac{1}{2}T$	0	2P	0
$P>\frac{1}{2}T$	2P − T	2(T − P)	0
P = T	P	0	0

例如当$P<\frac{1}{2}T$时则：

$$\text{碳酸盐(me/L)} = \frac{2P \times N \times 1000}{Vs}$$

$$\text{重碳酸盐(me/L)} = \frac{(T-2P) \times N \times 1000}{Vs}$$

可依此类推计算不同滴定结果时，各种碱性物质的含量。

三、水样pH值的测定

先取少量水样于白瓷比色盘的穴中，加万能指示剂数滴，比色约测得水样大致的pH值，然后用单色指示剂按土壤酸碱度测

定法，测其pH值。本项测定应在采样后尽速进行，且水样不得过滤。

第三节　烘干残渣总量及盐分总量测定

一、重量法

（一）试剂配制

2％碳酸钠：20g化学纯无水碳酸钠（Na_2CO_3）溶于水中，稀释成1L。

（二）测定步骤　取一定体积的水样（其烘干残渣重在50—500mg），注入预先称至恒重的50ml小烧杯或瓷蒸发皿中，准确加入10ml 2％碳酸钠，于水浴上蒸干。将上述蒸干的小烧杯放入烘箱中，逐渐升高温度至150—180℃，烘2—3h，然后取出放入干燥器中冷却20—30min，在分析天秤上称至恒重（W_1），即可计算烘干残渣总量。

在上述测定烘干残渣总量的小烧杯中，滴加15％过氧化氢溶液，继续在水浴上加热去除有机质，再按上法蒸干后，称至恒重（W_2）。即可计算盐分总量。

（三）结果计算

$$\text{烘干残渣总量（g/L）} = \frac{W_1 - A}{Vs} \times 1000$$

$$\text{盐分总量（g/L）} = \frac{W_2 - A}{Vs} \times 1000$$

式中：W_1——烘干残渣＋所加碳酸钠重（g）；

W_2——盐分总量＋所加碳酸钠重（g）；

A——所加10ml 2％碳酸钠的溶质重（g），本操作为

$$10 \times \frac{2}{100} = 0.2\ (g)$$

Vs——测定水样毫升数。

（四）注释

①本项测定可作为水质的矿物质污染程度的指标之一。盐分

总量不仅能反映水的总矿化度，而且可用来审查分析结果正确与否，因为正确的分析所测出的盐分总量应接近或略低于烘干残渣总量。

②测定时水样加入小烧杯或蒸发皿中，不应装满，以免溢出，一次不能将水样全部加入时，可待水样蒸干后分批加入。

③加入碳酸钠目的是使水样中盐分皆转变为碳酸盐。而使烘干过程中易达到完全脱水目的。尤其当水样中含有大量硫酸镁、硫酸钙及氯化钙、氯化镁等盐类时，前者蒸干后生成水合物，后者（氯化物盐类）有强烈的吸水性，不容易得到固定不变的重量。

二、电 导 法

具体测定步骤可参看第十四章土壤中可溶性盐分的测定中第二节电导法测定步骤。

第四节　水样中养分离子的测定

一、总氮量的测定

可选用第二十三章第一节中包括硝态氮的全氮测定的任一消煮方法。为便于氮磷连续测定可用水杨酸还原法，取其部分消煮液用蒸馏法定氮。水样总氮量用氮mg/L表示。

二、总磷量的测定

可取总氮量测定的消煮液适量于50ml容量瓶中，按第十九章钒钼黄比色法测定。水样总磷量用PO_4^{3-}mg/L表示。

三、铵离子测定

（一）蒸馏法　如水样混浊，色泽较深采用本法。

可取水样适量，如用普通定氮装置，可使样液含氮量近10mg左右，用半微量定氮装置时应使样液中含氮量小于2 mg。直接加入蒸馏器内，加固体氧化镁约1 g，用少量水冲入蒸馏室。具体操

作可参阅第十八章第一节蒸馏法，结果计算如下：

$$铵离子（NH_4^+）\ mg/L = \frac{N \times V \times 18}{V_s} \times 1000$$

式中：18——铵离子的毫克当量（mg）；

其它符号同前。

（二）比色法　如样液无色透明，可采用本法。

吸取样液适量於50或25ml容量瓶中（用25ml容量瓶时，试剂用量减半）可按第二十二章第二节中铵态氮测定的纳氏比色法或靛酚蓝法比色测定。

铵离子（NH_4^+）标准液：称取经80°C烘干2—3 h的分析纯氯化铵（NH_4Cl）0.1483g溶于水后移入1 L容量瓶中，加5滴氯仿（$CHCl_3$），定容。此液每毫升含NH_4^+ 50μg（即50ppm）。从中吸取10ml，定容于100ml容量瓶中，即为每毫升含 NH_4^+ 5 μg（即5 ppm）的标准液。

纳氏比色法工作曲线绘制：吸取每毫升含 NH_4^+ 5 μg的标准液0.5，1.0，2.0，3.0，4.0，5.0ml，分别于25ml容量瓶中，按纳氏比色法显色后，以NH_4^+的微克数（即2.5，5，10，15，20，25μg）为横坐标，相应吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

靛酚蓝比色法工作曲线绘制：吸取每毫升含NH_4^+ 5 μg的标准液0.5，1.0，1.5，2.0，2.5ml于25ml容量瓶中，按靛酚蓝比色法显色后，以NH_4^+的微克数（2.5，5，7.5，10，12.5μg）为横坐标，相应吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

结果计算：

$$NH_4^+ mg/L = \frac{A \times 10^{-3}}{V_s} \times 1000$$

式中：A——工作曲线上查出的样液中铵离子微克数；

10^{-3}——将微克折算成毫克；

其它符号同前。

四、硝酸根离子的测定（酚二磺酸法）

（一）酚二磺酸法　水样中有机物含量低，亚硝酸根含量小

于1 mg/L，氯离子含量小于10mg/L时可采用本法。

1.试剂配制

（1）酚二磺酸。

（2）1：1氢氧化铵。

（3）3%氢氧化钾。

以上试剂配制同第九章第三节土壤硝态氮测定的酚二磺酸法。

（4）硝酸根（NO_3^-）标准液：称取烘干的分析纯硝酸钾0.8155g，加水溶解，定容于1 L容量瓶中。此液每毫升含NO_3^- 500μg（500ppm）。取部分稀释10倍，即为每毫升含硝酸根50μg（50ppm）的标准液，摇匀后备用。

2.测定步骤　吸取水样10ml（NO_3^-量应小于300μg）于8 cm直径的蒸发皿内。加1滴3%氢氧化钾溶液使呈碱性（防止在酸性或中性溶液中蒸发时引起硝酸根的挥发损失），蒸干。放置冷却后，用移液管迅速加入酚二磺酸2 ml，以下操作即可按第九章土壤硝态氮测定的酚二磺酸法步骤进行。

工作曲线绘制：吸取每毫升含硝酸根50μg的标准液0，0.5，1.0，2.0，3.0，4.0，5.0，6.0ml分别置于8 cm直径的蒸发皿内，与水样同样操作使之显色，即得含0，25，50，100，150，200，250，300μgNO_3^-系列标准液。测读吸光度后绘制工作曲线。

3.结果计算

$$\text{硝酸根（}NO_3^-\text{）mg/L} = \frac{A \times 10^{-3}}{Vs} \times 1000$$

式中：A——从工作曲线上查得的NO_3^-含量的微克数，

其它符号同前。

4.注释

①最好将溶液置蒸气板或沸水浴上进行蒸干，因为如此蒸干可最大限度地减少有机质杂色的产生，而且残留的残渣易于溶解。如果在电热板上蒸干，往往使有机质炭化和分解而产生颜色，而

干扰硝酸根的测定。

②显色时加入酚二磺酸及氢氧化铵后，如有沉淀产生，则是铁、铝、镁等离子所形成的氢氧化物沉淀，应过滤洗涤后再行比色。

③水样中如亚硝酸根大于1mg/L时，必须首先往水样中加入过氧化氢或高锰酸钾之类试剂。把亚硝酸根全部氧化为硝酸根，而测出硝酸根及亚硝酸根总量，然后再扣除另行测得的亚硝酸根含量，即得硝酸根含量。

④水样中氯化物的存在主要是在加酸（酚二磺酸）后易生成亚硝酰氯化物或其它氯的气体，而使结果偏低。

$$NO_3^- + Cl^- + H^+ \longrightarrow \underset{\text{亚硝酰氯}}{NOCl} + Cl_2 + 2H_2O$$

所以当水样中氯离子超过10mg/L时，可在每100ml水样中加入硫酸银（Ag_2SO_4）0.1g，生成氯化银沉淀而除去，过剩的银离子用0.5g碳酸镁沉淀过滤去除，再按蒸干显色步骤进行操作。

五、亚硝酸根离子的测定

（对氨基苯磺酸-α-萘胺比色法）

（一）试剂配制

1.对氨基苯磺酸（$NH_2C_6H_4SO_3H$）溶液　称取0.5g对氨基苯磺酸，溶于150ml 12%醋酸溶液中。

2. α-萘胺溶液　称取0.25gα-萘胺后加20ml蒸馏水，煮沸5 min，用经热蒸馏水洗过的滤纸过滤，滤液盛于事先加有150ml 20%醋酸溶液的棕色试剂瓶内，摇匀后备用。

3.亚硝酸根标准溶液　称取1.500g分析纯亚硝酸钠（$NaNO_2$）于烧杯中，加蒸馏水溶解后洗入1000ml容量瓶中，加蒸馏水至刻度，摇匀。吸取此液10ml于另一个1000ml容量瓶中，加水定容，摇匀。此液每毫升含有亚硝酸根0.01mg。应现用现配。

（二）测定步骤　吸取50ml澄清的水样，于100ml容量瓶中加4 ml对氨基苯磺酸溶液及4ml α-萘胺溶液，加蒸馏水至刻度，摇匀。放置20min后用绿色滤光板或530nm波长测其吸光度。

同时吸取每毫升含有0.01mg亚硝酸根〔NO_2^-〕的标准溶液；0、0.5、1、3、5 ml，分别放入100ml容量瓶中，与水样测定同样条件显色后，即得0、0.005、0.01、0.03、0.05mg亚硝酸根系列标准有色溶液，比色后，根据标准系列的吸光度绘制工作曲线。

（三）结果计算

$$\text{亚硝酸根}〔NO_2^-〕\text{mg/L} = \frac{A}{Vs} \times 1000$$

式中：A——在工作曲线上查得水样中亚硝酸根的毫克数；

其它符号同前。

（四）注释

①α-萘胺经常缺售，此时可改用另一对试剂即磺胺和萘乙二胺。

②水样如具有颜色及悬浮固体时，可加入1 ml氢氧化铝胶液，搅拌均匀，褪色后过滤。取滤液测定。氢氧化铝胶液配制方法：称取$Al(OH)_3$ 57g溶于300ml水中，使用前振荡均匀即可。

又水样中亚硝酸根含量大于0.3mg/L时，应稀释后测定。水样中亚硝酸根含量的速测鉴定方法：取10ml水样于一试管中，加对氨基苯磺酸及α-萘胺液各5 ml，加热至70—80°C，10min后根据其在白色背景上的色泽，可按表24—4估计其亚硝酸根的大概含量。

亚硝酸根极不稳定，应采样后立即进行。

表24-4 亚硝酸根的速测鉴定

自侧面观察的颜色	自上而下观察的颜色	NO_2^-含量mg/L
无色	无色	低于0.001
无色	非常微弱的粉红色	低于0.002
微弱粉红色	浅粉红色	低于0.05
浅粉红色	粉红色	低于0.1
粉红色	深粉红色	低于0.3
深粉红色	红色	低于0.5
红色	鲜红色	低于1.0

六、磷酸根离子的测定（钼锑抗法）

（一）试剂配制

1．5.5*N*钼锑贮存液　浓硫酸153ml缓慢地倒入约400ml水中，搅拌，冷却。取10g钼酸铵溶解于约60℃的300ml水中，冷却。将硫酸溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中，再加入100ml0.5%酒石酸锑钾（$KSbOC_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$）溶液，最后用水稀释至1L，避光贮存。此贮存液含1%钼酸铵，5.5*N*硫酸。

2.钼锑抗显色剂　1.50g抗坏血酸（$C_6H_8O_6$，左旋，旋光度+21—+22°，二级）溶于100ml钼锑贮存液中。此液须随配随用，有效期一天。

3．15ppm磷酸根（PO_4）标准液　称取0.4299 g磷酸二氢钾（KH_2PO_4，105℃烘过2 h），溶于200ml水中，加入5 ml浓硫酸，转入1L容量瓶中定容。此为300μg/mlPO_4^{3-}标准液，可长期保存。吸取此液5 ml，定容于100ml，此液每毫升含15μg磷酸根，应随用随配。

（二）测定步骤　取水样20.0ml于50ml容量瓶中（所含PO_4^{3-}不能>50μg），加水至约40ml，加入钼锑抗显色剂5 ml，摇匀，定容。在室温高于15℃的条件下放置30min。即可在分光光度计上用700nm波长比色，读取吸光度。

工作曲线绘制：吸取含PO_4^{3-}15μg/ml的标准液0，2，4，6，8，10ml分别置于50ml容量瓶中，同上操作显色。即为含有磷酸根（PO_4^{3-}）为0，30，60，90，120，150μg的系列标准液。与水样同样条件测其吸光度。并绘制工作曲线。

（三）结果计算

$$磷酸根(PO_4^{3-})\ mg/L = \frac{A \times 10^{-3}}{Vs} \times 1000$$

式中：10^{-3}——将微克换算成毫克；

其它符号同前。

（四）注释　如水样有颜色时，可将水样先放入烧杯中，加入10%硫酸溶液2—4 ml，煮沸后滴加0.5*N*高锰酸钾溶液，边加边搅拌，直到出现红色，再多加1 ml，煮沸5 min后以10%葡萄糖还原，滴加至紫色完全退去为止。再洗入容量瓶中显色。

七、钾钠离子的测定（火焰光度法）

可参照第十三章“土壤阳离子交换性能的测定”中交换性钾钠的测定。

结果计算以每升水样中含钾或钠离子的毫克数表示。

八、钙镁离子的测定

（一）钙镁离子总量（总硬度）的测定（EDTA容量法）

1.试剂配制

（1）pH10氢氧化铵—氯化铵缓冲溶液。

（2）0.02*N*（即0.01mol）EDTA标准液。

（3）钙镁混合指示剂。

以上试剂配方可参阅第十三章土壤阳离子交换性能的测定中钙镁离子测定的EDTA法。

2.测定步骤　取透明水样10—100ml于250ml三角瓶中，加蒸馏水至100ml，加入10ml缓冲液，使pH≈10，加钙镁指示剂0.2g，以0.02molEDTA标准液滴定至溶液由红变蓝为终点，记录EDTA用量。

3.结果计算

$$\text{总硬度(me/L)} = \frac{N \times V}{Vs} \times 1000$$

或

$$\text{总硬度（德国度）} = \frac{N \times V \times 28.04}{Vs \times 10} \times 1000$$

式中：*N*、V——为EDTA标准液当量浓度及体积(ml)；

28.04——为氧化钙毫当量（mg）；

10——在每升水中含10mg氧化钙时硬度为1度。故此

为氧化钙折算成总硬度的因数。

4.注释

①测定时水样所取体积可根据钙镁大致含量而异。参改表24-5。

表24-5 水样中钙镁含量与测定所取体积

Ca+Mg me/L	测定水样应取体积(ml)
0.5—5.0	100
5—10	50
10—20	25
20—50	10

②水样总硬度主要由钙、镁离子的总量而定。故常用测钙镁离子总量的方法，测定总硬度。总硬度可用每升毫克当量数或德国度表示。我国采用的德国度为每升水中含10mg氧化钙称为1度。含1 me钙时，其硬度为2.8度，硬度在0—20°称软水，大于20°的水称硬水。

（二）钙离子含量测定

1.EDTA容量法

（1）试剂配制：

①2 N氢氧化钠溶液。

②其它试剂同钙镁离子总量测定。

（2）测定步骤：取与钙镁离子总量测定相同体积的水样，加2 N氢氧化钠2—4 ml，使pH达12以上。再加钙镁混合指示剂0.2g左右，用EDTA标准溶液滴定至溶液由红变蓝。记录EDTA标准液所用体积（ml）。

（3）结果计算

$$\text{钙离子}(Ca^{2+})\text{mg/L} = \frac{N \times V \times 20.04}{Vs} \times 1000$$

式中：20.04——钙的毫当量（mg）；

其它符号同前。

2.原子吸收分光光度法　先将水样用几滴1：1盐酸酸化，即可按第十三章“土壤阳离子交换性能”中钙镁测定的原子吸收分光光度法进行测定。结果计算以每升水样含钙离子毫克数表示。

（三）镁离子含量测定

可根据下式计算：

$$\text{镁离子}(Mg^{2+})\text{mg/L} = \frac{[(N\times V_1)-(N\times V_2)]\times 12.2}{Vs}\times 1000$$

式中：$(N\times V_1)$——指钙镁离子总量测定时所用的EDTA当量浓度及体积（ml）；

$(N\times V_2)$——指钙离子测定时所用的EDTA当量浓度及体积（ml）；

12.2——镁的毫克当量（mg）。

九、氯离子的测定（硝酸银滴定法）

可按第十四章“土壤可溶性盐分测定”第三节中的硝酸银滴定法测定步骤进行。结果计算以mg/L氯离子表示。

十、硫酸根离子的测定（硫酸钡比浊法）

可按第十四章“土壤可溶性盐分测定”第三节中的硫酸钡的比浊法测定步骤进行。结果计算以mg/L硫酸根表示。

第二十五章　植物样品的采集、制备和保存

植物分析工作的可靠性，首先取决所采样品的代表性，否则分析工作将是徒劳，甚至导致错误的判断，给生产或科研带来损失。

植物分析样品的采集包括茎叶等组织样品、籽粒样品、蔬菜瓜果样品及饲料样品等。本章仅以前三种样品为主，分别叙述其采集和处理的一般原则。

第一节　籽粒样品的采集、制备和保存

籽粒样品一般都用作于品质分析。可分下列几种情况采集：①籽粒样品采自个别植株时，则个别植株的种子必须全部留作样品。②采自试验区或大田时，可按照植株样品采集法进行，选定样株后脱粒。也可将全区或地块的脱粒种子混匀，铺平，用方格法或四分法缩分，取得约250g样品。颗粒大的籽实如花生、向日葵、蓖麻、棉子等可取500g左右。③采自大批谷粒收获物时，在保证样品有代表性的原则下，可在散堆堆中设点取样，或可以从包装中扦取原始样品，再用四分法或分样器缩分至500g左右。

样品经风干后，除去杂质和不完善粒，按测定项目的要求细度粉碎，全部过筛，贴标签贮于广口瓶中备用。

第二节　水果蔬菜样品的采集、制备和保存

一、样品的采集

一般水果、蔬菜生长的成熟期延续时间很长，采样应在其主

要成熟期进行，必要时也可在其成熟过程中采2—3次样品。采样时应在试验区或地块中不少于10个样株上采集部位相同，成熟度一致的果实（或块根、茎）若干个组成平均样品。平均样品的绝对数量：较小的果实（或块根、茎）如青椒之类应不少于40个；蕃茄、洋葱、马铃薯应不少于20个；黄瓜、茄子、大蒜、胡萝卜及小萝卜不少于15个；大的瓜果、白菜球、甘蓝球、萝卜不少于10个。数量多时可将每个切取匀致的1/4，总重以1kg左右为宜。

对果树的果实采样要选品种特征典型的样株，才能比较各品种的品质。样株要注意挑选树龄，树型，生长势，载果量等一致的正常株，幼或老和旺长的都缺乏代表性。在同一果园同一品种的果树中约选5—10株为代表，从每株的全部收获物中选取大中小和向阳或背阴的果实共10—15个组成平均样品，一般总重不少于1.5kg。

二、样品的制备

采得的样品要及时刷洗，擦干。瓜果和蔬菜分析通常都用新鲜样品。有的分析全部产品，有的只分析食用部分，随分析目的要求而定。大的瓜果或平均样品数量多时，可匀致地切取其中一部分（但要使所取部分中各组织的比例应与全部样品相应），作为分析样品。将分析用样品切碎后用高速植物组织粉碎机或研钵打碎成浆状，与汁液一起混匀后称样。

欲用干样分析时，则必须力求快速风干，以保持样品成分不变。加速干燥的主要方法是将样品切成块或片状后高温通风干燥，即先置110—120°C的鼓风烘箱中（样品温度达100—105°C）烘20—30min，然后降温，在60—70°C烘至变脆易压成粉末为止。烘的时间不宜太长，一般短则4—5h，长则8—10h。如无鼓风烘箱，可用普通烘箱代替，初期把门打开，以利水分逸出。如有真空干燥箱则更好。也可先用蒸气（沸水蒸锅）杀酶15—20min，再在60—70°C或30—50°C烘箱中烘干，最后将干样

品粉碎过筛，装入广口瓶中保存备用。

对测定糖或淀粉的样品，最好用新鲜样测，因在高温烘干时糖分易被焦化，部分淀粉也易被酸性汁液水解而变化。也可用酒精保存新鲜样品。

第三节　植株样品的采集、制备和保存

植株样品是指植株茎、叶等组织样品，此类样品往往用于诊断植株养分残缺，研究植株体内养分转移流动方向，物质成分数量变化以及探讨作物阶段营养规律等等。采样时用于前几项目的常采集与分析元素密切关联的具有指示性意义的部位及器官进行分析，用于阶段营养规律研究的常进行全植株的采样分析。

一、样品的采集

在田间采样时，可象采集土样一样，按照一定路线进行，并在使生产不受损失或少受损失的条件下，尽量多采集样品，此外还应遵循下列原则：

（1）受病虫害或机械损伤的植株不宜采样。

（2）当植物受高温，或干旱灾害影响时不宜采样。

（3）遮荫植株及有机肥料堆置处的植株不宜采样。

（4）植物组织上面有较大尘埃及泥土时不宜采样。

（5）茎叶部分特定部位的采样，一般应在植物生殖生长阶段初期或稍前期为宜。尤其是谷类作物，一般在授粉后不宜采样，因此时茎叶部分的养料浓度极不稳定，变化极大。生理上过分幼嫩的组织，由于养分组成变化迅速，也不宜作为特定部位的采样。

（6）一般不应用种子作其营养状态的鉴定。但却可用其发芽的幼苗来检定一些元素的残缺。

（7）生长不良的田块，植株取样数应比正常的多采些。

（8）样株采回后需要分不同器官测定（如分叶片、叶鞘或

叶柄、茎、果……等）时，应在采样后立即将其剪开，以免养分转移。

（9）采样方法见表25-1，供参考。

表 25-1　大田作物、蔬菜作物及果树的采样方法

作物名称	生育时期	采样部位	采样株数
谷类（包括水稻）	1.苗期（株高小于30cm） 2.抽穗前（抽穗后不再采样）	全部地上部分 最上4片叶子	50—100 50—100
玉米	1.苗期（株高小于30cm） 2.抽穗以前 3.从抽雄穗至出现吐丝	全部地上部分 茎叶下充分发育的叶片 果穗节上完整叶（或紧接果穗节上下的完整叶）	20—30 15—25 15—25
高粱	抽穗前或抽穗时	顶部第二叶片	15—25
棉花	初花或初花前，或现第一批蕾时	主茎最新的成熟叶片	30—40
大豆或其它豆类	1.苗期（株高小于30cm） 2.始花前或始花后，开始结荚后不再采样	全部地上部分 顶部充分发育的2—3张叶片	20—30 20—30
花生	花期以前或花期时	主茎基部第四片成熟叶，包括叶柄	40—50
烟草	开花以前	最上部充分发育的叶	6—12
甜菜	生长中期	中心幼叶与外边最老轮生叶之间正中的充分展开和成熟的叶片	30—40
甘蔗	生长四个月时	顶部第三或第四片张叶片，切取中部20cm一段	15—25
球菜作物（大白菜、甘蓝菜）	1.结球前 2.结球时	轮生叶中心最先成熟的叶 外包叶的中脉	10—20 10—20
叶菜类（波菜，生菜）	生长中期	最近成熟的叶	35—55
芹菜	生长中期（30—38cm）	最近成熟的叶柄	15—30

（续）

作物名称	生育时期	采样部位	采样株数
马铃薯	早花以前或早花时	选主茎顶端第三到第六的一张叶，包括叶柄	20—30
根菜类（胡萝卜、洋蔥、甜菜）	根或球膨大以前	中心成熟的叶	20—30
蕃茄（大田）	早花前或早花期	顶端第三或第四片叶	20—25
蕃茄（温室）	着果或着果前	幼株：邻近第二和第三簇处的叶片 老株：第四到第六簇处的叶片	20—25 20—25
豌　豆	始花前或始花时	顶部第三节处的叶片或叶柄	30—60
瓜类（西瓜、黄瓜、甜瓜）	生长初期着果前	主茎基部附近的成熟叶	20—30
桃、李、杏、梨、苹果、樱桃	生长中期	当年生长枝基部附近或短枝的叶，包括叶柄	50—100
葡　萄	终花期	果穗附近数叶的叶柄	60—100
草　莓	生长中期	最新充分展开的成熟叶片	50—75
橙	生长中期	非果枝（有人也用结果枝）上4—7月龄的春发叶，包括叶鞘	20—30
核桃、柠檬	生长中期 开花后6—8星期	非果枝中部新发的成熟叶，包括叶柄 成熟枝中部叶的中部小叶	20—30 30—35

本附表摘自《土壤农化分析》统编教材。

二、样品的制备

（一）清除表面污物　样株如果仅有薄层尘埃的污染，则只

需用湿布仔细擦净其表面即可。样株如果被施肥或农药等喷雾的残余物污染，则须用0.1—0.3%洗衣粉之类的去垢剂洗涤。然后用清水淋洗。这样的洗涤对微量元素铁、锰的分析尤为重要。

洗涤应在样株尚未萎蔫时进行。且不能用过多的水长时间洗，以免引起组织内易溶性养分的渗出。

（二）烘干　洗净的样株必须尽快烘干，以尽快使植株体内化学与生物化学变化降低至最低限度。一般先将鲜样在80—90℃烘箱（最好用鼓风箱）中烘15—30min（松软组织烘15min，致密紧实的组织烘30min）杀酶，然后降温至65℃，逐尽水分，烘烤时间约需12—24h，可随样株水分含量而定。

（三）粉碎　干燥的样株可用研钵或磨样机粉碎，并全部过筛。粉碎可使样本成分更易均匀。样株粉碎细度可视称样大小而定。如称样大于2 g者，可通过圆孔直径为1 mm的筛；称样为1—2 g者，则用0.5mm筛；称样小于1 g者，用0.25或0.1mm筛。但实际上通过0.25—0.1mm筛很困难，因此在样品均一情况下，通过40号筛（即0.42mm）也可。

粉碎时还必须注意到样品被沾污的可能性，尤其对微量元素测定时尤应注意，一般测定铁锰的样品，不能接触铁器。测定铜、锌用的样品不能接触黄铜器械。微量元素的样品，可在烘干后先放在塑料袋内揉碎，然后置瓷研钵，最好是玛瑙研钵中进行研磨，用塑料制的筛过筛。这样就不至引起显著的污染。

样品过筛后须充分混匀，保存于磨口的广口瓶中，贴好标签。由于样品在粉碎和贮存过程中又将吸收一些空气中的水分，所以在精密分析工作中，称样前还须将磨碎的样品在60℃烘12—24h或90℃烘2 h。一般常规分析则可不必。

（四）注释　测定易起变化的成分（例如硝态氮、氨基态氮等）则勿须烘干，应用新鲜样品。鲜样如需短期保存，必须在冰箱中冷藏。以抑制其变化。鲜样分析时，一般剪碎混匀后，立即用称量瓶或铝匙等称量即可。

第二十六章　种子品质鉴定

施肥及一切栽培措施，都应以获得优质高产为最终目的。因此种子品质鉴定是农化分析的又一重要内容。本章主要介绍植物六项近似组分：水分、粗灰分、粗蛋白质、粗脂肪、粗纤维素及无氮浸出物（淀粉、糖分）的常用分析方法。此外还介绍与谷物种子品质有关的项目，如赖氨酸、色氨酸及高粱籽粒中单宁含量的测定方法。

种子水分测定的标准法是105℃烘干法。根据待测样品的特性，可选用相应的测定方法，以保证不改变待测样品组成情况下测得水分。

粗蛋白质测定以经典的开氏法（农业部部颁标准法）为主要方法，即测得全氮量后乘以蛋白质换算因数。纯蛋白质的测定，是在重金属盐沉淀蛋白质后，仍用开氏法测之。染料结合法是间接测定蛋白质的快速方法，50年代提出后发展很快，70年代已被广泛应用。美国谷物化学协会，已定其为测定谷物蛋白质的标准法之一。我国近年来许多单位也对此法的应用研究做了很多工作，在小麦，水稻方面的应用已有较好的成果。双缩脲法是一直接测定蛋白质的方法，操作简便，适用样品广泛，但对操作条件要求严格，特别是温度，否则重现性不高。后两种方法都更适用于育种的筛选工作，用于定量测定时都需要有一套（20—30个）标准样品作参考。

粗灰分测定只作总灰分的测定方法介绍，灰分中各元素的测定可参照第二十九章植株中常量元素的测定。

粗脂肪的测定都以乙醚提取法为主，但此法如样品或乙醚中含有水分时，都会使测定值增高。因此测定前样品与乙醚都必须

脱水处理。事实上试剂级的乙醚一般不含水，样品经105℃ 3 h烘干，也不会再影响测定值。乙醚提取法中索氏（Soxhlet）法为经典方法，结果准确，但费时间及不能保证安全。这里顺便提一下，索氏法的这些缺点，最近在瑞典特卡托（Tocator）公司提供的一种索克斯特克系统(Soxtec System)的脂肪抽提器中得到了改善，它改进了索氏法经典式的溶剂提取工序，以一套独立的浸提、洗涤、回收系统和提供高温、安全和快速的提取装置，进行脂肪含量测定，每套仪器可在40min内完成六个样品的测定，使脂肪测定速度进入了新的起点。

淀粉测定方法基本分二类，一类是用酸或酶将淀粉水解为葡萄糖，继用测还原糖方法测定之；一类是在除去蛋白质，单宁等杂质后，与某些显色剂作用，进行淀粉比色测定。但后者准确度稍差。在分析含淀粉量少，而富含半纤维素、多缩戊糖等的样品时常采用淀粉酶水解法，而谷类作物种子的淀粉测定，则以酸水解法为主。

粗纤维的测定有重量法及改进的酸-洗涤剂法。重量法是样品经1.25%硫酸及1.25%氢氧化钠相继处理后，以剩余物的灼失重而得粗纤维量。此法操作手续繁长，测定条件不易控制，常因木质素的溶解而使结果偏低。酸-洗涤剂法是一快速测定粗纤维的方法，操作简便，测得的“酸-洗涤剂纤维”较重量法为高，酸洗涤剂法对纤维素的回收率以及它的结果与样品的消化率之间的相关系数都要高于重量法。此法已得到英、美等国的公认，我们也建议采用酸—洗涤剂法。

赖氨酸、色氨酸是人和动物不能合成的必须氨基酸，因此种子中它们的含量高低是评价谷物种子品质优劣的重要项目。有关赖氨酸、色氨酸的测定方法很多，尤其是仪器分析的使用，使这二项分析基本可达快速准确的目的。但鉴于目前仪器分析尚不能普遍采用，故仍介绍简便可行的染料结合赖氨酸法及茚三酮法等应用较为广泛的方法。

第一节　水分测定

一、105℃（常压）烘干法

1.适用范围　适用于风干植物或种子样品的水分测定。不适用于幼嫩植物组织及含糖、干性油或挥发性油等样品。

2.测定步骤

（1）样品制备：取混均的代表性样约30—40g，可按表26-1按要求细度磨碎，混匀装瓶备用。

表26-1　各种作物种子测定水分含量时粉碎程度

作物名称	种子重量(g)	制备方法
水稻、麦、玉米、高粱、谷子、大豆	约30	粉碎度：通过0.5mm孔筛的至少不小于90%
花生、蓖麻	约40	逐粒剥壳，分别称重，计算壳仁百分率，仁切成薄片（厚约1mm），测定时按比例称样
向日葵、棉籽	约30	切成薄片(每粒约切成8—12片)或剪碎
油菜、芝麻、大蒜等小粒种子	约30	取整粒种子

抄自《农业化学分析》赵铁男主编，1980年。

（2）测定：称取经制备的风干样品5.000g，放入已称至恒重的铝盒内，摊平盖好。待烘箱预热至115℃时，将铝盒盖揭开放于盒底下，打开烘箱门，将铝盒放入烘箱内。关门，调节温度，当温度稳定于100—105℃时开始计时，烘烤4—5h，打开烘箱门，盖好铝盒盖，移入干燥器中，冷却后立即称重。再用同法烤烘2h，称重。直到前后两次重量之差不超过2mg为止。如果后一次重量大于前次，则以前一次重量为准。

3.结果计算

$$\text{水分\%（风干基）} = \frac{\text{样品烘烤前后重量之差}}{\text{风干样品重量}} \times 100$$

4.注释

①农业部曾为种子水份测定规范化，提出一个标准方法，即要求样品（种子）细度应90%样本通过1.00mm筛孔（20目），50%样本应通过0.5mm筛孔（40目）。铝盒：直径4.6cm，高2.0cm，称样；5g。烘烤时间105℃±2℃烘8h，或130℃±2℃烘40—60min。该法适用于谷物类种子。

②对向日葵种子言，仍以烘烤3h为宜。对一些易分解或焦化的样品还可适当缩短时间或降低温度。

③水%的计算中植物和肥料分析一样，都习惯以风干样品重为基础。

二、130℃快速烘干法

1.适用范围　只适用于谷类样品的水分测定。

2.测定步骤　同105℃烘干法一样用铝盒称取样品，待烘箱温度预热至140℃左右，将铝盒盖打开，放入烘箱内。待温度调节稳定于130℃±2℃时计时。不同作物种子的烘烤时间可参考表26-2。

表26-2

作　　物	向日葵	籼、粳稻、玉米	高粱	小麦	谷子	油菜	大豆
烘烤时间(min)	20	60	50	40	70	50	60

但本法只适合于谷类作物的种子水分测定。大豆、花生、油菜等种子仍以用105℃烘干法为宜。向日葵种子也以105℃下烘3h为适。

烘干法测水分，实验室内相对湿度不应高于70%，否则会影响结果。

三、二次烘干法

1.适用范围　适用于新鲜植株或高水分种子的水分测定，如

谷类作物种子水分超过18%；油料作物种子超过16%时，应采用本法测水分。

2.测定步骤　准确称取整粒种子20g或刚采样的植株鲜样重(W)，种子样品可置瓷盘或培养皿内，于105℃烘箱中预烘30min（油料种子可在70℃下烘1h）冷却后称重（W_1）。新鲜植株可在风干后记录风干样重（W_1）。将此样品磨碎，称取5g（W_2）二份，再以105℃烘干法进行水分测定，最后称至恒重（W_3）。

3.结果计算

$$\text{水分\%（鲜基）} = \frac{\frac{(W_2 - W_3)}{W_2} W_1 + (W - W_1)}{W} \times 100$$

$$= \frac{WW_2 - W_1W_3}{WW_2} \times 100$$

4.注释　新鲜植株含有较多水分，不宜直接在100℃烘烤，因高温时外部组织易脱水而碳化或焦化而形成干壳，阻碍内部组织中水分的逸出。因此新鲜植株水分测定，除采用上述二次烘干法外，经常采用下列方法测定：取一扁式称瓶放入约5g干净的砂和玻璃棒（玻璃棒当倾斜放于称瓶内时，不影响盖盖）置烘箱中以100—105℃烘至恒重。在称瓶中称取经剪碎、混匀的新鲜样品6—7g，与砂混匀后，先在鼓风的烘箱内于50—60℃烘3—4h，烘干到称瓶内的样品变脆，易被玻棒压碎的程度，然后再以100—105℃（不鼓风）烘约3—4h，冷却，称重。再烘2h，直至恒重。

$$\text{水分\%（鲜基）} = \frac{\text{烘烤前后重量之差}}{\text{新鲜样品重}} \times 100$$

四、减压干燥法

1.适用范围　减压干燥法是利用在烘箱中压力降低情况下，水的沸点下降，即可在较低温度下使样品中水分逐尽。因此适用

于在高温（100℃）时易发生热分解或不易脱水的样品。不适用于含有挥发性油的样品。

2.仪器　减压干燥烘箱，是包括带有抽气导管及进气导管的密闭烘箱、抽气机及吸湿系统三部分组成。使用前密闭烘箱的抽气导管先与抽气的吸湿系统连接，再接通抽气机。进气导管则与进气的吸湿系统相连接。吸湿系统主要保证免使水分进入抽气机，以及测定完后，需进气时防止空气中水分进入密闭烘箱内。

3.测定步骤　经检查减压干燥箱确无漏气现象后，即可称取相当干物质为1—2 g的样品于已知恒重的铝盒中。（铝盒直径5 cm以上，深度4 cm以下）。放入减压干燥箱中，先行预热，使温度上升至较要求的温度（如60℃）高5 ℃左右。然后抽气至要求的低压（如25或100mm汞柱）。在最初阶段由于样品的水气大量逸出而凝结在箱门玻璃上，同时仪器本身难以避免的缓慢漏气，箱内气压会渐有上升。当气压机所示气压上升到150mm汞柱时，即须再行抽气。此时箱内空气稀薄，水分蒸发，箱内温度可能稍稍低于要求的温度，须注意调节温度至需要的范围。

应注意，当抽至所需气压，而须切断抽气机电源前，应先关闭抽气机与吸湿系统连接处的阀门，然后再断抽气机电源，以维持干燥箱内的低压，和防止吸湿系统中浓硫酸的倒吸。而在开动抽气机时恰好相反，须先开动抽气机（接电源），再拧开阀门。

样品约经5 h以上的干燥时才能使水分逐尽。这时先关闭抽气系统与抽气机间的阀门，再断电停止抽气。然后小心拧开密闭烘箱上进气导管的阀门，使空气徐徐进入烘箱，进气不能过速，以免空气剧烈流动而吹散已烘干的样品。打开烘箱门，取出铝盒，盖紧，移入干燥器中，冷却至室温后称重。同前计算法，计算水分%。

4.注释　减压干燥法所需温度与压力有关。可参考附录十七“不同温度下水的蒸气压”表，以选择相应压力及温度。但一般温度不宜过低，低温需干燥时间长，否则水分不易逐尽。

五、蒸馏法

（一）适用范围　本法利用双液体系原理，而使待测样品中水分的沸点下降。由此在较低温度下样品中水分即能迅速被蒸馏出来。故适用于水分高的新鲜植株样品，或含挥发性油和干性油等易氧化的油质样品。

（二）试剂及仪器装置

1.甲苯或二甲苯。

2.水分测定蒸馏器。

（三）测定步骤　将水分测定蒸馏器各部分，用铬酸-硫酸溶液仔细洗涤，再用水充分冲洗，移入烘箱中烘干，以防止测定时带入水分及测定时样品中水滴沾附于蒸馏器内壁。

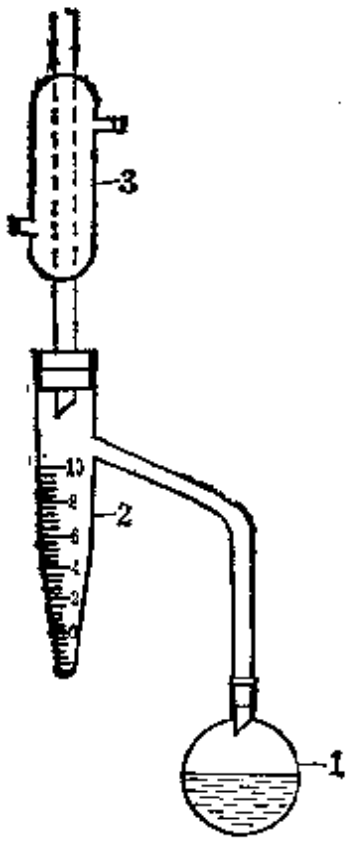


图 26—1　水分测定蒸馏器

1.蒸馏烧瓶　2.水分承受器

3.冷凝管

准确称取剪碎的均匀样品。(称样以样本内水分含量不超过承受器上的体积刻度为度。体积刻度为10ml者，可称样 8 — 9 g，体积小者可相应减少)。将样品置于洁净且经烘干的蒸馏烧瓶内。加入甲苯或二甲苯约75ml，使样品全部淹没。按图26-1把仪器各部分连接好(严防各磨口接头漏气、着火)，接通冷凝管，打开加热电源，以文火徐徐加热蒸馏烧瓶。此时甲苯和样品中水分共同被馏出，然后被冷凝管冷却后皆成液滴回滴于承受管中。水比重大于甲苯，故可在承受管底部累积。待大部分水分被馏出后，再增大火力，直至承受管中水分体积不再增加，且水液上层甲苯液已澄清透明，不因再含微水粒而浑浊为止。关闭

加热电源。如冷凝器及承受管上部内壁有水滴沾附，可用饱醮甲苯的小长柄毛刷将冷凝管壁上的水滴推刷下去，或从冷凝管顶注入少量甲苯以冲洗水滴。承受器内壁上的水滴，可用干燥玻棒推至水液内。待承受器内溶液冷却至室温时，读取水分体积（毫升）数。

（四）结果计算

$$水\% = \frac{V \times D}{W} \times 100$$

式中：V——承受管中水层的体积（ml）；

D——水的比重；

W——样品重（g）。

（五）注释

①本法是根据双液系共馏原理；当二种互不相溶的液体共馏时，此混合物的蒸气压等于其各组份蒸气压之和，而混合物的沸点则小于各组份各自原有的沸点。甲苯和样品中水分互不相溶，在蒸馏瓶内构成双液体系，形成恒沸混合物，此混合物沸点即低于甲苯（110.8℃）和水（100℃）的沸点。所以可以在较低的温度下，馏出样品中水分，而达测定目的。

②与水组成恒沸物的物质称载体，载体中二甲苯比甲苯好，所需蒸馏时间短，水的回收率也较高，但二甲苯价格较高，而甲苯价格要便宜得多，故目前以用甲苯为多。无论是甲苯或二甲苯，都是易燃物质。应注意防火。

③开始蒸馏测定时需文火，因水和甲苯所组成的恒沸混合物沸点低（84℃），当大部分水分被馏出后，恒沸混合物的沸点，随水分的比例减少，而沸点上升。当蒸馏烧瓶中仅剩有甲苯溶液时，沸点即上升为甲苯的沸点（110.8℃）。为赶尽蒸馏烧瓶内样品中的残余水分，故要最后加大火力。

第二节　粗灰分的测定

（一）适用范围　本法适用于含磷较高种子类样品的测定。

（二）试剂配制

1.醋酸镁酒精溶液　称15g〔$Mg(C_2H_3O_2)_2$〕，溶解于1L酒精中，放置过夜，若溶液浑浊需过滤。

2.0.5%三氯化铁溶液　称0.5g$FeCl_3 \cdot 6H_2O$，溶解于100ml水中。

（三）测定步骤　将坩埚洗净，用三氯化铁液对坩埚及盖编号，置于600℃高温电炉中灼烧半小时，待炉温降至200℃时，将坩埚移入干燥器中。冷却至室温，称重。必要时再灼烧、冷却、称重，至恒重止。在已知恒重的坩埚中，称取样品2.000—3.000g，用吸管吸取3 ml醋酸镁酒精溶液润湿全部样品。小心用火点燃样品，使蒸去酒精，然后把坩埚置于电炉上缓缓加热炭化，直烧至无烟时，移放入马福炉中，用550—600℃高温灼烧至灰分近于白色止（约需半小时左右）。将坩埚稍经降温后，移入干燥器中冷却至室温，称重。再次高温灼烧20min，冷却称重，直至恒重。如果灼烧后发现黑色碳粒较多，可在冷却后加水湿润，使包裹碳粒的盐膜溶解，碳粒暴露，再在水浴上蒸干，同上灼烧，称量。

空白试验：在另一个已知重的空坩埚中加3ml醋酸镁溶液，同上述方法，蒸去酒精，置550—600℃马福炉中灼烧。冷却后称重，减去空坩埚重即为醋酸镁灼烧后的灰分（氧化镁）重。

（四）结果计算

$$粗灰分\% = \frac{W_2 - W - W_3}{W_1} \times 100$$

式中：W——坩埚重（g）；

W_1——样品重（g）；

W_2——灰分＋坩埚重（g）；

W_3——空白试验所得醋酸镁灰分重。

（五）注释

①样本中加入醋酸镁作助燃剂，可以加速氧化速度，同时温度高达800℃，也不致引起磷的损失，故可缩短灰化时间，并可

减少灰化时出现的熔融现象。对含硫、氯较高的样品则可用碳酸钠或石灰溶液浸透后再灰化，可防止硫、氯的挥发损失。为防止灰化时硼的挥失，则样品可先加氢氧化钠，然后再行灰化。但加入碱性物质灰化时要用铂坩埚，加入量皆要做空白校正。

灰化用的样品通过1 mm筛孔即可，不宜太细，以免灼烧时飞失。样本应疏松地装入坩埚中，才能较易氧化完全。

②也可用煤气灯或酒精灯炭化，将盛有样品的坩埚斜放于泥三角上，半盖坩埚盖，用小火加热，使样品在通气状况下逐渐炭化。

③如果灰化时温度能逐步上升并控制在525°C以内，则磷、钾、硫、氯等元素的损失可降至最低限度，也可不必加入醋酸镁等类助燃剂。

第三节　蛋白质的测定

一、开氏法测定粗蛋白质

（一）适用范围　本法适谷物及油料作物种子中粗蛋白质测定，是农牧渔业部部颁标准法，即用开氏法测总氮量，再乘以蛋白质换算因数，而得粗蛋白质含量。

（二）试剂配制

1.0.02*N*硫酸标准液（此浓度适用于谷类作物种子）或0.05*N*硫酸标准液（此浓度适用于大豆种子）。

2.其余试剂同第二十二章第一节中硫酸—混合盐消煮法。

3.蔗糖（分析纯）。

（三）测定步骤　将选有代表性种子，按四分法取样后，置60°C烘箱中干燥，用粉碎机磨碎，通过0.5mm孔径，置磨口广口瓶中保存。

称样0.5000—0.1000g，放入50ml开氏瓶中，加入2—4g混合盐催化剂和5—8 ml浓硫酸，混匀放置过液。将开氏瓶倾斜置于电炉上，开始用小火加热，待泡沫停止后加大火力，保持开氏瓶

中液体连续沸腾，沸腾的酸应在开氏瓶颈中部冷凝回流，待消煮液无微小碳粒并呈透明的浅绿色时，继续消煮30min（含蛋白质高的样品，如豆类，需煮60min）。

待消煮液稍冷却后，无损地移入100ml容量瓶中，多次用水洗涤，冷却后定容。放置澄清。

用移液管吸取待测液5.00或10.00ml（含NH_4-N约1 mg），放入半微量定氮蒸馏装置中，加入约5 ml40%氢氧化钠进行蒸馏。具体测定步骤可见第九章土壤全氮测定。

按同样条件，称0.1g蔗糖代替样品做空白试验。

（四）结果计算

$$\text{粗蛋白质}\% = \frac{(V - V_0) \times N \times 0.014 \times \text{分取倍数}}{W\ (1 - \text{水分率})} \times K \times 100$$

式中：V——滴定样品时所用标准酸的毫升数；

V_0——空白测定所用酸的毫升数；

N——标准酸的当量浓度；

0.014——氮的毫当量（g）；

取用量倍数——本操作步骤中为100/5或100/10，即为20或10；

W——称样重（g）；

K——蛋白质的换算因数。一般情况下为6.25，这是由蛋白质平均含氮量为16%计算而得，即100/16＝6.25。但由于各种作物蛋白质中含氮量不同，其换算因素也各不相同。各类作物蛋白质换算因数，可见表26-3。

表26-3 各类作物的蛋白质换算因素

作物（种子）	蛋白质换算因素
麦类、杂豆类	5.70
水稻	5.95
高粱	5.83
玉米、大豆及其它谷类作物	6.25

二、染料结合法

（一）适用范围　本法简称DBC(Dye Binding Capacity)法。是利用蛋白质组成中的碱性氨基酸能与染料(金橙G）结合，而降低染料浓度，进而推算样品对染料的结合量。并由此间接测定种子中蛋白质含量的方法。方法简便，快速，对一些谷类作物的测定，与开氏法有较好的相关性。可用于开发作物品种资源及蛋白质育种筛选工作中大批样品的蛋白质测定工作。

（二）试剂配制及仪器

（1）0.1%金橙G染料溶液：称取20.7g柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）溶于300—400ml温水中，另取1.44克磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)溶于少量水中，将两种溶液倒入1L量瓶中。再准确称取1.000g金橙G($C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2$，分子量452.38)，置小烧杯中，加少量热水溶解，也倒入容量瓶中，滴入10%百里酚酒精溶液3—5滴（防止染料生霉），然后用水稀释至刻度，摇匀。此即浓度为1 mg/ml的染料原液，pH为2.2。

（2）电动谷物磨碎机（8000转/分）。

（3）扭力天平（1/100）。

（4）康氏电动振荡机（240次/分）。

（5）电动离心机（4000转/分）。

（6）G×D-201型蛋白质分析仪（短光径光电比色计），由北京宣武仪器厂生产。

（三）测定步骤

1.样品染料结合量测定　取约5 g样品（小麦、水稻、玉米）置60°C烘箱中烘干，在电动谷物磨碎机中用5 s二次的时间磨碎样品〔能全部通过0.25mm筛孔（60目）〕，全部清扫出，混匀，装入小铝盒中备用。测定前将样品放入65°C恒温箱中过夜（南方湿度变化较大，一律以65°C烘干代替风干样品）。翌晨取出置干燥器中冷却半小时。迅速称取200—700mg（准确至±1 mg）置50ml三角瓶中，加入0.1%染料溶液25.00ml塞好瓶口，在水平

振荡器上振荡40—60min，使染料溶液与样品充分反应。振荡完毕，将反应后的浑浊液倾入离心管中（应在粗天平上调节每对离心管，使达到等重），再置入离心机中，以2500—3000转/分的速度，离心8—12min，直至上部溶液澄清为止。用G×D-201型蛋白质分析仪进行比色测定，用482nm波长读取待测液的吸收值A。并以A值从染料工作曲线上查得反应后的剩余染料浓度C。

染料工作曲线的绘制：吸取0.1%染料溶液0，10，30,50，60，70，80ml分别置100ml容量瓶中，用水定容，即得浓度为0，0.1，0.3，0.5，0.6，0.7，0.8mg/ml的系列染料标准液，同样用上述蛋白质分析仪进行比色测定，绘制吸收值A对染料浓度C（mg/ml）的工作曲线。

样品染料结合量（DBC）值的计算：

$$\text{染料结合量,DBC值} = \frac{V\ (C_0 - C)}{W}$$

式中：DBC值——每克样品所结合的染料毫克数；

V——与样品作用的染料液体积（ml）；

C_0——染料液原始浓度（1 mg/ml）；

C——染料与样品作用后剩余浓度（mg/ml）；

W——样重（g）。

2.制作染料结合量与粗蛋白质的回归方程或曲线　选粗蛋白含量由低到高的与待测样品同一种类的谷物样品30个左右，用开氏法测定其粗蛋白质%；再对这30个样品用上述步骤1，测其染料结合量。以其染料结合量为自变量X，粗蛋白%为因变量Y，配置回归方程：$Y = aX + b$，或根据a，$\bar{X}$，$\bar{Y}$划出回归曲线。

（四）结果计算

将待测样品的染料结合量DBC值，作为X值，代入回归方程，求得的Y值即为样本粗蛋白质%含量。或直接从回归曲线上查得粗蛋白质%。

（五）注释

①本法测定蛋白质量的原理是利用蛋白质组成中的碱性氨基酸能与金橙G等染料结合。结合量的大小与碱性氨基酸量有良好的相关性。而蛋白质中碱性氨基酸的量是恒定的，故可通过染料结合量大小，求出蛋白质含量。或直接由染料结合量大小来评比同一类作物品种间蛋白质含量的相对高低。

②用本法测定玉米中蛋白质含量时，应把普通玉米和高赖氨酸品种的玉米分开，分别配置各自的回归方程或曲线。因这二种玉米的蛋白质组成中，与测定有关的碱性氨基酸之一——赖氨酸的比例不同。

③测定时每次振荡时间及振速必须一致。振荡前加染料的速度也要快，以免同一批样品前后反应时间不一致。力求每次测定的反应条件一致。

④比色时如无GXD－201型蛋白质分析仪时，可以采用一般光电比色计。但必须将待测染料液稀释50倍，采用0.5cm杯径的比色杯，482nm波长进行比色。

⑤如对大批样品的测定只需了解相对的蛋白质含量高低为目的时，则不必制作回归方程或曲线。而欲用染料结合量来估算样品粗蛋白%时，才需配置回归方程。但配置回归方程所用样品，必须与待测样品同一类型，在同一测定条件下进行。不同谷物样品，应分别配置各自的回归方程或曲线。

⑥也可以不经求DBC值，即直接将样品比色的吸光度与开氏法测得的蛋白质%配置回归方程，计算时，将待测样品的吸光度代入方程，即可计算出蛋白质的百分含量。

三、双缩脲法

（一）适用范围　因蛋白质中肽键在碱性溶液中能与二价铜离子形成蓝紫色络合物，在一定范围内，其颜色深浅与蛋白质含量成正比。本法利用此原理直接测定样品中蛋白质含量，方法手续简便。适用样品广泛，可对一般谷物如小麦、大麦、水稻、玉米等进行测定。但准确度稍低。适用于同一作物品种间蛋白质含

量的对比研究。

（二）试剂配制

1.碱性异丙醇　取氢氧化钾（粉状，二级）5.16g，溶于300ml水中，全部转移入1L容量瓶中，再加入600ml异丙醇，定容。摇匀。

2.异丙醇及粉末状碳酸铜试剂。

（三）测定步骤　称待测样品1.00±0.01g（过0.18mm筛），放入250ml三角瓶中，加入2 ml异丙醇及1.0±0.1g碳酸铜粉末，用移液管加入50ml碱性异丙醇溶液，在振荡器上强烈振荡15min，放置15min使溶液充分显色。过滤或在6000转/分下离心10min，取得清亮的溶液，在550nm波长处进行比色测定，测得吸收值。

工作曲线绘制　取与待测样品同一品种的样品30个左右（要求蛋白质含量从高到低各不相同）用开氏法测其蛋白质含量，用双缩脲法比色测其吸收值。绘制蛋白质与吸收值的工作曲线。或计算出其回归方程式。

（四）结果计算

$$\text{蛋白质}\% = \frac{\text{从工作曲线查得蛋白质含量（g）}}{\text{样重（g）}} \times 100$$

或用待测样品的吸收值，代入回归方程而计算出其蛋白质的含量。

（五）注释　本法在一定浓度范围内（1—15mg蛋白质/10ml）所产生的紫色络合物颜色深浅与蛋白质含量成正比。显色时放置时间必须严格掌握一致。

四、铜盐沉淀法测纯蛋白质

本法测定的含氮物质不包括非蛋白质物质。因此通过蛋白质换算因素而得的是纯蛋白质%。

（一）试剂配制

1.6%硫酸铜　60g$CuSO_4 \cdot 5H_2O$溶于1L水中。

2.1.25%氢氧化钠　12.5gNaOH溶于1L水中。

3.其它试剂同第二十二章第一节中硫酸-混合盐消煮法及蒸馏法。

（二）测定步骤　称取1.000—2.000g经0.42mm孔径的风干样品，于150ml烧杯中，加约50ml热水，放入40—50°C的水浴上加热10min。烧杯内物质还未冷时，随即加25ml 6 %硫酸铜溶液，然后一边搅拌，一边缓缓注入25ml 1.25%氢氧化钠溶液。如此形成的碱式硫酸铜〔$CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$〕，将使样品中的蛋白质沉淀。可用石蕊试纸在烧杯中检查，溶液不应是碱性反应。因为碱性反应会引起凝结的蛋白质溶解。放置0.5—1 h（也可放置过夜），用倾泻法过滤，即将沉淀上部液体沿玻棒倒到漏斗中，沉淀留在烧杯中用热水洗几次，而后将沉淀不使损失地移至漏斗上，并继续用热水洗至滤液遇5 %氯化钡不再产生硫酸钡白色沉淀为止。此时间接指示非蛋白质含氮物已被洗净。

将带有沉淀的漏斗在50—60°C烘干，直到失去大部分水，将滤纸及内容物从漏斗上取下，并卷成筒状，毫无损失地移入250ml开氏瓶中，用量筒加入浓硫酸20—30ml，放置2 h或过夜。加入1：10硫酸铜—硫酸钾5 g，倾斜置于电炉上先用小火加热，逐渐升温（避免黑色物升于瓶颈或溅于瓶外），直至出现白色蒸气后才可加大火力使沸腾，消煮至溶液呈透明的淡绿色，再消煮30min。取下凯氏瓶，冷却，用蒸馏水将消煮液一起洗入250ml容量瓶中，冷却至室温后，用水定容。摇匀。

吸取5—10ml待测液用半微量法测氮（含氮约0.5—1 mg）。用普通定氮装置时，可吸取25—50ml（含氮约10—20mg）。测定同时作空白试验。

（三）注释　所获蛋白质沉淀不必烘至过干，以免沉淀发脆，塞入开氏瓶时容易损失。只须烘至将滤纸卷成筒状而无水分渗出即可。

表 26-4　各种作物收获物中蛋白质的含量范围（干重%）

作物名称	蛋白质%(干基)	作物名称	蛋白质 %(鲜基)
菜　豆	15.0—30.5	马铃薯	0.7—2.7
洋扁豆	24.6—34.1	冬笋	1.0—1.5
豌　豆	22.0—34.0	甜　菜	0.7—1.4
蚕　豆	27.0—35.0	萝　卜	0.6—1.2
大　豆	29.4—50.4	胡萝卜	0.6—1.9
亚　麻	2.00—30.8	洋　葱	1.9—2.8
向日葵(种仁)	21.1—30.2	大　蒜	6.7
棉　花(种仁)	28.6—42.0	菠　菜	2.3
花　生(种仁)	19.8—30.0	芹　菜	1.3—3.6
小　麦	14.4—24.1	番　茄	0.3—0.8
黑　麦	8.3—19.4	茄　子	0.6—1.2
大　麦	10.6—20.4	辣　椒	0.7—1.1
燕　麦	8.0—17.3	南　瓜	0.4—1.0
稻　(种仁)	7.8—14.5	黄　瓜	0.5—0.9
玉　米	9.0—13.2	甘　蓝	1.2—2.6
小　米(种仁)	10.2—21.5	花椰菜	2.4
高　粱	9.5—15.3	浆　果	0.3—1.9
荞　麦(种仁)	12.8—19.0	核　桃	16.1—28.9
		高粱叶	12.4—17.5
		高粱茎	4.0—7.5

第四节　种子中赖氨酸和色氨酸的测定

一、染料结合赖氨酸法（DBL法）

（一）适用范围　本法能给出样品中赖氨酸的绝对含量，有较高的准确度与重现性。适用于成批样品分析，不仅可用于谷物品质的育种而且也为食品、饲料等的蛋白质营养评价提供手段。染料结合法原用于测定蛋白质中碱性氨基酸（精氨酸、组氨酸、赖氨酸）量，但在加入掩蔽剂-丙酐酸条件下，丙酐酸能使碱性氨基酸中的赖氨酸的ε-氨基丙酰化，而失去与染料结合能力。因此本法即利用样品与丙酐酸结合前后二项测定的染料结合量之差值，求得赖氨酸量。

（二）试剂配制

1.磷酸盐缓冲溶液　3.40g磷酸二氢钾（KH_2PO_4），20.0g草酸（$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$），分别溶于水中，定量地转移到1 L容量瓶中，然后加入1.7ml磷酸（H_3PO_4，85%），60ml冰醋酸和1ml丙酸，用水定容。

2.染料溶液　称取1.363g酸性橙12（Acid Orange 12，分子量350.37），用磷酸盐缓冲液溶解并稀释至1L。此染料液的浓度为3.89毫摩尔（mmol），或含染料1.363mg/ml。染料来源不同，纯度不同，故须对染料纯度进行校正。

3.半饱和醋酸钠溶液　取一定量的无水醋酸钠（NaOAc）或醋酸钠（$NaOAc \cdot 3H_2O$），先配成饱和溶液，再用等体积水稀释为半饱和溶液。

4.丙酸酐（三级）

（三）测定步骤

1.工作曲线的绘制　在样品测定同时，分别吸取3.89mmol染料液28.3，30.9，33.4，36.0，38.6，41.1，43.7，46.3，48.9ml各于100ml容量瓶中，用磷酸盐缓冲液或水定容，即得浓度为1.1，1.2，1.3，1.4，……1.9mmol的染料系列标准液。吸取此系列标准液各20.0ml于30ml的玻璃反应管中，分别加入2.00ml半饱和醋酸钠溶液及0.20ml磷酸缓冲液，充分混匀，在G×D－201型蛋白质分析仪上测定透光率T值。在半对数坐标纸上，以透光率T值为对数纵坐标，染料溶液浓度为直线横坐标，绘制工作曲线。

2.样品测定　称取通过0.25mm孔径（60目）的样品100—1000mg（准确至±1mg，含精氨酸、组氨酸之和约为7.5mg）两份，标为A及B。另取此样品两份（使含精氨酸、组氨酸及赖氨酸之和约为7.5mg），标为C及D。将样品分别放入30ml玻璃反应管中。向A及B管中加入2.00ml半饱和醋酸钠溶液及0.20ml丙酸酐，向C、D管中加入2.00ml半饱和醋酸钠溶液及0.20ml磷酸缓冲溶液。盖紧盖子，用振荡器振荡10min。取下反应管，向A、B、C、D各管中加入20.00ml 3.89mmol染料溶液。盖紧塞子，再在振

荡器上振荡进行染料结合反应：一般谷物振荡60min，豆类等蛋白质含量高的样品振荡2—3h，鱼粉等则需6h。反应结束后，取6—10ml浑浊的反应液，注入离心管中，以4000转/min的速度离心10min。取出上清液，用G×D-201蛋白质分析仪测定透光率T值。

（四）结果计算

根据透光率在工作曲线上查出A、B、C、D各管中反应后剩余的染料浓度，分别为C_A，C_B，C_C及C_D，取C_A，C_B的平均值为$C_{A,B}$及C_C，C_D的平均值为$C_{C,D}$，按下式计算样品的赖氨酸%。

$$\text{赖氨酸}\% = \left(\frac{3.89 - C_{C,D}}{W_{C,D}} - \frac{3.89 - C_{A,B}}{W_{A,B}}\right) \times \frac{V}{1000} \times 0.1462 \times 100$$

式中：3.89——染料溶液的初始浓度（mmol）；

$W_{C,D}$——C或D管中未酰化的样品重量（mg）；

$W_{A,B}$——A或B管中酰化的样品重量（mg）；

V——加入染料溶液的体积；

0.1462——赖氨酸的毫摩尔（g）。

（五）注释

①如用一般光电比色计比色时，染料液应用磷酸缓冲液稀释50倍，采用0.5cm比色槽，482nm波长读取吸收值A，用普通方格纸绘制工作曲线。

②染料结合反应是可逆平衡反应。它不仅受pH影响，还受平衡时染料的浓度即样品称量多少的影响。一般应尽量选择称样量使平衡时A、B管与C、D管的染料浓度相近，且使透光率落在工作曲线范围之内。根据一些单位研究推荐的称样量列于表26-5。

③在染料结合反应中染料与样品蛋白质中赖氨酸等碱性氨基酸的反应是等摩尔数结合的。所以用毫摩尔表示的两项（酰化与未酰化）平行测定的染料结合量的差值就是样品中赖氨酸的毫摩尔数，用此值可计算样品的赖氨酸含量%。

表 26-5　DBL法的推荐称样量

分析样品	称样量 (mg)	
	样品A或B	样品C或D
籼稻	800	600
粳稻	700	500
冬麦、春麦、大麦	500	400
普通玉米	800	600
高赖氨酸玉米	700	500
高粱	1000	700
干草粉	500	400
向日葵、油菜	200	150
大豆	180	100
花生	150	100
鱼粉	140	70
血粉	75	50

二、茚三酮比色法测赖氨酸

（一）适用范围　茚三酮在一定碱性条件下可与谷物蛋白质中赖氨酸的ε-NH_2反应，并在有镉离子存在时生成红色化合物，红色化合物愈深，蛋白质中赖氨酸愈多，故可定量测定赖氨酸含量。但此反应并不专一，样品中游离氨基酸及蛋白质也会与茚三酮反应。故本法虽简便，灵敏，但只能做为一个粗放的筛选法。

（二）试剂配制

1.茚三酮显色液　称取茚三酮1g，氯化镉($CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$) 2g于100ml棕色容量瓶中，加入25ml甲酸钠缓冲液溶解，再加入乙二醇至刻度。充分摇动，在室温下放置一天使用。应现用现配，最多两天。若有沉淀，应过滤后使用。

2.甲酸钠缓冲液　称取30g甲酸钠，溶解于约60ml水中，加入10ml 88%的甲酸，用蒸馏水稀释至100ml。

3．2％碳酸钠。

4．4％碳酸钠。

5.1：1乙醇液　取95%乙醇500ml，用蒸馏水稀释至1L。

6.亮氨酸标准溶液　精确称取在105℃下烘2h的亮氨酸50.0mg置一小烧杯中，加约1ml 0.5*N*盐酸，待溶解后，用蒸馏水移至100ml容量瓶中，定容摇匀。此标准母液浓度为500μg/ml。分别吸取此母液2，4，6，8，10，12，14ml，放入25ml容量瓶中，用蒸馏水稀释定容至刻度。摇匀备用，此系列标准液浓度分别为40,80，120，160，200，240,280mg/ml。

（三）测定步骤　准确称取风干磨细通过0.25mm孔径的样品（油料作物种子须经脱脂，玉米可去胚后磨碎，其它含油少的种子可直接风干磨碎）30mg，放入试管，加入0.3g干净的细石英砂及1ml 2%碳酸钠，用圆头玻棒充分研磨2min，然后放入80℃恒温水浴中提取10min。同时做一试剂空白（即只加0.3g细石英砂，不加样品）。取出试管，各加2ml茚三酮显色液，摇匀，在80℃水浴中保温显色30min。取出立即放入冷水浴中冷却，3min后再向各试管加入1：1乙醇液10ml，摇匀，过滤或取其清液，用绿色滤光片或在520nm波长处、10mm杯径与空白一起测定吸光度。

工作曲线绘制：吸取水及40，80，120，160，200，240，280μg/ml亮氨酸系列标准液各0.5ml于试管中，各加0.5ml 4%碳酸钠，混匀，加入2ml茚三酮试剂，充分混匀后放入80℃水浴中保温30min。以下步骤同样品测定。以吸光度为纵座标，亮氨酸微克数为横座标绘制工作曲线。系列标准液亮氨酸微克数为20,40，60，80，100，120，140。

（四）结果计算

$$\text{赖氨酸}\% = \frac{D \times 100 \times 1.11}{30 \times 1000} - A$$

式中：　D——根据样品吸光度在工作曲线上查得对应的亮氨酸减去空白后的微克数；

1.11——标准液由亮氨酸配制，此为由亮氨酸换算成赖氨酸的因数；

A——样品修正值，指样品中游离氨基酸量。不同作物修正值不同。小麦0.05%，高粱0.04%，水稻0.01%，玉米0.01%。

如计算结果欲以蛋白质百分数表示时，则将计算结果被其蛋白质量除，取其百分数即可。

（五）注释

①亮氨酸碳原子数目与赖氨酸相同。由于亮氨酸有一个氨基，相当于蛋白质中赖氨酸的ε－氨基，二者与茚三酮反应机理相同，所以通常用显色稳定的亮氨酸制成标准溶液，绘制工作曲线。

②测定时保温和提取时间必须准确控制。大批样品分析时，可先将试管放于铁丝筐中，每筐带一个空白，放入水浴中后，要不停摇动铁丝筐，以保持水温均匀。水浴温度应严格控制在80℃。

三、酶水解-三氯化铁-冰醋酸法测色氨酸

（一）适用范围　本法常用于谷物和饲料中的色氨酸测定，方法简单、快速，尤适于谷物高色氨酸筛选工作之用。方法是鉴于玉米谷物中的蛋白质经木瓜蛋白酶水解后，色氨酸解离出来。在浓硫酸存在时，三价铁离子将醋酸氧化为乙醛酸（CHO·COOH）。色氨酸中的吲哚基与乙醛酸缩合成红紫色化合物，颜色深浅与色氨酸含量成正比。

（二）试剂配制

1.正己烷或乙醚或石油醚（三级）。

2.0.1*N*醋酸钠缓冲液（pH7.0）　称取13.608g结晶醋酸钠，放入1L容量瓶中，用蒸馏水溶解后，定容至刻度。

3.木瓜蛋白酶溶液　按4mg木瓜酶，溶于1ml的0.1*N*醋酸钠缓冲液中的比例配制过滤后使用（现用现配）。

4.混合显色剂　（1）快速称取270mg三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$），溶于0.5ml蒸馏水中，用冰醋酸稀释至1L。（2）30*N*硫酸（833.3ml浓硫酸溶于167ml水中，使最终体积为1L）。使用前

将等体积（2）徐徐倒入（1），等量混合即成。

5.色氨酸标准贮备液　将色氨酸于105℃烘箱中烘2h，取出放入干燥器中，冷却至室温。称取25.0mg，放入250ml容量瓶中，加少许蒸馏水，以热水浴加热使其溶解。冷却，定容。此为100ppm色氨酸标准贮备液。

（三）测定步骤　称取磨细通过0.5mm孔径的样品0.100g于10ml离心管中（油料作物种子应用正己烷或乙醚连续浸提样品滤纸包6—8h，使脱脂），加4.00ml木瓜蛋白酶液，加塞振荡3min，使样品充分湿润，但勿使沾附管壁。置65℃保温箱中酶解过夜。次日取出酶解液，振荡1min，冷却至室温。然后以每分钟3000转离心15min。

吸取上部清液1ml于10ml比色管中，加4.00ml混合显色剂，摇匀，置65℃保温箱中15min，取出冷却，在545nm波长处进行比色，读取吸光度。从工作曲线上查得色氨酸ppm数。同时作空白试验，用0.1ml水代替样品，放在10ml离心管中加木瓜酶液4.00ml，以下按样品测定步骤同样进行酶解及显色。样品色氨酸ppm数减去空白试验的ppm数，再计算色氨酸%。

工作曲线绘制：用10ml微量滴定管，装100ppm色氨酸标准液，准确向8个10ml容量瓶中分别加入1.0，1.5，2.0，3.0，4.0，5.0，6.0，7.0ml，用pH7.0醋酸钠缓冲液稀释至刻度。此浓度分别为10，15，20，30，40，50，60，70ppm各吸取1ml于10ml试管中。另吸取1ml pH7.0的醋酸缓冲液（作空白）于10ml试管中。各加4.00ml混合显色剂，摇匀。以下按样品测定步骤进行显色。以吸光度为纵坐标，系列色氨酸浓度（10—70ppm）为横座标，绘制工作曲线。

（四）结果计算

$$\text{色氨酸}\% = \text{色氨酸ppm} \times \text{液样比} \times 10^{-4}$$

蛋白质中色氨酸的百分含量：

$$\frac{\text{色氨酸}}{\text{蛋白质}}\% = \frac{\text{色氨酸}\%}{\text{蛋白质}\%} \times 100$$

式中：色氨酸ppm——由工作曲线上查得样品的ppm数减去空白试验的ppm；

液样比——本操作为$\frac{4}{0.1}=40$；

10^{-4}——由ppm换算成%。

（五）注释

①本法要求65℃保温显色，必须严格控制温度和时间，否则结果不一致。

②色氨酸标准液，须现配现用，常温下保存最多不超过叁天，以免生长霉菌，影响测定结果。

第五节　粗脂肪的测定

一、油重法

（一）适用范围　本法适用于油料作物（包括大豆）种子中粗脂肪含量，测定结果准确、稳定。为农业部部颁标准测定法。方法鉴于植物脂肪能溶于乙醚（沸点35℃）、石油醚（30—60℃）等有机溶剂，因此用这些有机溶剂将植物样品中的油脂浸提出来。然后加热赶去溶剂，即可求得脂肪%。

（二）试剂及仪器

1.无水乙醚　使用工业用乙醚时须先经纯化去水：将约300ml工业用乙醚放入分液漏斗中，每次加100ml水振荡，洗2—3次，洗去丙酮及酒精等杂质。将乙醚层放入试剂瓶中，加入固体颗粒状或经750℃熔化过的二氯化钙（$CaCl_2$），直至吸水固体不再流散为止。这一作用要进行几天。最后将乙醚放入另一试剂瓶中，加入几小片擦净的金属钠，放置至不再放出氢气为止。整个操作须在低温无明火条件下进行。一般二级品乙醚及一级石油醚不含有水，可不必进行以上纯化及脱水处理。

2.索氏脂肪浸提器（图26-2）。

3.恒温水浴　误差±2℃。

4.普通中速滤纸　10×10cm或用滤纸筒代替。

（三）测定步骤

1.分析样品制备　种子经清选后，从中均匀取样，大粒种子不少于25g，小粒种子不少于10g，放入烘箱80°C烘2h，冷却。谷粒和豆类等含油量不很高的植物样品，粉碎过0.5mm筛。大粒油料种子如花生、蓖麻子仁、向日葵子仁、油桐子仁等用刀片切成（或剪碎）约0.5mm薄片。小粒油料种子如芝麻、油菜籽等先不粉碎，装入磨口瓶中备用。

2.测定　浸提前，先将脂肪浸提器的三个部分——烧瓶、浸提器和冷凝管洗净、烘干。烧瓶经100—105°C烘3h，取出置干燥器中冷却30min，称重。再放入烘箱烘1h，称重。二次重量之差不超过0.0005g。记录烧瓶重。

用牛角匙将已制备好的样品称取1—2g（精确至0.0001g，谷物种子1—2g，油料种子1g）。仔细地放在脱脂滤纸中包好，用脱脂线包扎好。滤纸包的大小以能平整地放入浸提器内为度，其宽度不得大于浸提器内径，长度不超过提取器的虹吸管高度（图26-2），否则将影响浸提完全。或将称样装在滤纸筒里，并塞上一卷脱脂棉。将滤纸包或滤纸筒装入浸提器内。

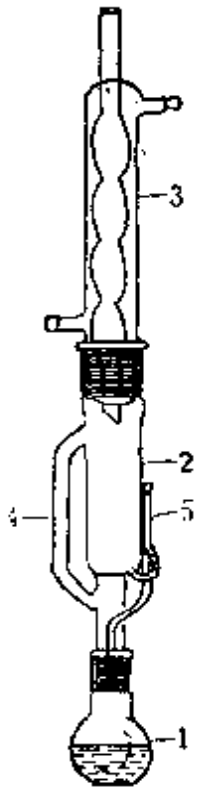


图26-2　索氏脂肪浸提器

1.烧瓶　2.浸提器　3.冷凝管
4.浸提器侧管　5.虹吸管

烧瓶中装入2/3溶剂（乙醚或石油醚）仪器按图26-2安装好，整个仪器固定在铁架上，检查磨口是否拧紧，勿有漏气。烧瓶的1/2应浸入水浴锅中，通入冷凝水，加热水浴锅，并控制温度于50°C±。室内切忌直接火焰，以防乙醚蒸气着火

燃烧。

浸提时，烧瓶中溶剂被加热沸腾，其蒸气由侧管进入冷凝管，冷凝为液体，滴入浸提器中，浸没滤纸包，使样品中油脂溶解，当溶剂在浸提器内积聚而超过虹吸管高度时，溶有脂肪的溶剂就自动地全部导流入烧瓶中。如此反复地将样品中的脂肪浸提出来，并积留于烧瓶中。每小时大约回流 8—10次，浸提时间约12—16h。

浸提完毕，先将滤纸包取出，然后继续将烧瓶中溶剂蒸至浸提器中，等浸提器中溶剂接近虹吸管高度时，取下浸提器，将溶剂倒出。反复操作，直至烧瓶中不再有溶剂蒸气挥发止。此时烧瓶中基本上只残留有脂肪。将烧瓶取出，擦净外壁，置于100—105℃烘箱内，烘3 h，取出，置干燥器中冷却30min，称重。再置烘箱中烘1h后，冷却称重。二次重量之差应不超过0.0005g。

（四）结果计算

$$\text{粗脂肪}\% = \frac{A - B}{W} \times 100$$

式中：A——烧瓶＋脂肪重（g）；

B——烧瓶重（g）；

W——样品重（g）。

（五）注释

①对含油量高的小粒油料种子，由于磨碎过程中，容易出油造成误差，故不事先粉碎。测定时可称取1.0000g，放在研钵内研细，用牛角匙将碎样移入滤纸包，并用滤纸小块擦净研钵及牛角匙上的样粒及油迹，一并放入滤纸包内，封上包口。

②测定所需脱脂滤纸及线，可在测定前将滤纸及线浸泡于乙醚中数天，然后取出在通风处使乙醚挥净。备用。

③脂肪浸提时，室内严禁有明火，并密切注意浸提温度。温度高时逸出冷凝管外的乙醚过多，易发生火灾。此外在冷凝管上端应塞以棉球，以减少乙醚的挥发。浸提时水浴温度保持50℃±，不可更高。

④因乙醚浸出的脂肪（实应为油），不完全是甘油脂，还包括一些类脂肪物质，故称粗脂肪。不同溶剂对类脂肪物质的溶解度不同，因此测定样品时要固定某一溶剂。农业部规定以乙醚浸提为标准法。

二、残余法

（一）适用范围　本法将样品放在浸提器中，用有机溶剂除去脂肪，由样品被除去脂肪后的残余重量计算脂肪%。本法所用浸提器容积大，故可适用于大批样品的脂肪测定。适用于植物种子和茎叶等样品中粗脂肪的测定。

（二）试剂及仪器

1.YG-2型或叶氏脂肪浸提器。

2.其它试剂同油重法。

（三）测定步骤　将经脱脂定量滤纸（中速）剪成7.5×7.5 cm或其它适当规格，并将滤纸折成一边不封口的纸袋。用铅笔编号，顺序排列在培养皿内（每盘不要多于20包），连脱脂线一起送入105℃烘箱中干燥2 h。取出，置干燥器中冷却至室温（30 min），将滤纸袋及一根脱脂线放入洁净的称量瓶中，准确称重（A）。

将同油重法一样经制备的样品（谷物1—2 g，油料种子1g，不必准确称量）小心装入滤纸包中。包扎好后在105℃烘箱中干燥3 h，置干燥器中冷却，准确称重（B）。则B－A为样品重。

将包有样品的滤纸包约20—30包，装入YG-2型或叶氏脂肪浸提器的浸提筒内，安装好仪器（YG-2型浸提器要在溶剂回收嘴上接一短的优质橡皮管，夹上弹簧夹），倒入无水乙醚，使之刚好超过样品包高度，浸泡一夜，将浸泡后的乙醚流入烧瓶中。然后在浸提筒中重新加入无水乙醚，使其完全浸泡滤纸包。连接好浸提器的各部分，接通冷凝水流，在75—80℃水浴中进行浸提（使由冷凝管下滴的乙醚呈连珠状）。浸提时间长短，视含油量多少而定，一般约需6—8 h，如不浸泡过夜，应再延长2 h。浸

抽完毕，取出滤纸包，在通风处使溶剂挥发，然后将各滤纸包，按编号排列于培养皿中，放入105℃烘箱内烘干3 h，置干燥器中冷却后，置原称量瓶中准确称重（C）。B－C则为被浸提出的油重。

浸提器中乙醚的回收：打开回收嘴的弹簧夹，将浸提筒内的溶剂流放入一棕色瓶中。继续加热，使烧瓶中乙醚蒸发，冷凝后滴入浸提筒内，再回收入棕色瓶，经脱水纯化后供下次测定用。

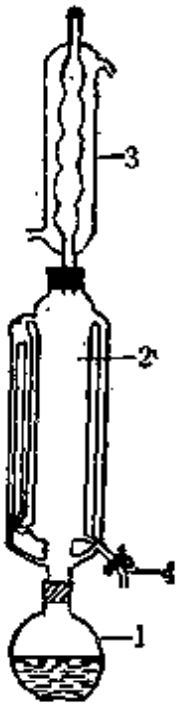


图 26-3　YG-2型脂肪浸提器
1.烧瓶　2.浸提筒　3.冷凝管
4.回收嘴

（四）结果计算

$$\text{粗脂肪}\% = \frac{B-C}{B-A} \times 100$$

（五）注释

①如样品为高油脂含量的小粒种子，称量时须与滤纸包一起放入一小块滤纸在称量瓶中，以备研样后擦净研钵及角匙上的样粒及油迹用。

②烘干后的滤纸在空气中极易吸水，故放入称瓶中称。称时手不要直接接触滤纸及称量瓶，用摄子夹或戴上橡皮指套。所用称量瓶要经常校准重量，用绸布擦掉瓶内外的尘灰和纸纤维等，使其重量误差不超过千分之三。

③提取时水浴温度为75—80℃，远远高于乙醚沸点。所以应注意乙醚蒸气不应有从冷凝管上端逸出的现象。此处“高温”是因浸提筒内样品包数量多，需加快乙醚回流速度，才能将样品中油脂完全带回烧瓶，得到完全脱脂的残余重。

三、研磨浸提法

（一）适用范围　本法为快速脂肪测定法，可称少量样品测

定，但精确度不如前法。

（二）试剂及仪器

1.石油醚，无水硫酸钠，玻璃粉。

2.4号漏斗式玻璃滤器，50ml高型称量瓶。

3.流水唧筒（水力抽气）。

（三）测定步骤　称取烘干样品0.2000—0.5000g，放入小瓷研钵中，加无水硫酸钠和玻璃粉各2—4g，充分研磨至极细。另在4号漏斗式玻璃滤器内，铺一层无水硫酸钠，厚约5mm左右，然后将研磨好的混合物用小驼毛刷小心地移入滤器中，按图26-4装置联接好；广口瓶内装50ml的高型称量瓶，其上口须紧接滤器的下端。称量瓶中放入3—4片2×3cm的滤纸片（用以增加蒸发溶剂的面积，加速蒸发用）称量瓶及滤纸片均须先烘干并称重。浸提时，于滤器中倾入石油醚3—4ml，（可先用此石油醚洗研样用的小瓷研钵数次）慢慢地抽气。抽干后继续加石油醚3—4ml，如此浸提5次，共用石油醚约15—20ml。此时样品中的油脂已浸出，收集于称量瓶内。

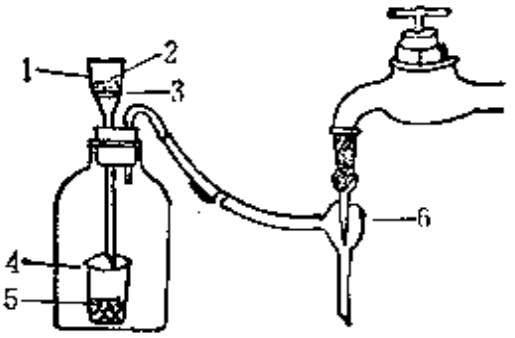


图26-4　研磨浸提法的装置示意图

1.4号玻璃滤器　2.试样＋玻璃粉＋硫酸钠　3.硫酸钠　4.称量瓶　5.滤纸片　6.水力抽气

小心将称量瓶取出，于水浴或电热板上蒸去石油醚（应设法回收）然后移入100℃烘箱内烘至恒重。

（四）结果计算

$$脂肪\% = \frac{称量瓶及油脂重 - 称量瓶重}{样品重} \times 100$$

四、折光法

（一）适用范围　本法只适用于同一类油料种子（如大豆、

油桐、亚麻、花生、芝麻、向日葵、油菜、玉米、可可等种子）样品的含油量测定。方法是选用折光率高的非挥发性有机溶剂浸提样品，由于油的折光率低，所以溶剂溶解脂肪后的混合液折光率必然低于溶剂。因此可由折光率下降程度来测量样品的含油量。对同一类油料种子可以快速地批量进行测定。

（二）试剂及仪器

1.α-溴代萘（液体或柱状固体$n_D^{20}=1.65850$）。

2.折光仪　准确至0.0002。

（三）测定步骤　将经烘干研碎的样品按与α-溴代萘以精确的0.75：1的比例（W/V）称量，如样品称量（g）为：0.30，0.60，0.90，1.20，1.50时，各加α-溴代萘毫升为：0.40，0.80，1.20，1.60，2.00。随即用杵将样品与溶剂小心地一起研磨，注意勿使粘于研钵壁上，研磨至成为均匀糊状为止。放置3—5分钟后再研磨一次。然后用特制的移液管吸数滴溶液，用精密折光仪测定其折光率，准确至0.00002。测定同时读记温度，准确至0.1℃，计算是以20℃为标准的，每较20℃高或低一度，即引入0.00045折光率的校正值。温度高时折光率较低，故须在读得值上加此校正值；温度低时则减此校正值。

（四）结果计算

$$含油\% = \frac{VD}{W} \times \frac{n - n_1}{n_1 - n_2}$$

式中：V——加入α-溴代萘溶剂量（ml）；

D——油的比重（如大豆油比重为0.9240）；

W——样品重；

n——纯溶剂的折光率，如α-溴代萘n_D^{20}为1.65850，八角茴香油n_D^{20}为1.5503，二碘乙烯n_D^{20}为1.742，应根据实际所用溶剂测定而定；

n_1——混合物（溶剂和待测油溶液）的折光率；

n_2——纯油（待测样品的油）折光率。20℃精制大豆油折光率为1.47302，蓖子油为1.4736，芝麻油1.4747，菜子油1.4726—1.4742，花生油1.4720。亦可根据实际所用油脂测定而定。

上式中V、D、W、n、n_2均为已知值，故测得n_1值即可计算出脂肪含量。

（五）注释　特制的移液管由三部分组成（图26-5）；梨形橡皮球、特殊形状的玻璃管和用脱脂棉做的过滤器。玻璃管的小球直径为10—14mm。在小球一侧的管长为80—100mm，另一侧的管长为15—20mm。玻管短的那一段，中部微微拉长（玻管内径约2—3 mm）并弯成60—70°的角度。移液管口处弯曲，使它用于收集，过滤，并在必要时称量液体。使用前先将棉花塞住管口：取一小束脱脂棉，顺着纤维丝拉直并对折起来，然后将棉花折端塞入管内（必须塞紧，以免脱落），棉花末端稍露在外面，在距管口2—3 mm处将棉花剪断。吸取溶液时先将橡皮球缩紧状态安装在玻璃管口上端把棉花球端放入溶液中，稍放置一会，待棉花被溶液浸湿后，放松橡皮球，此时吸进必需量的溶液。最后取下棉花过滤器，此管中的溶液即可供测定折光率。

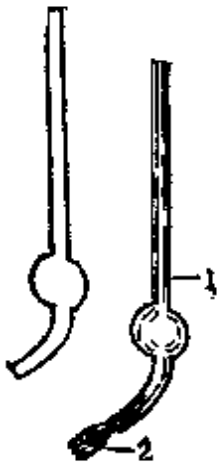


图26-5　特制移液管

1.特殊形状的玻璃管　2.脱脂棉做的过滤器

表 26-6 各种作物的种子，种仁中油的含量（%）

植物	部位	含油量	植物	部位	含油量
水稻	谷粒	1.3—2.4	棉花	种子	17.2—28.3
小麦	谷粒	1.6—2.6		种仁	31.5—44.5
大麦	谷粒	1.7—4.6	蓖麻	种子	45.1—58.5
黑麦	谷粒	1.6—2.6		种仁	50.7—72.0
燕麦	谷粒	3.5—8.0	大豆	种子	10.0—25.0
玉米	谷粒	3.0—9.0	苏子	种子	43.4—48.7
小米	谷粒	3.1—3.9	油菜	种子	38.0—49.5
豌豆	种子	0.7—1.9	芝麻	种子	46.2—61.0
菜豆	种子	0.7—3.7	亚麻	种子	32.9—39.8
扁豆	种子	0.6—2.1	芥菜	种子	35.0—46.0
香菜	种子	14.0—28.0	花生	种仁	40.2—60.7
茴香	种子	10.0—28.0	核桃	种仁	60.0—74.0
烟草	种子	24.3—30.6	大橡子	种仁	60.0—74.0
向日葵	种子	23.5—45.0	油桐	种仁	47.8—68.9
	种仁	40.0—67.8	板栗	种仁	4.5

表 26-7 谷类作物籽粒的净胚中油的含量（干重%）

胚	含油量(%)	胚	含油量(%)
小麦	14.25	燕麦	25.71
黑麦	12.37	玉米	32.94
大麦	22.42		

摘自南京农学院主编，《土壤农化分析》，农业出版社，1980年。

第六节 淀粉的测定

淀粉由直链淀粉（淀糖）和支链淀粉（淀胶）两种成分组成，二者在冷水中都不溶解，直链淀粉在热水中可溶解成为胶体溶液，称为淀粉糊精；而支链淀粉只是膨胀。但在酸或酶的作用下，都能最后水解成为葡萄糖。碘可被吸附于淀粉粒的表面。当淀胶遇到碘时显红色；淀粉在碳链大于12个时遇碘显蓝色，在6—12个时为红色，在小于6个时为无色。因此可根据与碘作用所

显的颜色，来鉴别淀粉水解的程度。

淀粉水解可分为三个阶段：

第一阶段的产物为淀粉糊精，遇碘呈紫蓝色，可溶于25%酒精，当酒精浓度为40%亦可沉淀。

第二阶段的产物为显红糊精，碳链在6—12遇碘显褐红色，能溶于55%酒精内，酒精浓度达65%时即行沉淀。

第三阶段的产物为消色糊精，碳链小于6，此时表示淀粉水解已完全。消色糊精遇碘不显色，可溶于70%酒精。

淀粉的测定方法多是先将它水解为葡萄糖，然后用测还原糖方法测定葡萄糖量，再推算出淀粉的含量。以下介绍常用的酸水解法、酶水解法外，另有淀粉旋光测定法及马铃薯专用的比重法，可视情况及要求选用。

一、酸水解法

（一）适用范围　淀粉在稀酸（1%HCl）作用下，水解成糊精和麦芽糖，最后转化成葡萄糖，然后测定葡萄糖，推算淀粉含量。本法较快速，但在酸水解淀粉同时，某些多糖也可同时水解，故适于一般的测定。要求严格时可用酶水解法。

（二）试剂配制

（1）10%NaOH。

（2）饱和Na_2SO_4。

（3）甲基红指示剂。

（4）1%HCl：23ml浓HCl加水至1L。

（5）10%中性$Pb(OAc)_2$：100g$Pb(OAc)_2$溶于1L水中，过滤。

（6）I_2—KI溶液：2gKI溶于5ml水中，再加入1g I_2，加水至1L，保存于棕色瓶中。

（三）测定步骤　称取风干磨细并通过60目筛的样品1.000—2.000g（如含脂肪多的样品，则须预先脱脂），放入250ml三角瓶中，加入1%HCl 150ml，用具有长玻管的塞子塞紧，在沸水

浴上加热（也可放入105℃烘箱中代替），加热过程中须不时摇动，并注意三角瓶内的液面须浸入沸水中，同时切勿使三角瓶底直接接触水浴锅底，以免跳动或样品焦化。经过3—4 h后，取出试液少许，检查是否水解完毕。其作法是：用皮头滴管吸取少许带固体颗粒的悬液，放在白瓷板上，加2滴I_2-KI溶液，如固体颗粒不显蓝色，红色或紫色，说明水解已完全。所取溶液须无损地倒回三角瓶中，并用少量水冲洗滴管，洗液全部收集在三角瓶中（也可于玻片上用低倍显微镜观察其颜色）。如水解不完全，应继续加热半小时后再进行检查，直到水解完全为止。

水解结束后，冷至室温，加入甲基红3—4滴，用10%NaOH中和至微黄色为度。然后逐滴加入10%中性$Pb(OAc)_2$约5—10 ml，以沉淀蛋白质。静置片刻，待上部清液澄清后，再加入几滴$Pb(OAc)_2$溶液，检查蛋白质是否沉淀完全。继续滴加$Pb(OAc)_2$溶液直至无白色絮状沉淀产生为止。

将水解液过滤入250ml容量瓶中，用水洗涤三角瓶和沉淀数次，滤液全部收集于容量瓶中，加水定容。

用吸管吸取50ml清液于100ml容量瓶中，逐滴加入5—7 ml饱和Na_2SO_4溶液，以除去过量的醋酸铅，至不再产生白色$PbSO_4$为止，加水定容后过滤。此即由淀粉水解而得到的葡萄糖溶液。可吸取适当量，用二十七章的别尔特朗法、铜还原直接滴定法测定其中还原糖，然后推算淀粉含量。

（四）结果计算

$$淀粉\% = \frac{葡萄糖\ (mg) \times 取用量倍数}{样品重\ (mg)} \times 100 \times 0.9$$

淀粉单元式量为162.1，葡萄糖分子量为180.1，两者之比为0.9；

如果吸取测定的葡萄糖液为10ml，则上式中取用量倍数为：

$$\frac{250}{50} \times \frac{100}{10} = 50$$

（五）注释

①在沸水浴上加热时用具有长约50—60cm玻管的塞子，塞三角瓶，为使溶液浓度在加热过程中不改变，加热蒸发的水，可由空气冷凝后滴返瓶中。

②酸水解结束后，用10%NaOH调pH此时不可加入过量的碱，因单糖在碱性条件下易分解。且在加入$Pb(OAc)_2$沉淀蛋白质时会形成糖的铅盐沉淀。

③注意在近中性溶液中，用$Pb(OAc)_2$沉淀蛋白质时也可能产生氢氧化铅的白色沉淀，必须与微带黄色或白色的絮状、较轻、悬浮在溶液中的蛋白质沉淀区分开。$Pb(OH)_2$的白色沉淀则较细、较重，能迅速地沉淀下来。

④过量的$Pb(OAc)_2$对下步测定有碍，必须除去，但如不立即测定还原糖，则可暂不除去铅，因为铅离子可以防腐。

二、酶水解法

（一）适用范围　适于样品中含半纤维素及一些五碳聚糖高的样品，如草本植物（牧草等）的茎、叶中有较多的半纤维素；种子的淀粉含量虽高，但也有些五碳聚糖可被酸水解。若须取得精确结果，最好采用酶水解法。

淀粉酶有严格的选择性，它只水解淀粉而不水解其它成分。酶将淀粉先水解为麦芽糖及糊精，最后也都水解成葡萄糖。测定所得葡萄糖量，就可计算淀粉含量。

（二）试剂配制

（1）20%NaOH。

（2）甲苯。

（3）淀粉酶。

（4）20—25%HCl：浓HCl 696ml加水至1 L。

（5）磷酸盐缓冲溶液：11.876g$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$溶于1 L水中。另称取9.079gKH_2PO_4溶于另1 L水中。然后取Na_2HPO_4溶液300ml与KH_2PO_4 700ml混合即可。

（三）测定步骤　称取风干磨细并通过60目筛的样品1.000—

2.000g于250ml三角瓶中，加少量冷水使样品湿润，迅速加入约100ml热水，并置于沸水浴中加热1 h，使淀粉完全胶化。胶化时淀粉粒的外膜破裂，水能透入淀粉粒的内部，这时淀糖溶解，淀胶膨胀，形成浆状溶液。

1 h后取出三角瓶，冷却至约50—55°C加入0.03—0.05g淀粉酶。此淀粉酶须事先加3—5 ml水用玻棒研磨，然后再加入，使它容易与溶液混合；否则淀粉酶干粉可能粘于三角瓶的内壁，或在液面上形成小块，从而减弱了淀粉酶的作用。加入淀粉酶后，立即加入磷酸盐缓冲溶液10ml，甲苯5滴，用软木塞塞紧，然后将三角瓶放置于45—55°C恒温箱中保温2昼夜或更长。

保温2昼夜后，取出少量试液（最好取瓶底上的沉淀），放在载玻片上，加2滴I_2-KI溶液，用显微镜检查是否还有淀粉粒。若是淀粉尚未完全糖化，应将溶液重新煮沸，冷却至50—55°C，再加入甲苯及淀粉酶，加塞后在恒温箱中继续水解。

糖化结束后，将溶液冷却，洗入250ml容量瓶中，加水至刻度，混匀后过滤。

取滤液100ml于250ml三角瓶中，加入20%HCl 10ml，放入沸水浴中3 h，塞以带有空气冷凝管的塞子，使淀粉水解生成的糊精和麦芽糖再经酸水解为葡萄糖。

3小时后将内容物放冷，用20%NaOH（约需10ml）中和至红色石蕊试纸变为蓝色为止（若工作需延至次日测糖，则溶液暂勿中和，以防止微生物作用）。

将已中和的糖液洗入250ml的容量瓶中，用水定容，过滤得清液，即可测定其中还原糖量。

吸取以上清液10ml（含还原糖2—20mg），用斐林碘量法测定其中的还原糖量。

也可选用别尔特朗等法测还原糖量。

（四）结果计算

$$\text{淀粉}\% = \frac{\text{还原糖（mg）} \times \text{取用量倍数}}{\text{样品重（mg）}} \times 0.9 \times 100$$

取用量倍数：$\frac{250}{100}\times\frac{250}{10}=62.5$

（五）注释

①加入淀粉酶时，若三角瓶内溶液温度高于55℃，若到70—75℃，酶活性将大大降低，或将完全失去作用。此后保温温度必须严格控制于45—55℃。

②酶水解保温时间因样品种类异。有的样品如马铃薯淀粉的酶水解可延至5昼夜。

③糖化后的滤液100ml加入20%HCl 10ml，为使溶液最后达2%的HCl酸度，也可用其它浓度如25%HCl调节。

三、比重法约测马铃薯中淀粉

（一）适用范围　本法仅适用于已成熟的马铃薯中淀粉含量的测定，由测得的比重查表得淀粉含量。其他作物如地瓜等，须另制比重与淀粉间的关系表。

本法优点是快速简便，所用设备简单，也不需要使用药品；但精确度稍差。

（二）测定步骤　选出不同形状、不同大小、具有代表性已成熟的新鲜马铃薯块茎约20kg，洗净后风干，然后准确称取5kg，装入已知重量的铁丝网篮中，再连同铁丝网篮浸入水中重新称重，记录其公斤数为a。

（三）结果计算

$$\text{马铃薯比重}=\frac{\text{重量}}{\text{体积}}=\frac{5}{5-a}$$

式中：　a——在水中的重量（kg）；

5——块茎在空气中的重量（kg）；

（5－a）——块茎在水中失重（kg），在数值上等于块茎的体积（L）。

举例：若a＝0.6kg，则马铃薯比重＝$\frac{5}{5-0.6}=1.136$

由表26-8查得比重为1.136时，淀粉含量为25.9%。

表 26-8　马铃薯块茎比重与淀粉%含量（鲜重）

比　重	淀粉%	比　重	淀粉%	比　重	淀粉%
1.080	13.9	1.107	19.7	1.134	25.5
1.081	14.1	1.108	19.9	1.135	25.7
1.082	14.3	1.109	20.1	1.136	25.9
1.083	14.5	1.110	20.3	1.137	26.1
1.084	14.7	1.111	20.5	1.138	26.3
1.085	14.9	1.112	20.7	1.139	26.5
1.086	15.1	1.113	20.9	1.140	26.7
1.087	15.4	1.114	21.1	1.141	27.0
1.088	15.6	1.115	21.4	1.142	27.2
1.089	15.8	1.116	21.6	1.143	27.4
1.090	16.0	1.117	21.8	1.144	27.6
1.091	16.2	1.118	22.0	1.145	27.8
1.092	16.4	1.119	22.2	1.146	28.0
1.093	16.6	1.120	22.5	1.147	28.3
1.094	16.9	1.121	22.7	1.148	28.5
1.095	17.1	1.122	22.9	1.149	28.7
1.096	17.3	1.123	23.1	1.150	28.9
1.097	17.5	1.124	23.2	1.151	29.0
1.098	17.7	1.125	23.5	1.152	29.3
1.099	17.9	1.126	23.7	1.153	29.6
1.100	18.2	1.127	24.0	1.154	29.8
1.101	18.4	1.128	24.2	1.155	30.0
1.102	18.6	1.129	24.4	1.156	30.2
1.103	18.8	1.130	24.6	1.157	30.4
1.104	19.0	1.131	24.8	1.158	30.6
1.105	19.2	1.132	25.0	1.159	30.8
1.106	19.4	1.133	25.2		

四、$CaCl_2$-HOAc浸提——旋光法测淀粉

（一）适用范围　最近经全国谷物淀粉分析方法标准化研究协作组对比试验证明，用比重为1.30，pH2.3的$CaCl_2$－HOAc为分散和液化剂，在一定的加热条件下，使淀粉溶解并部分酸解，生成一定的水解产物，具有一定的旋光性，可用旋光计测

定。结果的重复性好，操作也简便、快速。用此法时，各种淀粉的水解产物的比旋指定为203。

（二）试剂配制

1.$CaCl_2$-HOAc溶液　溶解5份重的$CaCl_2 \cdot 2H_2O$于6份水中，调节其比重（20℃）为1.30。此溶液约含33%$CaCl_2$。再向此液中加入冰HOAc（每1L约加1.3ml冰HOAc），用pH计试调节pH2.3，过滤至清澈为止。

2.30%$ZnSO_4$溶液　30g$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$溶于100ml水中。

3.15%亚铁氰化钾溶液　15g$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$溶于100ml水中。

（三）测定步骤

1.样品制备　选取谷物种子20g左右，挑除杂质，在65℃烘箱中烘干后磨碎，过0.25mm筛，充分混匀后装入磨口瓶中备用。

2.测定　称取磨细样品2.50g，放入250ml三角瓶中，加入10ml$CaCl_2$-HOAc溶液和6—8个小玻璃球或大粒石英砂，轻轻摇匀，不要让样品粘在瓶底。再用50ml$CaCl_2$-HOAc溶液沿瓶壁淋洗附着在瓶壁上的样品。三角瓶口加盖小漏斗，放在118±1℃恒温甘油浴中，使之在5 min内达到恒温，继续恒温加热25min。在加热过程中不要搅拌，使其自然分散水解。然后立即取出，置于流水中冷却约15min。然后用30ml水分次无损地冲洗内容物入100ml容量瓶中，加1 ml30%$ZnSO_4$溶液，充分摇匀后加入1 ml 15%$K_4Fe(CN)_6$溶液，摇匀，如有泡沫，可加几滴酒精消除之，用水定容，中速滤纸过滤，弃去初滤液（15—20ml）。

将清滤液注入1或2 dm旋光管内，在20℃下测定旋光度，操作步骤参照旋光法测蔗糖。

（四）结果计算

$$淀粉\% = \frac{\alpha \times 100}{W \times L \times 203} \times 100$$

式中：α——旋光度读数；

L——旋光管长（dm）；

W——样品重（g）；

203——淀粉的比旋。

（五）注释

①$CaCl_2$-HOAc溶液酸度必须调至pH2.3，若>2.5，易使分散液粘稠，难于过滤；若pH<2.3，易引起淀粉进一步水解而降低比旋。

②$CaCl_2$-HOAc溶液应于放入甘油浴前约5 min时才加入，以防样品粘附在瓶底，影响分散效果。

③试验表明，在加热初期搅拌，淀粉易结块；但在放入甘油浴前须轻轻摇动，使样品均匀分散在$CaCl_2$-HOAc介质中，勿使样品粘在瓶底，必要时可用铲形玻棒将其搅开，加热后使其自然水解，测定结果的重复性较好。

第七节　粗纤维素的测定

一、酸-洗涤剂法

（一）适用范围　本法适用于谷物及其加工品、饲料、牧草、果蔬等植物茎秆、叶、果实以及测定粗脂肪后的任何样品中的粗纤维测定。本法是采用一种表面活性剂——十六烷基三甲基溴化铵(简称CTAB)，在1.00*N*硫酸溶液中能有效地使植物中的蛋白质、多糖、核酸等成分水解、湿润、乳化、分散，而纤维素及木质素则很少变化。因此经过过滤，分离即可由残渣重计算粗纤维（酸-洗涤剂纤维）%。

（二）试剂及主要仪器

1.酸-洗涤剂溶液　20g十六烷基三甲基溴化铵（三级）加到已标定好的1 L1.00*N*硫酸溶液中，摇动，使之溶解。

2.回流装置　见图26-6所示装置。

3.玻璃过滤坩埚　1号（粗孔的）40—50ml硬质玻璃坩埚式

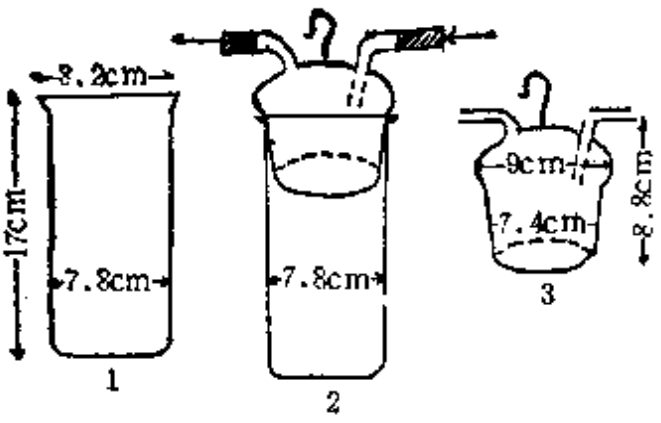


图 26-6 粗纤维测定用的回流装置

1.600ml高型烧杯 2.烧杯上放置冷凝球的回流装置 3.冷凝球

滤器。

4.真空泵抽滤装置。

（三）测定步骤

称1.000g通过1mm筛的风干样品或相当风干量的鲜样，放入回流装置的容器（如图29-6的烧杯）中，在室温下加入100ml酸-洗涤剂溶液。加热，使之在5—10min内煮沸。刚开始沸腾时起计算时间，回流60min。注意调节加热温度，使整个回流过程始终维持缓沸状态。

取下容器，转动内容物，用已知重量(W_1)的玻璃坩埚式滤器减压抽滤。过滤时，真空泵或水抽气泵的负压开始小一些，需要时再加大，以免残渣堵塞滤器的孔隙，影响抽滤效率，也可先用倾泻法过滤，在洗净酸液后再将残渣转移入滤器中。

停止减压，用玻棒将滤器中的残渣搅散，加入90—100℃的热水至滤器高的2/3处，搅动并浸泡15—30s，再减压抽滤，将水抽干。重复水洗，仔细冲洗滤器的内壁，至将酸-洗涤剂洗尽为止。用丙酮同样洗涤滤器两或三次，直到滤出液呈无色为止。抽干滤渣中的丙酮，放入100℃鼓风干燥箱中干燥3h，冷却后称重（W_2）。

（四）结果计算

$$\text{粗纤维（酸-洗涤剂纤维），}\% = \frac{W_2 - W_1}{\text{烘干样重}} \times 100$$

二、重量法

（一）适用范围 本法测定结果得值偏低，（与酸—洗涤剂法比）方法粗糙，但也为常采用的粗纤维测定方法。

（二）试剂配制

1.1.25%硫酸溶液(W/V) 相当于0.2551*N*硫酸溶液。

2.1.25%氢氧化钠溶液(W/V) 相当于0.3125*N*氢氧化钠溶液。

上述溶液浓度必须用滴定法标定之。

3.石棉 用0.2551*N*硫酸，将100g石棉浸没，放在水浴中煮2 h，然后把煮过的石棉浆倒在纱布上，用纱布包好石棉浆，用力把硫酸挤净，再用水洗净酸。同样用0.3125*N*氢氧化钠再处理该石棉一次后，再用水洗到无碱性为止。烘干，放在高温炉中700℃灼烧2 h。

（三）测定步骤 称取通过1 mm筛孔的风干样品2.000g(含脂肪多的样品应先用乙醚除去脂肪，或用测定脂肪后的样品）于500ml三角瓶中，加入200ml煮沸的1.25%硫酸溶液，连接冷凝管，立即加热使之沸腾。并持沸30min。每隔约5 min摇动三角瓶一次，以充分混合瓶内物质，但应避免样品附着于液面上的瓶壁。为防止消化时起泡沫，可加辛醇数滴。30min后移开三角瓶，立即以布氏漏斗过滤，用沸水洗涤至洗液不呈酸性反应为止。

用200ml煮沸的1.25%氢氧化钠溶液，将滤布上残渣冲洗至原三角瓶内。连接回流冷凝管，加热煮沸30min。然后移去三角瓶，立即用滤布过滤。以沸水洗涤2—3次，至用酚酞试验洗液不呈碱性反应为止。用洗瓶把滤布上的残渣冲洗入100ml小烧杯内，然后倒入铺好石棉的古氏坩埚中。

将坩埚及内容物在110℃烘至恒重（约4 h）。置于干燥器内冷却至室温称重（W_1）。然后放入高温炉中，在约700℃下灼烧灰化（自温度达700℃时计约30min)。待炉温降至200℃以下时，将坩埚移至干燥器内，冷却至室温，称其重量（W_2）。

（四）结果计算

$$\text{粗纤维}\% = \frac{W_1 - W_2}{\text{烘干样重}} \times 100$$

（五）注释

①为保持煮沸条件下体积不变，而不会改变硫酸浓度。故三角瓶上要接冷凝管，如酸浓度大时，将引起纤维素本身水解，而影响测定结果。用酸处理主要使样品中糖分、淀粉、果胶质和半纤维素水解而可分离除去。

②用碱处理主要溶解蛋白质及皂化脂肪酸而可分离除去。经酸碱处理后剩下的基本上是较稳定的组成分，即粗纤维。如还有不溶于上述酸碱的杂质，经灰化即可扣除。

③准备古氏坩埚时，先将石棉放入水内，使成为稀薄的悬浮液，混匀后将约30ml悬液倒入坩埚内，使其中的水自动漏去，再用抽滤瓶抽干。将坩埚取下，检查所铺石棉是否有透光的小孔，如无则即可使用。石棉不宜太厚，以免不易过滤。

第八节　植物无氮浸出物的计算

在植物常规分析中，近似组成的分析包括水分、粗灰分、粗蛋白质、粗脂肪、粗纤维和无氮浸出物六项。无氮浸出物主要是指淀粉和糖类，其含量可由下式计算而得。

$$\text{无氮浸出物}\% = 100 - (\text{水分}\% + \text{粗灰分}\% + \text{粗蛋白质}\% + \text{粗脂肪}\% + \text{粗纤维}\%)$$

式中各成分的%皆以风干基计。

第九节　高粱籽粒中单宁含量的测定

高粱中的单宁含量是高粱品质的重要指标。单宁类化合物在碱性溶液中能还原磷钼酸-钨酸钠并使溶液成为蓝色。蓝色深浅与单宁含量成正比。因此可用比色法测定单宁含量。

（一）试剂配制

1.F-D(Folir-Denis)试剂　在750ml蒸馏水中加入钨酸钠($Na_2Wo_4 \cdot 2H_2O$) 100g，磷钼酸($H_3PMo_{12}O_{40}$)20g及磷酸50ml，置沸水浴上回流2 h，冷却稀释至1 L。

2.碳酸钠饱和溶液　35g无水碳酸钠，在70—80℃下溶解于100ml蒸馏水中，放置过夜。次日用少许$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$结晶干粉，作为晶种种入此过饱和溶液中，待其出现结晶后过滤备用。

3.1%三氯化铁溶液　称1g三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶于水并稀释至100ml。

4.单宁酸标准溶液　溶解单宁酸50.0mg于500ml容量瓶中（单宁酸应先在105℃烘2h），并稀释至刻度，每次测定时要现用现配，此为100ppm母液。

（二）测定步骤　取高粱粒(带种皮)10.00—20.00g，于250ml三角瓶中（称量视单宁含量而定），加水50ml，置60℃左右的恒温箱中过夜，次日将清液过滤至250ml容量瓶中，样品残渣中加入30ml热水。再置80℃左右水浴中提取20min，将清液再过滤到原250ml容量瓶中。再加30ml热水，置80℃左右提取20min，依此重复3—4次，直至溶液与1%三氯化铁作用不生成绿色或蓝色产物止。冷却定容。静置过夜或取一部分离心备用。

吸取上述1—2ml（视单宁含量而定），置于盛有70ml水的100ml容量瓶中，加5mlF-D试剂与10ml饱和碳酸钠溶液。定容摇匀。30min后在760或650nm波长处读取吸光度。在工作曲线上查出相应单宁ppm数。同时以蒸馏水做空白。样品ppm数减去空白ppm数后再行计算。

工作曲线绘制：吸取100ppm单宁酸标准液0,1,2，4，6，8ml，分别置于已盛有70ml水的100ml容量瓶中，同样品待测液测定步骤，比色读取吸光度。此系列标准液浓度为0，1，2，4，6，8ppm。绘制工作曲线。

（三）结果计算

$$\text{单宁}\% = \text{ppm} \times \frac{250}{W} \times \frac{100}{A} \times 10^{-4}$$

式中：ppm——待测液扣除空白后的单宁酸浓度；

W——样重（g）；

A——显色时所取待测液体积（ml）。

（四）注释

①市售单宁酸试剂含有一定水分。故应烘燥。否则应另取一部分作水分测定，然后按试剂中实际水分含量来校正其纯度，确定单宁酸的称量。

②所有提取单宁的温度，必须控制不超过80°C，否则，样品中淀粉将溶出，影响过滤。

③单宁与磷钼酸-钨酸钠反应生成的蓝色物质，在760nm处有最大吸光度，如用72型分光光度计则可在650nm处测读吸光度，但灵敏度稍低。

第二十七章　水果与蔬菜的品质鉴定

水果与蔬菜的品质既与其营养价值的高低有关又与其是否耐贮存及适加工的性质有关联。本章重点介绍了有关这方面的常用分析项目。如欲进行其它碳水化合物及常量元素的分析，可参考有关章节。

糖分测定是果蔬的重要项目，糖分的含量依作物种类、品种特性及生育时期变化很大，外界环境条件如气温、光照、雨水、施肥等许多因素也影响糖分含量。由此可见，糖分测定对鉴定果蔬品质，改进栽培技术以及选择合适的贮存方法都具有很大意义。

植物体中的糖分，通常有葡萄糖、果糖及蔗糖三种，它们都溶于水也易溶于酒精中。葡萄糖和果糖具有还原性，又可称为还原糖，一般就利用其还原性测定之。蔗糖在单独大量存在时（如甜菜中含糖量）可用旋光法测定；也可先经水解为葡萄糖后，再按还原糖进行测定。

还原糖的测定方法很多，有重量法、容量法和比色法。重量法是以还原糖将碱性硫酸铜溶液还原产生的Cu_2O称重为基础的经典方法；容量法按所用氧化剂不同可分为铜还原法和铁氰化钾还原法两类。前者是用硫酸铜的碱性溶液（又称斐林试剂）为氧化剂；后者用铁氰化钾的碱性溶液为氧化剂的。

还原糖与氧化剂的反应较复杂，常常随反应条件如温度、时间、碱度以及反应物的浓度等而改变，所以一般不能按单一的反应式来定量地计算其浓度。所有的测定方法都是通过实验所得经验式或经检验表来计算结果的。因此测定时必须极严格地遵照操作规程进行，否则将产生较大的误差。

维生素C又称抗坏血酸，它的分子中具有稀二醇结构，性质活泼，能可逆地氧化还原而参与生物体的重要生命过程，故维生素C的含量是食品特别是果品营养价值的重要指标。目前维生素C的测定普遍采用2,6-二氯靛酚滴定法，此法主要测定还原型的抗坏血酸。酸度也是经常必测的项目。酸度的测定一般都采用中和法，并常用苹果酸%表示。

果胶物质是指水溶性果胶和原果胶。前者存在于果实和浆果的细胞液中，后者沉积在细胞壁中，并随果实成熟而可在果胶酶作用下转变成水溶性果胶。果胶物质在贮藏中对控制果品结构及加工时形成果酱的性质起重要作用。果胶物质的测定，都是在使其水解成半乳糖醛酸情况下或用比色法或使之转变成不溶性果胶酸钙而用重量法测之。重量法要求有较大称量，但操作较简便，为常采用的方法。

第一节　糖分测定

一、别尔特朗法测定还原糖

（一）适用范围　别尔特朗法测定还原糖是经典的测糖方法，结果比较准确可靠，和所有测糖方法一样，须严格遵守操作规程。本法属大量法，测糖范围为20ml待测糖液中含糖50—80mg。

（二）试剂配制

1.斐林试剂：斐林试剂A为4 %$CuSO_4$溶液：称取40g硫酸铜，加水溶解，过滤，稀释至1 L。

斐林试剂B为20%酒石酸盐溶液：称200g酒石酸钾钠，150g氢氧化钠，加水溶解，稀释后过滤，加水定容至1 L。

用前将A、B按体积1 ∶ 1混合备用。

2.0.1$N$$KMnO_4$标准溶液：称取1.6—1.7g高锰酸钾，加水溶解后，移入1 L容量瓶中，稀释至刻度，贮于玻璃塞的棕色瓶中。$KMnO_4$溶液易被水中有机物质或空气中尘埃还原，致使溶液浓度发生改变，所以应该在用前校正浓度。方法如下：

取化学纯的草酸钠（$Na_2C_2O_4$）1—2 g，在105℃烘2 h后，放入干燥器中冷却，然后精确称取0.14—0.2g，放入250ml三角瓶中，加蒸馏水50ml，浓硫酸5 ml，摇匀，加热至70—80℃，当草酸钠完全溶解后，用$KMnO_4$溶液滴定至微紫红色，保持1—2 min不褪色即为终点。

$$N\ KMnO_4\text{的浓度} = \frac{\text{草酸钠的重量(g)}}{\frac{134.02}{2000}\times V_{KMnO_4}\text{毫升数}}$$

3.硫酸铁的硫酸溶液：称50g化学纯硫酸铁$Fe_2(SO_4)_3\cdot 12H_2O$溶于水中，加入109ml浓的H_2SO_4，用水稀释至1 L。取此溶液20ml，加1—2滴0.1*N* $KMnO_4$，应呈现红色而不消失。如溶液褪色，表示有亚铁存在，此试剂不宜使用。

4.碘—碘化钾溶液：2 g碘化钾溶于5 ml水中，溶解后加1 g碘，用水稀释至900ml，贮于棕色玻瓶中。

5.石棉制备：取品质良好的石棉，用硝酸及高锰酸钾溶液久煮，然后用草酸钠还原高锰酸钾，再用水洗净至无草酸钠为止（用$CaCl_2$鉴定草酸根离子）盛于干净瓶中，加水贮存备用。

（三）测定步骤

1.水溶性糖的水浸提：称取洗净、擦干混匀的新鲜样品25—100g，置于研钵或捣碎机（杯）中捣碎，然后经带短而粗管子的漏斗，倒入250ml三角瓶中，将秤瓶和漏斗用水洗几次，使瓶内水达约150ml，摇动瓶子并放入80℃水浴中保温半小时，俟冷却至室温后，加甲基红2—3滴，若显酸性，可用0.1*N* NaOH中和至刚显黄色。滴加2—10ml10%中性醋酸铅以沉淀蛋白质，静置片刻，待上部溶液澄清后，再滴入0.5—1 ml醋酸铅溶液，看是否还有蛋白质沉淀产生，若有沉淀，则必须继续加至无沉淀为止。然后将溶液过滤到250ml容量瓶中，用蒸馏水洗涤三角瓶及沉淀，加水至刻度，摇匀。溶液中过量的醋酸铅可与果糖结合生成铅盐，干扰测定，故应除去，为此，可吸取已除蛋白质的清液50ml，放入100ml容量瓶中，逐滴加入饱和Na_2SO_4 5—7 ml，

至不再产生白色硫酸铅沉淀为止。加水至刻度摇匀。静置片刻，上部清液待用。

2.用吸管吸取澄清滤液20ml（使含糖在50—80mg之间），放入250ml烧杯中。加入40ml新配制的斐林混合液，搅动均匀后盖上表面皿，在石棉网上迅速加热使沸腾，严格保持沸腾3 min。加热后溶液应呈蓝色，表明有多余的试剂硫酸铜存在，否则表示糖量过大，必须吸取少量糖液（须加水使仍达20ml）重做。取下后静置1min，用预先铺好石棉的古氏坩埚，以倾泻法过滤。用水洗涤，直至滤液用10%$BaCl_2$检查无白色沉淀（$BaSO_4$）为止。由于Cu_2O极易被空气氧化，洗涤时应保持Cu_2O上面有一水层。洗完后，取下坩埚，放入原烧杯中。用量筒加入硫酸高铁溶液20—30ml，用玻棒搅动，使沉淀全部溶解。此时溶液应呈蓝绿色。立即用0.1*N*高锰酸钾标准溶液滴定至淡红色保持1 min不褪色为止。全部滴定时间不应超过20min。

（四）结果计算

$$N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4} \times 63.54 = \text{铜重（mg）}$$

由铜重查别尔特朗表（表27-1）得葡萄糖毫克数。

$$\text{可溶性糖\%} = \frac{\text{查得葡萄糖毫克数}}{\text{样重} \times 1000} \times \frac{250}{20} \times 100$$

式中：N_{KMnO_4}——$KMnO_4$的浓度；

V_{KMnO_4}——$KMnO_4$的毫升数；

1000——将样重克换为毫克；

$\frac{250}{20}$——250ml中取20ml测定。

二、Lane-Eynon铜还原直接滴定法测定还原糖

（一）适用范围　本法属大量法，测糖范围为：15—50ml糖液中含糖50mg，可作为淀粉水解后测定其中还原糖的方法。因本法在加热情况下滴定，操作须熟练，方可得正确结果。

（二）试剂配制

1.斐林试剂甲：34.639g硫酸铜溶于少量水中，再倒入500ml容量瓶中，加水至刻度。

2.斐林试剂乙：173g酒石酸钾钠及50gNaOH溶于少量水，再倒入500ml容量瓶中，加水至刻度，过滤备用。

3．0.5%次甲基蓝：0.5g次甲基蓝溶于100ml水中。

表27-1　按别尔特朗法查测得葡萄糖（mg）

糖	铜	糖	铜	糖	铜	糖	铜	糖	铜	糖	铜	糖	铜
10	20.4	23	45.8	36	70.1	49	93.6	62	116.1	75	137.9	88	158.8
11	22.4	24	47.7	37	72.0	50	95.4	63	117.9	76	139.6	89	160.4
12	24.3	25	49.6	38	73.8	51	97.1	64	119.6	77	141.2	90	162.0
13	26.3	26	51.5	39	75.7	52	98.9	65	121.3	78	142.8	91	163.6
14	28.3	27	53.4	40	77.5	53	100.6	66	123.0	79	144.5	92	165.2
15	30.2	28	55.3	41	79.3	54	102.3	67	124.7	80	146.1	93	166.7
16	32.2	29	57.2	42	81.1	55	104.1	68	126.4	81	147.7	94	168.3
17	34.2	30	59.1	43	82.9	56	105.8	69	128.1	82	149.3	95	169.9
18	36.2	31	60.9	44	84.7	57	107.6	70	129.8	83	150.9	96	171.5
19	38.1	32	62.8	45	86.4	58	109.3	71	131.4	84	152.5	97	173.1
20	40.1	33	64.6	46	88.2	59	111.1	72	133.1	85	154.0	98	174.6
21	42.0	34	65.5	47	90.0	60	112.8	73	134.7	86	155.6	99	176.2
22	43.9	35	68.3	48	91.8	61	114.5	74	136.3	87	157.2	100	177.8

抄自《植物生物化学研究法》，科学出版社，1956年。

4．10%中性醋酸铅：100g化学纯醋酸铅溶于水，过滤后，稀释至1L。

5.标准蔗糖溶液及斐林试剂的标定：称取纯蔗糖9.5g溶于60ml水中，加6 N HCl 5 ml，加热煮沸15min，使蔗糖转化，冷却后转入1L容量瓶中。定容，摇均匀。吸取100ml糖液放入500ml容量瓶中，加酚酞2—3滴，以6 N NaOH中和至淡红色，定容，即为转化糖溶液（每毫升含转化糖2 mg）。

准确吸取斐林试剂甲、乙各5.00ml，放入100ml三角瓶中，由滴定管中滴入标准转化糖液10ml，在酒精灯上加热煮沸，加次甲基蓝2—3滴，再由滴定管中徐徐滴入糖液，边滴边摇动，至溶液蓝色完全褪尽（出现砖红色Cu_2O沉淀）为止。根据滴定所

用转化糖的毫升数，计算10ml斐林试剂相当于转化糖毫克数(全部滴定过程须在沸腾状态下进行，以使水的蒸气充满瓶内空间，以隔绝空气对次甲基蓝的氧化而呈现蓝色)。计算10ml斐林试剂相当还原糖的毫克数A。

(三) 测定步骤

1.样品的制备(可溶性糖的提取)：称取切碎混匀的样品25g，置于研钵中搅碎，转入250ml容量瓶中，加水稀释至约为150ml,振荡15min(也可80℃水浴保温30min),加甲基红2—3滴，如呈酸性，须用0.1*N* NaOH中和至显黄色。加10%中性醋酸铅2—5 ml以沉淀蛋白质，过量的醋酸铅用无水Na_2SO_4除去(加1—2 g无水Na_2SO_4)，摇匀，用水定容，过滤。将滤液倒入滴定管中备用。

2.还原糖的测定：吸取斐林试剂甲、乙各5 ml，放入100ml三角瓶中，先由滴定管中滴入样品液10ml，在酒精灯上加热煮沸，加次甲基蓝2—3滴，继续由滴定管中徐徐滴入样品液，边滴边摇动，至溶液蓝色褪尽(出现Cu_2O)，记下样品液用量的毫升数。如此重复滴定三次(第一次为约测，后两次滴定时先加入比实际滴定量少0.5—1 ml左右，然后再在沸腾状态下滴定至终点)。糖液浓度最好配制为使其滴定用量在15—50ml范围内(含糖约50mg)。

(四) 结果计算

$$\text{可溶性糖}\% = \frac{A}{B} \times \frac{\text{待测液定容体积(ml)}}{\text{样品重}} \times \frac{1}{1000} \times 100$$

式中：A——10ml斐林试剂相当于还原糖的毫克数；

B——滴定时所用样品毫升数；

1000——由毫克化为克；

待测液定容体积(ml)——本试验中为250。

三、斐林—碘量法测还原糖

(一) 适用范围　5—15ml待测液糖溶液中含糖2—20mg，

可用于一般果、蔬中含糖量的测定。因有标准曲线作为对照，所以可得较可靠的结果。

（二）试剂配制

1.斐林A：硫酸铜$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 50g加水溶解，过滤，加0.5ml硫酸，定容于1L容量瓶。

2.斐林B：NaOH 150g，酒石酸钾钠200g，溶解后定容于1L容量瓶中。使用前也可将斐林A、B两液等体积混合之。

3. 25%KI溶液：125g碘化钾溶解于水，加3 N NaOH 1 ml，加水至500ml，贮存于冷暗处。

4. 6 N H_2SO_4：将167ml浓H_2SO_4，缓缓注入833ml水中。

5. 0.5%淀粉指示剂：淀粉1g加少量水拌匀，缓缓倾入200ml沸水中，搅拌成稀度透明液。

6. 0.05N $Na_2S_2O_3$溶液：先配制1 N $Na_2S_2O_3$溶液，即将260g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$溶解于100ml煮沸后已冷却的水中，另加无水碳酸钠2g。取1N $Na_2S_2O_3$液250ml，用煮沸后已冷却的水稀释成5L（每升加HgI 10mg防腐），溶液贮于棕色瓶中放暗处，此为0.05N $Na_2S_2O_3$溶液。

$Na_2S_2O_3$的标定：精确称取预先在120°C干燥至恒重的$K_2Cr_2O_7$约2.0000g于500ml容量瓶中，加水溶解并稀释至刻度，摇匀。吸取25ml于碘量瓶中，加25% KI 10ml和6 N HCl 10ml，摇匀，在暗处放置5 min，用配制的0.05N $Na_2S_2O_3$滴定至黄绿色时，加淀粉指示剂1—2 ml，滴定至蓝色消失而只有三价铬离子的绿色时为终点。同时作空白试验。

$$N\,Na_2S_2O_3 = \frac{K_2Cr_2O_7}{(Na_2S_2O_3\text{毫升数} - \text{空白毫升数}) \times 0.049035 \times 20}$$

式中：0.049035——$K_2Cr_2O_7$每毫克当量的克数。

（三）测定步骤

1.糖溶液的提取

水提取法：新鲜样品洗净擦干，切成小块，用小烧杯称取10g，放入研钵中充分捣碎并研磨至糊状，用水洗入250ml容量

瓶中。体积近150ml时，加2—3滴甲基红指示剂，如呈红色可用0.1*N* NaOH中和至微黄色。已经磨细的风干样品经称重并加少量水润湿后，洗入250ml容量瓶中，同上中和其酸性。然后放入80℃水浴中保温30min，其间摇动数次，以使糖分完全转入溶液中。含蛋白质多的样品，须加醋酸铅沉淀。为此可滴加10%中性醋酸铅，至不再产生白色絮状沉淀即可；过多的$Pb(OAc)_2$，须加饱和Na_2SO_4除去（少量蛋白质则不必除去，以减少操作步骤），最后加水至刻度，摇匀过滤。

酒精提取法：对含有大量淀粉或菊糖的样品，用水提取会使部分糊精或菊糖进入溶液而影响分析结果，同时过滤也困难，为此，最好采用酒精提取法：将研磨成糊状的样品加80%酒精100ml，安装上迴流冷凝管，在水浴上80℃保温提取三次，第一次30min，后两次各15min，合并三次溶液。然后在85℃水浴上蒸发酒精提取液，一直到酒精只剩下大约3—5 ml时，用水洗入250ml容量瓶中，定容，即为糖的提取液（酒精提取液不必除蛋白质，因蛋白质不会溶解出来，但若有酸时，则也须用0.1*N* NaOH中和之）。

双糖（蔗糖）的水解（对蔗糖含量很少或无须包括蔗糖的样品，可免去此步骤）。吸取上述澄清的糖液50ml，放入100ml容量瓶中，将容量瓶放入预热到80℃的水浴中，加3 ml浓HCl于糖液中，继续保温8 min，取出容量瓶，迅速冷却，以甲基红为指示剂，用饱和Na_2CO_3中和至金黄色，加水至刻度。

2.还原糖的测定：吸取待测液5—15ml（含糖在2—20mg范围）于小三角瓶中，用滴定管或吸管准确加斐林A 5 ml、B5ml（或加A、B等体积混合的斐林试剂10ml），加水使总体积大约在25ml。混匀后在电炉上加石棉网，放置准确煮沸3 min。取下三角瓶冷却，加入25% KI 5ml和6 *N* H_2SO_4 6 ml（注意加试剂次序，不可颠倒），立即用0.05*N* $Na_2S_2O_3$滴定至淡黄色，加淀粉指示剂2 ml，继续滴定至蓝色消褪为终点（滴定至终点后放置较久，又可呈现蓝色，这是因为过量的KI在酸性条件下，能

被空气氧化而析出I_2的缘故。滴定溶液中还可看到有Cu_2I_2浅黄色沉淀生成）。同时进行空白试验标定，求得空白标定与待测糖液滴定消耗$Na_2S_2O_3$毫升数之差，查标准曲线读得葡萄糖的毫克数。

3.标准曲线的绘制：称取干燥的化学纯葡萄糖0.2000g，加水溶解，定容100ml。此为2 mg/ml标准葡萄糖溶液。

分别吸取此标准糖液1，3，5，7，9，11ml于6只小三角瓶中，加水补足至15ml，其余同上操作，最后用标准0.05*N* $Na_2S_2O_3$溶液滴定。

然后以空白标定与系列标准糖液消耗$Na_2S_2O_3$液毫升之差数为纵座标，系列葡萄糖的毫克为横座标，绘制标准曲线。

（四）结果计算

$$\text{还原糖}\% = \frac{\text{查曲线得葡萄糖毫克数}}{\text{吸取待测液中相当的样品毫克数}} \times 100$$

四、氰化盐-碘量法测定还原糖

（一）适用范围　本法适测糖浓度为10ml浸提液中含糖1—15mg，浓度适中，故可测含糖多的果、蔬类。操作较易为初学者掌握，本法的准确度良好。

（二）试剂配制

1. 5 %$ZnSO_4$：50g$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$溶于1 L水中。

2. 0.3*N*$Ba(OH)_2$：25.7g $Ba(OH)_2$溶解于煮沸逐尽CO_2的1L冷蒸馏水中。

3.$ZnSO_4$—KI混合液：（甲）$ZnSO_4$溶液，31.25g$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$溶于水，稀释至500ml。（乙）KI溶液，临用时将12.5gKI溶于水，稀释至100ml，贮于暗处。临用前，将4体积的$ZnSO_4$溶液与1体积的KI溶液混合，当天使用。

4. 9 %醋酸：260ml 35—37%HOAc稀释至1 L。

5. 0.05*N* $K_3Fe(CN)_6$（铁氰化钾）：准确称取16.47g分析纯$K_3Fe(CN)_6$和70g无水Na_2CO_3，溶于水后转移入1L容量瓶中，

定容，保存于棕色瓶中。

6. 0.05N $Na_2S_2O_3$：称取12.5g分析纯 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$溶于刚煮沸的冷水中，加入约0.1gNa_2CO_3，稀释至1L，保存于棕色瓶中。1天后进行标定：准确称取约0.1g分析纯$K_2Cr_2O_7$于250ml三角瓶中，加水30ml溶解，加入1.5gKI和5ml6N HCl，在暗处放置5min后，再加水50ml，用$Na_2S_2O_3$溶液滴定。当溶液由棕红色变为浅黄绿色时，加入1ml淀粉指示剂，继续滴定至溶液由蓝色突变为亮绿色(Cr^{3+}的颜色）为止。

（三）测定步骤　称取风干、磨细、混匀的植物茎叶（过1mm筛）1g左右（或称取新鲜样品约5g，在研钵中加少许石英砂共同研磨），用水小心地转入100ml容量瓶中，共用水约75ml，轻轻摇匀，在80°C水浴中浸提半小时，其间摇动几次，注意勿使样品粘附在瓶壁上。冷却，加入5%$ZnSO_4$及0.3N Ba(OH)$_2$各4ml，充分振荡，用水定容，用干滤纸过滤。

吸取滤液50ml放入150ml三角瓶中，逐滴加入6N HCl5ml，边加边摇转，在室温下放置一昼夜（或放入90°C水浴中不断摇动3min，再在水浴中放置7min，立即移入冷水中冷却至20°C），加2—3滴甲基红指示剂，用饱和Na_2CO_3溶液中和之。将溶液通过小漏斗转入100ml容量瓶，加水定容。

吸取转化后的糖溶液10ml（含还原糖1—15mg），放入150ml三角瓶中，加水10ml，摇匀。用移液管加入10ml 0.05N $K_3Fe(CN)_6$，于沸水浴中加热20min，取出冷却，加入10ml$ZnSO_4$—KI混合溶液和10ml 9%HOAc，放置5min，用0.05N $Na_2S_2O_3$标准溶液滴定到浅黄色时，加入1ml淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失为终点。

用20ml水同上操作，作$K_3Fe(CN)_6$溶液的空白标定。

（四）结果计算

先由空白标定和样品测定所用$Na_2S_2O_3$溶液的毫升数（$V_{空}$和$V_{样}$）和浓度（$N_{Na_2S_2O_3}$），计算所取用糖液中还原糖消耗的0.05N $K_3Fe(CN)_6$溶液的毫升数：

$$\text{与糖作用的}0.05N\ K_3Fe(CN)_6\text{的毫升数}$$
$$=(V_{空}-V_{样})\times N_{Na_2S_2O_3}/0.05N$$

根据此值，从表27—2查得相当的还原糖（以葡萄糖计）的毫克数，由此计算样品中水溶性糖%：

$$\text{水溶性糖}\%=\frac{\text{查表得葡萄糖毫克}}{\text{吸取溶液相当样品的毫克数}}\times 100$$

表27-2　氧化盐—碘量法测定糖的表

〔0.05N $K_3Fe(CN)_6$的毫升数和与其相当的葡萄糖的毫克数〕

ml	毫升的十分之一									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	—	—	—	—	—	17.25	0.87	1.025	1.18	1.34
1	1.51	1.67	1.83	2.00	2.16	2.31	2.47	2.62	2.78	2.94
2	3.10	3.26	3.42	3.58	3.74	3.90	4.06	4.22	4.38	4.54
3	4.72	4.88	5.05	5.20	5.36	5.53	5.70	5.86	6.03	6.20
4	6.37	6.54	6.71	6.88	7.05	7.22	7.39	7.55	7.72	7.89
5	8.06	8.22	8.39	8.56	8.72	8.89	9.06	9.22	9.39	9.55
6	9.72	9.89	10.06	10.23	10.41	10.58	10.75	10.92	11.10	11.28
7	11.46	11.64	11.82	12.00	12.18	12.36	12.54	12.73	12.91	13.10
8	13.28	13.46	13.63	13.80	13.97	14.14	14.31	14.49	14.66	14.83
9	14.99	—	—	—	—	—	—	—	—	—

五、旋光法测定蔗糖

（一）*适用范围及旋光法原理*　本法适用于糖料作物甘蔗、甜菜等蔗糖含量的测定，因其所含糖几乎全是蔗糖。旋光法测定蔗糖的原理，是利用蔗糖分子中存在不对称碳原子，具有光学活性，可使偏振光的偏振面旋转的原理。当光的波长、温度和液层厚度一定时，溶液中蔗糖的浓度与偏振光面旋转角度成正比例，因此可用旋光计或检糖计测定蔗糖含量。

比旋$[\alpha]_D^{20}$是指100ml溶液中含有100g旋光性物质，在液层厚度（即管长）1dm，温度20℃时，使通过的钠光源（波长589.3nm）偏振面所旋转的角度。各种糖类都有其特定的比旋，例如蔗糖水溶

液的比旋 $[\alpha]_D^{20}$ 是+66.5，葡萄糖是+52.8，果糖是-92.0，麦芽糖是+118等。因此，当液层厚度为L分米，糖的浓度为100ml中C克时，偏振光面的旋转角度可以下式表示：

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \times L \times \frac{C}{100}$$

因之100ml中旋光物克数C为：

$$C = \frac{100}{[\alpha]_D^{20} \times L} \times \alpha = K\alpha$$

式中：K——常数（随旋光物质种类和管长不同而改变。

蔗糖的 $[\alpha]_D^{20} = +66.5$，如将管长L固定为2dm，则K=0.75，即C=0.75α。因此用旋光仪测定样品中蔗糖时，计算如下：

$$\text{蔗糖}\% = \frac{0.75 \times \alpha}{\text{与100ml溶液相当的样品重（g）}} \times 100$$

国际上为统一蔗糖旋光法测定的标准，定有蔗糖的“规定当量”和特制的检糖计。规定当量通常指26g蔗糖溶于100ml水中，温度为17.5℃时的比重为1.100，把它通过2dm旋光管时的旋光度规定为100°V（或100°S）。直接刻度V值的旋光仪就称检糖计。检糖计的1°V表明相当于有0.26g蔗糖溶于100ml溶液中的浓度。若将样品称重为26g，制成糖溶液的体积为100ml时，

$$\text{蔗糖}\% = \frac{°V \times 0.26}{26} \times 100 = °V$$

即每1°V表明含蔗糖1%，用此测读检糖计非常方便。

一般旋光仪（刻度360°）的度数可与检糖计（100°V）的V值互相换算。“规定当量”为26g的蔗糖溶于100ml水中，管长为2dm时的旋光角度，故

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \times L \times \frac{C}{100} = +66.5° \times 2 \times \frac{26}{100} = 34.62°$$

即　100°V=34.62°，　故1°V=.3462°

$$1^\circ \text{Z} = 2.8885^\circ \text{V}$$

又由于1°V = 0.26g蔗糖/100ml溶液，故

$$1^\circ = 2.8885 \times 0.26 = 0.75\text{g蔗糖/100ml溶液}$$

所以用旋光仪测定时，

$$\text{样品中的蔗糖\%} = \frac{\alpha \times 0.75}{26} \times 100$$

式中：α——旋光仪的角度数。

（二）试剂配制

1.饱和Na_2SO_4溶液：约165g$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$溶于1 L水中。

2.碱式醋酸铅溶液：称取$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 60g和PbO20g，与10ml水一起研磨，将混合物转入蒸发皿中，盖上表面皿，在沸水浴上加热至原黄色变为白或紫白色，然后边搅边加水190ml，冷却后倒入瓶中澄清，过滤后密封保存。

3．1%酚酞指示剂。

（三）测定步骤

1.待测液的制备：选代表性样品，按纵横面均匀切细，放入电动捣碎机中与等量水捣成糊状物，称取52.0g糊状物（即26.0g样品），用热水洗入100ml容量瓶。若无捣碎机，可称取切碎的混匀样品26.0g放入研钵中，加2—3 g石英砂，研成糊状后，用水洗入100ml容量瓶。将容量瓶放入80°C恒温水浴中加热30min，其间摇动几次，使糖分浸出。稍冷后滴加1—5ml碱式醋酸铅溶液以沉淀蛋白质。过量$Pb(OAc)_2$可滴加饱和Na_2SO_4除掉。冷却后加水定容。如液面有气泡，可滴加乙醚消除。过滤，弃去初滤液20ml左右，取澄清滤液待测。

2.测定旋光度：用滤液冲洗旋光管2—3次，然后将滤液装满管中，使管口液面凸起，将活动的圆玻璃片与旋光管以垂直方向插入盖好，扭上螺帽。但不要紧得过紧，以免产生应力，影响测定结果。然后测读旋光角度α或检糖计上的°V，取3—4次测读的平均值。

（四）结果计算

用旋光仪测定的：　　蔗糖% $=\frac{\alpha\times 0.75}{W}\times 100$

式中：W——与100ml待测液相当的样品重（g）。

用检糖计测定的：蔗糖%＝读得的°V（26g样品制成100ml待测液）

第二节　维生素C的测定

（2,6-二氯靛酚滴定法）

（一）适用范围　本法用于还原型抗坏血酸的测定，基于其分子结构中稀二醇结构所具有的还原性，能还原2,6-二氯靛酚为测定基础，是目前维生素C测定最常用的方法。

（二）试剂配制

1．2%草酸溶液　20g草酸($H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$,三级)溶于水，稀至1L，贮存于避光处。

2.抗坏血酸标准溶液　20.0mg抗坏血酸（二级），溶于2%草酸溶液，并用2%草酸稀至100ml，此液约含抗坏血酸0.2mg/ml。置冰箱中保存，临用前当天进行标定。

3．2,6-二氯靛酚溶液　52mg碳酸氢钠溶解于200ml温水(＜40℃)中。再称取2,6-二氯靛酚钠盐（$C_{12}H_6NO_2Cl_2Na$）50mg，溶解在上述碳酸氢钠溶液中，冷却后加水至250ml。贮存于棕色瓶中，置冰箱中保存，使用前用抗坏血酸标准液标定其准确浓度。并计算其滴定度T。

4．0.1000N碘酸钾溶液　称取在105℃烘过2h的碘酸钾（KIO_3，一级）0.3567g溶于水，定容至100ml。

5．0.001N碘酸钾溶液　取0.1000N碘酸钾溶液1.00ml，定容至100ml。此液浓度为0.00100N的碘酸钾溶液。约每星期应重新稀释配制一次。

6．1%淀粉溶液。

7．6%碘化钾溶液。

（三）测定步骤

1.抗坏血酸标准液浓度的标定　吸取抗坏血酸溶液5.00ml于50ml三角瓶中，加入2%草酸溶液10ml，6%碘化钾溶液0.5ml，和1%淀粉溶液5滴，用0.001*N*碘酸钾标准液滴定至溶液突变为浅蓝色为止（应耗用0.001*N*碘酸钾约11ml）。计算抗坏血酸正确的浓度：

$$\text{抗坏血酸浓度（mg/ml）} = \frac{N \times V_1 \times 88}{V_2}$$

式中：N，V'——所用KIO_3标准液的当量浓度和毫升数；

V_2——所取抗坏血酸溶液的毫升数；

88——抗坏血酸的当量（mg）。

2. 2,6-二氯靛酚溶液浓度的标定　吸取经标定的抗坏血酸标准溶液5ml（含抗坏血酸约1mg）于50ml三角瓶中，加入2%草酸溶液10ml，摇匀，用2,6-二氯靛酚染料溶液滴定至溶液呈浅红色，约在15秒内不退色为止（应耗用染料约10ml）。计算每毫升染料溶液相当于抗坏血酸的毫克数，即滴定度T（约为0.1mg/ml）

$$T = \frac{C \times V_1}{V_2}$$

式中：C，V_1——所用抗坏血酸标准液的浓度（mg/ml）和体积（ml）；

V_2——所用2,6-二氯靛酚标准液的体积（ml）。

3.样品测定　从采集的分析样品中，取代表性样品100g，在瓷盘中用刀迅速切成小块，放入电动搅碎机中，加入等量(100g)2%草酸溶液，在搅碎机中，快速转动1min打成均匀的浆状。处理样品的整个过程应在10min内完成，以免还原型抗坏血酸在空气中暴露过久而被氧化。在小烧杯中称取20—40g匀浆状样品(实际样品重量为其1/2)，使含抗坏血酸1—5mg为宜。移入100ml容量瓶中，用2%草酸定容（如有泡沫可在定容前加2滴辛醇除去）。

如无电动搅碎机时，可将样品5—15g放在瓷研钵中，加入适量纯石英砂和2%草酸浸提剂在瓷研钵中研磨至浆状，全部移入100ml容量瓶中用2%草酸溶液定容。石英砂须先用1：1盐酸浸泡2h，然后用水洗至无氯离子后使用。

多汁果蔬果样品（如西瓜、葡萄、柑桔等）可以直接压汁后，量取10—20ml汁液（含抗坏血酸1—5mg），立即用2%草酸定容至100ml。

吸取上述制备的待测液5—10ml（约含抗坏血酸0.2—1mg）于50ml三角瓶中，立即用半微量滴定管中的2,6-二氯靛酚标准溶液滴定至呈浅红色，约在15s内不褪色为终点。同时做试剂空白试验，即取与待测液同体积的2%草酸代替样品液，用2,6-二氯靛酚标准液滴定。此空白值通常不得超过0.08—0.10ml。

如待测液色泽深妨碍滴定终点观察时，可在滴定前加入2—3ml二氯乙烷，在滴定过程中不断摇动（但不要强烈振摇，防形成乳浊液而影响滴定），当三角瓶内的二氯乙烷由无色转为粉红色时表示终点。此外还可用白陶土（须测定其对维生素C的回收率）吸附脱色，过滤后再滴定。对色泽较浓的蕃茄、山楂等样品尚无合适的脱色方法，可用2%草酸液稀释10倍，再进行滴定。

（四）结果计算

$$\text{维生素C（mg/100g）} = \frac{(V - V_0)\,T}{W} \times \text{取用量倍数} \times 100$$

式中：V——滴定样品滤液消耗的2,6-二氯靛酚的毫升数；

V_0——空白试验所消耗的2,6-二氯靛酚的毫升数；

T——2,6-二氯靛酚的滴定度，即1ml此液所相当于还原型抗坏血酸的毫克数；

W——样品重（g）；

取用量倍数——样品定容体积与测定体积之比。

（五）注释

①制备待测液时应用不锈钢刀切样。切忌铁、铜等金属与之

接触，以防抗坏血酸氧化。

②处理样时应先加入草酸。可阻止氧化酶氧化抗坏血酸，而增加其在提取液中的稳定性。草酸溶液不应置于日光下，以免产生过氧化物。当有催化剂（如金属离子）存在时，过氧化物能破坏抗坏血酸。

③2,6-二氯靛酚呈氧化型时有色，还原型时无色。氧化型时的颜色随介质pH不同而异，在酸性条件下呈红色，碱性条件下呈蓝色。本实验用2,6-二氯靛酚钠盐所配制的氧化型碱性溶液是深蓝色溶液。滴定时与待测液中抗坏血酸作用时，2,6-二氯靛酚被还原，而转为无色。当抗坏血酸全部因还原2,6-二氯靛酚生成脱氢型抗坏血酸，而无还原能力时，滴入待测液中的2,6-二氯靛酚，则受酸性介质影响，而呈红色，即指示终点。因抗坏血酸与2,6-二氯靛酚反应是极灵敏的，而其它还原性物质还原2,6-二氯靛酚的速度均较抗坏血酸慢。所以滴定以15s粉红色不褪为终点。滴定时开始可以迅速加入，直至红色不立即消失时，才尽可能一滴一滴加入，并要不断摇动三角瓶。同时判断粉红色消色时间。

表 27-3　水果和蔬菜中抗坏血酸的含量（mg/100g）

名　称	抗坏血酸	名　称	抗坏血酸	名　称	抗坏血酸
苹　果	5—50	马铃薯	6—17	西　瓜	5—10
梨	3—17	花椰菜	50—80	南　瓜	2.5—15
甜　橙	40—66	球茎甘蓝	40—100	黄　瓜	5—18
柠　檬	40—55	冬油菜	25—30	西红柿	20—40
柑（橙子）	30—50	甜　菜	5—10	食用大黄	11—36
黄　桃	12—20	黄芜菁	8—20	芦苣菜	10
李	0—7	四季萝卜	25—35	菠　菜	16—50
樱　桃	13—20	萝　卜	20	辣洋姜	100—150
葡　萄	0.4—12	扁豆	22—33	蒜　叶	2—10
草　莓	33—70	四季豆	10—29	蒜　头	16—33
沙　棘	120	胡椒(成熟)	117—275	大　蒜	10—20
杏	3—10	甜　瓜	10—40		

摘自《农业化学分析》彼坚布尔斯基著。

第三节　总酸度的测定

总酸度是指果蔬样品中所有酸性成分的总量。主要是一些溶于水的有机酸如苹果酸，柠檬酸、酒石酸……等等。一般用标准碱滴定即可测知其量。总酸度用样品中所含主要酸的百分数表示，但习惯上常用苹果酸表示。

（一）试剂配制

1．0.1N氢氧化钠标准液。

2．1%酚酞指示剂。

（二）测定步骤　将新鲜试样擦干，以“四分法”取样300g左右，迅速切碎或用厨房擦板磨碎，称取切碎混匀的样本100.0g，加水100g，用高速组织捣碎机处理成均匀浆状。用100ml烧杯称取此均匀浆状试样40.0g（实际样重为20.0g），全部用水洗入250ml容量瓶中，加水约至150ml，至80°C水浴中提取半小时，并经常摇动。

取出冷却，加水至刻度，摇匀，经干滤纸过滤（弃去最初滤液）吸取滤液50ml，置150ml三角瓶中，加酚酞指示剂1—2滴，用0.1N氢氧化钠标准溶液滴定至微红色（如颜色过深，不易辨认终点时，可加等量水再滴定），记录氢氧化钠用量。本实验所用蒸馏水应经煮沸除去二氧化碳。

（三）结果计算

$$\text{总酸度}\% = \frac{N \times V}{W} \times \frac{250}{50} \times K \times 100$$

式中：N，V——氢氧化钠标准液的当量浓度及滴定体积（ml）；

W——样重（g）为称取浆状样重的$\frac{1}{2}$；

K——酸的换算因数：苹果酸0.067，柠檬酸0.064（含1分子水的柠檬酸0.070），醋酸0.060，酒石酸0.075，乳酸0.090，总酸度通常以苹果酸表示。

表 27-4　新鲜果蔬中可溶性酸的含量（以苹果酸计）

名　称	总酸量（湿基%）	名　称	总酸量（湿基%）	名　称	总酸量（湿基%）
苹　果	0.19—1.64	樱　桃	1.46—2.16	蒜	0.05—0.14
梨	0.13—0.79	葡　萄	0.31—1.36	番　茄	0.28—0.49
山　楂	0.61—0.63	草　莓	1.15—1.57	西　瓜	0.038—0.067
李　子	0.39—1.72	橙　子	0.42—2.55	南　瓜	0.03—0.10
梅	0.49—1.36	桔　子	0.44—0.74	甜　瓜	0.05—0.09
桃　子	0.28—1.51	柠　檬	5.74—8.33		
杏　子	0.75—2.50	白　菜	0.09—0.33		

摘自《农业化学分析》筱坚布尔斯基著。

第四节　果胶物质的测定

一、重量法

（一）适用范围　本法将样品中果胶物质水解成半乳糖醛酸甲酯而被提取。再使之转变为不溶于水的果胶酸钙，测其重量并换算成果胶质%，测定要求样品称量较大。

（二）试剂配制

1. 1 *N*醋酸　58.3ml冰乙酸加水至1L。

2. 2 *N*氯化钙溶液　111.2g无水氯化钙加水溶解稀至1L。

3. 0.1*N*氢氧化钠溶液。

（三）测定步骤　准确称取新鲜样品30—50g（干样5—10g），于250ml烧杯中，加150ml水，加热煮沸1h（不断搅拌并加水补充蒸发损失。此时果胶质被提出）。冷却，移入250ml容量瓶中定容。用干滤纸（或古氏坩埚）过滤，取滤液25ml于500ml烧杯中；加0.1*N*氢氧化钠液100ml，放置半小时，再加入50ml 1*N*醋酸液，5 min后加入2*N*氯化钙溶液50ml，放置1h。加热沸腾5min后，立即用烘干至恒重的滤纸过滤，用热水洗涤至无氯根为止（可用硝酸银溶液检查无白色沉淀）。然后把带滤渣的滤纸放在预先烘干至恒重的称瓶内，置105℃烘箱中烘至恒重。

（四）结果计算

$$果胶质\% = \frac{0.9235 \times G \times 250}{W \times 25} \times 100$$

式中：　G——滤渣重（g），由最后105℃所烘至得的恒重减去滤纸重及称瓶重而得；

$\frac{250}{25}$——取用量倍数；

0.9235——果胶酸钙换算为果胶质的因数；

W——样重（g）。

（五）注释　待测滤液中加入氢氧化钠是碱性溶液。此时果胶中半乳糖醛酸甲酯脱酯，同时形成可溶性果胶酸盐。加入醋酸，使溶液呈酸性，而有利于氯化钙与果胶酸作用，生成不溶性的果胶酸钙。

二、比色法

（一）适用范围　本法为间接测定法。即将样品中果胶水解为半乳糖醛酸，在浓硫酸中与咔唑试剂呈色而可比色定量。由半乳糖醛酸百分含量换算成果胶百分含量。本法适测半乳糖醛酸范围为10—100mg/ml。

（二）试剂配制

1. 0.15%咔唑乙醇溶液　称取咔唑〔$(C_6H_4)_2 \cdot NH$又名亚氨基二苯或9-氮杂芴〕0.15g，溶于100ml 99%乙醇溶液中。

2.半乳糖醛酸标准液　称取0.1000g半乳糖醛酸（$C_6H_{10}O_7$）溶于水定容至1L，此液浓度为100μg/ml。

3. 1*N*硫酸。

（三）测定步骤

1.工作曲线绘制　吸取100μg/ml半乳糖醛酸标准液0，5.0，12.5，25，37.5，50ml于6个50ml容量瓶中，定容。即为0，10，25，50，75，100μg/ml半乳糖醛酸的系列标准液。各吸取1.00ml于6支试管中，加浓硫酸6 ml，在沸水浴中加热20min。取出冷却至室温后，各加入0.2ml咔唑乙醇溶液，摇匀。在暗处

放置2h，在530nm波长处用2 cm比色杯测读吸光度，绘制工作曲线。

2.样品测定　称取均匀风干样品1.00g，置150ml烧瓶中，加入70—80%乙醇液50ml，在70°C水浴上回流加热30—40min，以除去糖分及其他物质。用滤纸过滤，弃去滤液。沉淀放回原烧瓶中，加水40ml，在水浴上加热至50°C并保持30min，以溶解可溶性果胶。过滤，用少量水洗涤滤纸和沉淀，滤液移入50ml容量瓶中并加水至刻度，摇匀。吸取1ml按工作曲线绘制的测定步骤显色，测定可溶性果胶的半乳糖醛酸含量。

将沉淀物放入原烧瓶中，加1 N硫酸，在沸水浴上回流加热1h，使原果胶水解。冷却至室温后移入100ml容量瓶中，加水定容。同上测定原果胶的半乳糖醛酸含量。

（四）结果计算

先分别计算水溶性果胶及原果胶的半乳糖醛酸%。再乘以果胶物质换算因素，即可分别测得水溶性果胶%及原果胶%，两者之和为总果胶物质%。计算公式如下：

$$1.\text{半乳糖醛酸}\% = \frac{C \times V}{W} \times 10^{-4}$$

式中：　C——工作曲线上查得样品液半乳糖醛酸浓度（μg/ml）；

V——待测样品液总体积（水溶性果胶的半乳糖醛酸待测液为50ml，原果胶为100ml）；

W——样品重（g）。

2.果胶%＝半乳糖醛酸%×果胶物质换算因数

果胶物质换算因数：糖用甜菜78.1%，甜橙77.7%，柠檬94.2%，柑桔96%，苹果72—75%，黑穗状醋栗78.5%。

（五）注释

①植物中天然果胶分离是困难的，因此果胶定量测定都应用间接方法，即测定果胶水解后所生成的各种产物含量为基础。本法是以测定经脱糖及其它杂质后，果胶酸水解所形成的半乳糖醛

酸为定量基础，所以标准液用半乳糖醛酸配制。

②待测液中的半乳糖醛酸，在硫酸溶液中与咔唑试剂作用，生成紫红色化合物，其强度与半乳糖醛酸成正比，故用以比色定量。由于显色时用浓硫酸，对仪器有较强腐蚀性，操作时应特别小心。

第二十八章　植株中碳水化合物及氨基态氮等的测定

本章介绍测定植株中的碳水化合物、尿囊素氮及氨基态氮等项目。碳水化合物是光合作用的产物，是植物生长发育的基础物质；尿囊素氮是豆科植物中一种高效氮素的贮存形态与根瘤生长状况密切有关，是豆科作物氮素代谢中起重要作用的物质；氨基酸是根部吸收氮素后，在植物体内同化的初期产物。因此氨基态氮的测定可提供研究营养特性的依据，故对这些项目的测定有助于了解植株体内养分代谢情况。如植株中碳水化合物之一的淀粉，在生育前期如缺氮时往往会在叶鞘中大量积累，因此常在作物生育前期及中期，对这些部位的淀粉测定，可及时判断作物氮素营养状况。

第一节　碳水化合物的测定

一、可溶性糖的测定（索姆吉法测还原糖）

（一）适用范围　本法为微量法，适测含糖较少的样本，如植株茎、叶等，要求在5 ml浸提液中含糖0.3—2.5mg范围内。

（二）试剂配制

1．索姆吉试剂　将25g无水 Na_2CO_3 和 25g 酒石酸钾钠（$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$）放入2L烧杯中，加水约500ml使溶解，不断搅拌，并将直立漏斗插入液面以下，从漏斗加入 75ml 10% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$溶液。再加入20g$NaHCO_3$，使完全溶解后再加5gKI，然后移入1 L容量瓶中，加入250ml 0.100N KIO_3，用水定容。用微孔玻璃漏斗过滤，放置过夜后备用。

2. KI—$K_2C_2O_4$ 溶解2.5gKI及2.5g草酸钾($K_2C_2O_4$)于100ml水中，每周现配现用。

3. 0.005*N* $Na_2S_2O_3$标准溶液：配法与斐林碘量法同，用时稀释。

4. 70—80%乙醇溶液 95%乙醇70—80ml，用蒸馏水稀至95ml。

5. 饱和氢氧化钡（约6%）。

6. 5%硫酸锌。

7. 2%盐酸 60毫升浓盐酸加水稀至1L。

8. 饱和碳酸钠。

9. 6 *N*盐酸。

（三）测定步骤 称取相当于干样为0.5—1.5g的新鲜植株，在电动捣碎机中捣碎，将捣碎样与适量95%乙醇相混，使提取液最终乙醇浓度为70—80%（因鲜样含水，所以用95%乙醇）。如果用干样，则可称取0.5000—1.500g，直接加入约为样重50倍的70—80%乙醇溶液，置70℃水浴上提取30min，提取过程中要经常搅动。然后二者都按下列步骤测定：将已与70—80%乙醇溶液相混的样液，用已知重量的滤纸过滤，滤纸上残渣反复用70—80%乙醇溶液洗涤，对含有叶绿素的样品，应洗至无绿色为止。滤液与洗涤液合并可供测可溶性糖，残渣供测多糖（淀粉）。

将合并在一起的滤液与洗涤液，在水浴上加热以蒸去乙醇，当溶液呈黑色浆状时，边搅边加入饱和氢氧化钡溶液10—15ml。然后滴加5%硫酸锌溶液，以除去多余的钡盐。溶液中加二滴1%酚酞，再逐滴加入硫酸锌直至上层清液呈极淡红色为度。过滤并用蒸馏水洗净沉淀及滤纸，滤液及洗涤液收集于100ml容量瓶中，定容摇匀，即可供可溶性糖的测定。吸取15ml待测液于50ml容量瓶中，加6 *N*盐酸2ml在25℃室温放置过夜或在70℃水浴上加热8min，使蔗糖转化为还原糖。转化结束后，加入甲基红指示剂二滴，用饱和碳酸钠中和至微黄色，定容摇匀。

吸取5ml（约含0.5—2.5mg还原糖）待测液放入25×200mm

试管中，加5 ml索姆吉试剂，摇动均匀。同时以5ml水代替糖液作空白标定试验。试管口盖以玻璃球或漏斗，在沸水浴中加热15min；小心将试管平稳地置于流动冷水浴中4 min。然后去盖，沿管壁加入2 mlKI—$K_2C_2O_4$及3 ml 2 N H_2SO_4（溶液为碱性时不要摇动），充分摇动混匀，使Cu_2O完全溶解，再于冷水浴中放5min，并摇动2次。然后用0.005N $Na_2S_2O_3$滴定，以淀粉为指示剂。由空白标定与样品测定所用的0.005N $Na_2S_2O_3$毫升数之差，从表28-1查得相当的还原糖毫克数。用已知量的标准糖溶液同样进行测定，可以校验表28-1上的数值。

（四）结果计算

表 28-1　索姆吉法还原糖——$Na_2S_2O_3$当量

0.005N	0.005N $Na_2S_2O_3$ 1/10毫升数									
$Na_2S_2O_3$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
毫升数	5 ml糖液中还原糖的毫克数									
3	0.378	0.389	0.400	0.411	0.423	0.432	0.444	0.455	0.466	0.477
4	0.488	0.499	0.510	0.521	0.532	0.543	0.554	0.565	0.576	0.587
5	0.589	0.608	0.619	0.630	0.641	0.652	0.663	0.674	0.685	0.696
6	0.707	0.718	0.729	0.740	0.751	0.762	0.773	0.784	0.795	0.806
7	0.817	0.828	0.839	0.850	0.861	0.872	0.883	0.894	0.905	0.916
8	0.927	0.938	0.949	0.960	0.971	0.982	0.993	1.004	1.015	1.026
9	1.037	1.048	1.059	1.070	1.081	1.092	1.103	1.114	1.125	1.136
10	1.147	1.158	1.169	1.180	1.191	1.202	1.213	1.224	1.235	1.246
11	1.257	1.268	1.279	1.290	1.301	1.312	1.323	1.334	1.345	1.356
12	1.367	1.378	1.389	1.400	1.411	1.422	1.433	1.444	1.455	1.466
13	1.477	1.488	1.499	1.510	1.521	1.532	1.543	1.554	1.565	1.576
14	1.587	1.596	1.609	1.620	1.631	1.642	1.653	1.664	1.675	1.686
15	1.697	1.707	1.718	1.729	1.740	1.751	1.762	1.773	1.784	1.795
16	1.806	1.817	1.828	1.839	1.850	1.861	1.872	1.883	1.894	1.905
17	1.916	1.927	1.938	1.949	1.960	1.971	1.982	1.993	2.004	2.015
18	2.026	2.037	2.048	2.059	2.070	2.081	2.092	2.103	2.114	2.125
19	2.136	2.147	2.158	2.169	2.180	2.191	2.202	2.213	2.224	2.235
20	2.246	2.257	2.268	2.279	2.290	2.301	2.312	2.323	2.334	2.345
21	2.356	2.367	2.378	2.389	2.400	2.411	2.422	2.433	2.444	2.455
22	2.466	2.477	2.488	2.499	2.510	2.521	2.532	2.543	2.554	2.565

$$\frac{N\ Na_2S_2O_3 \times (\text{空白试验用}Na_2S_2O_3\text{毫升数} - \text{样品试验用}Na_2S_2O_3\text{毫升数})}{0.005}$$

$$= \text{净耗}0.005N\ Na_2S_2O_3\text{的毫升数}$$

以此净耗$0.005N\ Na_2S_2O_3$的毫升数查 表28-1 即得还原糖的毫克数。

$$\text{可溶性糖}\% = \frac{\text{查表得还原糖毫克数}}{\text{吸取待测液中相当的样品毫克数}} \times 100$$

（五）注释

①用乙醇提取后的样液过滤时如不做碳水化合物系统分析（即不必求知残渣重），则用一般滤纸即可。

②滤液加热蒸去乙醇后加入饱和氢氧化钡，是为沉淀样品中蛋白质、单宁、色素、胶体等物质。加入硫酸锌是消除多余的钡盐。如剩少量钡盐未除净时，对分析影响不大。

二、可溶性糖的测定（蒽酮比色法测还原糖）

（一）适用范围　本比色法最适于测定含糖较少的样本，如植株茎叶中含糖量的测定，测糖溶液浓度范围是10—100ppm。因与标准系列葡萄糖液比较测定，结果也较准确可靠。

（二）试剂配制

1.葡萄糖系列标准溶液　称取1.0000g葡萄糖于1L容量瓶中，此溶液为含1000ppm葡萄糖母液。从中吸取1，2，4，6，8，10 ml注入100ml容量瓶中，用水定容，即为含10、20、40、60、80、100ppm糖溶液的标准系列。

2.蒽酮溶液　称取0.100g蒽酮溶解于100ml 84%的硫酸中（每100ml 0.1%蒽酮溶液中的硫酸含量为比重1.84的浓H_2SO_4 74 ml），此试剂须临用时配制。

3. 80%酒精。

（三）测定步骤

1.可溶性糖的提取　称取细碎样品0.100g，加80%酒精10 ml，管口松塞一小塞子，于80°C水浴中保温30min；取出离心，

将上层清液移入一个50ml烧杯中。用此法对残渣重复提取两次，使可溶性糖提取完全。然后将上述酒精溶液置于80—85°C水浴上蒸发，直至剩下约3 ml为止。然后用水定容25ml，作为糖的待测液。

2.测定　吸取待测糖液 1—5 ml，移入25ml容量瓶中，加水定容。再吸取 2ml此稀释糖溶液（使糖浓度在20—80ppm之间），放入具塞比色管中，然后沿瓶壁缓缓注入蒽酮试剂10ml，立即摇动半分钟，放入沸水浴中准确加热10min；取出放入冷水中迅速冷却；10min后显色稳 定时进行光电比色，用1cm光径的比色杯，波长620nm读取吸收值。

标准曲线绘制：吸取系列标准葡萄糖溶液各2 ml，分别放入6只具塞比色管中，按上述同样操作步骤显色后比色。以系列糖浓度为横座标，吸收值为纵座标，绘制标准曲线。

（四）结果计算

可溶性糖% = 查曲线得糖ppm × 稀释倍数 × 10^{-4}

式中：稀释倍数为：$\frac{25}{0.1} \times \frac{25}{\text{吸取待测液毫升数}}$

10^{-4}为将ppm化为%。

三、淀粉的测定（比色法）

（一）适用范围　本法适用于含淀粉较少的植株样本。方法是鉴于淀粉在加热情况下能溶于硝酸钙溶液中。当碘化钾和硝酸钙共存时，碘能以蓝色化合物形式（碘—淀粉）沉淀全部淀粉。将此沉淀溶于碱液，并在酸性条件下与碘作用形成蓝色溶液，而进行比色测定。

（二）试剂配制

1．80%硝酸钙（W/V）。

2．0.5%碘液　称5.00g结晶碘和10.00g碘化钾，放入研钵中，开始时混合干研，然后加10ml蒸馏水，研至全部碘溶解，将溶

液转移至1L容量瓶中，用水定容，混匀后保存于磨口试剂瓶中。

3. 5%的含碘硝酸钙溶液　取10ml 80%硝酸钙装入量筒中，用水稀至160ml，加入3 ml 0.5%的碘液，混匀。现用现配。

4. 0.1*N*氢氧化钠。

5. 1*N*盐酸。

6.淀粉标准液　称取纯淀粉50mg于研钵中，加3ml 80%硝酸钙溶液，研细，转移到100ml三角瓶中，用15ml 80%的硝酸钙溶液冲洗研钵，洗涤洗并入三角瓶中。将三角瓶置沸水浴中煮5 min。冷却后全部转入50ml容量瓶中，定容。此液为1 mg/ml的淀粉标准液。

（三）测定步骤　称取约含有5—50mg的淀粉样品（叶子约1—3 g）置研钵中，加5 ml 80%的硝酸钙溶液，研磨。将研磨成浆状的溶液移入100ml三角瓶中，用10ml 80%硝酸钙冲洗研钵，洗涤液并入三角瓶中，瓶口盖以小漏斗，置电炉上加热至沸，再以文火加热3—5 min，使样品中淀粉转变成胶体溶液（含淀粉较少的叶子加热3 min，含淀粉多的样品可加热5 min，但时间不能延长，以免引起淀粉水解）。

煮沸结束后向三角瓶中加入20ml蒸馏水，再用蒸馏水冲洗漏斗。将三角瓶内混合液转入离心管中，以每分钟2000—3000转的离心速度，离心2—3 min，将离心后的淀粉胶体浑浊液移入100 ml容量瓶中（如淀粉含量少时可转入50ml容量瓶中）。三角瓶内混合液多时可分次在同一离心管中离心。并将离心后的浑浊液并入同一容量瓶中。三角瓶及其中沉淀物用5—10ml热水冲洗，同样离心，离心液也并入上述容量瓶中。共洗涤2—3次。定容，摇匀即为淀粉待测液。提取淀粉后留于离心管中的残渣可供测半纤维素用。

吸取5.00—10.0ml淀粉待测液，移入含有2 ml 0.5%碘的离心管中，混匀，静置15min钟后离心，倒掉上层清液，将底部沉淀（碘—淀粉络合物）用5%的含碘硝酸钙溶液冲洗两次。向冲洗

后的沉淀中加入10ml 0.1*N*的氢氧化钠，混匀。将离心管浸入沸水中5 min，使沉淀溶解。将溶液转入50ml容量瓶中，加入0.3ml 0.5%碘液，用水稀至约40ml，加入2 ml 1 *N*盐酸，用水定容。摇匀后在580—610nm处测读吸光度。并从工作曲线上查得相应淀粉浓度。

淀粉液工作曲线绘制：吸取每毫升含1mg的淀粉标准液0，0.5，1，2，3，4，5 ml于离心管中，用20%硝酸钙将各体积补足至5ml。再向每个离心管加2 ml 0.5%碘液，混匀，静置15 min离心……按上述样品淀粉待测液步骤继续进行。显色后此系列淀粉标准液浓度分别为0，10，20，40，60，80，100μg/ml。根据相应的吸光度绘制工作曲线。

（四）结果计算

$$\text{淀粉}\% = \frac{C \times 50}{W} \times \text{取用量倍数} \times 10^{-4}$$

式中：C——工作曲线上查得淀粉液浓度（μg/ml）；

50——显色时体积（ml）；

取用量倍数——待测液总体积与用碘沉淀淀粉时所取体积之比；

W——样品重（g）；

10^{-4}——将微克换算成百分含量。

四、淀粉的测定（酸水解法）

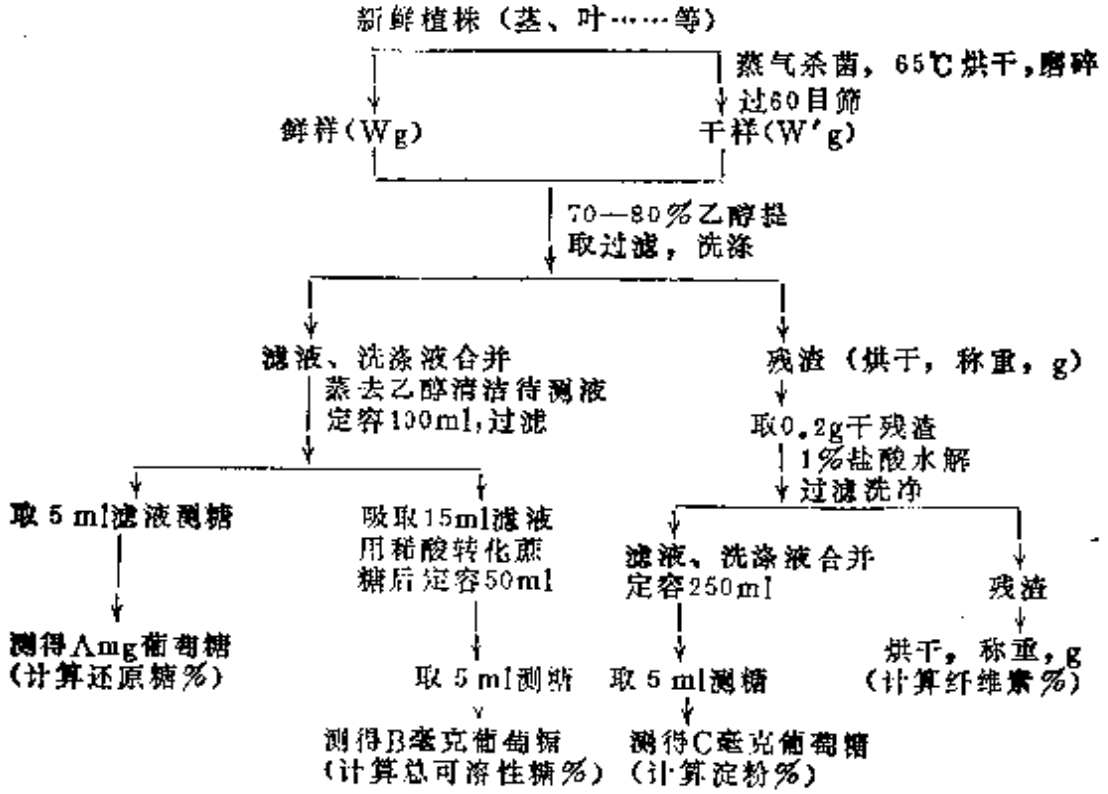
同第二十六章第六节淀粉测定的酸水解法。称风干植株样1—1.5g(准确至0.001g)或相当此风干样量的新鲜样品。置150ml三角瓶中，加50ml 1%盐酸，瓶口盖以带长玻璃管的胶塞，置沸水浴3 h，具体测定步骤见淀粉测定。

也可用本节“可溶性糖分测定”中经70—80%乙醇溶液提取完可溶性糖的样品残渣进行；将滤纸和残渣烘干，称重后减去滤纸重（已知恒重）即得残渣重。可称取适量残渣同上进行酸水解计算时应将所称残渣重换算成相应的样品重。

五、纤维素的测定

可由上述（淀粉测定—酸水解法）稀酸水解后的残渣称重计算而得样品中纤维素的含量%（表28-2）。或同第二十六章第七节纤维素的测定。

表 28-2　植株碳水化合物系统分析方案



第二节　植株中尿囊素态氮的测定（铁氰化钾比色法）

（一）适用范围　本法通过对尿囊素的测定再换算成尿囊素态氮。方法简单，快速而准确。作物体内的尿囊素在加热过程中形成尿素和二羟乙酸，然后在0.02*N*酸度条件下，与盐酸苯肼作用，再在冰冷强酸情况下与铁氰化钾作用生成红色物质，依颜色深浅进行比色测定。

（二）试剂配制

1．0.5*N*氢氧化钠。

2. 0.5N盐酸。

3. 浓盐酸。

4. 0.33%盐酸苯肼溶液　称0.05g盐酸苯肼溶于15ml水中（现用现配，不能超过6 h）。

5. 1.67%铁氰化钾溶液　称0.25g铁氰化钾〔$K_3Fe(CN)_6$〕，溶于15ml水中（当天现配）。

6. 0.01N氢氧化钠溶液。

7. 尿囊酸钾及其标准液的制备　将2.8g尿囊素($C_4H_4O_3N_4$)，放入20ml 1N氢氧化钾溶液中，且使溶液温度在75℃情况下，保持30min，冷却后加入200ml 95%乙醇，放在冰箱（℃）过夜，此时约产生3.79g尿囊素钾（理论产量）。加极少量的热水和20∶1的乙醇，再结晶一次，在100℃温度下烘干，研成粉末（熔点约为183—185℃）。再置105℃下烘2 h。称取25mg，放入1L容量瓶中，以0.01N氢氧化钠稀至刻度，此为25ppm尿囊酸钾标准母液（每三个月配一次）。

（三）测定步骤　称取干样本1.000g，放入250ml三角瓶中，准确加85℃蒸馏水100ml，浸提振荡10min，过滤。吸取滤液1—5 ml，于25ml刻度比色管中（待测液不是5 ml者，加水至5 ml），加0.5N氢氧化钠1ml，于沸水浴中加热7min，立即移至20℃水中冷却，加0.5N盐酸1.25ml，摇匀，再加0.33%盐酸苯肼1ml，摇匀。再放入沸水浴中煮2 min，取出立即放入－10℃的冰盐浴中，冷却至开始冻结后约3 min取出，再加已冷却到－10℃的浓盐酸3 ml，摇匀，再加1ml 1.67%铁氰化钾充分摇匀，30min后以蒸馏水稀释至刻度，摇匀静止片刻，用520nm波长读取吸光度，从工作曲线上查得相应尿囊酸钾ppm数。

工作曲线绘制：吸取尿囊酸钾标准液（25ppm），0，1.25，2.5，5，10，15，20，25ml，分别置25ml容量瓶中，以0.01N氢氧化钠稀释至刻度，摇匀。分别吸取5 ml于25ml刻度比色管中，加0.25ml（5滴）0.5N盐酸，1ml 0.33%盐酸苯肼，摇匀。即按“放入沸水浴中煮2 min……”的测定步骤进行测定，读取

吸光度。此系列标准液浓度为0，0.25，0.5，1，2，3，4，5 ppm（尿囊酸钾）。

（四）结果计算

$$\text{尿囊酸钾}\% = \frac{\text{查得ppm} \times 25}{W} \times \frac{100}{A} \times 10^{-4}$$

$$\text{尿囊素}\% = \text{尿囊酸钾}\% \times 0.738$$

$$\text{尿囊素态氮}\% = \text{尿囊素}\% \times 0.3542$$

式中：A——显色时所取待测液毫升数；

0.738——尿囊酸钾($C_4H_7O_4N_4K$，分子量214.222)；换算为尿囊素($C_4H_6O_3N_4$，分子量158.1164)的因数。

0.3542——尿囊素换算为尿囊素态氮的因素。

（五）注释

①尿囊酸钾作标准液比尿囊素好，因钾盐较稳定，且易提纯。但计算时需换算成尿囊素含量。

②实验要求0.5*N*氢氧化钠与0.5*N*盐酸浓度必须准确一致，试剂用量要求准确。

③在冰盐浴中如果不冻结，可在冰箱中冷却30min。冰盐浴配制如下：100g冰与30g氯化钾混合。

第三节　氨基态氮的测定
（茚三酮-酚-吡啶比色法）

本法利用氨基酸与茚三酮溶液一起共热而生成蓝紫色的有色物质的特性进行氨基态氮的测定。此蓝紫色有色物质是氨基酸被茚三酮氧化而游离出氨，此氨与一分子茚三酮及一分子茚三酮的还原产物（茚三酮氧化氨基酸时产生）缩合而成。

（一）试剂配制

1．5％茚三酮溶液　1g茚三酮溶解在200ml无水乙醇中。

2．80％酚溶液　80g酚溶解在20ml无水酒精中（稍加热），再加1ml人造沸石，大约摇动20min，以除去微量的氨，然后将溶液轻轻倒入试剂瓶中，备用。

3.氰化钾吡啶溶液 将2ml 0.01mol氰化钾溶液用已准备好的无氨吡啶稀释至100ml（100ml吡啶加1mg人造沸石）摇动20min。

4．60%酒精（体积比）。

5．80%酒精（体积比）。

所有试剂在室温下至少可以稳定一个月，但酚溶液易吸收空气中的氨，因此每周需加入人造沸石摇动。

6.氨基酸标准液 称取在盛有浓硫酸的真空干燥器中干燥48h的亮氨酸0.5622g，溶于少量0.1*N*盐酸溶液后，继用0.1*N*盐酸将溶液转入100ml容量瓶中并定容至刻度。此为含氨基态氮600μg/ml的母液。吸此母液1ml用0.1*N*盐酸在100ml容量瓶中定容。此为含氨基态氮6μg/ml的标准液，放入冰箱中保存。

（二）测定步骤 称取0.2000g通过0.42mm孔径的植株干样，置50ml＋烧杯中，加入25ml 80%的乙醇，置80℃水浴上提取约20min(经常搅动)提取后用滤纸过滤入50ml容量瓶中，并用80%乙醇反复净洗残渣，最后定容，摇匀待测。

吸取0.5ml待测液于10ml容量瓶中，同时吸取氨基酸标准液（6μg/ml氨基态氮）0，0.08，0.17，0.25，0.34，0.42，0.5ml也分别移于10ml容量瓶中，各加入1ml氰化钾吡啶溶液，1ml 80%酚溶液，摇匀后，放入沸水浴中煮沸10min，加入0.2ml 5%茚三酮溶液，摇匀加小漏斗或球形盖，再煮沸5min后取出冷却，再用60%乙醇溶液稀释至刻度。摇匀后在570nm波长下用分光光度计比色，读取吸光度，并以氨基态氮系列标准液的吸光度为纵坐标，相应的系列标准液中含氨基氮的微克数为横坐标绘制工作曲线（系列标准液中含氨基态氮分别为：0，0.48，1.02，1.50，2.04，2.52，3.00μg）。

（三）结果计算

$$\text{氨基态氮\%} = \text{比色得微克数} \times \frac{50}{0.5} \times 10^{-6} \times \frac{100}{W}$$

式中：比色得微克数——为待测液吸光度在工作曲线上所查得的相应氨基态氮的微克数；

W——样重（g）。

第二十九章　植物中常量元素的测定

植物体内各种元素都有其特定的含量范围，但它又受土壤养分条件、栽培措施等影响而有所变化，因此常以植物体中某些元素含量的变化，来了解土壤养分状况及各种栽培措施对作物生长发育的影响。

氮磷钾含量的测定是最普通的常规分析项目。目前以一次消煮连续测定为多。对矿质养分的测定（磷、钾、钙、镁等）则以三酸消煮法为简便，且可达脱硅的目的，免除其在测定时的干扰。

氮的测定常以蒸馏法为主。但在大批样品测定时我们认为靛酚蓝比色法有灵敏，快速而简便的优越性。只要操作认真细致，即可获满意结果。

钙镁测定在无原子吸收分光光度计时，仍以EDTA法为主。各种植物的钙镁含量差异很大，一般为0.04—0.57%，豆科作物可高达1.1%，块根块茎作物常低于0.04%。由于钙与细胞壁渗性及碳水化合物、氨基酸的运输有密切关系；镁与叶绿素组成有关，因此常用钙镁测定了解植物自土壤和肥料中吸收钙镁情况，尤其在酸性土地区更为重要。

植物对氯的需要量虽小，但比硼、锰铜锌钼等微量元素为多，一般植物组织（干基）中氯离子浓度要到100—200ppm时才算满足。有些作物能忍受较高的氯，而一些对氯敏感的作物，氯往往使之品质下降。大田中缺氯现象尚未发现，但过量氯造成植物不同程度的生理危害则是常见之事，植物体中的氯以氯离子形式存在，用水很易浸提出来，故常用水溶性糖的提取液进行氯离子的测定。可用硝酸银滴定法或硝酸汞滴定法测之。虽然后者测定结果比较准确，终点明显，但基于一切汞剂都有毒性，所以仍以硝

酸银滴定法较为普遍。

粗灰分测定，常从植株各部分灰分的含量来了解各种作物不同生育期和不同部位养分吸收和累积状况，从而查明施肥、土壤、气候等因素对植物养分吸收的影响。一般茎叶灰分以钾钙为主，粗灰分的测定方法还常应用作为灰分元素及微量元素测定的待测液制备方法而被广泛利用。

第一节　全氮的测定

一、待测液制备

（一）硫酸—混合盐消煮法

1.试剂配制　同第二十二章第一节中硫酸—混合盐消煮法

2.测定步骤　称取通过0.42mm孔径的风干植物样品0.2000—0.5000g，于50ml开氏瓶中，加混合催化剂1.85g，浓硫酸5ml，混合后瓶口盖以小漏斗，置电炉上文火加热，防作用过猛，待样品成液状时再逐渐加大火力。火力以控制瓶内硫酸回流大约在瓶颈的1/3处为宜，待消煮液清亮后，继续消煮半小时，稍待冷却后，将消煮液全部移入50ml容量瓶中，定容待测。

（二）硫酸—高氯酸消煮法

1.适用范围　本消煮液可适用于氮磷钾连续测定。氮的测定用蒸馏法、比色法皆可，磷、钾可用比色法及火焰光度法。

2.试剂配制

（1）浓硫酸：分析纯。

（2）60%高氯酸：若市售为70%浓度时，应稀释至60%。

3.测定步骤　称0.5000—1.000g（通过0.42mm孔径）样品置于50ml或100ml开氏瓶中，用少量水湿润样本后，加入浓硫酸5ml，摇匀，放置约30min（或放置过夜，可缩短消煮时间），然后加入60%高氯酸5—6滴，瓶口置小漏斗在电炉上低温加热消煮（硫酸不能冒白烟，以防失氮）5—8min。如消煮液转为无色，表示消化完全。如仍为黑色或棕色，则可将凯氏瓶取下冷

却，补加60%高氯酸1—2滴（切忌多加，应视消化液颜色深浅而定，以免引起氮的损失），置电炉上消煮至溶液完全清澈无色时止。

消煮完毕，冷却，将消煮液无损移入100ml容量瓶中定容，摇匀备用。

（三）硫酸—过氧化氢消煮法

1.适用范围　同硫酸—过氯酸消煮法。

2.试剂配制

（1）浓硫酸：分析纯。

（2）30%过氧化氢。

3.测定步骤　称取0.5000—1.000g（通过0.42mm孔径）样品置50ml小开氏瓶中，用少量水湿润样本后，加入浓硫酸5ml，摇动使硫酸与样品混合，放置半小时或过夜，在电炉上加热至瓶内硫酸开始回流（消化液呈酱红色，冒大量白烟），微沸5min，取下冷却，逐滴加入30%H_2O_2约0.5ml，再加热微沸5min，取下稍冷却，添加30%H_2O_2，反复操作，直至消化液完全清亮为止。添加H_2O_2量应每次逐量减少。最后一次应微沸5 min，以除尽剩余的H_2O_2。冷却后先加入10ml蒸馏水，再无损地移入100ml容量瓶中定容，摇匀备用。

（四）包括硝态氮的消煮法

1.水杨酸还原法

（1）试剂配制：

①含水杨酸的浓硫酸：30g水杨酸溶于1L化学纯浓硫酸中。

②硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）固体或锌（Zn）粉。

③30%过氧化氢。

（2）测定步骤　称取0.5000—1.000g样品或新鲜茎叶样品2.5—5 g，于100ml凯氏瓶中。加含水杨酸（或苯酚）的浓硫酸10ml，浸润后在室温下（25°C左右）放置30min，加入约1.5g硫代硫酸钠或0.4g锌粉和10ml水，放置约10min，待还原反应完成后，慢慢加热，慎防泡沫溢上瓶颈。泡沫停止后即可加大火

力，使溶液保持沸腾。同上稍冷时分次添加30%H_2O_2，消煮完毕定容100ml，摇匀备用。

2.铁粉还原法

（1）试剂配制：

①铁（Fe）粉。

②1：1硫酸。

③其它试剂同硫酸—过氧化氢消煮法。

（2）测定步骤　称取0.5000—1.000g样品置100ml开氏瓶中，加入0.5g铁粉和8ml 1：1硫酸，轻轻转动，在室温下放置约15min，再移入75℃水浴中加热升温至95℃，“预煮”1h，然后再加4ml浓硫酸，同上法分次加30%H_2O_2消煮，定容后摇匀备用。

（五）注释

①称样大小决定于样品的含氮量。为供参考用，现把各类样品的氮磷钾含量及其称量列于表29-1，供测定时估计称量用。

表29-1

植物样品类别	全氮 (N)%	全磷 (P)%	全钾 (K)%	消化液定容至100ml时称量(g)
健壮茎叶（干样）	3 (1—5)	0.2 (0.1—0.5)	2 (1—3)	0.5
老熟茎叶（干样）	0.5 (0.4—0.8)	0.1 (0.03—0.4)	1 (0.5—2)	1
种子（干样）	2 (1—4)	0.3 (0.2—0.6)	1 (1—2)	0.5

表29-1内括号内数据是多数样本含量范围。如样本为新鲜茎叶，则可按水分%估算增加重量。例如含水分为80%的新样可按干样称量增加5倍。表29-1中称量是按氮磷钾二次平行测定而设计的（定容100ml），如在生产和科研工作中只须作单次测定，或者不用四苯硼钠重量法测定钾时，则可将称量及各试剂用量都

减半，以缩短消煮时间，消煮后改为定容50ml。硫酸—过氧化氢消煮法加H_2O_2要直接滴入瓶底液中，不可沾于瓶颈，不要滴于小漏斗上，以免遗留的H_2O_2影响以后测磷。

二、氮的测定

（一）蒸馏法　从已定容的50ml或100ml待测液中吸取10.0—20.0ml（使含氮为1mg左右）于半微量定氮器中进行蒸馏定氮，蒸馏时加40%氢氧化钠4—5 ml。以上测定所用试剂，步骤及结果计算与第九章第一节的蒸馏法。

（二）靛酚蓝比色法　从已定容的待测液中吸取5.00ml于50ml或100ml容量瓶中定容（视样品含氮量高低而选择稀释10或20倍）。摇匀后吸取1.00—5.00ml（使含氮15—25μg间）于另一50ml容量瓶中，加蒸馏水至约25ml，加入1ml EDTA-甲基红液即可按第二十二章第二节铵态氮测定中的靛酚蓝比色法测定步骤进行。结果计算可按下式：

$$N\% = \frac{ppm \times 50}{W} \times 取用量倍数 \times 10^{-4}$$

如果第一次从定容的100ml消煮液中吸取5 ml定容50ml，继后而从中吸取5ml于50ml容量瓶中显色，则取用量倍数为：$\frac{100}{5} \times \frac{50}{5} = 200$。式中其它符号同前。

第二节　全磷的测定

一、待测液制备

（一）同第一节待测液制备方法（二）或（三）。

（二）硫酸—硝酸—高氯酸（三酸）消煮化。

1.适用范围　本消煮液可供包括磷在内的矿质成分系统分析用。消煮时硝酸分解放出新生态氧，具有强的氧化力，而硫酸的存在可加速氧化过程，高氯酸加热时生成无水高氯酸，可进一步与有机质作用，分解成水、氯、氧、新生态氯和氧，具有强的氧

化力，使有机复合体很快被氧化分解成简单的可溶性化合物，二氧化硅则脱水沉淀。

2.试剂配制

（1）三酸混合液：硫酸（比重1.84)—硝酸（比重1.42）—高氯酸（60%）以1：8：1混合。

（2）10%盐酸溶液（V/V）：10ml浓盐酸稀释至100ml。

（3）0.5%盐酸溶液：0.5ml浓盐酸稀释至100ml。

3.测定步骤　称取通过0.50mm孔径的植物样本2.0000g，放于100ml三角瓶中，放入玻璃珠2—3粒以防跳动，瓶口加一弯颈小漏斗，加入10ml三酸混合液，在通风橱内放置过夜。将三角瓶置于电热板上，低温消煮40min后，逐渐升高温度，待消化物残留较少，消煮液呈白色时，再升高温度使高氯酸分解，冒白色浓烟，约2—3min即可分解完全，直到硫酸从瓶壁回流时（出现缕状白烟）即刻取下三角瓶，以防磷的损失。

用约20ml10%的盐酸热溶液洗涤小漏斗，洗液注入三角瓶中。再加热溶解残渣至沸腾，随即用7—9cm的无灰快速滤纸过滤滤液盛于100ml容量瓶中，用热的0.5%盐酸液洗涤滤纸及沉淀，直至近刻度时再加水定容，摇匀备用。此待测液可供磷、钾、钠、钙、镁、锰、铁、铝测定用。滤纸上的残渣可作二氧化硅定量的测定。

二、磷的测定

（一）钒钼黄比色法

1.试剂配制

50ppm磷（P）标准液：准标称取经105°C烘干的KH_2PO_4 0.2197g，溶于水，转入1L容量瓶中，加水至约400ml，加浓硫酸5ml，用水定容，即为50ppmP标准液。测定时分别吸取此标准母液0，2.5，5，7.5，10，15，20ml于50ml容量瓶中按待测液测定步骤显色后，即为0，2.5，5，7.5，10，15，20ppmP的系列标准液。

其它试剂同第十九章第二节中钒钼黄比色法。

2.测定步骤

（1）用氮磷钾连续测定的消煮液时，吸取20ml（含P0.05—1.0mg）于50ml容量瓶中，以2,6-二硝基酚作指示剂，用6*N*氢氧化钠中和，加10ml硝酸钒钼酸铵试剂显色。

（2）用三酸法消煮液时，吸取10ml（含P0.05—1.0mg）于50ml容量瓶中，同上中和后，加1∶2盐酸5ml，及用15ml盐酸钒钼酸铵试剂显色。

具体测定步骤及结果计算参照同前。植物体含磷一般以磷表示（P%），如用P_2O_5的标准液时，则可将计算结果乘以0.4364。即$P\% = P_2O_5\% \times 0.4364$（0.4364为将$P_2O_5$换算成P的换算因数）。

3.注释　因待测液中含有盐酸，故须采用盐酸系统的钒钼酸显色剂，如果待测液中盐酸或氯化物经稀释后不超过75ppm时，也可用硝酸钒钼酸铵作显色剂，此时可不必加1∶2盐酸5ml。

（二）1,2,4-氨基萘酚磺酸比色法

1.适用范围　本法适测磷范围为1—10ppm（P），也是测定植物磷量较为合适的方法。方法是在0.4*N*酸液中，磷酸根与钼酸铵生成的磷钼杂多酸络合物，被1,2,4-氨基萘酚磺酸还原为磷钼蓝，在一定浓度范围内，颜色深浅与磷的含量成正比。

2.试剂配制

（1）1，2，4-酸还原剂：称取15g亚硫酸氢钠（$NaHSO_3$）溶于250ml水中，加入1.5g亚硫酸钠（Na_2SO_3）和0.5g1，2，4-氨基萘酚磺酸〔$C_{10}H_5(NH_2)(OH)(SO_3H)$〕，稀释至500ml，贮于棕色瓶中。

（2）钼酸铵—硫酸溶液：称取25g钼酸铵〔$(NH_4)_6MoO_{24}\cdot 4H_2O$〕溶于200ml 60°C温水中，另用化学纯浓硫酸280ml徐徐倒入400ml蒸馏水中。以上两溶液冷却后，将后者慢慢倒入前者，并不断搅拌，最后加水定容到1L容量瓶中。其酸度为10*N*。

（3）50ppm磷（P）标准液：同上述钒钼黄比色法。

（4）0.2%2,6-二硝基酚指示剂。

（5）10%碳酸钠。

（6）稀硫酸（0.1*N*）。

3.测定步骤　吸取待测液5—10ml(含P＜0.5mg)于50ml容量瓶中，加入0.2%2,6-二硝基酚指示剂2滴，用10%碳酸钠和稀硫酸调节pH，使溶液呈微黄色。加钼酸铵—硫酸溶液2 ml，1，2，4-酸还原剂1ml，定容至刻度，摇匀。将此溶液放入烘箱中经46℃保温30min，然后取出冷却至室温，在分光光度计上以660nm波长进行比色。颜色可稳定8 h。

吸取50ppm磷标准液0,1,3,5,7,9ml于50ml容量瓶中，加适量水后同待测液测定步骤一样显色比色。此系列标准液浓度为0,1,3,5,7,9ppm（P）。比色后绘制工作曲线。

4.结果计算

同本节钒钼黄比色法。

（三）钼蓝比色法（固体抗坏血酸还原法）

1.试剂配制

（1）5%钼酸铵：称取5g分析纯钼酸铵（$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$）溶于100ml水中。

（2）6*N*硫酸溶液。

（3）抗坏血酸：固体（分析纯）。

（4）50ppm磷（P）标准液：同前法。

2.测定步骤　吸取适量待测液5—10ml（使含磷小于0.5mg）于50ml容量瓶中同上法中和后（加蒸馏水调节其体积至40ml左右），加6*N*硫酸6ml,5%钼酸铵溶液2ml摇匀，加固体抗坏血酸0.05g（约黄豆粒大小），定容至刻度，加盖摇匀.拔松瓶塞，置沸水浴中，准确加热10min，使其充分显色，取出后，立即放入冷水槽中冷却，摇匀。用620nm波长在分光光度计上比色。

吸取50ppm磷标准液0,1,3,5,7,9ml于6个50ml容量瓶中，加适量水后即可按上测定步骤进行显色，此系列标准为0,1,3,5,7,9ppm（磷）。比色后绘制工作曲线。

3.结果计算

同本节钒铝黄比色法。

第三节　钾钠的测定

待测液同第二节全磷测定。但用三酸法消煮时，应防止钾生成难溶性的高氯酸钾沉淀，在消煮终了前必须把过多的高氯酸排除，直到出现硫酸回流为止。

一、钾的测定

（一）火焰光度法　吸取待测液5—10ml，移入50ml容量瓶中，用水定容。此溶液钾离子浓度约为10—50ppm(K)。和钾系列标准液同时在火焰光度计上测读电流计读数。

称取0.1907gKCl(在110℃烘2h)溶于水中，定容至1L，即为100ppmK标准液。吸取此标准液0、1、2.5、10、20、30ml 于6个50ml容量瓶中，加入与待测液等体积的空白消煮液后定容。此系列标准为0、2、5、20、40、60ppm钾，在火焰光度计上测读后绘制工作曲线。结果计算可参阅第二十章第一节火焰光度法。湿灰化的待测液酸度过大时对测定结果有影响。如经稀释后酸浓度为0.02*N*时对钾钠的测定几无影响。一般不得超过0.25*N*，否则要调节酸度。

（二）四苯硼钠重量法　本法测定时沉淀中K量以5—10mg为宜，2—5mg也就获准确结果，不宜超过16.6mgK。

因待测液中有铵，因此吸取适量待测液（10—25ml）后，还必须加碱煮沸驱氨。驱氨后的溶液加一滴二硝基酚指示剂，滴加6 *N*盐酸至黄色褪尽，沉淀也完全溶解为止，最终将体积调节至25ml。即可按第二十章第一节中四苯硼钠重量法或容量法的测定步骤进行，计算结果以K%表示。

（三）钾电极法　只须测定植株中钾钠时，可用热水提取样品，制备待测液，这样可减少干扰元素的介入，尤适电极法的测定。

1.试剂与主要仪器（1）0.05*N*HCl。（2）0.1000 mol KCl标准液（3）1：1三乙醇胺。（4）pHS—2型酸度计。

2.测定步骤

（1）待测液制备：称取样品1.000g，置250ml三角瓶中，加100ml蒸馏水，瓶口加小漏斗起冷凝回流作用，置电炉上低温加热，微沸20min（勿使溶液溅出），然后取下稍冷，趁热过滤，并用热蒸馏水洗涤残渣，滤液定容于250ml容量瓶中，摇匀备用。此待测液可作钾、钠测定用。

（2）吸取上述待测液50ml于100ml烧杯中，用稀盐酸（0.05*N*）和1：1三乙醇胺调节酸度至pH7—8（可用精密pH试纸试验）。将钾电极及甘汞电极插入溶液中，按下pHS-2型酸度计读数开关，测得电动势E_1。将电极移出液面，准确加入0.5ml 0.1000mol氯化钾标准溶液，并用磁力搅拌器搅匀。再重新插入电极，再按下读数开关，测得电动势E_2。则$\Delta E = E_1 - E_2$。同时测定10^{-2}mol和10^{-3}mol氯化钾标准溶液的电位差值S。

3.结果计算

$$C_X\ (ppm) = \frac{39.10}{\left(\text{antilog}\frac{\Delta E}{S}\right) - 1}$$

$$K\% = C_X \times \frac{280}{W} \times 10^{-6} \times 100$$

式中：C_X——由公式计算得待测液钾ppm数；

antilog——反对数；

S——为实测得的电极斜率（级差）；

39.10——加入的氯化钾标准溶液，按钾计的ppm数。

二、钠的测定（火焰光度法）

用本节火焰光度法测钾的待测液，在火焰光度计上直接喷雾，读取钠的发射光谱的电流读数。

钠系列标准液可配成0.5—3 ppm。

第四节　钙镁的测定

一、待测液制备

（一）同本章全磷测定制备法。

（二）干灰化法

1.适用范围　干灰化法更适用于钙、镁的测定，因其可防止湿灰化中有可能形成的难溶性硫酸钙。干灰化尤适用于原子吸收分光光度法的钙镁测定。

2.测定步骤　称植株样本2.000g于磁坩埚中，按本章第八节粗灰分测定的步骤将样本灰化。冷却后用少量水润湿灰分，然后滴加1.2*N*盐酸（慎防灰分飞溅损失），待作用缓和后，再添加1.2*N*盐酸至约20ml，加热至沸，充分溶解残渣。趁热用无灰滤纸过滤，滤液盛于100ml容量瓶中，继用热水洗涤坩埚及漏斗上的滤纸及残渣，冷却后用水定容，摇匀备用。此待测液盐酸浓度约为0.24*N*。

二、钙镁的测定

（一）EDTA容量法

EDTA容量法测定钙及钙镁都是在碱性条件下进行的。此时磷将与钙生成磷酸钙沉淀，轻者使EDTA滴定终点不明显，重者将使钙镁测定结果偏低。所以待测液中磷酸盐存在较多时将严重引起干扰。消除磷的干扰方法有二：一是返滴定法，即先加入过量EDTA液，使钙镁先与之螯合，而不致产生磷酸钙镁沉淀。多余的EDTA液由标准钙液回滴。便可与空白测定之差计算钙镁含量。二是沉淀分离法，即在待测液中加入过量的氯化锆氧，过滤除去磷酸锆沉淀，即可用直接滴定法测钙镁。二法比较返滴定法操作步骤简便，对高磷植物样品可获得满意结果。现将此三种方法分述如下。

1.直接滴定法

（1）适用范围：适用于茎叶等磷低钙高的样品。

（2）试剂配制

①0.01molEDTA标准溶液：3.720gEDTA二钠盐溶于无二氧化碳的水中，定容1L。用钙标准溶液标定(方法同钙的测定)，贮于塑料瓶中。

②0.01mol钙标准溶液：0.5000g纯碳酸钙(110°C烘干）溶于25ml 0.5*N*盐酸中，煮沸除尽二氧化碳，用无二氧化碳的水洗入500ml容量瓶中定容，摇匀。

③氨缓冲溶液（pH10)：33.75g氯化铵溶于约150ml水中，加入新开瓶的浓氨水285ml，用水稀释至500ml,贮于塑料瓶中，并防止吸收空气中的二氧化碳。

④K-B指示剂：先取50g无水硫酸钾，研细。再取0.5g酸性铬蓝K〔2-(2-羟基-5-磺酸钠-偶氮苯)-1，8二羟基-3.6萘二磺酸钠盐〕和1g萘酚绿B〔$C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$〕将三者混合均匀，贮于棕色瓶或塑料瓶中，不用时放在干燥器中保存。

⑤1∶1三乙醇胺。

⑥4*N*氢氧化钠。

（3）测定步骤：吸取由湿灰化制备的待测液（见本章第二节待测液制备)10—20ml(使含钙1—5mg)二份，各置150ml三角瓶中，用浓氨水中和(可用pH试纸检查)至pH7—8。加水至约50ml。或吸取由干灰化所制备的待测液二份，各10—20ml，置150ml三角瓶中，加水稀释至约50ml。

其中一份测定钙：加入1∶1三乙醇胺2 ml，摇匀,加4*N*氢氧化钠2 ml，摇匀后放置2分钟（此时pH应＞12）待氢氧化镁沉淀后，立即加入K-B指示剂0.1—0.2g，用0.01mol EDTA标准溶液滴定至溶液由紫红突变为蓝色。记录所用EDTA的毫升数V_1。

另一份三角瓶内容物测钙镁混合量,同样加1∶1三乙醇胺2ml，摇匀，再加氨缓冲溶液5 ml，摇匀，加K-B指示剂0.1—0.2g，摇匀后用0.01mol EDTA标准溶液滴定。溶液由紫红色突变为蓝

色。记录所用EDTA的毫升数V_2。

（4）结果计算

$$\text{全钙（Ca）}\% = \frac{M V_1 \times 0.04008 \times \text{取用量倍数}}{W} \times 100$$

$$\text{全镁（Mg）}\% = \frac{M (V_2 - V_1) \times 0.02431 \times \text{取用量倍数}}{W} \times 100$$

式中：M——为经钙标准液标定的EDTA标准溶液的摩尔浓度。

$$\text{取用量倍数} = \frac{100\ (\text{即待测液总体积})}{\text{测定时待测液体积}}$$

0.04008——钙的摩尔质量（g）；

0.02431——镁的摩尔质量（g）；

W——样品重(g)。

2.返滴定法

（1）适用范围：适用于高磷低钙植物样本及一般种子样品。

（2）试剂配制：同上述直接滴定法，但0.01mol EDTA溶液可不必标定。

（3）测定步骤：同上述直接滴定法，但在钙及钙镁的二份测定液中，将EDTA标准液的滴定改为直接加入过量而准确的EDTA溶液10ml（使溶液呈蓝色），然后再用0.01mol钙标准液滴定过剩的EDTA，当滴定至溶液由蓝色突变为紫红色时即为终点，记录0.01mol钙标准液的用量。设其用量在钙测定液中为V_1，在钙镁测定液中为V_2。

同时作空白测定，即取10ml空白待测液二份，一份按钙测定液的返滴定法测定，得0.01mol钙标准液的滴定值为V_0，另一份按钙镁测定液的返滴定法进行，则0.01mol钙标准液用量为V_0'。

（4）结果计算：

$$Ca\% = \frac{M(V_0 - V_1) \times 0.04008 \times \text{取用量倍数}}{W} \times 100$$

$$Mg\% = \frac{M[(V_0' - V_2) - (V_0 - V_1)] \times 0.02431 \times \text{取用量倍数}}{W} \times 100$$

式中：M——钙标准液摩尔浓度；

V_0——钙的空白测定液中钙标准液的滴定毫升数；

V_1——钙测定液中钙标准液的滴定毫升数；

V_0'——钙镁的空白测定液中钙标准液的滴定毫升数；

V_2——钙镁测定中钙标准液的滴定毫升数。

其它符号同前。

3.沉淀分离法

（1）适用范围：适用于种子等磷高钙低的样本。

（2）试剂配制：

①0.1%溴甲酚绿。

②2%氯化锆氧：2g氯化锆氧（$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$）溶于100ml水中。

③1：1氨水。

（3）测定步骤：吸取50ml待测液（含钙5—25mg），放入100ml容量瓶中，加3滴0.1%溴甲酚绿和2ml2%$ZrOCl_2$，摇匀，滴加1：1氨水至溶液刚变蓝色（pH5.5），此时产生磷酸锆[$Zr_3(PO_4)_4$]沉淀，用水定容，摇匀后用干滤纸过滤，吸取滤液20ml放入150ml三角瓶中，用水稀至约50ml，即可按直接滴定法测定。及进行结果计算。

（二）原子吸收分光光度法

1.试剂配制

（1）5%镧溶液：13.4g氯化镧($LaCl_3 \cdot 7H_2O$优级纯)溶于100ml水中，此为5%镧(La)溶液。取此1ml加于待测液中，定容50ml时，溶液中含镧(La)为1000ppm。

（2）钙-镁混合标准溶液：0.2497g碳酸钙（优级纯，110℃烘干）溶于少量盐酸，用水定容至1L，并使盐酸浓度为

1*N*。此为100ppm钙标准液。另称取0.100g光谱纯金属镁，溶解于少量6 *N*盐酸中。用水定容至1 L。此为100ppm镁标准溶液，用此二液配制钙-镁混合标准系列。

2.测定步骤　钙的测定吸取由干灰化或三酸消化法（见本章全磷测定）制备的待测液5—10ml，于50ml量瓶中，加入1ml 5%镧溶液。用水定容。在选定工作条件的原子吸收分光光度计上测读吸收值。

镁的测定：吸取待测液（同钙的测定）1ml，于50ml量瓶中，加入1 ml5 %镧溶液，用水定容，在选定工作条件的原子吸收分光光度计上测读吸收值。

钙或镁测定前，皆应先用标准系列在相同条件下测定吸收值绘制工作曲线。在成批样品测读过程中，要按一定时间，间隔用标准溶液校准仪器。待测液测定完毕分别由工作曲线查得钙镁的浓度（ppm）后，即可计算样品钙、镁百分含量。钙镁混合标准系列液可参阅表29-2配制。

表29-2　钙镁混合液的配制

欲配制的系列标准液浓度(ppm)		钙	0	1	4	8	12	16	20
		镁	0	1	2	3	4	5	7
向7个50ml容量瓶中分别加入	100ppm钙标准液毫升数		0	0.5	2	4	6	8	10
	100ppm镁标准液毫升数		0	0.5	1	1.5	2	2.5	3.5
	5%镧溶液毫升数		1	1	1	1	1	1	1
	调节酸度（与待测液一致）后，用水定容至刻度								

3.注释　由于待测溶液中含有硫酸根（湿灰化消煮液）和磷、铝等离子对钙镁测定有干扰，所以加入氯化镧释放剂。

第五节　铁的测定

一、a，a′-联吡啶比色法

（一）适用范围　本法适测铁范围为50ml比色液中含5—

50μg铁（即0.1—1ppmFe）。方法是用盐酸羟胺将三价铁还原为二价铁，在pH 3 — 8 时，二价铁与a，a′—联吡啶生成红色络合物，根据此色之深浅而比色定量。

（二）试剂配制

1。0.1%a,a′—联吡啶显色剂　称取0.1ga，a′—联吡啶（$C_{10}H_8N_2$）溶于100ml 0.1*N*盐酸中。

2.铁标准液　称取金属铁粉0.1000g，放入1 ：2 盐酸中加热溶解，冷却后洗入1 L容量瓶中，定容摇匀，即为100ppm铁标准液。从中吸取25ml于250ml容量瓶中，加5滴1 ：2 盐酸后再稀释至刻度，摇匀，即为10ppm铁标准液（即含Fe10μg/ml）。

3．1 *N*氢氧化钠。

4．1 %盐酸羟胺还原剂。

5。0.1*N*盐酸。

6。0.2%2,6-二硝基酚指示剂。

（三）测定步骤　吸取本章全磷测定的三酸消化液或钙镁测定中干灰化制备的待测液1 — 5 ml（使含铁5 —50μg）于50ml容量瓶中，加水至约25ml左右。加0.2%2，6-二硝基酚指示剂1滴，用1 *N*氢氧化钠中和至微黄色，再滴加0.1*N*盐酸溶液，使黄色恰好消褪，加入1 %盐酸羟胺1 ml摇匀，再加入0.1% a，a′-联吡啶显色剂2 ml，稀释至刻度后摇匀。放置30min，用530nm波长在分光光度计上比色，读取吸光度。

工作曲线制作：吸取10μg/ml的铁标准液0,0.5,1.0，2.0，3.0，4.0，5.0ml于50ml量瓶中。按同样步骤显色，比色读取吸光度，绘制工作曲线。此系列铁标准液含铁为0，5，10，20，30，40，50μg。

（四）结果计算

$$\text{铁(Fe)mg/100g} = \frac{\text{比色得铁微克数} \times \text{取用量倍数}}{W \times 1000} \times 100$$

式中：$\text{取用量倍数} = \frac{\text{原待测液总体积}}{\text{比色时所取待测液体积}}$

1000——将铁微克换算为毫克；

W——样重(g)。

二、原子吸收分光光度法

植物中铁的含量较低，故可直接用制备的待测液原液测定。铁的标准系列范围为0—20ppm，系列标准液应加入与待测液体积相同的空白消煮液，使之具有同样的酸度，测定条件、方法及结果计算等，参阅第十五章第四节中铁的原子吸收分光光度法。

第六节　二氧化硅的测定（重量法）

可用三酸消煮法(见本章第二节全磷测定的待测液制备)的消煮液，过滤后残存在滤纸上的残渣(即二氧化硅沉淀)，用热蒸馏水洗至无氯离子反应止（可用硝酸银检查滤液无白色沉淀止）。将沉淀连同滤纸一起放入已知重量的坩埚内，进行灰化。具体测定步骤及结果计算可见第十五章第二节硅的测定（重量法）。

第七节　氯的测定（硝酸银滴定法）

（一）试剂配制

1.同第十四章第三节中“氯根的测定”的硝酸银滴定法。

2．10%中性醋酸铅　10.0g醋酸铅〔$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$〕溶于水中，过滤后稀至100ml。

3．0.1*N*氢氧化钠。

（二）测定步骤　因植物体中的氯皆以离子态存在，用水很易浸提出来，故可用第二十七章第一节糖分测定的水浸提方法所制备的待测液。如单独制备时，可按以下操作：称风干的分析样品1—2g(准确至0.001g)，置研钵中与少量水研磨再用水移入100ml容量瓶中，置80℃水浴中保温半小时，冷却后逐滴加入10%中性醋酸铅沉淀蛋白质，至不产生白色絮状沉淀即可。定容至刻

度，摇匀后过滤。吸取滤液25ml于小烧杯中，加酚酞指示剂3滴，用0.1*N*氢氧化钠调至溶液呈淡粉红色（微碱性）加入5%铬酸钾5—10滴，用0.01*N*硝酸银标准液滴定至桔红色1 min不退为终点。

（三）结果计算

$$氯(Cl)\% = \frac{N \times V \times 0.0355}{W} \times 取用量倍数 \times 100$$

式中：*N*，V——硝酸银标准液的当量浓度及滴定时所用毫升数；

0.0355——氯的毫克当量（g）；

取用量倍数——为$\frac{待测液总体积}{测定时体积} = \frac{100}{25}$；

W——样重(g)。

（四）注释　植物样本中氯的提取也可用1%硝酸钾，步骤如下：称取1—2 g样品，置100ml三角瓶中，加25ml 1%硝酸钾，再将三角瓶置于沸蒸馏水中，定期摇动10min，取出冷却，加3 ml 1 *N*氢氧化钠，4 ml 10%硫酸锌（沉淀蛋白质），全部溶液转入100ml容量瓶中，用水定容后摇匀，过滤，滤液待测。

第八节　粗灰分的测定

（一）仪器　高温炉，瓷坩埚，钳子，干燥器。

（二）测定步骤　称取2.000—5.000g通过1或2 mm孔径的风干植物样品，置于50—100ml坩埚(已经过525℃下烧至恒重)中。将带有样品的坩埚放入高温炉中，逐渐加温灼烧（必须使灰化慢慢进行！）。温度不可超过550℃，在此温度中保持2 h，至得白色灰为止。如有黑色碳粒时，可用水润湿灰分，在蒸气浴上上蒸发后置电热板或烘箱中干燥，然后置高温炉中，重行在525℃中灰化2 h。待稍降温后，将坩埚移入干燥器中冷却后称重。

（三）结果计算

$$灰分\% = \frac{灰化后坩埚重 - 坩埚重(g)}{样品重(g)} \times 100$$

第三十章　土壤植物中微量元素的测定

近代的土壤、农业化学工作和研究，除需测定常量元素氮、磷、钾、钙、镁等外，还需要测定微量元素硼、钼、锌、铜、锰（铁）等。微量元素的测定与常量元素的测定比较，有它的特点，首先土壤植物中的微量元素含量都很低，除土壤中某些微量元素的全量稍高外，植物中微量元素吸土壤中的有效性微量元素一般仅有零点几到100ppm，并且这些微量元素在植物体中的缺乏量、适量及致毒量之间，一般只有一个狭窄的范围。因此，要求微量元素的分析测定工作更加严格和精密。

其次，与常量元素比，微量元素测定研究的工作还只是近几十年的事，根据目前分析研究资料，要全面考虑土壤性质、农业措施以及农业气候诸因素的影响，来拟定土壤、植物中微量元素的临界值，仍有一定的困难和距离。本书末附录表上的数字只是在一定具体条件下的参考范围。各种分析结果有其类别、地域上的种种局限性，要提高到理论上阐明问题，还需做大量深入的工作。

第一节　土壤和植物中硼的测定

土壤中全硼含量范围为2—300ppm，平均为10ppm。其含量依土壤母质、气候条件而异，如火成岩的平均含量为10ppm，海相沉积岩可达100ppm，海边沉积物高达200ppm，海水为4.5ppm。其含量也与地形、生物因素有关，干旱地区较润湿地区为高，平原较山区半山区为高，壤土全硼含量高而砂土可低至2—6ppm。

通常将土壤中硼区分成水溶性硼、螯合态硼、酸溶性硼和酸

不溶性硼，统称为全硼。

酸不溶性硼主要是电气石和其他难溶的硼硅矿物，一般不易风化，所含的硼不容易释放出来。酸溶性硼是用磷酸或醋酸提取的土壤中的硼酸盐及有机无机胶体上的硼，一般粘性土壤中较多。螯合态硼是与某些阳离子结合的硼，可用螯合剂浸提出来。酸溶性硼和螯合态硼可占全硼的15—90%，但与作物吸收硼的相关性却不及水溶性硼，所以一般都以热水溶性硼代表土壤中有效硼。热水溶性硼与作物对硼肥的反应有良好的相关性，含量约在0.05—2.5ppm，占全硼的5—10%。

土壤中水溶性硼含量受土壤pH、土壤有机质、土壤质地及土壤水分、养分含量等而变化，其中尤以pH影响较大。有人报道在pH4.7—6.7范围内，水溶性硼依pH上升而增加，而在pH 7.1—8.1范围内则反之。因此过量施用石灰可产生缺硼现象。土壤有机质含量高的有效硼亦多。土壤干旱常使硼的有效性降低。

土壤中水溶性硼的临界浓度视土壤种类和作物种类而异。一般以0.3—0.5ppm作为土壤缺硼的临界浓度。但土壤性质不同，临界浓度也有变动。例如根据土壤质地可将轻质土壤和粘重土壤各区分成三级：

	轻质土壤	粘重土壤
硼的供给充足	>0.5ppm	>0.80ppm
硼的供给适度	0.25—0.5ppm	0.4—0.8ppm
硼的供给不足	0—0.25ppm	0—0.4ppm

除了质地以外，土壤酸度、碳酸钙含量都有一定影响。

作物的种类不同，硼的需求也不等，因此土壤含硼临界值也有不同。以下资料是按Berger分组，供参考。

不同作物适宜的土壤有效硼含量：

需硼较多的（>0.5ppm）作物：油菜、甜菜、萝卜、花椰菜、卷心菜、芹菜、向日葵、豆科及豆科绿肥作物、苹果、葡萄。

需硼中等的（0.1—0.5ppm）作物：棉花、烟草、番茄、甘

薯、花生、马铃薯、胡萝卜、桃、梨、樱桃、茶树。

需硼较少的（<0.1ppm）作物：水稻、小麦、大麦、黑麦、燕麦、荞麦、玉米、高粱、柑桔、草类、甘蔗。

土壤中硼的足够数量和中毒的数量之间范围很狭窄。有的资料中指出灌溉水中硼超过1—3 ppm，就有硼中毒的问题，其含量应在0.3—0.6ppm。一般土壤中水溶性硼超过1 ppm，就有发生中毒的可能。但也与土壤性质、种类不同而有差异，如酸性土1.2ppm就使作物中毒，而石灰性土壤达2 ppm仍不一定中毒。

各种作物中硼的含量因作物种类而差异大，如豆科作物籽粒约为20—50ppm，根用甜菜达20—100ppm，禾谷类作物籽粒中仅4—10ppm，一般是在2—100ppm之间，双子叶植物含硼量高于单子叶植物。缺硼植物中含硼量也因作物种类、部位变异很大，因硼在植物体内是不易移动的，所以采样分析时应注意系统地采集各部位的试样。

Brandenburg材料指出：

甜菜的硼诊断：<18mg/kg极度缺硼

18—30mg/kg供应中等

>30mg/kg供应充足

根据浙江农业大学对甘蓝型油菜的上部叶片为诊断部位，指出其含硼量和缺硼症状之间有明显的相关性，初步认为10ppm可作为判断油菜是否缺硼的临界浓度。

甘蓝型油菜的硼诊断：<5 ppm严重缺硼

5—8 ppm明显缺硼

>10ppm不缺硼

关于土壤植物中硼的测定方法，近代有采用更灵敏的荧光分析和快速的原子吸收分光光度法。后者测硼时须用笑气加乙炔或加氢气火焰进行原子化，目前应用不多。等离子火焰法将是测硼的较理想快速方法。

硼的比色法很多，常用的试剂有四羟蒽醌、胭脂红、二羟蒽亚胺都是在浓硫酸溶液中脱水显色，对酸的浓度、温度要严格控

制，对器皿的质量要求亦高，很不方便。姜黄素是在蒸干条件下脱水显色，但在蒸发过程中的温度、速度要保持一致，否则结果的再现性差。甲亚胺（Azomethine-H）是在水溶液中测定硼，加入EDTA和氨三乙酸（NTA）络合掩蔽剂后，能在土壤提取液中直接测定，但试剂不易买得到，常可自行制备应用。

一、土壤中水溶性硼的测定（姜黄素法）

（一）应用范围　一般实验室条件下，多用此姜黄素法测定土壤中水溶性硼。硼与姜黄素形成的玫瑰花青苷溶液在0.0014—0.06μg/ml硼浓度符合比尔定律（含20ml乙醇中含B 0.02—1.2μg范围），其吸收峰在555nm；而形成的红色姜黄素溶液则在0.005—0.2μg/ml（含20ml乙醇显色时含B 0.1—4μg范围），其吸收峰在580—600nm。故可根据含硼量，应用二个系列标准溶液比色测定。

（二）试剂配制

1. 1 N $CaCl_2$溶液。

2. 饱和$Ca(OH)_2$溶液。

3. 姜黄素草酸溶液　称取0.04g姜黄素和5.0g草酸溶于100ml 95%乙醇中。贮存在棕色低硼玻璃瓶中，放在阴凉地方。姜黄素容易分解，每隔几天重配，放冰箱中有效期可延长3—4 d。

4. 系列标准硼溶液　将0.5716g硼酸溶于水，定容成1 L，得浓度为100μgB/ml的第一贮备液。稀释10倍成10μg B/ml的第二贮备液。吸取此液1、2、3、4、5 ml，各定容至50ml，配制成0.2、0.4、0.6、0.8及1.0μg B/ml的系列标准溶液，贮于5只塑料瓶中。

（三）测定步骤　称取20g通过2 mm筛孔的风干土壤，放入150ml三角瓶中，加40ml水，连接回流冷凝器后煮沸5 min，立即停火，使冷却水仍流动。稍冷后移下三角瓶，用表面皿加盖后放置便冷却。加2—4滴1 N $CaCl_2$溶液以加速澄清（勿多加）。过滤或者离心分离得清液。

吸取1 ml清液(含硼约0.2—5μg)，移入塑料、石英或瓷蒸发皿中，加4 ml姜黄素溶液。在水浴上蒸发至干（温度55 ± 3 ℃），并继续烘焙1刻钟除去残存的水分。在蒸发与烘焙过程中硼显色成红色。加20ml 95%乙醇溶解，用干滤纸过滤到比色小瓶中，在555nm波长比色。也可以先用少许乙醇湿润残渣，加乙醇溶解后移入5 ml离心管中，1500r·p·m离心10min。倾泌到25ml容量瓶中，定容后比色（假若透光度低于25—30%，说明含硼超过1.5μg，应改用580或600nm滤光片比色）。与此同时，吸取系列标准硼液各1 ml，同样显色并比色。以得到的吸收值为纵座标，系列0.2、0.4、0.6、0.8及1.0μg/ml硼标准液为横座标，绘制标准曲线。

（四）结果计算

$$\text{土壤中水溶性硼ppm} = \frac{\text{比色得浓度（μg/ml）数}}{\text{样重（g）}} \times 40$$

（五）注释

（1）若土壤中水溶性硼过少，使比色发生困难，可吸取较多的溶液，移入蒸发皿中，加少许$Ca(OH)_2$溶液使呈碱性反应，在水浴上蒸发至干，再加入少量（2或5 ml）0.1*N* HCl溶解。然后吸取1 ml进行比色。

（2）若硝酸盐超过20ppm，必须加$Ca(OH)_2$后蒸发至干如上述，再慢慢烧灼以破坏硝酸盐。用0.1*N* HCl溶解残渣，吸取1 ml进行比色。$Ca(OH)_2$不应多加，也可以用10%$BaCl_2$溶液代替$Ca(OH)_2$，在提取前直接加0.5ml到三角瓶中。

（3）显色必须在酸性溶液中进行。若提取液或其浓缩液是微酸性的，加入姜黄素溶液后，由于有草酸故而保证所需酸度。

（4）蒸发显色的物理条件包括温度、容器的种类与体积、蒸发速度皆必须严格地保持一致，才能保证良好的再现性，否则再现性不良。

（5）实验最好不要在加入姜黄素后停顿，姜黄素和玫瑰花精苷络合物在室温放置时会发生变化，使测定结果不准确。

（6）硬质化学玻璃中常含有硼。所使用的玻璃器皿不应与试样溶液和试剂作长时间的接触。最好用塑料制品代替玻璃器皿。试剂中也常含有一定量的硼，应注意检验。

二、土壤中水溶性硼的测定（甲亚胺法）

（一）适用范围　甲亚胺法较姜黄素法快速，且不用浓酸，便于利用自动分析仪代替手工操作。提取水溶性硼用沸水，与姜黄素法相同，亦吸取1 ml提取液进行测定。

（二）试剂配制

1.甲亚胺溶液　将9 g甲亚胺（Azomethine-H）和20gVc溶于60ml水，在水浴中稍加热助溶，稀释至1 L。贮存于塑料瓶中，冰箱中可保存4—5 d，最多可达14d。由于甲亚胺很少有成品出售，可自行制备。原料为氢酸和水杨醛，甲亚胺是它们的缩合产物。

氢酸的全名为8-氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸〔8-amino-1-xaphthol-3,6-disulfonic acid，$C_{10}H_4NH_2OH(SO_3H)_2$〕。水杨醛（Salicylaldehyde，$C_6H_4OH \cdot CHO$）为无色液体。

将18g的氢酸溶于1 L水中，稍加热使完全溶解，必要时过滤。用10%NaOH中和。滴加浓HCl同时加以搅拌使酸度为pH 1.5。加20ml水杨醛，小心加热1 h，同时搅拌。放置16h，用平板漏斗过滤收集合成的甲亚胺。用乙醇洗5次。在100°C烘箱中干燥3 h，产品为桔色。放在干燥器中保存。

2.醋酸铵缓冲溶液　将50g醋酸铵溶于900ml水，用1∶4硫酸调节酸度到pH5.1，定容成1 L。贮于聚乙烯瓶中。

3. 0.025molEDTA溶液。

4.标准硼溶液　配法同上节。

（三）测定步骤　制备土壤水提取液的步骤与姜黄法相同。

吸取1.2ml水提取液，加0.6ml 0.8N H_2SO_4和0.6ml EDTA

溶液，混合均匀后，加1ml醋酸铵缓冲溶液和1ml甲亚胺溶液。在410—415nm比色测定。

标准曲线的绘制：吸取100μg/ml的标准硼溶液0，1，2，4，6 ml，各定容至100ml，配制成浓度为0，1，2，4，6 μg/ml的系列标准溶液。然后各吸取1.2ml（与样本浸出液同样体积），同上显色后比色，并绘制标准曲线。

（四）结果计算

$$\text{土壤中水溶性 Bppm} = \frac{\text{比色得B的浓度 (μg/ml)}}{\text{样本重 (g)}} \times 40$$

式中：40——制备待测液时加水40ml。

三、土壤中全硼的测定（姜黄素法）

（一）适用范围　土壤的全硼测定，须将碳酸钠熔融物经沉淀或蒸馏法分离，然后用比色法测定。沉淀法较简单，但容易损失硼。蒸馏法准确，但蒸馏器昂贵，不能大批进行工作，所以在例行分析中以沉淀法为宜。分述如下。

（二）试剂配制（注意所有试剂和用水均不能含硼）

（1）无水Na_2CO_3。

（2）浓H_2SO_4及4 N H_2SO_4。

（3）95%乙醇，不含硼，必要时蒸馏纯化。

（4）0.1N HCl。

（5）甲醇。

（6）10%K_2CO_3溶液。

（三）测定步骤

1.沉淀分离法

操作步骤：称取0.5g通过100筛孔的风干土壤，放入铂坩埚中，加3 g无水Na_2CO_3，并用玻棒搅拌使之与土壤混匀。在喷灯或马福炉中熔融，直至反应完全，冷却后放入250ml烧杯中，加50ml水，盖上表面皿。加15ml 4 N H_2SO_4溶解熔融物。酸度应在pH6.0—6.8（可以用溴甲酚蓝作外用指示剂）。移入500

ml容量瓶中，用水洗烧杯及坩埚多次，将洗涤用水并入溶液中，全部溶液不超过150ml。加95%乙醇到约近400ml为止，充分混合，加入片状Na_2CO_3使呈碱性反应。稍加摇动使CO_2气泡逸出。用95%乙醇定容。此时过量的碳酸钠、铁、铝、及碱土金属发生沉淀。离心分离，或用平板漏斗抽气过滤，或以干滤纸过滤。

将400ml清液移入600ml烧杯中，蒸发至小体积，移入铂蒸发皿继续蒸发（以防碱溶液侵蚀玻璃）。蒸干后小心的灼烧，破坏有机质。冷却后准确加入5 ml 0.1*N* HCl溶解残渣，吸取1 m溶液进行比色测定。

2.蒸馏分离法　将土壤试样用碳酸钠熔融后，制成溶液，在硫酸或其他脱水剂的作用下，使硼酸成为硼酸甲酯而馏出。也有使用蒸汽蒸馏的，所用蒸汽是来自另一烧瓶的甲醇。硼酸与甲醇的反应如下：

$$H_3BO_3 + 3\,CH_3OH \longrightarrow B(OCH_3)_3 + 3\,H_2O$$

硼酸甲酯沸点55—56°C（甲醇沸点64.7°C），硼酸乙酯沸点118—119°C（乙醇沸点78.3°C）。蒸馏时要严格控制酸与水的比例，使水在最低量。蒸馏器用石英玻璃如下图30-1。

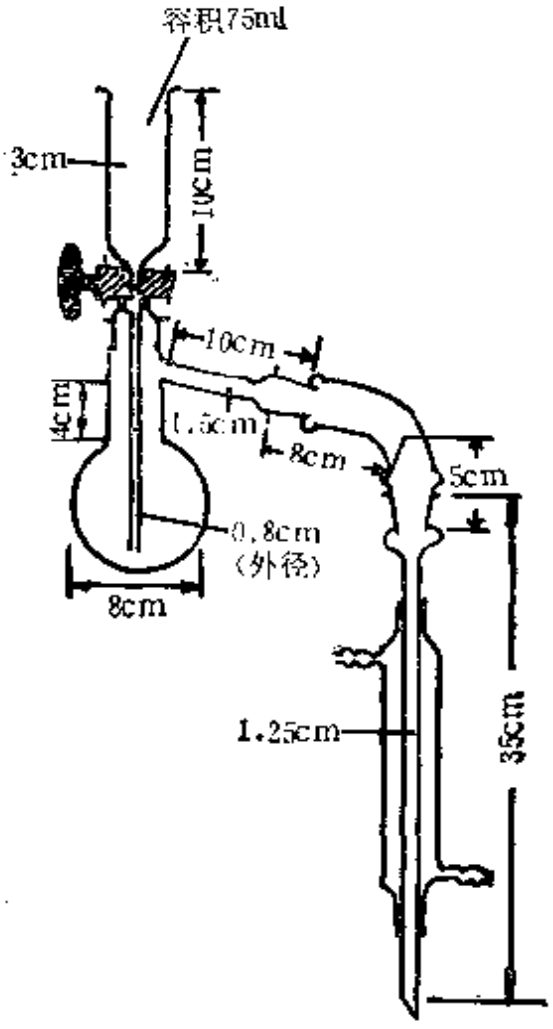


图30-1　蒸馏分离硼的装置

操作步骤如下：将0.5—1g土壤用碳酸钠熔融。用10—20ml水使熔融物溶解(可加入几滴浓H_2SO_4，

以助熔融物的溶解），定量地移入蒸馏瓶中，连接冷凝器，加入4 ml液H_2SO_4。小心加热，先蒸出水分，继续加热到瓶中有SO_3蒸汽出现为止。冷却后加20ml甲醇，混合均匀后开始蒸馏。用碳酸钾溶液吸收馏出物（溶液内有1滴甲基红）。蒸馏完毕后，停止加热。完全冷却后，加10ml甲醇作第二次和第三次蒸馏。将馏出物在水浴上蒸发至干。准确用2 ml水溶解。吸取1 ml比色测定。

3.硼的测定（姜黄素法）　吸取1 ml溶液（含有0.2—5 μg硼为宜）到蒸发皿中，加入4 ml姜黄素溶液，转动蒸发皿使混合均匀。在水浴或烘箱中于55 ± 3 ℃蒸发至干，并且继续烘焙15 min脱水，在蒸发和烘焙过程中硼显色成玫瑰花青苷。

将蒸发皿中的残渣冷却到室温，加入20ml 95%乙醇溶解。用小漏斗过滤或离心分离。由于硼已经显色，乙醇和滤纸中所含的微量硼不影响测定结果。迅速地在540nm比色测定，颜色在两小时内基本稳定，但应注意乙醇挥发而引起的体积改变。两小时以后玫瑰花青苷水解成姜黄素的现象很显著。

假若百分透光率过小（少于25—30%）即吸收值过大。表示含硼量在1.5μg以上，可换滤光片于580或600nm比色测定，同时另作工作曲线。

工作曲线的绘制：由“土壤中水溶性硼测定”中所配制的1μg/ml标准硼溶液中分别吸取0.2，0.4，0.6，0.8，1.0，1.5ml于蒸发皿中，加5 ml$Ca(OH)_2$悬浮液，蒸发至干。加1滴酚酞指示剂，加2.5*N* HCl到红色消失为止，再加1 ml。加姜黄素溶液显色同上。浓度大于1.5μg时，改用580—600nm波长测定，标准溶液浓度应为1.0—5.0μg范围。

（四）结果计算

$$\text{土壤中全硼}\% = \frac{\text{比色得含B}\mu\text{g数} \times \text{取用量倍数}}{\text{样本重（g）}} \times 10^{-4}$$

四、植物中硼的测定

（一）应用范围　植物样本用干灰化法，用稀酸溶解灰分，

植物组织中已含有足够的盐基可防止硼在灰化过程中发生损失。但对于种子尤其是油料作物的种子可以加少许$Ca(OH)_2$拌和后灰化。灰化后用稀酸酸化后比色测定，不必分离。

（二）试剂配制

（1）$Ca(OH)_2$，不含硼。

（2）0.1*N* HCl，不含硼。

（三）测定步骤

1.姜黄素法　将0.5g烘干的植物样本在瓷坩埚（或石英坩埚）中干灰化，温度勿超过550℃。用5—10ml 0.1*N* HCl溶解灰分。吸取1 ml清液比色测定，与水溶性硼的测定相同。

2.甲亚胺法　样本灰化同上。灰化后将灰分溶于10ml 0.7*N* HCl，滤入50ml容量瓶中。用10ml 0.7*N*硫酸洗滤纸二次，再用水洗一次。定容。吸取1.2ml溶液进行测定。测定方法与土壤水溶性硼的测定相同。

（四）注释

（1）灰化用高温电炉炉壁须保持清洁，防止产生污染。坩埚最好是高形的，不要太大，要加盖。

（2）灰化温度不宜超过550℃，灰化时间勿延长。

（3）灰化前可将样本与氧化钙拌和，每1 g试样约需0.02g氧化钙。或者加几滴$Ca(OH)_2$悬浊液，加入坩埚中拌和，蒸发至干后再进行灰化。

（五）结果计算

$$\text{植物中硼含量}\% = \frac{\text{比色得硼微克数} \times \text{取用量倍数}}{\text{样本重（g）}} \times 10^{-4}$$

式中：10^{-4}——将微克化为克（10^{-6}），又算为百分数（100）的乘数，即$10^{-6} \times 100 = 10^{-4}$。

第二节　土壤和植物中锰的测定

土壤中全锰含量比较丰富，有20—5000ppm，一般在1000

ppm以下，很少超过0.6%的。土壤含锰量受成土母质和土壤类型的影响。同一类型土壤，因成土母质不同，含锰量可能有很大差异。

我国土壤中全锰资料：东北白浆土850—1800ppm，黑土590—1100ppm，陕西关中垆土660—1170ppm，江苏黄棕壤42—2270ppm，江西红壤42—2270，广东砖红壤200—3000ppm。

土壤中全锰含量不足以为判断锰的供应力的根据。土壤中的锰包括有水溶性锰、交换性锰、易还原态锰、惰性锰及有机络合锰等多种形态。植物可吸收的有效锰包括水溶性锰、交换性锰及易还原态锰，前二者是供应能力，后者是供应容量。各种形态的锰处于动态平衡中：

$$Mn^{2+} \underset{\text{还原}}{\overset{\text{氧化}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{胶态水化}}{MnO_2 \cdot nH_2O} \longrightarrow \underset{\text{惰性}}{MnO_2\downarrow}$$

$$\text{氧化} \downarrow\uparrow \text{还原} \qquad \uparrow \text{氧化}$$

$$\underset{\text{胶态水化}}{Mn_2O_3 \cdot nH_2O}$$

这平衡受土壤酸度、土壤通气状况和有机质含量的影响，尤以土壤酸度的影响最大：

$$2\,Mn^{2+} + 2\,H_2O + O_2 \underset{[H^+]}{\overset{[OH^-]}{\rightleftharpoons}} 2\,MnO_2\downarrow + 4\,H^+$$

pH增加时，便反应向右进行，锰的有效性降低；pH降低时，则锰的有效性增加，在某些酸性土壤中，有时会因有效锰过多而发生锰的中毒症状。因此，一般缺锰土壤pH常在6.5以上，而产生锰害的土壤pH在5以下。

一般土壤中水溶性锰含量非常低，不易测出，一般包括在交换性锰中，不另行测定。交换性锰主要是二价锰离子（Mn^{2+}），土壤中交换性锰含量由痕迹到100ppm以上。交换性锰的提取剂很多，其所提取的锰量依pH及提取剂的性质有关，如表30-1所示。

表 30-1　各种浸提剂所浸提的交换性锰量（ppm）

（溶液浓度 = 1*N*）

加入土壤的$CaCO_3$ (kg/ha)	土壤 pH值	$NaNO_3$	KNO_3	NH_4NO_3	$Mg(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$
2000	5.8	13.0	12.1	13.0	18.2	17.8
8000	6.5	2.9	2.9	3.0	9.3	7.6
16000	7.2	0.7	0.7	0.7	0.7	4.4

由于锰的活性受pH值影响大，当pH因素和醋酸铵提取的锰量同时考虑时，则 1 *N* pH 7 的醋酸铵是一种较好的提取剂，故为最常用提取剂。

易还原态锰是三、四价锰的氧化物，晶形小并且结晶程度低，所以活性较其它形态的氧化锰大，在土壤中与二价锰保持平衡。易还原态锰的浸提剂常用 1 *N* 醋酸 + 0.2% 对苯二酚。锰的氧化物与对苯二酚作用如下式：

$$MnO_2 + C_6H_4(OH)_2 + 2H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + C_6H_4O_2 + 2H_2O$$

$$Mn_2O_3 + C_6H_4(OH)_2 + 4H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + C_6H_4O_2 + 3H_2O$$

缺锰土壤大多是质地较轻的石灰性土壤。石灰性土壤上保证植物生长正常须有交换性锰 2 — 3 ppm和易还原态锰100ppm。有的研究者认为易还原态锰的临界浓度应稍低；有人则认为最好与pH值同时考虑。土壤pH值不同，缺锰的临界值不同，如表30-2。

表 30-2　土壤活性锰临界含量与pH值的关系

土壤pH(KCl)	≤5.7	5.8—5.9	6.0	6.1	6.3	6.5	6.7	≥6.9
土壤中 Mn (mg/100g土)	—	15	25	30	40	50	60	70

植物中含锰量差异很大，由痕迹—1000ppm以上，一般植物约为10—150ppm。同种植物的含锰量有时也有差异，这主要是受土壤条件的影响。酸性土上植物含锰量较其它生态类型的植物高，约200—500ppm，还有含锰量特别高的酸性土植物，如油

菜、山茶等，其含锰量可达110—2400ppm，而盐渍土和钙质土上的植物含锰量都不超过100ppm。

一些植物的含锰量如下：

豆科植物（分析数：25种）	80ppm
禾本科植物（35种）	80ppm
十字花科植物（26种）	40ppm
伞形科植物（14种）	60ppm

根据研究，对锰的需要量，可将作物区分为三组：

（1）对锰最敏感的作物：燕麦、甜菜、烟草、马铃薯等，含锰量为50—260ppm。

（2）对锰中度敏感的作物：小麦、亚麻、豌豆、蚕豆等，含锰量为30—128ppm。

（3）对锰不敏感的作物：水稻、大麦等，含锰量为30—60ppm。

植物在不同发育时期以及不同部位，其含锰量都有很大差异。因此确定植物含锰量的临界值时，首先应该从不同发育时期进行研究，其次还应该以植物同一器官含锰量作为指数，才能进行比较。有人指出，以植物叶片的干物质含锰量作为指标最好。

锰常用的比色测定是将待测液中的Mn^{2+}，在酸性条件下氧化为七价紫色高锰酸根（MnO_4^-），不另外用显色剂，也不需要分离，对于土壤和植物分析来说，灵敏度是足够的。几种锰的比色法见表30-3。

表30-3 锰的测定方法、灵敏度和测定下限

	灵敏度 (kg/ml, %)	测定下限 (μg/ml)
高锰酸盐	0.022—0.025 (525nm,545nm)	0.55—0.63
高锰酸盐/盐酸四苯砷/$CHCl_3$	—0.016(528—532nm)	—0.4
DDTC/$CHCl_3$	0.011(505nm)	0.28
甲醛肟	0.0056(450—455nm)	0.14
隐色孔雀绿	0.00008(620nm)	—0.002
原子吸收分光光度法	0.10 $\mu g \cdot ml^{-1} \cdot 1\%$吸收	0.02-0.10 $\cdot \mu g \cdot ml^{-1}$

就灵敏度看来，隐色孔雀绿和甲醛肟都较高锰酸盐法灵敏，但由于受铁的干扰，需要萃取分离等以消除干扰，十分不便，目前应用不广。高锰酸盐法较习用，而此法显色时需长时间煮沸，不适于自动分析操作，仍有必要改进。故用原子吸收法很好。

一、土壤中水溶性锰的测定（高锰酸盐法）

（一）应用范围　一般实验室条件，少量样本可采用此法。测锰范围在1—8ppm。

（二）试剂配制

（1）85%磷酸。

（2）浓硝酸。

（3）高碘酸钾，不含锰。

（4）30%过氧化氢。

（5）10%过硫酸铵溶液，用时配制（以上皆应为二级，试剂）。

（三）测定步骤　1/100天平上称取土壤10g，放入250ml三角瓶中，加100ml蒸馏水，用胶塞塞紧后，在振荡机上摇半小时。离心分离或过滤。将滤液蒸发至干，在500°C破坏有机物。或者加5 ml浓HNO_3或2ml 30%H_2O_2在电热板上加热破坏有机物（须盖以表面皿）。最后将溶液蒸发至干，使有机物完全氧化并且除去H_2O_2。

将以上的灰分或蒸发的残渣溶于10ml 85%H_3PO_4，盖上表面皿后煮沸，冷却至约50°C，加10ml水，转动烧杯使溶液混合均匀，加入0.2—0.3gKIO_4，继续加盖煮沸至显色，加水使达50ml，再加热近沸并保持半小时左右。最后移入50ml容量瓶中，定容，在540nm比色测定。

稀释及定容所用蒸馏水事先须用氧化剂处理。为此可将1 L蒸馏水盛于2 L的三角瓶中，加100ml 85%H_3PO_4和1 gKIO_4，加热至沸并且继续煮沸1 h，严密加上玻璃塞塞紧。

系列标准锰液的配制：称取$KMnO_4$ 0.2878g溶于水中，定容1L，此为含Mn100ppm。将它稀释5倍成为20ppm含Mn标准溶液。

吸取20ppm Mn标准液2.5，5.0，10.0，15.0，20.0ml于50ml容量瓶中，同上加85%H_3PO_4 10ml，加水至约40ml，加KIO_4 0.2—0.3g，放入沸水溶中显色并继续煮沸半小时，定容。制得含锰1，2，4，6，8 ppm标准溶液，用540nm波长测得吸光值后绘制标准曲线。

（四）结果计算

土壤中水溶性Mnppm＝比色得Mnppm×稀释倍数

式中：稀释倍数$=\frac{\text{溶液总体积}}{\text{样品重}\times\text{显色吸取量}}$

（五）注释

（1）本法显色为使Mn^{+2}氧化为MnO_4^-，反应如下：

$$2Mn^{2+}+5IO_4^-+3H_2O\rightarrow 2MnO_4^-+5IO_3^-+6H^+$$

故必须除去所有还原性化合物，为此可加HNO_3及H_2O_2并蒸干，否则如氯离子等的存在，将使MnO_4^-紫色褪色，其反应如下：

$$2MnO_4^-+16H^++10Cl^-\rightarrow 2Mn^{2+}+5Cl_2\uparrow+8H_2O$$

（2）显色要求酸度须在2*N*—3*N*，酸度过低过高皆可引起紫色消褪，也可加HNO_3及H_3PO_4。而加H_3PO_4可掩蔽三价铁产生的颜色干扰。H_3PO_4与Fe^{3+}形成无色的$[Fe(PO_4)_2]^{3-}$络离子。

（3）还可采用过硫酸铵为氧化剂，但须同时加2%$AgNO_3$ 3ml。过量的$(NH_4)_2S_2O_8$还须煮沸加热使分解，$(NH_4)_2S_2O_8$加入量为10%溶液10ml。

二、土壤中交换性锰的测定（高锰酸盐法）

（一）应用范围　同水溶性锰。

（二）试剂配制　除测水溶性锰试剂外，须有1*N*中性醋酸铵溶液：将1150ml醋酸（99%）与1100ml氢氧化铵（比重0.890）混合后，稀释成20L。用2*N* HOAc与2*N* NH_4OH调节酸度，先

用溴百里蓝作指示剂，然后用pH计校准至pH＝7.00±0.05。溶液也可用醋酸铵配成。其当量不一定要求十分准确，但pH值须符合以上要求。

（三）测定步骤　将测定水溶性锰的土壤试样移回原用的250ml三角瓶中，加100ml 1 *N*中性醋酸铵溶液。加塞后在振荡机上摇动半小时，放置6 h并不时摇动。离心分离或用平板漏斗过滤。也可以另取土壤样本来测定，浸提方法同上。

吸取20—50ml以上清液(使含Mn0.01—0.3mg)于100ml烧杯中，加5 ml浓HNO_3和2 ml 30%H_2O_2，盖上表面皿，消煮半小时以破坏有机质，移去表面皿蒸发至干。用约20ml水洗入50ml容量瓶中，加2 ml浓HNO_3，5ml 85% H_3PO_4，0.3g KIO_4，在沸水浴中加热显色与水溶性Mn相同。

（四）结果计算　同水溶性锰。

三、土壤中易还原态锰的测定（高锰酸盐法）

（一）应用范围　同水溶性锰。

（二）试剂配制　除测水溶性Mn试剂外，须以下试剂。

1 *N*中性醋酸铵＋0.2%对苯二酚，醋酸铵溶液的配制同上，使用前每100ml内加入0.2g对苯二酚。

（三）测定步骤　测定土壤中易还原态Mn，可以用测定交换性锰以后的土壤继续提取；或另用土壤样本来测定，然后减去交换性Mn。

将测定交换性Mn的土壤样本，移入原用的250ml三角瓶中，或另取10g土壤样本，加100ml 1 *N*中性醋酸铵溶液＋0.2g对苯二酚在振荡机上摇半小时，放置6 h并且时加摇动。离心或过滤。吸取部分滤液，加入10ml浓HNO_3和2 ml 30%H_2O_2，蒸发至干以破坏有机质。对苯二酚必须完全破坏，以免使KIO_4还原。其余显色与比色测定与交换性Mn相同。

（四）结果计算　同水溶性锰。

四、土壤中全锰的测定（高锰酸盐法）

（一）应用范围　同水溶性锰。

（二）试剂配制

（1）氢氟酸。

（2）浓硝酸。

（3）浓硫酸。

（4）85%磷酸。

（5）高碘酸钾或过硫酸铵。

（三）测定步骤　在1/万天平上称取通过100目土壤样本0.5g，放入铂坩埚中，灼烧以破坏有机物后，加$HF-H_2SO_4$溶解样本（若仍有深色不溶物，含Mn量可能较多，此时应当滤出和洗净，烘干后加少许Na_2CO_3熔融，用稀HCl溶解熔融物，并入以上溶液中）。蒸发除去HF和H_2SO_4后，冷却。加10—20ml水溶解，必要时可稍加热。冷却后移入100ml容量瓶中，定容。吸取20—50ml溶液（含Mn量约为0.01—0.3mg）入50ml容量瓶中，加2ml浓HNO_3，5ml85%H_3PO_4和0.3gKIO_4，放在沸水浴中加热显色如前，定容后用540nm波长比色测定。

（四）结果计算

$$全Mn\% = \frac{比色得ppm \times 取用量倍数}{样本重} \times 10^{-4}$$

五、植物中锰的测定（甲醛肟法）

（一）应用范围　甲醛肟（Formaldoxime $H_2C=NOH$）测Mn范围在0.14—6 ppm比色符合比尔定律，灵敏度较高锰酸盐比色法稍高，适用于含Mn较少的样本的测定，如植物中全Mn、土壤中水溶性Mn等。锰与甲醛肟在碱性条件下形成棕色络合物，其成分可能是$(CH_2NO)_3Mn \cdot 2H_2O$。可加入HEEDTA防止钙镁与磷酸盐产生沉淀的干扰。另外甲醛肟也能与铁、铜、钴、镍形成具色络合物，但这类络合物能在65℃破坏，而Mn的络合物则是稳定的，故可以加热以消除干扰。测定时一般加入$HClO_4$，

因其有助于颜色稳定。

（二）试剂配制

1.甲醛肟溶液　将20g甲醛（Paraformaldehyde）与55g硫酸羟胺〔$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$〕溶于沸水，稀释至100ml，使用前再稀释10倍。

2．10%NaOH。

3．10%$HClO_4$　用60%$HClO_4$稀释之。

4．10%HEEDTA〔N—羟基乙苯—乙烯—二胺三醋酸(N—Hydroxyethylethylene-diaminotriacetate)〕使用三钠盐配制。

（三）测定步骤　称取植物样本1—2g，放入石英或瓷蒸发皿中，干法灰化，温度在500—550℃。先用少量蒸馏水润湿，小心地加入少许HNO_3，移入50ml容量瓶中定容。吸其10—30ml溶液（使含Mn在0.1—1ppm范围内），加入5ml 10%$HClO_4$和5ml 10%HEEDTA溶液，混合均匀。加10%NaOH溶液中和，使酸度为pH 8—10。加1.5ml甲醛肟溶液，再立即加入2ml 10% NaOH，然后在65℃水浴保温2h，冷却后定容，在450nm波长比色测定。

系列标准Mn溶液的配制：1/万天平称取0.4060g$MnSO_4 \cdot 4H_2O$，溶解于水，加1ml浓H_2SO_4，在1L容量瓶中定容。此为100ppmMn标准母液，将它稀释成为5ppm含Mn溶液。然后吸取此5ppm液1，2，4，5及10ml放入5只50ml容量瓶中，同上加各种试剂显色，成为含Mn0.1，0.2，0.4，0.5和1.0ppm系列标准溶液，在450nm比色后绘制标准曲线。

（四）结果计算

植物中全Mnppm＝比色得ppm×稀释倍数。

六、土壤、植物中锰的原子吸收分光光度法

土壤浸出液中水溶性、交换性、易还原态锰，以及土壤、植物中全锰测定的消化液，皆可用原子吸收分光光度法测定，测定条件见本章第四节有效锌测定中原子吸收法。

第三节　土壤和植物中钼的测定

土壤中全钼含量变动在一个比较窄的范围内，即在0.1—10ppm之间，平均含量约2 ppm。也有的土壤全钼含量较高，如草炭土中含钼量达20—30ppm，有的甚至超出200ppm以上，土壤中全钼平均含量与地壳平均含量（2.3ppm）基本一致。

我国土壤中全钼分析资料：东北地区的各种森林土和白浆土的含钼量为1.3—6 ppm，草甸土、黑土、黑钙土和褐色土为0.2—5 ppm，碱土和盐土为0.5—2ppm，栗钙土为0.1—1.2ppm，砂土最低仅含0.1—0.7ppm。华中地区的红壤全钼含量为0.36—0.86ppm，江苏省的黄棕壤和水稻土为0.27—1.38ppm，白土含量最低，只有0.34—0.53ppm。

土壤中钼可区分为难溶固态钼、有机结合态钼、交换性钼及水溶性钼。水溶性钼是植物最易吸收的，但其含量极少；交换性钼是土壤胶体上交换性阴离子，可由OH^-等阴离子代换而出，其与PO_4^{-3}相似，提高pH可以增加钼的供应。有机态钼、交换性钼及水溶性钼统称有效钼。有效钼一般是6价。5价及5价以下的钼对植物无效。各种形态的钼可互相转化。

土壤中有效钼的提取剂最常用的是pH3.3的草酸铵——草酸溶液（Tamm溶液）和水。这种草酸盐溶液有足够的缓冲容量，能应用于各种反应的土壤，而其他提取剂所浸提的钼都因土壤pH增高而增多，并且Tamm溶液所测定钼结果与一些土壤上作物的反应比较相一致。

一般土壤用Tamm溶液浸提的有效性钼通常在0.02—0.2ppm之间，如东北白浆土为0.4ppm，华中及华南地区的砖红壤及红壤为0.065ppm，浙江几种水稻土有效钼含量在0.05—0.33ppm，江苏南部黄棕壤在0.02—0.17ppm，水稻土为0.19ppm，徐州地区冲积土为0—0.2ppm。用此法浸提有效钼的临界浓度为0.1—0.2ppm。但又随土壤pH而不同：如有人建议pH 5时，

有效钼临界浓度为0.2ppm；而在pH6.5左右的中性土壤，临界浓度就可降至0.05ppm。

也有采用“钼值”计算的。根据不同的土壤pH有效钼临界值：钼值＝pH＋（有效钼含量×10）。当钼值＜6.2，土壤中缺乏钼；钼值6.2—8.2，土壤钼供应中等；钼值＞8.2土壤供应钼充足。

植物中含钼量变幅很大，为＜0.1—＞300ppm，正常含量是0.1—0.5ppm，因植物种类而异。双子叶植物尤其是豆科植物和十字花科植物含钼较多，对钼有较大的需要量。禾本科植物含钼少，对土壤中钼的供给和钼肥不敏感。例如：

甜菜、洋葱、胡萝卜、大豆	2 ppm左右
三叶草、番茄、菠菜	0.15—0.50ppm
小麦、大麦、燕麦、玉米	0.03—0.07ppm

植物不同部位的含钼量也有很大的差异，例如苜蓿根中含钼35ppm，叶 7 ppm，茎 4 ppm，根瘤含钼量则为其他组织的 5 —15倍。在含钼高的土壤，水溶性钼大于0.2—0.9ppm时，可使所生长植物组织中含钼量超过15ppm或更多，则将对牲畜产生毒害。

钼的比色测定法常用的有硫氰酸钾法和二硫酸法。硫氰酸钾（KSCN）与钼在酸性及还原剂存在条件下形成黄色络合物Mo（SCN）$_5$或K_2〔MoO(SCN)$_5$〕，可直接进行比色测定。由于此络合物在有机溶剂中比在水中稳定，并且试样含钼量一般都很低，所以也常用有机溶剂如异戊醇、甲基异丁酮、异戊醇乙酯、乙醚、醋酸乙酯等萃取浓缩后进行比色测定，测定范围在0.04—3 ppm。二硫酚（Toluene-3，4-dithiol $C_7H_8S_2$）在酸性溶液中与Mo^{+6}形成绿色络合物，不溶于水，溶于有机溶剂异戊醇、乙醇或醋酸异戊酯等中比色测定。近年来更采用极谱法等仪器分析方法测定钼，灵敏度高且快速，有取代比色法的趋势。

一、土壤中有效钼的测定（硫氰酸钾比色法）

（一）应用范围　一般土壤有效钼的测定皆可用此Tamm溶

液浸提。硫氰酸钾比色法测钼范围在0—8 ppm。

（二）试剂配制

1.标准钼溶液　1/万天平称取一级纯的钼酸铵〔$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕0.1840g于1L容量瓶中，加重蒸馏水（或去离子水）溶解，稀释至刻度，此标准钼为100ppmMo。吸取2.5ml用重蒸馏水定容至250ml，此标准钼为1 ppmMo。

2. 20%硫氰酸钾溶液　称取二级纯KSCN20g于重蒸馏水，使成100ml。

3. 10%二氯化锡溶液　称取20g二级纯$SnCl_2$，加二级纯浓HCl 20ml，加重蒸馏水至200ml，稍加热使溶解，过滤。此液须当天配当天用。

4.异戊醇　二级纯。

5.硝酸钠溶液　将42.5g二级纯$NaNO_3$溶解于重蒸馏水中，稀释成100ml。

6. 1%Fe溶液　称取二级纯$FeCl_3\cdot 6H_2O$ 49g于重蒸馏水中，稀释至1L，加几滴HCl酸化，以防水解。

7.pH3.3草酸铵—草酸溶液（Tamm溶液）　称取二级纯草酸铵24.9g，二级纯草酸12.6g于1L容量瓶中，用重蒸馏水溶解后，加水至近刻度，用草酸铵或草酸在pH计上调节pH为3.3，最后定容。

8. 1∶1 HCl溶液　1份浓HCl加1份水。

（三）测定步骤　称取土壤25.00g于500ml三角瓶中，加草酸铵—草酸溶液250ml，在振荡机上振荡8 h，用滤纸过滤，吸取澄清滤液200ml，用瓷蒸发皿或硬质的150ml烧杯在电热板上蒸干，蒸发至近干时，应降低温度，以免溅失。放入高温炉中，450°C灼烧以破坏有机质。温度勿超过500°C，否则将引起钼的损失。冷却后加10ml水溶解，加浓HCl 7 ml，过滤入125ml三角瓶中，使体积为50ml。将上述清液移入75ml分液漏斗中，加$NaNO_3$溶液1 ml摇匀，加20%KSCN 3 ml摇匀，加10%$SnCl_2$ 2 ml摇匀，准确取8 ml异戊醇分二次加入溶液中，各摇1 min，每次静置分

层后，放出水相，将二次的有机相放入离心管中，于速率200r·p·m离心5 min，务使水滴全部下沉，将上面清彻的有机相倾入平底具塞，口径10mm，高10cm的试管中，用塞子塞紧，以免由异戊醇的挥失引起浓度的改变。用470nm波长滤光片，在90min内比色完毕。同时作空白实验。当温度＞20℃时，须将比色液浸于冷流中降温。

标准曲线的绘制：吸取1 ppmMo标准液0，1.0，2.0，4.0，8.0ml，分别放入5支分液漏斗中，加浓HCl 7 ml及加水至50ml，再加入$NaNO_3$溶液1 ml摇匀，加1 %Fe溶液1 ml摇匀，其余步骤同上，比色测出吸收值。以吸收值A为纵座标，系列标准Mo为0，1.0，2.0，4.0，8.0ppm为横座标，绘制标准曲线。

（四）结果计算

$$\text{土壤中有效钼（ppm）} = \frac{\text{比色得Moppm}}{25} \times \frac{250}{200}$$

式中：25为样本重（g）；

250为浸提液总毫升数；

200为测定时吸取毫升数。

（五）注释

1.硫氰酸钼黄色络合物显色要求3—6 %HCl酸度，最好是在5 %左右。酸度低显色缓慢，使时间延长，酸度过大则颜色不稳定。

2.加入NO_3^-盐可使络合物颜色增强。原因是NO_3^-盐较有利钼在显色前转化成六价状态，以牵制$SnCl_2$强大的还原力，以免将Mo还原至Mo^{3+}。

3.选用$SnCl_2$为还原剂，其还原能力很强，一方面可将样本中干扰离子Fe^{3+}还原，免除了$Fe(SCN)_3$的红色干扰。但$SnCl_2$不可过量，以免将Mo还原为Mo^{3+}，其颜色将大大减退。标准溶液中加入Fe^{3+}，使与土壤、植物样本浸提液条件一致。据研究当Mo由六价还原为五价形成络合物时，Fe^{3+}似乎还可增加Mo^{5+}的稳定性，而作为一种类似氧化还原缓冲剂的东西，阻止Mo^{5+}转变

为Mo^{3+}，缓和了$SnCl_2$的还原性。

二、土壤中有效钼的测定（极谱法）

（一）应用范围及原理　利用钼—苯羟乙酸—氯酸盐—硫酸体系的极谱催化波测定微量钼效果好，方法灵敏度高（最低可检出0.06ppbMo）、稳定而且易于掌握。

Mo^{6+}在滴定电极上被还原成Mo^{5+}，Mo^{5+}立即又被ClO_3^-氧化成Mo^{6+}。由于苯环的存在，大大地提高了被ClO_3^-氧化成Mo^{6+}的反应速度，从而使扩散电流大大增强。Mo^{5+}则起着催化活性物质的作用，其主要反应如下：

$$Mo^{6+} + e \rightleftharpoons Mo^{5+}$$

$$6Mo^{5+} + ClO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 6Mo^{6+} + Cl^- + 3H_2O$$

同时，钼与苯羟乙酸等形成的络合物在电极上有一定的吸附浓集现象，与电极发生强烈的吸附作用，产生吸附电流，更进一步提高了灵敏度。这样，电极反应与化学反应反复进行，从而获得了很大的催化电流。催化波的波形呈峰形，其峰值电位为$-0.22V$。

铁锰含量高时，干扰钼的测定，可以用阳离子交换树脂除去铁和锰后再测定。一般则可取5—10ml土壤浸出液，破坏草酸盐和有机质后，直接用本法测定。

（二）试剂配制

（1）草酸—草酸铵浸提剂，1∶1 HCl，Mo标准溶液，以上试剂同前（即KSCN法）。

（2）$2N H_2SO_4$。

（3）0.4*M*苯羟乙酸（苦杏仁酸）。

（4）50%$NaClO_3$溶液。

（5）732*强酸性阳离子交换树脂。新树脂需经过活化后使用；使用过的树脂经再生处理后可继续使用。

（三）测定步骤

（1）土壤有效钼的浸提同上KSCN法。吸取5.0—10.0ml浸出液（含Mo0.02—0.24μg），移入50mlGG-17玻璃烧杯中，在电炉上低温蒸干，再移入高温电炉中，在450°C下灰化4h，取出冷却。

石灰性土壤或有机质少的砂质土等的浸出液蒸干后，灼烧成的残渣成灰白色或灰黄色时，可直接加2.5ml 2 N H_2SO_4，2.5ml 0.4mol苯羟乙酸溶液和5.0ml 50%$NaClO_3$溶液溶解残渣。半小时后，移入电解杯中，在极谱仪上从−0.1V开始记录钼的极谱波，测量峰后波的波高。从工作曲线上查得Mo的浓度。换算成土壤中的有效钼含量，以ppm表示之。

（2）酸性土壤或浸出液中铁锰含量高的土壤，需经分离铁、锰后测定。

阳离子交换树分离法：经灰化后的残渣加1ml 1 ∶ 1 HCl溶解，在电炉上低温蒸发至干。加10ml 0.3N HCl和1g 732*强酸性阳离子交换树脂，摇动数次，放置过夜。次日将清液倒入另一烧杯中，加3—5 ml 0.3N HCl清洗树脂，洗出液并入烧杯中。如此洗涤7—8次，将洗出液在电炉上于低温下蒸干，按1.的步骤测定。

（3）工作曲线的绘制。将1ppm Mo标准溶液用水稀释成0.02ppm Mo标准溶液。分别吸取含0.02，0.04，0.08，0.16，0.24μg Mo的标准溶液于50ml烧杯中，加1ml 1 ∶ 1 HCl，在电炉上于低温下蒸干，加10ml 0.3N HCl和1g 732*阳离子交换树脂（如按1.直接测定Mo时，则此处也不加树脂），按2.的同样步骤测定。以波高为纵座标，钼含量（μg）为横座标，绘制工作曲线。

（四）结果计算

$$\text{土壤有效钼，ppm} = \frac{\text{查得Mo的μg数} \times \text{取用量倍数}}{\text{土壤样品重(g)}}$$

三、土壤中全钼的测定（硫氰酸盐比色法）

（一）应用范围　一般实验室条件可用酸或碱消化土壤，用

硫氰酸钾比色法测钼。

（二）试剂配制　同有效钼的测定。

（三）测定步骤　土壤全钼测定样本的处理，可用以下的任何一种方法。

1. $HClO_4$—HNO_3消煮法　将1.0000g土样放入125ml三角瓶或开氏瓶中，加10ml HNO_3氧化有机物，再加15ml 60% $HClO_4$，在电热板上加热直到有机物的颜色消失为止。沿瓶颈加1—2 ml $HClO_4$将附着的土壤颗粒冲洗到瓶中，继续加热20min，并且时加搅动。全部消化约需30—40min，所得溶液应为无色，残渣为浅灰色。

加15ml水后过滤，用6 *N* HCl洗残渣。滤液吸入150ml烧杯中，用6 *N* HCl洗涤瓶中残渣3次，每次用10—15ml，最后再用水洗3次。在水浴上蒸发至干，用6 *N* HCl 14ml溶解残渣。将溶液倒入125ml分液漏斗中，加水至50ml。以下步骤同有效钼的测定。

2. HF—H_2SO_4消煮法　将1.000g土壤用HF—H_2SO_4处理，蒸发除去H_2SO_4后，用HCl加热5—10min溶解残渣，加10—15ml水，加浓HCl 7 ml，调节体积在50ml。以下操作步骤同有效钼的测定。

3. Na_2CO_3熔融法　将1.000g土壤与Na_2CO_3混合后，在铁坩埚（不用铂坩埚，以免铂干扰钼的测定）熔融。加HCl溶解熔融物并中和到pH 7，消煮除去CO_2，冷却。加7 ml浓HCl，调节体积至50ml。同上测定Mo。若含Mo超过10μg时，可直接在水溶液中测定，而不必加有机溶剂提取。

（四）结果计算

土壤中全钼ppm = 比色得ppm × 稀释倍数

四、植物中钼的测定（硫氰酸盐比色法）

（一）应用范围　一般实验室皆可应用植物干灰化后，比色测定钼。

（二）试剂配制　同有效钼的测定。

（三）测定步骤　称取5.00—10.00g植物样本（视植物种类而异，豆科含钼稍多，应相应减少）放入瓷蒸发皿中，在低温初步炭化后移入高温电炉，于500°C完成灰化。用 6 *N* HCl溶解灰分，过滤，将滤液在水浴上小心的蒸发至干，灼烧除去残留的有机物。冷却后，用7ml浓HCl溶解残渣，加水使体积约为 50ml。以下操作同土壤有效钼的测定。

对含钼量多的植物样本，还可采用比色滴定法。为此可将已灰化好的滤液，加浓HCl 5 — 7 ml，加水使体积约为50ml。选择色泽相似大小完全相同的两只100ml烧杯，一只装此待测溶液，另一只加等量的无钼蒸馏水以代替待测液。然后二只杯中皆同样加1ml$NaNO_3$溶液及20%KSCN溶液 3 ml，同样摇匀，再加10% $SnCl_2$溶液 2 ml，仔细摇匀。由于植物中含铁较土壤中少，最好在加其它试剂之前，先加入 1 %Fe溶液 1 ml。

然后将二只烧杯并排放在一张白纸上，或放在透光的玻璃板上，往空白烧杯中逐滴加入1ppm Mo的标准溶液（即1μg/ml），不停地搅拌，直至二只烧杯中溶液颜色色调一致为止。必要时可往试液中补加重蒸馏水，以使二杯溶液体积相同，以进行比色。

（四）结果计算

$$\text{植物中钼(ppm)} = \frac{\text{滴定用标准钼微克数}}{\text{样本重（g）}}$$

五、植物中钼的测定（极谱法）

（一）适用范围　用极谱法测定植物样品待测液中的钼最为简便。称取1g左右样品，干灰化后用HCl溶解残渣，蒸干后，加入支持电解质苯羟乙酸—氯酸盐—硫酸溶液，直接进行极谱测定。

（二）测定步骤　称取烘干磨碎（0.5mm）样品1.000g于瓷坩埚中，在电炉上炭化后移入高温电炉于500°C灰化。取出冷却，加2.5ml 2*N* H_2SO_4和2.5ml 0.4mol苯羟乙酸溶液溶解灰分，

待完全溶解后，加入5.0ml 50%$NaClO_3$溶液，混匀后移入电解杯中，在极谱仪上从－0.1V开始记录钼的极谱波，测量波高。由工作曲线查出其含钼量（μg），再换算成植物的含钼量。

工作曲线的绘制：分别吸取含0，0.05，0.10，0.20，0.30，0.40，0.50μg Mo的标准溶液，蒸干后按同上步骤加入H_2SO_4、苯羟乙酸溶液和$NaClO_3$溶液，进行极谱测定。以Mo含量（μg）对波高绘制工作曲线。

（三）结果计算

植物中全Mo，ppm＝查得Mo量（μg）/样品量(g)

（四）注释　极谱催化波受温度影响比较大，温度系数为4.4%。因此极谱测定应在同一温度下进行。

第四节　土壤和植物中锌的测定

土壤中含锌量不多，我国大部分矿质土壤全锌含量在3—790ppm之间，平均约100ppm。土壤锌的含量及其有效性与土壤的成土母质、有机质含量、pH及土壤结构有关。

土壤有效锌含量很低，一般为0.1—5.0ppm，包括水溶态、交换态、酸溶态及螯溶态。其中水溶态很少，一般在0.1ppm以下，甚至少于2ppb，土壤中以交换态、酸溶态或螯溶态的锌代表有效态锌。对植物有效的锌，主要是土壤交换态锌，它大约在3.5—23ppm之间。

土壤有效锌的含量，受提取剂的种类、浓度和酸度的影响。0.1*N* HCl提取剂适用于酸性和中性土壤，应用很广泛，与植物吸收锌量有良好的相关性，缺锌临界值约为1—1.5ppm，以玉米为例，缺锌临界值为1ppm。EDTA＋$(NH_4)_2CO_3$浸提剂适用于石灰性土壤，所提取的锌缺锌临界值为1.4ppm。DTPA＋$CaCl_2$＋TEA（三乙醇胺）浸提剂除适用于石灰性土壤外，也适用于中性和酸性土壤，提取锌的缺锌临界值如下：

锌供应不足　　0—0.5ppm

锌供应处于边缘值　0.5—1.0ppm

锌供应适度　　>1.0ppm

当所提取的锌少于0.5—1.0ppm和处于边缘值，而土壤中磷的供应充足时（特别是种植对锌敏感的作物而言），锌肥效果良好。如用双硫腙作浸提剂，必须考虑土壤pH值。Viets等认为在中性和碱性土壤上，缺锌临界值为0.4ppm，pH 5 的土壤，临界值为0.3ppm，pH 8 的土壤，临界值为2.3ppm。其他常用的缓冲溶液浸提剂有醋酸—醋酸铵溶液（pH 7 或4.8）。中性盐浸提剂有1*N* KCl，2*N* $MgSO_4$，0.2*M* $MgSO_4$等，其中以KCl浸提的锌与植物含锌量的相关关系最好：

<0.2ppm	很缺乏
0.2—1.0ppm	缺乏
1.0—3.0ppm	中等
3.0—5.0ppm	丰富
>5.0ppm	很丰富

土壤有效锌含量过多也会造成植物中毒现象，一般都在100ppm以上。

植物中正常含锌量为25—150ppm，一般为20—25ppm，作物含锌量少于20ppm时常会发生缺锌症状。例如玉米、大豆、棉花叶片锌的临界含量都是20ppm，而多于400ppm时则有中毒可能。水稻对锌很敏感，生长初期植株含锌少于10—15ppm可以认为是缺锌的，因锌过多而中毒的情况则较少，在含锌高达1500ppm以上时才会发生中毒。按照叶片含锌量和对锌肥的反应，可将一些常见的植物区分成三组：

（1）最灵敏的：玉米、大豆及一些其他豆类、亚麻、蓖麻、番茄、葡萄。

（2）中等灵敏的：甜菜、马铃薯、洋葱、红三叶等。

（3）不灵敏的：大麦、小麦、燕麦、苜蓿、豌豆、胡萝卜。

除了含锌量外，考虑植物的磷锌比率有时能得到更可靠的结

果。磷的供应增多时，植物含锌量降低，这时对锌有更高要求。施用锌肥时植物中含磷量也会减少。以下为一些生长正常的作物的磷锌比（在花期取样测定）：

小麦140，　玉米100，　大豆90，甜菜110，　苜蓿130，

苏丹草125。

根据作物的磷锌比，可对作物的锌供给情况作进一步的区分。一些作物的磷锌比与锌的供给的关系是：

	缺锌	潜在性缺锌	锌充足	锌过量
玉　米	$P/Zn>300$	300—201	200—50	<25
马铃薯	$P/Zn>300$	300—201	200—100	<60
向日葵	$P/Zn>300$	300—201	200—30	<50

由上列数字可知单独植物含锌量不易获得正确的结果评价。不同的含磷量，对锌的要求也不同。

一、土壤有效锌的测定

（一）0.1*N* HCl浸提（双硫腙比色法）

1.适用范围及原理　本法适用于酸性及中性土壤有效锌及铜的浸提，不适用于石灰性土壤。

锌与双硫腙（简写作D_z）反应生成红色螯合物——双硫腙的酮型盐，即$Zn(HD_z)_2$。$Zn(HD_z)_2$不溶于中性和无机酸的水溶液中，而能溶于CCl_4或$CHCl_3$中，使溶液呈紫红色，可用作锌的比色测定。其最大吸收值的波长在538nm处。

用双硫腙比色法测锌，首先在含有柠檬酸铵的溶液中，用D_z-CCl_4溶液萃取锌，其最适pH为8.2—8.5，在其他pH时萃取百分率降低，故必须严格控制酸碱度。同时萃取出的元素有Cu、Co、Ni、Pb等，能干扰Zn的比色测定。由于$Zn(HD_z)_2$在稀酸中（如0.01*N* HCl）能被破坏，而Cu等干扰元素的双硫腙盐则对酸稳定，故加0.02*N* HCl于有机相中，则Zn^{2+}即进入水相（称用酸反萃取）而Cu等仍留在有机相中而与Zn^{2+}分离。

2.试剂配制

（1）无锌蒸馏水：将普通蒸馏水用不含锌的硬玻璃蒸馏器再蒸馏一次。

（2）重蒸馏6 N盐酸：将1∶1水和浓盐酸混合液用硬玻璃蒸馏器蒸馏，弃去初蒸馏出来的蒸馏液，收集恒沸点盐酸，其浓度为6 N。

（3）0.1N盐酸（浸提剂）：量取16.6ml的重蒸馏盐酸，稀释至1L，用标准碱标定，以酚酞作指示剂。用稀盐酸或纯水调整至正确的0.1N盐酸。

（4）0.02N盐酸：将0.1N盐酸200ml稀释至1L。

（5）柠檬酸铵缓冲溶液：溶解225g柠檬酸铵于1L水中，放在2L的分液漏斗中，加浓氨水使pH至8.5（用酚酞作指示剂），连续用100mlD_z/CCl_4提取二次〔见（7）〕，以除去溶液中金属杂质，再连续用100mlCCl_4浸提二次，使水溶液无D_z试剂的颜色。

（6）锌标准溶液：溶解0.1g金属锌于50ml0.02N盐酸中，加水至1L，浓度约为100μg锌/ml。计算其准确浓度，吸取10ml用水稀释成为2μg锌/ml（即2ppm）。或用硫酸锌配制：将0.0880g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$溶解于100ml水中，吸取10ml稀释成1 L，成为2μg锌/ml。

（7）双硫腙/四氯化碳溶液（简写为D_z/CCl_4）：将0.2g双硫腙（D_z Dithizon, Diphenyl thiocarbazon 分子式 $C_{13}H_{12}N_4S$）和1 LCCl_4放于大分液漏斗中，振荡分液漏斗约15min使之溶解，再加2ml 0.02N NH_4OH，摇动分液漏斗，使双硫腙进入水相，而金属杂质的双硫腙盐则留在CCl_4中，使CCl_4呈紫红色。放置分层后，弃去CCl_4溶液。于水相中再加50mlCCl_4萃取，放置分层后弃去CCl_4溶液，如此用CCl_4反复萃取，直到CCl_4溶液为绿色为止。最后加500mlCCl_4和50ml 1N盐酸。摇动分液漏斗使双硫腙进入CCl_4中。然后用CCl_4稀释成2L。贮存在硬质玻璃瓶中，放在暗处或冰箱内（温度为2—3 ℃）。

（8）0.25%二乙基二硫氨基甲酸钠溶液（DDTC），将

2.5gDDTC 钠 盐（Sodium diethyldithiocarbamate，又名Cupral简称DDTC分子式$C_5H_{10}NS_2Na$）溶于1L水中，移入分液漏斗，加50mlCCl_4萃取，除去金属杂质，弃去CCl_4层，DDTC溶液贮于棕色瓶中，存放于冰箱中。

3.测定步骤 有效锌的浸提：称取25.00g风干土（过1mm筛）与250ml0.1*N* HCl在振荡机上振荡1.5h。用离心机或漏斗滤出清液备用。

有效锌的测定：取部分清液（含锌5—20μg）放入125ml分液漏斗中，加5ml柠檬酸铵溶液，加2滴酚酞指示剂，用NH_4OH调节溶液pH至8.3—8.5（淡红色），加D_z/CCl_4溶液20ml，摇动3 min，静置使CCl_4层和水层分开，将CCl_4层放入第二个分液漏斗中，其中盛有50ml0.02*N* HCl。在第一个分液漏斗中再加10mlD_z—CCl_4溶液作第二次萃取，将CCl_4层并入第二个分液漏斗中。若第二次萃取时CCl_4层仍呈明显的紫红色，表明加入的D_z—CCl_4溶液不足，应再加5—10mlD_z—CCl_4溶液进行第三次萃取。最后用5 mlCCl_4洗涤水溶液，将CCl_4与D_z—CCl_4萃取液合并，其中含有全部锌和其他双硫腙金属。弃去水溶液。

将盛有D_z—CCl_4萃取液和50ml0.02*N* HCl的第二分液漏斗振荡3 min进行反萃取，于是锌及少数其他金属进入HCl层。分层后放出并弃去CCl_4层，用少量CCl_4洗涤HCl层两次。

在第二分液漏斗中加10*N* NH_4OH约1.5ml，柠檬酸铵溶液5 ml(使溶液pH8.3—8.5)以及DDTC溶液10ml，摇匀后再准确加入D_z/CCl_4溶液10ml。摇动分液漏斗4 min，放置使水层和CCl_4层分开，用虹吸排出水液，弃去。

于CCl_4层中加入0.01*N* NH_4OH50ml，摇动2 min，以除去CCl_4层中多余的D_z试剂，擦净分液漏斗的内颈，将分液漏斗中的紫红色的锌络合物提取液倒入比色槽中，用535nm滤光片进行比色。

同时用1*N* HCl 3 ml按上法作空白试验。

标准曲线的绘制：吸取含锌标准溶液1—25μg，配制成系列

标准溶液。为此可吸取2ppm（即含锌2μg/ml）锌标准溶液2.5，5.0，7.5，10.0，12.5ml，同上法进行显色，最后于10mlCCl_4中，即得含锌为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5ppm系列标准显色溶液，以锌ppm数为横座标，吸收值为纵座标，在方格纸上绘制标准曲线。

4.结果计算

$$\text{土壤有效锌(ppm)} = \frac{\text{比色得Zn(ppm)}}{\text{土样重(g)}} \times \frac{\text{浸提剂体积(ml)}}{\text{吸取浸出液体积(ml)}}$$

5.注释

（1）双硫腙比色法测锌必须小心操作，注意防止污染或损失锌。所用玻璃器皿均应选用不含锌的硬质玻璃制品（如上海产GG-17号玻璃，北京产95料玻璃，Pyrex玻璃）。测定过程中所用的试剂，都应经过提纯，除去所含的微量锌。普通蒸馏水中含锌，应用不含锌的硬质玻璃蒸馏器重蒸馏，或用离子交换纯水器提纯。所有玻璃器皿除用一般方法洗净外，还应用6 *N* HCl洗涤一次。并随即用纯水彻底洗去HCl（酸洗后不应再用自来水冲洗）后使用。

（2）用0.1*N* HCl,特别是用DTPA浸提土壤(见后DTPA浸提-双硫腙比色法）是一个非平衡体系。因此，影响土壤与浸提剂间的反应速率的因子，都会影响所浸出的锌、铜等的浓度，因而提取条件必须标准化。例如土壤的粉碎程度、振荡时间、振荡强度、提取液的酸度、提取时的温度等都应固定下来，否则测定结果不能与习用的评价标准来进行比较。DTPA浸提法所要求的条件：土壤用塑料棒在塑料板上压碎，通过1mm筛孔的尼龙筛；土壤盛在150ml三角瓶中，使用往复振荡机，每分钟往复振荡180次；浸提时室温应保持在25℃左右；浸提剂的pH值应为7.30；浸提时间为2h。

（3）必须严格控制萃取时溶液的酸度,使之在pH8.3—8.5。过高或过低的酸度将导致锌的提取不完全。为了准确控制萃取时溶液的酸度，在调节溶液pH时最好使用pH计而不用酚酞指示

剂。

（二）DTPA浸提(双硫腙比色法)

1.适用范围　DTPA浸提剂适用于石灰性土壤和中性土壤。

2.试剂配制　DTPA浸提剂（pH7.30）。DTPA浸提剂的成分为0.005molDTPA｛二乙烯三胺五醋酸，分子式为〔$(HOOCCH_2)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\}_2NCH_2COOH$｝；0.01$M$CaCl；0.1molTEA（三乙醇铵）。

称取1.965gDTPA置于1L容量瓶中。加14.92gTEA用纯水溶解并稀释至950ml。再加1.47g$CaCl_2\cdot 2H_2O$用6 N HCl调节pH正确至7.30（每升溶液约需6 N HCl 8.4ml左右，须用pH计校正pH值）。最后用纯水稀释至刻度（注意所用DTPA试剂必须是酸式的）。

其他试剂用0.1N HCl浸提——双硫腙比色法。

3.测定步骤　称取通过1ml筛孔的风干土10g于150ml三角瓶中，加20mlDTPA浸提液，在25℃时，在振荡机上振荡2h，过滤或离心分离，得清液。

吸取部分清液(含Zn5—20μg)于蒸发皿中，先在水浴上蒸干，并在高温炉中于450℃灰化后用2ml 6 N HCl溶解灰分，并移入125ml分液漏斗中。以下步骤按（一）0.1N HCl浸提——双硫腙比色法中的有效锌测定步骤操作。结果计算注意事项也同。

（三）0.1N HCl浸提（原子吸收分光光度法）

1.适用范围　同（一）0.1N HCl浸提——双硫腙比色法。

2.试剂配制

（1）锌标准溶液：溶解1.0000g纯锌于5—10ml浓HCl中，蒸发至干，用浸提剂稀释至1L。此贮备液为1000μg/ml，配制标准工作液可稀释贮备液。对绝大多数土壤来说，标准工作溶液以含0.1—10μg/ml锌为适宜，测定时工作条件应与试样溶液测定时相同。

（2）0.1N HCl：同(一) 0.1N HCl浸提——双硫腙比色法。

3.测定步骤　有效锌的浸提同(一) 0.1*N* HCl浸提——双硫腙比色法。用所得清液直接用原子吸收分光光度计进行测定。若浓度超出标准工作曲线的最高浓度时，可加以稀释。在含锌量过低的情况下，可进行蒸发浓缩。或取部分溶液用DDTC和MIBK萃取，溶于MIBK中而后测定。标准溶液应当在同样条件下浓缩。

溶液中锌的测定：由于各种仪器型号性能各异，测定时仪器的校准和操作须严格按照仪器说明书中进行。标准工作液及浸出液中锌的浓度如超出仪器测量范围时，可用浸提剂加以稀释，稀释可由 1 ： 2 比例开始。一般采用2139Å波长。

表 30-4　Nippon Jarrell Ash AA-Ⅰ MK-Ⅱ单光束型原子吸收分光光度计对铜、锌、铁、锰原子吸收测定的条件及标准系列

	Cu	Zn	Fe	Mn
波长(Å)	3247	2139	2483	2795
灯电流(mA)	10	8	10	10
空气流量(L/min)	7.0	7.0	7.0	7.0
乙炔流量(L/min)	1.5	1.5	1.5	1.5
标尺放大	× 6 (上、植)	× 2 (上、植)	× 2	× 2
进样量(ml/min)	6.0	6.0	6.0	6.0
标准系列(μg/ml)	0,0.05,0.1,0.5,1.0,1.5,2.0	0,0.05,0.1,0.5,0.75,1.0	0,0.5,1.0,2.0,4.0,6.0,8.0	0,0.1,0.5,1.0,2.0,3.0
加La溶液(μg/ml)	—	—	1000	1000

4.结果计算

$$\text{土壤有效锌}\mu g/ml = \text{浸出液中Zn}\ \mu g/ml \times \frac{\text{浸提剂体积(ml)}}{\text{土样重(g)}}$$

如浸出液已经稀释应乘以稀释倍数。

5.注释

（1）风干土在封闭贮器内存放几个月对测锌和铜的结果无影响，但浸出液必须在提取该天的几个小时内测定。

（2）标准工作溶液应用相应的浸提剂制备，浸出液在测定

时，条件应与标准工作溶液测定时相同。

（四）DTPA浸提（原子吸收分光光度法）

1.适用范围。

2.试剂配制均参照（二）DTPA浸提——双硫腙比色法。

3.测定步骤　土壤有效锌的浸提按照(二)DTPA浸提——双硫腙比色法中的操作，将振荡2h后过滤（或离心）所得清液，再按照（三）0.1*N* HCl浸提—原子吸收分光光度计法中溶液中锌的测定步骤用原子吸收分光光度计进行测定。

4.结果计算及注释同（三）0.1*N* HCl浸提——原子吸收分光光度计法。

（五）EDTA-$(NH_4)_2CO_3$浸提（原子吸收分光光度法）

1.适用范围及原理　0.01molEDTA-1mol $(NH_4)_2CO_3$（pH8.6）浸提剂，适用于中性及高石灰性土壤的有效锌的提取，因为在pH8.6下，EDTA不能溶解铁，高浓度的CO_3阻止了碳酸盐的溶解和压低了Ca^{2+}的活度，因而锌较容易地被EDTA络合。这种浸提剂的缺点是会溶解土壤中的有机质。

2.试剂配制

（1）0.01molEDTA-1mol $(NH_4)_2CO_3$（pH8.6）浸提剂：称取3.72gEDTA二钠盐，微热溶解于水中，再加96g $(NH_4)_2CO_3$溶解并稀释至950ml，用HCl或NH_4OH调节pH至8.6，最后定容至1L。

（2）锌标准溶液：同(三) 0.1*N* HCl浸提——原子吸收分光光度法。

3.测定步骤　有效锌的提取：称取通过1mm筛孔的风干土20.00g于100ml细口瓶中，加40ml 0.01molEDTA-1mol$(NH_4)_2CO_3$浸提剂，振荡30min，过滤，滤液用原子吸收分光光度计进行测定〔参照（三）0.1*N* HCl浸提——原子吸收分光光度法〕。

4.结果计算及注释　与(三) 0.1*N*HCl浸提——原子吸收分光光度法同。

（六）极谱分析法

土壤中有效锌的提取步骤，酸性土壤用0.1*N*HCl浸提，石灰性及中性土壤用DTPA + $CaCl_2$ + TEA浸提〔见本节（一）（二）〕。吸取部分（30—50ml）浸出液进行分离与浓缩，所需溶液多少视土壤含锌量而定。测定步骤与本节二、（三）、测定全锌的极谱法相同。

二、土壤全锌的测定

（一）氢氟酸-硫酸溶解（双硫腙比色法）

1.试剂配制：

（1）氢氟酸：不含锌。

（2）浓硫酸：不含锌。

（3）重蒸馏恒沸盐酸：将浓盐酸与蒸馏水等体积混合，用硬玻璃制蒸馏器蒸馏。弃去初蒸出的蒸馏液，收集恒沸盐酸。

（4）1*N*盐酸：将上述恒沸盐酸166.0ml稀释成1L。

（5）0.02*N*盐酸：将上述恒沸盐酸3.2ml稀释成1L。

（6）氢氧化铵：蒸馏纯化。

（7）四氯化碳。

（8）过氧化氢。

（9）锌标准溶液：称取0.1000g金属锌，放在1L的容量瓶中，加50ml水和1ml浓硫酸溶解，定容成浓度为100ppm锌的贮存溶液。再稀释10倍成为浓度为10ppm锌的标准溶液。可再稀释成2ppm锌标准溶液。

其他试剂双硫腙/四氯化碳溶液，柠檬酸铵溶液，DDTC溶液，0.1%酚酞等均参照本节一、土壤有效锌测定（一）中的有关试剂配制方法。

2.测定步骤

（1）称取通过100目筛子的风干土样0.5—1g，放入铂坩埚中，先加入10ml过氧化氢，在90℃蒸发至干，破坏有机物，反复操作直到加入过氧化氢后不发泡为止。加3滴浓硫酸和10ml氢氟酸。小心加热到200℃左右，蒸发至干。反复操作直到土壤完全

溶解为止。强烈加热到冒白烟，冷却，残渣加10ml浓盐酸及10ml水，加热使溶解完全，移入50ml容量瓶中，定容。

有机质土也可先在石英坩埚或瓷坩埚中于550℃破坏有机质，以后再移入铂坩埚进行HF—H_2SO_4处理。

石灰性土壤可先加25ml水和2ml浓硝酸破坏碳酸盐，低温蒸发干，再加H_2O_2和HF—H_2SO_4处理。

吸取部分溶液，使含锌在5—30μg间，按一、土壤有效锌测定中（一）0.1*N*HCl浸提——双硫腙比色法有效锌测定步骤操作，制成紫红色的锌络合物提取液。

将5ml含锌的D_z/CCl_4溶液准确的移入25ml容量瓶中，加CCl_4定容，在分光光度计上用波长535nm进行比色测定，读取吸收值。

在进行上述测定的同时应另作试剂的空白试验。

标准工作曲线用含锌0—30μg的标准系列溶液，为此可分别吸取含锌2μg/ml溶液0，2.5，5.0，7.5，10，12.5，15ml（含锌为0，5，10，15，20，25，30μg），按上述测定步骤显色并读取吸收值，以含锌微克为横座标，吸收值为纵座标，在方格纸上绘制标准工作曲线。

（2）吸取部分试样溶液（含锌1—8μg）到125ml的分液漏斗中，加5ml柠檬酸铵溶液。加二滴酚酞指示剂。加氢氧化铵到溶液刚刚开始变红。加20ml稀释了的D_z/CCl_4溶液（三份前述的D_z/CCl_4加一份CCl_4），摇动3 min，放置分层后，将CCl_4层放入第二个分液漏斗，其中含有50ml 0.02*N*盐酸。

在第二个分液漏斗中加15ml试剂混合液（1份10*N*氢氧化铵+30份柠檬酸铵溶液+60份DDTC溶液），准确的加10mlD_z/CCl_4溶液。摇动4min，放置分层后，弃去水层，加50ml 0.1*N*氢氧化铵，摇动两分钟洗涤除去过量的D_z试剂，其余的操作同前法。

3.结果计算

$$\text{土壤全锌（Zn）ppm} = \frac{\text{测出的微克数}}{\text{土样重（g）}} \times \frac{\text{待测液总体积}}{\text{吸取待测液体积}} \times \text{显色后稀释倍数}$$

4.注释

（1）当所取部分试样溶液含锌少于8μg时，最后的稀释步骤可以省略，减少吸取试样的体积或加大最后一次萃取所用D_z/CCl_4试剂体积，都可以省去最后稀释步骤。

（2）计算结果是适用于标准溶液在显色后未经稀释处理。若同样经过稀释（5倍）则应不乘此值。

（3）为了准确控制萃取时的酸度，在调节溶液pH时可以使用pH计而不用酚酞指示剂。

（4）假如不需要十分准确的分析结果时，可改用下述简法，所需时间可减少一半，对2，5，10μg的锌回收率为95.0，96.6，97.9%。

（二）氢氟酸-硫酸溶解（原子吸收分光光度法）

1.试剂配制　参照本节二、土壤全锌的测定(一)，需要浓缩时应准备1%DDTC（或1%APDC即Ammonium pyrrolidin-dithiocarbamate或Ammonium tetramethylene dithio carbamate名吡咯烷二硫氨基甲酸铵或四次甲基二硫氨基甲酸铵，分子式是$C_5H_8NS_2 \cdot NH_4$）和MIBK。

2.测定步骤　称取0.5g通过100孔筛的风干土壤，用$HF-H_2SO_4$消煮分解，残渣溶于盐酸，定容（详细步骤参照土壤全锌的测定（一）的有关部分）。

吸取部分溶液到25ml容量瓶中，定容，使含锌量为1—10ppm。喷雾到火焰中于2139Å在原子吸收分光光度计上测定，读取吸收值。

标准工作曲线的绘制：分别吸取含锌10ppm的标准溶液各0，2.5，5.0，10，15，20，25ml于25ml容量瓶中用1：100盐酸稀释定容，使含酸量与试样溶液相近似。测定时工作条件应与测定试样溶液时相同〔参照本节一、土壤有效锌测定（三）0.1*N*HCl浸提——原子吸收分光光度法〕。

3.结果计算

$$\text{土壤中全锌含量（ppm）} = \frac{\text{测出Znppm值}}{\text{土样重(g)}} \times \frac{\text{待测液总体积}}{\text{吸取待测液体积}} \times \text{定容体积}$$

4.注释

（1）若土壤含锌量过低需要浓缩时，用1%DDTC溶液（或固体DDTC与氯化钠的混合物）和10ml MIBK萃取浓缩，将MIBK溶液喷雾到火焰中测定锌。标准溶液应当在同样条件下浓缩。

（2）土壤试样的称取量不宜过大，否则试样溶液中的总盐量过大，测定结果常偏低。

（三）极谱分析法

1.适用范围　极谱分析法适用于土壤和植物中低含量锌的测定，某些元素如镍、钴含量高时对测定有干扰，而以铁的干扰最为严重，需要事先分离后才能测定。

2.试剂配制

（1）双萘腙(β-二萘基硫代卡贝松 Di-β-Naphthylthiocarbazone，简称DN分子式是$C_{19}H_{16}N_4S$）的四氯化碳溶液（以下简称 DN/CCl_4）：称取0.2gDN溶于1LCCl_4中，用棕色试剂瓶贮存，放在冰箱中。

（2）DDTC：由于溶液不稳定，采用固体的混合物。将DDTC与NaCl按1：9比例混合，在玛瑙研钵中研磨混匀，贮存于棕色玻璃瓶中，能长期保存。NaCl不应含锌，否则用DN/CCl_4溶液纯化除去锌后再结晶。

（3）40%柠檬酸铵溶液：400g柠檬酸铵溶于水中，稀释至约900ml，用NH_4OH调节酸度至pH 9—10，用水稀释至1L。用DN/CCl_4萃取数次以除去锌及其他杂质，最后用CCl_4洗涤溶液，过滤于塑料瓶中贮存。

（4）盐酸：重蒸馏或恒沸盐酸或用等温扩散法纯化。

（5）0.2*N*盐酸：将32ml恒沸盐酸稀释成1L。

（6）氨水：重蒸馏或用等恒扩散法纯化。

（7）麝香草酚蓝溶液：0.1%的水（或20%乙醇）溶液。

（8）四氯化碳。

（9）锌标准溶液：浓度为100ppm(或100μg/ml)及10ppm（见本章二、（一）$HF-H_2SO_4$溶解双硫腙比色法测土壤全锌的试剂配制）。

（10）支持电解质溶液：成分为0.1$N$$NH_4OAc$与0.025$N$KCNS，pH4.6。将7.7086g$NH_4OAc$和2.4296gKCNS溶于约900ml水中，加$NH_4OH$调节pH 8—10，再用DN/$CCl_4$萃取除去微量杂质，用干滤纸过滤，加HAc调节pH＝4.6，定容成1L，贮存于塑料瓶中。

3.测定步骤　土壤试样用$HF-H_2SO_4$溶解，蒸发至干用盐酸溶解残渣（详细见本节二、土壤全锌的测定中（一）氢氟酸-硫酸溶解样品部分）。

将溶液移入125ml的分液漏斗中，加水使体积为50ml，加5ml40%柠檬酸铵溶液，混合均匀。加0.3gDDTC-NaCl混合均匀。加入3滴麝香草酚蓝溶液，用NaOH调节酸度使溶液由黄变蓝（pH9.5）。

加10mlDN/CCl_4溶液，摇动5min。此时锌和其他能与双萘腙生成络合物的金属进入四氯化碳溶液。放置分层后，将四氯化碳溶液放入另一分液漏斗中。假若四氯化碳溶液能保持原有的绿色，表示DN试剂已经足够，否则再加5 mlDN/CCl_4溶液到原分液漏斗中，继续萃取，直到DN/CCl_4溶液能够保持原有的绿色为止。所有的四氯化碳溶液都收集在第二个分液漏斗中。最后用5ml四氯化碳洗涤水溶液一次，将洗涤用的四氯化碳也并入第二分液漏斗中。加50ml0.2N盐酸到第二个分液漏斗中，摇动10min，放置分层后放出四氯化碳溶液（弃去）。这时锌已成为氯化锌进入盐酸（水溶液）中，用少许四氯化碳洗涤一次。将上述的水溶液移入石英蒸发皿中，在水浴上蒸发至干。加入3ml支持电解质溶液溶解残渣，移入电解杯中。通氮气排氧后进行极谱测定，于

−0.8—−1.2V间记录锌的极谱波，在标准曲线上查出含锌浓度。

标准曲线的测定：吸取1、2、3、4、5、6、7ml锌的标准溶液（10ppm＝10μg/ml）于一系列50ml烧杯中，在电热板上于低温下蒸干，加入3ml支持电解质溶液溶解后，按前述方法记录极谱图。测量波高，以浓度对波高绘制标准曲线。

4.结果计算

$$\text{土壤中全锌（Zn）ppm} = \frac{\text{查得的ppm值}}{\text{烘干土样重}}$$

三、植物中锌的测定

（一）干灰化法

1.适用范围　本法快速、简便，可同时用以测定多种元素（铁除外），但需控制好灰化温度和时间。若温度超过550°C时，会引起一些元素的损失或固定。灰化时间与样品种类有关，粉碎而匀的叶片和幼嫩植株，一般在450°C灰化1.5—2.0h，木质化程度高的茎秆、枝条以及含脂肪高的种子，难于灰化，可在450°C下灰化4—6h。

2.试剂配制　参照本章土壤全锌测定〔二、（一）、（二）〕中双硫腙比色法及原子吸收分光光度法中有关试剂的配制。

3.测定步骤　干灰化处理：称取0.5—1.0g经1mm筛孔的植物样品于石英或铂坩埚中，加少量去离子水把样品浸润，在低温电炉上慢慢干燥灰化至无烟为止。然后移到高温电炉中使温度逐渐上升到450—500°C，炭化2—3h（或4—6h）至样品呈灰白色即灰化完全。冷却后，加1*N*HCl10ml在水浴上加热溶解残渣，过滤到50ml容量瓶中，用热水冲洗至滤液甲基橙不呈酸性为止。定容、摇匀备用。若坩埚内残渣不多，溶解后可直接冲洗至50ml容量瓶中，定容。

4.溶液中锌的测定

（1）双硫腙比色法：参照本章土壤全锌测定〔二、（一）〕双硫腙比色法中有关部分进行。

（2）原子吸收分光光度法：植物试样在干灰化(或湿灰化)后所得溶液，可直接上原子吸收分光光度计上测定，不需分离或浓缩，一般测定时样品重与最后溶液体积比为1：100。按照测定元素所要求的仪器工作条件进行测定。同时测定标准系列溶液并绘制标准曲线。标准溶液与待测液条件应尽量一致。具体测定步骤等参照本章土壤全锌测定〔二、（二）〕原子吸收分光光度法。

（二）湿灰化法

1.适用范围　本法适用于大多数元素（硼除外），尤其是测定微量元素时用。

2.试剂配制

（1）浓硝酸（A.R.）。

（2）60%高氯酸。

其他试剂参照本章土壤全锌测定〔二、（一）、（二）〕中双硫腙比色法及原子吸收分光光度法中有关试剂配制。

3.测定步骤　称取0.5—1.0g通过1mm筛孔的干燥植物试样，置于50—100ml开氏瓶中，加入8ml浓硝酸（A.R.）静置过夜（或放置6—8h），再加入2ml高氯酸，轻摇后放在通风橱内缓缓加热（开始炉温不易过高）待大量棕色气体逸出后可适当提高炉温，直至液体清亮瓶内有高氯酸白色酸雾出现（此时保持液体约1—2ml，切勿使瓶内液体烧干），取下冷却后，用去离子水冲洗到50ml容量瓶内并定容至刻度。若瓶内残渣不多，摇匀澄清后直接用上部澄清液测定。同时在样品消化时用等量酸做空白试验。

注意：植物样品务必不要先与高氯酸接触，以免引起爆炸。

溶液中锌的测定：可用双硫腙比色法或原子吸收分光光度法测定。具体测定步骤参照干灰化法中溶液中锌的测定。

第五节　土壤和植物中铜的测定

各国积累的资料说明土壤中含铜量是2—100ppm，平均是20ppm。我国土壤含铜量是3—300ppm，平均含量是22ppm。

土壤中铜的含量因成土母质和土壤形成的不同而有明显的差异。如我国华南砖红壤和赤红壤因母质不同含铜量有很大差异。玄武岩发育的土壤（<100—150ppm）高于片岩、页岩发育的土壤（20—50ppm）和花岗岩、砂岩发育的土壤（<15ppm）。在石灰岩发育的砖红壤、赤红壤中，广西龙州赤红壤含铜量为40—50ppm，云南丘北和广西德保的红色石灰土和棕色石灰土则高达200—300ppm。土壤的形成过程则对铜在土壤剖面中的再分配起着积极作用。

土壤中的铜可区分为五种：水溶性铜只占全铜的1%；交换性铜为土壤有机无机胶体所吸附的铜离子；难溶性铜和氧化铜；金属铜—有机化合物。其中水溶性和交换性铜为植物可吸收的有效性铜。

土壤中有效铜含量约高于1 ppm，其含量也与土壤母质有关。影响土壤中铜的吸附、络合和固定的因素是土壤有机质和粘土矿物的性质和含量，另外pH值和碳酸钙的含量也有关系。有机质含量高的土壤和蒙脱型粘土可能使铜的固定和吸附更加严重，pH4.5以上时，铜将以氢氧化铜、磷酸铜或碳酸铜沉淀下来。土壤的氧化还原条件对铜的活性影响也颇大，在排水不良的沼泽地上铜肥效果很低。根据泥炭土上试验，铜肥效果都较好。

植物正常含铜量为5—20ppm。在含铜少于4 ppm时，可能出现缺铜症状，而在多于20ppm时，则常会发生中毒。缺铜最容易出现在禾本科植物如谷类作物和牧草上。评价植物含铜量时，最好同时考虑土壤的有机质含量，在有机质土壤上例如泥炭土，植物含铜量在4—5 ppm时可出现缺铜症状，而在一般矿质土壤上，植物为同样的含铜量却生长正常。

土壤中有效铜的提取剂很多，常用的有0.1*N*HCl，0.005mol DTPA—0.1 mol TEA—0.01mol $CaCl_2$，0.02mol EDTA，0.05molEDTA，柠檬酸—EDTA，1 molNH_4OAc（pH4.8）等等。其中0.1*N*HCl适用于酸性土有效铜的提取，0.005mol DTPA—0.1molTEA—0.01mol$CaCl_2$适用于石灰性土壤。

铜的测定方法有比色测定和原子吸收分光光度法等。比色法中DDTC(Sodium diethyldithio carbamate，为二乙基二硫氨基甲酸的钠盐，分子式为：$C_5H_{10}NS_2Na$)与铜在pH 4—11间形成棕黄色络合物，用有机溶剂萃取后比色。此方法简便易行，稳定准确，是常用方法。另外2，2′-联喹啉（Cuproin，即2，2′-biquinoline或称为2，2′-diquinolyl，分子式为$C_{18}H_{12}N_2$，）与铜反应形成紫色络合物，专一性强，适宜酸度为pH4.0—5.5。双硫腙（简作D_z）也可用于铜的比色测定，但因铜的D_z盐不十分稳定，有时以D_z作为分离试剂，然后用DDTC继续萃取和比色。原子吸收分光光度法具有较高的灵敏度，以及可以利用浸提液直接测定等诸多优点，是目前微量元素测定较好方法之一。

一、土壤中有效铜的测定

（一）0.1*N* HCl浸提（DDTC测定法）

1.适用范围：0.1*N*HCl适用于提取酸性土壤中有效铜，缺铜的临界值为1.9ppm。DDTC比色法测铜的适测范围是：10—30μg铜。

2.试剂配制

（1）0.1*N*HCl：将盐酸蒸馏纯化或者用等温扩散法纯化。

（2）1%DDTC溶液：DDTC钠盐在酸性溶液中不稳定，故须溶于稀碱溶液0.01*N*NaOH中，并保存于冰箱中，可使用数日。还可采用固体试剂，即将1份DDTC钠盐与9份NaCl在玛瑙研钵中研磨，使之混合均匀，每次用量为50mg左右。

（3）四氯化碳（CCl_4）：不含铜，可自行蒸馏纯化。

（4）铜标准溶液：将0.3928g硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$），溶于1 *N*稀硫酸中，定容成1 L，此为100μg/ml铜溶液。将其稀释50倍成为含铜2 μg/ml的标准溶液。也可用纯铜片配制，将纯铜片溶于6 *N* H_2SO_4中，浓度同上。

（5）柠檬酸铵—EDTA混合液：溶解200g柠檬酸铵和50g EDTA于1 L水中，用1∶1 NH_4OH调节至pH8.5。

3.测定步骤　称取通过2 mm尼龙网筛的风干土壤5 g，放入150ml三角瓶中，加入50ml 0.1*N*HCl，在振荡机上振荡1.5h。用离心机分离或者滤出清液。

吸取10ml滤液（含铜在10—30μg间）放入125ml分液漏斗中，加柠檬酸铵—EDTA混合液25ml，混匀后加入1%DDTC溶液3 ml，约10min后反应完全，再加入CCl_4 10ml，摇动分液漏斗5 min，静放使水层和CCl_4层分离，放出CCl_4层至15ml离心管中，分液漏斗中的水液再用5 mlCCl_4洗一次，将CCl_4层也倒入15ml离心管中，离心管加塞后，在离心机上用每分钟1200转速离心5 min。同时配制标准系列含铜0，10，20，30，40μg溶液，为此可分别吸取含铜2 μg/ml标准溶液0，5，10，15，20ml，如上述步骤显色。用440或450nm波长测定溶液的吸收值。以含铜微克为横座标，吸收值为纵座标绘工作曲线，然后计算结果。

4.结果计算

$$\text{土壤有效铜（ppm）} = \frac{\text{测得铜微克数}}{\text{样本重（g）}} \times \frac{50}{\text{吸取滤液毫升数}}$$

（二）EDTA浸提（DDTC测定法）

1.适测范围　酸性、中性及石灰性土壤以及富含有机物的土壤都可以用0.02molEDTA＋0.5%氯化铵溶液提取，也可以用0.05molEDTA—柠檬酸钠溶液提取。所得结果与0.1*N*HCl提取的相同。

2.试剂配制　0.02mol EDTA—0.5%氯化铵溶液：将0.02molEDTA溶液中加入0.5%氯化铵（即每升0.02*M*EDTA

溶液中加入5 gNH_4Cl固体试剂）

其余试剂同前节。

3.测定步骤　称取通过2 mm尼龙网筛的风干土壤5 g，放入150ml三角瓶中，加50mlEDTA—氯化铵浸提液，摇动1 h，用不含铜的致密滤纸过滤，或者离心分离。

吸取10ml滤液（使含铜10—30μg左右）于125ml分液漏斗中。其余手续同上节（即DDTC测定法）。

（三）0.1*N* HCl浸提（原子吸收分光光度法）

1.适用范围　同前0.1*N* HCl浸提。

2.试剂配制　同上二法中有关试剂配制。

铜的标准系列溶液是：0，0.05，0.1，0.5，1.0，1.5，2.0μg/ml铜。

3.测定步骤　称取土壤样本5 g，置于125ml三角瓶中，加入0.1*N*HCl 20ml，振荡30min，振荡器速度每分钟至少180次。过滤，保存滤液备用。每次须作一次全过程的空白试验。

滤液中铜的浓度超出标准工作曲线的最高浓度时，可加以稀释。

制备好的土壤浸出液须当天进行测定，求得原子分光光度计的吸收值后，测定系列标准铜液的吸收值，绘出工作曲线，最后查得溶液中含铜浓度。

仪器操作条件视不同型号有差异，举例的测定条件可参看本章第四节锌的原子吸收测定法。

4.结果计算

$$\text{土壤有效铜(ppm)} = \frac{\text{查得溶液中Cu的}\mu g/ml}{\text{土壤样本重（g）}} \times 20$$

（四）DTPA浸提（原子吸收分光光度法）

1.适用范围　石灰性土壤中有效铜的提取可用DTPA浸提剂，石灰性土壤中金属离子如铜与络合剂DTPA达成络合平衡；又在pH7.3的0.01*M*$CaCl_2$溶液中，使浸出物与$CaCl_2$达平衡，并对含碳酸盐土壤中$CaCO_3$的溶解度可减至最小程度。提取剂

中的三乙醇胺（TEA）缓冲液以防止过量铁及锰的溶解。

2.试剂配制

（1）DTPA浸提剂：称取1.96gDTPA〔二乙烯三胺五醋酸〔$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2]_2NCH_2COOH$〕置于1L的容量瓶中。加14.92gTEA（三乙醇胺）用纯水溶解并稀释至950ml。再加1.47g$CaCl_2 \cdot 2H_2O$用6 *N*HCl调节pH至7.3，最后用纯水稀释至刻度。此溶液中含有0.005molDTPA，0.1molTEA及0.01mol$CaCl_2$。注意DTPA必须是酸式的。

（2）铜的标准溶液：溶解1.0000g纯铜于极少量的浓HNO_3中，并加5 ml浓HCl，蒸发至干，用浸提剂稀释至1L，此为1000ppm含铜标准母液。测定时可稀释此母液至土壤浸提液中估计的含量范围，大多数土壤以0.1—10ppm为宜。

（3）测定步骤：称取风干土10.00g于150ml三角瓶中，加20ml浸提剂，振荡2 h。振荡器的转速每分钟180次。过滤，滤液用原子吸收分光光度计测定铜的含量。系列标准溶液及浸提液的浓度超出仪器测量范围时，可用浸提剂加以稀释。标准铜液可配制系列同前节。

（4）结果计算：

土壤中有效铜（ppm）＝测得铜ppm×2

二、土壤中全铜的测定

（一）$HF-H_2SO_4$分解（DDTC测定法）

1.适用范围　$HF—H_2SO_4$分解土壤测定全铜，还须视土壤中有机质含量和有无碳酸钙情况，加以处理。有机质土须在550℃灰化破坏有机质后再用$HF—H_2SO_4$处理；石灰性土壤则应先破坏碳酸盐，而后用$HF—H_2SO_4$处理；对于有机质含量低的非石灰性土壤则用H_2O_2破坏有机质即可。处理后的残渣按DDTC或联喹啉法比色测铜。

2.试剂配制

（1）氢氟酸，硫酸。

（2）30%过氧化氢。

其余试剂同前节有效铜的测定。

3.测定步骤　称取1.0000g通过100筛孔的风干土壤放入铂坩埚中。先加入5—8 ml 30%H_2O_2，在90°C蒸发至干，破坏有机质，反复操作直到加入H_2O_2后不发泡为止。然后加3滴浓H_2SO_4和10ml HF。小心加热到200°C左右蒸发至干。反复上述操作直至土壤完全溶解为止。强热至发生SO_3白烟，冷却后加25ml水，洗入50ml容量瓶，定容。

有机质多的土壤可先在石英坩埚或瓷坩埚中于550°C破坏有机质，以后再移入铂坩埚进行HF—H_2SO_4处理。

石灰性土壤则先加25ml水和2 ml浓HNO_3破坏碳酸盐，低温蒸发至干，再加HF—H_2SO_4处理。

吸取10ml上述溶液，以下完全按土壤中有效铜DDTC法测定之。同时作空白试验。

4.注释　由于土壤含铜量很低，而铜又是常用的金属，试样的搜集和处理过程中应注意避免污染。取样工具、包装、贮存、风干、粉碎和过筛都避免使用金属制品尤其是铜制品。试剂也应注意检验和纯化。

（二）HF-H_2SO_4分解(联喹啉法)

1.适用范围　HF—H_2SO_4分解同上法。联喹啉法测铜专一性很强，在含铜0—5 μg/ml范围内比色。

2.试剂配制

（1）2，2′-联喹啉溶液：将0.2g 2，2′-联喹啉溶于800ml异戊醇中（60°C）。冷却后用异戊醇定容成1 L，贮存于棕色玻璃瓶中。

（2）盐酸羟胺。

（3）醋酸铵缓冲溶液：将127ml浓氢氧化铵和80.5ml冰醋酸加入1.8L蒸馏水中。调节酸度使为pH4.8。

3.测定步骤　同上节用HF—H_2SO_4处理土壤。定容后吸取

部分溶液（使含铜在5 μg/ml范围内）至125ml分液漏斗中。加25ml醋酸铵缓冲溶液和0.5g盐酸羟胺，混合均匀后，加入10ml联喹啉溶液。摇动1 min。放置分层后，放出水层弃去。将异戊醇溶液离心5 min，于540nm比色测定。

4.结果计算

$$\text{土壤中全铜（ppm）} = \frac{\text{比色得}\mu g/ml \times 10}{\text{土壤样本重（g）}} \times \frac{50}{\text{吸取溶液毫升数}}$$

5.注释

（1）加入pH4.8的醋酸铵缓冲溶液，为使适合显色最佳pH 4.0—5.5范围内。

（2）加入盐酸羟胺为使铁、锰还原成低价离子，以消除该离子干扰比色。

三、植物中铜的测定

同上节中植物中锌的测定，用干灰化或湿灰化处理植物样品后，铜的测定方法可用土壤中铜的测定方法，即DDTC、联喹啉比色法或原子分光光度法皆可。原子吸收分光光度法测定条件见本章第四节表30-4中所列，或第六节中所述。

第六节　一次处理样品测定土壤、植物中铜、锌、锰、铁的原子吸收分光光度法

采用原子吸收分光光度法测定土壤、植物中微量元素铜、锌、锰、铁，方法非常迅速、准确，干扰离子少，不需要很多的预处理，并且可以采用一次处理样品和使用统一的工作曲线。因此，除个别微量元素测定可用前面各节中方法外，这里介绍的是一次样品处理后测定铜、锌、锰、铁四个元素的原子吸收分光光度法。

样品的处理：土壤全量分析用HNO_3-$HClO_4$-HF消化。土壤速效性分析常选用浸提剂：0.1*N*HCl，或DTPA，或0.05mol

EDTA（0.1*N*HCl不适于碱性及石灰性土壤）；植物采用HNO_3—$HClO_4$湿灰化法。

（一）试剂配制

1.硝酸，盐酸　优级纯试剂。

2.高氯酸　优级纯试剂稀释为60%。

3.HNO_3—$HClO_4$混合液　按3：1体积混合。

4. 0.05molEDTA溶液　称取EDTA二钠盐18.6g，用水溶解，并用1：2 NH_4OH调节pH为7.0，移入1L容量瓶，定容。

5.铜标准贮备液（100ppm）　称取0.1000g纯金属铜，溶解于1：1HNO_3，移入1L容量瓶中，定容。

锌标准贮备液（500ppm）：称取0.5000g纯金属锌，用20ml 1：1HCl溶解，移入1L容量瓶中，定容。

铁标准贮备液（1000ppm）：称取1.000g纯金属铁，溶解于20ml 1：1HCl中，加热助溶，移入1L容量瓶中，定容。

锰标准贮备液（1000ppm）：称取1.000g纯金属锰，用20ml 1：1HNO_3溶解，加水至1L容量瓶中，定容。

6. 1%La溶液　称取11.7gLa_2O_3，用少量水润湿，缓缓加入浓HCl使溶解，然后加水至1L。

（二）测定步骤

1.样品处理

（1）土壤全量Cu、Zn、Mn、Fe的测定：称取通过0.25mm筛孔（60目）的土样1.000g，放入铂坩埚，加浓HNO_3 17ml，60%$HClO_4$ 5ml，在电炉上小火加热，至溶液约剩5ml后取下冷却。加HF 5ml，继续消煮，蒸发至干，再加HF 3ml，消煮至冒微量白烟为止（注意勿烧干！）。若消化不完全，可再加HF处理。用1：2 HCl溶解，然后用热水洗入100ml容量瓶中，定容。过滤入干的具塞三角瓶中备用。

（2）土壤有效Cu、Zn、Mn、Fe测定：称取通过0.5mm筛孔（30目）的土样5.000g于125ml三角瓶中，加入0.5molEDTA溶液25ml或者0.1*N*HCl 25ml，振荡1h后过滤于干三角瓶中备用。

（3）植物样品的消化：称取植物样品2.000g，放入125ml三角瓶中，加入浓$HNO_3$10ml，摇匀，于电热板上约200℃加热半小时取下，冷却，加HNO_3-$HClO_4$混合酸10ml，继续加热至有浓白烟产生，说明消化已完全，继续加热蒸去大部分HNO_3及$HClO_4$。冷却后用0.1NHNO_3洗入25ml容量瓶中备用。

2.测定

（1）工作曲线绘制：采用仪器Nippon Tarrell Ash AA-1 MK-Ⅱ单光束，单缝燃烧器。Cu、Zn、Mn、Fe空心阴极灯。其它测定条件见本章第四节表30-4中所示。用标准贮备液稀释为所要求的系列标准溶液分别测定并绘制统一曲线图。如图30-2，30-3。

（2）样品测定：土壤植物消化液和浸提液中Cu可直接喷入乙炔-空气焰中测定。Zn、Mn、Fe可再稀释2—50倍，再进行测定。同时作空白试验。

3.结果计算

$$Cu、Zn、Mn或Fe(ppm)=\frac{查得曲线上相当ppm}{样品重(g)}\times 取用量倍数$$

4.注释　用纯铜片配制时，最好事先用2%HOAc将铜片洗净，然后用水洗去HOAc，最后用无水乙醇洗二次，再放入以$CaCl_2$作干燥剂的干燥器中干燥24h以上。配制时称取约0.1000g

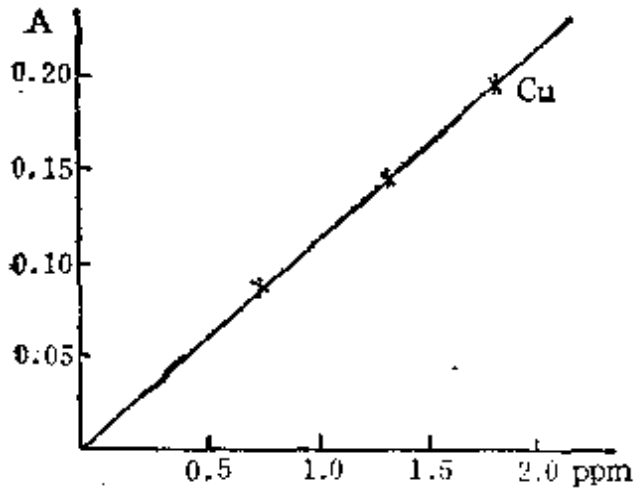


图30-2　铜的工作曲线

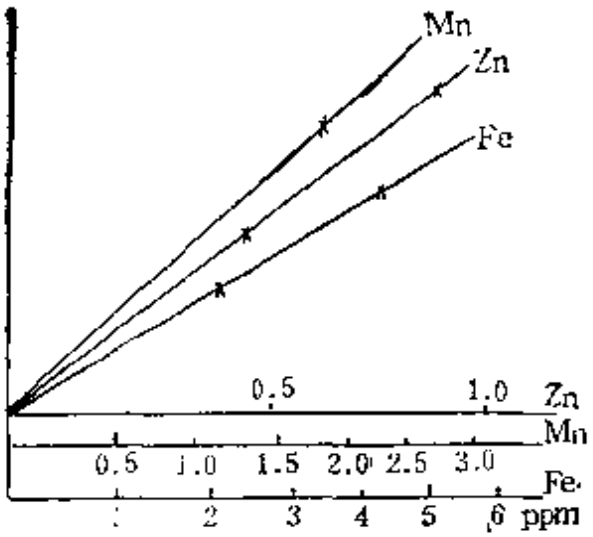


图 30-3　锌、锰、铁的工作曲线

洗净干燥的铜，放入125ml三角瓶中，在室温下溶解于15ml 3 N HNO_3中。加入浓H_2SO_4 1ml，小心蒸发此溶液至产生SO_3烟雾。冷却后转入1L容量瓶中定容。计算此溶液的准确浓度（约为100 ppmCu）。将此溶液用水稀释成为10ppmCu备用。

附　录

一、常用元素的原子量表（1977年）

元　素		原子量	元　素		原子量	元　素		原子量
Ag	银	107.868	Cu	铜	63.546	P	磷	30.97376
Al	铝	26.98154	F	氟	18.9984(3)	Pb	铅	207.2
As	砷	74.9216	Fe	铁	55.847	Pt	铂	195.09
Au	金	196.9665	Ga	镓	69.72	S	硫	32.06
B	硼	10.81	Ge	锗	72.59	Sb	锑	121.75
Ba	钡	137.33	H	氢	1.0079	Se	硒	78.96
Be	铍	9.01218	Hg	汞	200.59	Si	硅	28.0855
Bi	铋	208.9804	I	碘	126.9045	Sn	锡	118.69
Br	溴	79.904	K	钾	39.098	Sr	锶	87.62
C	碳	12.011	Li	锂	6.941	Te	碲	127.60
Ca	钙	40.08	Mg	镁	24.305	Ti	钛	47.90
Cd	镉	112.41	Mn	锰	54.9380	Tl	铊	204.37
Ce	铈	140.12	Mo	钼	95.94	U	铀	238.029
Cl	氯	35.453	N	氮	14.0067	V	钒	50.9415
Co	钴	58.9332	Na	钠	22.98977	W	钨	183.85
Cr	铬	51.996	Ni	镍	58.70	Zn	锌	45.38
Cs	铯	132.9054	O	氧	15.9994	Zr	锆	91.22

二、元素表

原子序数	符号	中、英文名称	原子量	电子层排布	在地壳里的重量（%）
1	H	氢Hydrogenium	1.0079	1	1.00
2	He	氦 Helium	4.00260	2	1×10^{-6}
3	Li	锂 Lithium	6.941*	2,1	0.005
4	Be	铍 Beryllium	9.01218	2,2	4×10^{-4}
5	B	硼 Boron	10.81	2,3	0.005

（续）

原子序数	符号	中、英文名称	原子量	电子层排布	在地壳里的重量（%）
6	C	碳 Carbon	12.011	2,4	0.35
7	N	氮 Nitrogen	14.0067	2,5	0.04
8	O	氧 Oxygen	15.9994*	2,6	49.13
9	F	氟 Fluorine	18.998403	2,7	0.08
10	Ne	氖 Neon	20.179*	2,8	5×10^{-7}
11	Na	钠 Sodium	22.98977	2,8,1	2.40
12	Mg	镁 Magnesium	24.305	2,8,2	2.35
13	Al	铝 Aluminium	26.98154	2,8,3	7.45
14	Si	硅 Silicon	28.0855	2,8,4	26.0
15	P	磷 Phosphorus	30.97376	2,8,5	0.12
16	S	硫 Sulfur	32.06	2,8,6	0.10
17	Cl	氯 Chlorine	35.453	2,8,7	0.20
18	A(Ar)	氩 Argon	39.948*	2,8,8	4×10^{-4}
19	K	钾 Potassium	39.0983*	2,8,8,1	2.35
20	Ca	钙 Calcium	40.08	2,8,8,2	3.25
21	Sc	钪 Scandium	44.9559	2,8,9,2	6×10^{-4}
22	Ti	钛 Titanium	47.90*	2,8,10,2	0.61
23	V	钒 Vanadium	50.9415	2,8,11,2	0.02
24	Cr	铬 Chromium	51.996	2,8,13,1	0.03
25	Mn	锰 Maganese	54.9380	2,8,13,2	0.10
26	Fe	铁 Iron	55.847*	2,8,14,2	4.2
27	Co	钴 Cobalt	58.9332	2,8,15,2	0.002
28	Ni	镍 Nickel	58.70	2,8,15,2	0.02
29	Cu	铜 Copper	63.546*	2,8,18,1	0.01
30	Zn	锌 Zinc	65.38	2,8,18,2	0.02
31	Ga	镓 Gallium	69.72	2,8,18,3	1×10^{-4}
32	Ge	锗 Germanium	72.59*	2,8,18,4	1×10^{-4}
33	As	砷 Arsenic	74.9216	2,8,18,5	5×10^{-4}
34	Se	硒 Selenium	78.96*	2,8,18,6	8×10^{-5}
35	Br	溴 Bromine	79.904	2,8,18,7	0.001

（续）

原子序数	符号	中、英文名称	原子量	电子层排布	在地壳里的重量（%）
36	Kr	氪 Krypton	83.80	2,8,18,8	2×10^{-8}
37	Rb	铷 Rubidium	85.4678*	2,8,18,8,1	0.008
38	Sr	锶 Strontium	87.62	2,8,18,8,2	0.035
39	Y	钇 Yttrium	88.9059	2,8,18,9,2	0.005
40	Zr	锆 Zirconium	91.22	2,8,18,10,2	0.025
41	Nb	铌 Niobium	92.9064	2,8,18,12,1	3.2×10^{-5}
42	Mo	钼 Molybdenum	95.94	2,8,18,13,1	0.001
43	Tc	锝 Technetium	(97)	2,8,18,13,2	—
44	Ru	钌 Ruthenium	101.07*	2,8,18,15,1	5×10^{-6}
45	Rh	铑 Rhodium	102.9055	2,8,18,16,1	1×10^{-6}
46	Pd	钯 Palladium	106.4	2,8,18,18,0	5×10^{-6}
47	Ag	银 Silver	107.868	2,8,18,18,1	1×10^{-5}
48	Cd	镉 Cadmium	112.41	2,8,18,18,2	5×10^{-4}
49	In	铟 Indium	114.82	2,8,18,18,3	1×10^{-5}
50	Sn	锡 Tin	118.69*	2,8,18,18,4	0.008
51	Sb	锑 Antimony	121.75*	2,8,18,18,5	5×10^{-5}
52	Te	碲 Tellurium	127.60*	2,8,18,18,6	1×10^{-6}
53	I	碘 Iodine	126.9045	2,8,18,18,7	1×10^{-4}
54	Xe	氙 Xenon	131.30	2,8,18,18,8	3×10^{-9}
55	Cs	铯 Caesium	132.9054	2,8,18,18,8,1	0.001
56	Ba	钡 Barium	137.33	2,8,18,18,8,2	0.05
57	La	镧 Lanthanum	138.9055*	2,8,18,18,9,2	1.8×10^{-3}
58	Ce	铈 Cerium	140.12	2,8,18,20,8,2	4.5×10^{-3}
59	Pr	镨 Prascodymium	140.9077	2,8,18,21,8,2	7×10^{-4}
60	Nd	钕 Neodymium	144.24*	2,8,18,22,8,2	2.5×10^{-3}
61	Pm	钷 Promethium	(145)	2,8,18,23,8,2	—
62	Sm	钐 Samarium	150.4	2,8,18,24,8,2	7.1×10^{-4}
63	Eu	铕 Europium	151.96	2,8,18,25,8,2	1.2×10^{-4}
64	Gd	钆 Gadolinium	157.25*	2,8,18,25,9,2	1×10^{-3}
65	Tb	铽 Terbium	158.9254	2,8,18,27,8,2	1.5×10^{-4}

（续）

原子序数	符号	中、英文名称	原子量	电子层排布	在地壳里的重量（%）
66	Dy	镝 Dysprosium	162.50*	2,8,18,28,8,2	4.5×10^{-4}
67	Ho	钬 Holmium	164.9304	2,8,18,29,8,2	1.3×10^{-4}
68	Er	铒 Erbium	167.26*	2,8,18,30,8,2	4×10^{-4}
69	Tm	铥 Thulium	168.9342	2,8,18,31,8,2	8×10^{-5}
70	Yb	镱 Ytterbium	173.04*	2,8,18,32,8,2	3×10^{-4}
71	Lu	镥 Lutetium	174.967*	2,8,18,32,9,2	1×10^{-4}
72	Hf	铪 Hafnium	178.49*	2,8,18,32,10,2	4×10^{-4}
73	Ta	钽 Tantalium	180.9479*	2,8,18,32,11,2	2.4×10^{-5}
74	W	钨 Wolfram	183.85*	2,8,18,32,12,2	7×10^{-3}
75	Re	铼 Rhenium	186.207	2,8,18,32,13,2	1×10^{-7}
76	Os	锇 Osmium	190.2	2,8,18,32,14,2	5×10^{-6}
77	Ir	铱 Iridium	192.22*	2,8,18,32,15,2	1×10^{-6}
78	Pt	铂 Platinum	195.09*	2,8,18,32,17,1	2×10^{-5}
79	Au	金 Gold	196.9665	2,8,18,32,18,1	5×10^{-7}
80	Hg	汞 Mercury	200.59*	2,8,18,32,18,2	5×10^{-6}
81	Tl	铊 Thallium	204.37*	2,8,18,32,18,3	1×10^{-5}
82	Pb	铅 Lead	207.2	2,8,18,32,18,4	0.0016
83	Bi	铋 Bismuth	208.9804	2,8,18,32,18,5	1×10^{-5}
84	Po	钋 Polonium	[209]	2,8,18,32,18,6	5×10^{-14}
85	At	砹 Astaline	[210]	2,8,18,32,18,7	
86	Rn	氡 Radon	[222]	2,8,18,32,18,8	7×10^{-16}
87	Fr	钫 Francium	[223]	2,8,18,32,18,8,1	
88	Ra	镭 Radium	226.0254	2,8,18,32,18,8,2	2×10^{-10}
89	Ac	锕 Actinium	227.0278	2,8,18,32,18,9,2	6×10^{-10}
90	Th	钍 Thorium	232.0381	2,8,18,32,18,10,2	0.001
91	Pa	镤 Protactinium	231.0359	2,8,18,32,20,9,2	7×10^{-11}
92	U	铀 Uranium	238.029	2,8,18,32,21,9,2	4×10^{-4}
93	Np	镎 Neptunium	237.0482	2,8,18,32,23,8,2	—
94	Pu	钚 Plutonium	[244]	2,8,18,32,24,8,2	1×10^{-15}
95	Am	镅 Americium	[243]	2,8,18,32,25,8,2	—

（续）

原子序数	符号	中、英文名称	原子量	电子层排布	在地壳里的重量（%）
96	Cm	锔 Curium	〔247〕	2,8,18,32,25,9,2	—
97	Bk	锫 Berdelium	〔247〕	2,8,18,32,27,8,2	—
98	Cf	锎 Californium	〔251〕	2,8,18,32,28,8,2	—
99	Es	锿 Einstenium	〔254〕	2,8,18,32,29,8,2	—
100	Fm	镄 Fermium	〔257〕	2,8,18,32,30,8,2	—
101	Md	钔 Mendelerium	〔258〕	2,8,18,32,31,8,2	—
102	No	锘 Nobelium	〔259〕	2,8,18,32,32,8,2	—
103	Lr	铹 Lawrencium	〔260〕	2,8,18,32,32,9,2	—

注：①上表中原子量末位数字准确到±1，带有*者准确到±3。印有〔 〕号的原子量为最稳定的同位素的质量数。

②各元素原子核外的电子是依次由最内层向外排布。

③在地壳里的重量%一栏中，凡注有“—”符号的，表示该元素为人造元素。

④本表摘自北京师范大学化学系编《简明化学手册》，北京出版社，1981年。

三、一些酸的化学式及其名称

化学式	名称	化学式	名称	化学式	名称
$HAsO_2$	偏亚砷酸	HCl	盐酸	HNO_2	亚硝酸
H_3AsO_3	亚砷酸	HOCl	次氯酸	HNO_3	硝酸
H_3AsO_4	(正)砷酸	$HClO_3$	氯酸	HN_3	氢叠氮酸
HBO_2	偏硼酸	$HClO_4$	高氯酸	HOCN	氰酸*
H_3BO_3	(正)硼酸	$HCrO_2$	亚铬酸	HONC	雷酸*
$H_2B_4O_7$	四硼酸	H_2CrO_4	铬酸	HPO_3	偏磷酸
HBO_3	过硼酸	$H_2Cr_2O_7$	重铬酸	H_3PO_4	(正)磷酸
HBr	氢溴酸	HF	氢氟酸	$H_4P_2O_7$	焦磷酸
HBrO	次溴酸	$HFeO_2$	铁酸	H_3PO_3	亚磷酸
$HBrO_3$	溴酸	H_2FeO_4	高铁酸	H_2PbO_2	亚铅酸
		HI	氢碘酸		
HCN	氢氰酸	HIO	次碘酸	H_2PbO_3	铅酸
HSCN	硫代氰酸	HIO_3	碘酸	H_2S	氢硫酸
H_2CO_3	碳酸	H_2MnO_4	锰酸	H_2SO_3	亚硫酸
H_2CO_5	过碳酸	$HMnO_4$	高锰酸	H_2SO_4	硫酸
$H_2C_2O_6$	过二碳酸	H_2MoO_4	钼酸	$H_2S_2O_7$	焦硫酸

（续）

化学式	名称	化学式	名称	化学式	名称
$H_2S_2O_8$	过二硫酸	H_2SiO_3	硅酸	H_2TeO_3	亚碲酸
$H_2S_2O_3$	硫代硫酸	H_4SiO_4	原硅酸	H_2TeO_4	碲酸
$H_2S_2O_5$	焦亚硫酸	H_2SnO_3	锡酸	H_2TiO_4	钛酸
$H_2S_2O_6$	连四硫酸	H_2SnO_2	亚锡酸	H_2WO_4	钨酸
H_2SeO_3	亚硒酸	H_2Te	氢碲酸	H_2UO_4	铀酸
H_2SeO_4	硒酸				

* 氰酸（H· O· C三N）与雷酸（H· O· N· C）为同分异构体。

四、常见化合物的俗名或别名

类别	俗名或别名	主要化学成分
硅化合物	石英	SiO_2
	水晶	SiO_2
	打火石、燧石	SiO_2
	玛瑙	SiO_2
	砂子	SiO_2
	橄榄石	Mg_2SiO_4
	硅锌矿	Zn_2SiO_4
	透灰石	$CaMg(SiO_3)_2(CaO·MgO·2SiO_2)$
	正长石	$K_2Al_2Si_6O_{16}(K_2O·Al_2O_3·6SiO_2)$
	钠长石	$Na_2Al_2Si_6O_{16}(Na_2O·Al_2O_3·6SiO_2)$
	白云母	$H_4K_2Al_6Si_6O_{24}(K_2O·3Al_2O_3·6SiO_2·2H_2O)$
	绿柱石	$Be_3Al_2Si_6O_{18}(3BeO·Al_2O_3·6SiO_2)$
	石棉、石灰木	$CaMg_3Si_4O_{12}(CaO·3MgO·4SiO_2)$
钠化合物	食盐	$NaCl$
	硼砂	$Na_2[B_4O_5(OH)_4]·8H_2O$
	苏打、纯碱	Na_2CO_3

（续）

类别	俗名或别名	主要化学成分
钠化合物	小苏打	$NaHCO_3$
	红矾钠	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$
	苛性钠、烧碱、苛性碱	$NaOH$
	钠硝石、智利硝石	$NaNO_3$
	芒硝、朴硝	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	玄明粉	Na_2SO_4
	大苏打、海波	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
	硫化碱	Na_2S
钾化合物	钾碱、碱砂	K_2CO_3
	黄血盐	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$
	赤血盐	$K_3Fe(CN)_6$
	苛性钾	KOH
	灰锰氧	$KMnO_4$
	吐酒石	$K(SbO)C_4H_4O_6$
	钾硝石、火硝	KNO_3
钡化合物	重晶石	$BaSO_4$
	钡白	$BaSO_4$
	钡毒石	$BaCO_3$
铵化合物	铵硝石、硝铵	NH_4NO_3
	硫铵	$(NH_4)_2SO_4$
	硇砂	NH_4Cl
钙化合物	电石	CaC_2
	白垩	$CaCO_3$
	石灰石	$CaCO_3$
	萤石、氟石	CaF_2
	熟石灰、消石灰	$Ca(OH)_2$
	漂白粉、氯化石灰	$Ca(OCl)Cl$
	钙硝石	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
	生石灰、苛性石灰、煅烧石灰	CaO
	无水石膏	$CaSO_4$
	烧石膏、熟石膏、巴黎石膏	$2CaSO_4 \cdot H_2O$
	石膏、生石膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	重石	$CaWO_4$

（续）

类别	俗名或别名	主要化学成分
镁化合物	氧镁、白苦土、烧苦土	MgO
	卤矿、卤盐	$MgCl_2$
	泻盐	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
	菱苦土矿	$MgCO_3$
铝化合物	矾土	Al_2O_3
	钢玉	Al_2O_3
	铝矾、明矾	$K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$
	枯矾	$KAl(SO_4)_2$
	铵矾	$(NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$
铬化合物	铬绿	Cr_2O_3
	钾铬矾	$K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$
	铵铬矾	$(NH_4)_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$
	红矾	$K_2Cr_2O_7$
	铬黄	$PbCrO_4$
铁化合物	铁丹、红土子	Fe_2O_3
	赤铁矿	Fe_2O_3
	磁铁矿	Fe_3O_4
	菱铁矿	$FeCO_3$
	滕氏蓝	$Fe_3Fe_2(CN)_{12}$
	普鲁士蓝	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
	绿矾、青矾	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
	钾铁矾	$_2Fe_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$
	钾亚铁矾	$K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
	铵铁矾	$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$
	毒砂	$FeAsS$
	磁黄铁矿	FeS
	黄铁矿	FeS_2
镍合化物	针镍矿	NiS
	镍矾	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
锰化合物	硫锰矿	MnS
	软锰矿	MnO_2
	黑石子、无名异	MnO_2

（续）

类别	俗名或别名	主要化学成分
锌化合物	锌白	ZnO
	红锌矿	ZnO
	闪锌矿	ZnS
铅化合物	炉甘石	$ZnCO_3$
	菱镁矿	$ZnCO_3$
	锌矾、皓矾	$ZnSO_4\cdot 7H_2O$
	铅白	$2PbCO_3\cdot Pb(OH)_2$
	黄丹、密陀僧	PbO
	铅丹、红丹	Pb_3O_4
	方铅矿	PbS
汞化合物	甘汞	Hg_2Cl_2
	升汞	$HgCl_2$
	三仙丹	HgO
	朱砂、辰砂、丹砂	HgS
铜化合物	赤铜矿	Cu_2O
	方黑铜矿	CuO
	辉铜矿	Cu_2S
	孔雀石	$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$
	铜绿	$CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$
	胆矾、蓝矾	$CuSO_4\cdot 5H_2O$
砷化合物	胂	AsH_3
	砒霜、白砒、信石	As_2O_3
有机化合物	沼气	CH_4
	电石气	C_2H_2
	蚁酸	$HCOOH$
	水杨酸	HOC_6H_4COOH
	醋酸	CH_3COOH
	酒精	C_2H_5OH
	石炭酸	C_6H_5OH
	甘油	$C_3H_5(OH)_3$
	福尔马林	$HCHO$

摘自北京师范大学化学系《中学化学教学习题解答》，1973年。

五、常用无机化合物的物理常数

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
溴化银AgBr	187.78	432	>1300	8.4×10^{-6}	3.7×10^{-4}(100)	微溶于NH_4OH，不溶于酒精
氰化银AgCN	133.84	320分解	—	2.3×10^{-5}(20)	—	溶于HNO_3，NH_4OH，KCN，$Na_2S_2O_3$
硫代氰酸银AgSCN	165.95	分解	—	2.1×10^{-5}(25)	6.4×10^{-4}(100)	溶于NH_4OH，不溶于酸
碳酸银Ag_2CO_3	275.75	218分解	—	3.2×10^{-3}(20)	5×10^{-2}(100)	溶于NH_4OH，$Na_2S_2O_3$；不溶于酒精
氯化银AgCl	143.32	455	1550	8.9×10^{-5}(10)	2.1×10^{-3}(100)	溶于NH_4OH，$Na_2S_2O_3$KCN
硝酸银$AgNO_3$	169.87	212	444分解	122(0)	952(100)	溶于乙醚，甘油；微溶于无水酒精
硫化银Ag_2S	247.80	175转化	分解	—	微溶	溶于KCN，浓H_2SO_4，HNO_3
硫酸银Ag_2SO_4	311.80	652	1085分解	0.57(10)	1.41(100)	溶于酸，NH_4OH，不溶于酒精
氟化铝AlF_3	83.98	1291(升华)	—	0.559(25)	溶	不溶于酸，碱，酒精，丙酮
氧化铝Al_2O_3	101.96	2045	2980	不溶	—	微溶于酸，碱
氢氧化铝$Al(OH)_3$	78.00	300	—	不溶	不溶	溶于酸，碱；不溶于酒精
磷酸铝$AlPO_4$	121.95	>1500	—	不溶	不溶	溶于酸，碱，酒精
硫酸铝$Al_2(SO_4)_3$	342.15	770分解	—	31.3(0)	98.1(100)	溶于稀酸，微溶于酒精
钾明矾$AlK(SO_4)_2\cdot12H_2O$	474.39	92.5($-9H_2O$)	200($-12H_2O$)	11.4	易溶	溶于稀酸；不溶于酒精，丙酮
铵明矾$Al(NH_4)(SO_4)_2\cdot12H_2O$	453.33	93.5	120($-10H_2O$)	15(20)	易溶	溶于稀酸；不溶于酒精
氧化硼，硼酸酐B_2O_3	69.62	460	约1860	微溶	溶	—
氯化钡$BaCl_2$	208.25	962转立方	1560	37.5(26)	59(100)	微溶于HCl，HNO_3；极微溶于酒精
二水氯化钡$BaCl_2\cdot2H_2O$	244.28	113($-2H_2O$)	—	35.7(20)	58.7(100)	微溶于HCl，HNO_3；极微溶于酒精
碳酸钡$BaCO_3$	197.35	1740	分解	1002(20)	0.006(100)	溶于酸，NH_4Cl；不溶于酒精
硝酸钡$Ba(NO_3)_2$	261.35	982分解	分解	8.7(20)	34.2(100)	不溶于酒精
氧化钡BaO	153.34	1923	约2000	3.48(20)	90.8(100)	溶于稀酸，酒精；不溶于丙酮，NH_3
八水氢氧化钡$Ba(OH)_2\cdot8H_2O$	315.48	78	780($-8H_2O$)	5.6(15)	94.7(78)	微溶于酒精；不溶于丙酮
硫化钡BaS	169.40	1200		分解	分解	不溶于酒精

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
硫酸钡$BaSO_4$	233.40	1580	1149	2.22×10^{-4}(18)	3.36×10^{-4}(50)	微溶于3%的HCl；微溶于H_2SO_4
一氧化碳CO	28.01	−199	−191.5	3.5cm^3(0)	2.32cm^3(20)	溶于酒精，苯，醋酸
二氧化碳CO_2	44.01	−56.6	−78.5升华	171.3cm^3(0)	90.1cm^3	溶于酒精31cm^3(15)
二水磷酸氢钙$CaHPO_4\cdot2H_2O$	172.09	109($-H_2O$)	—	0.0316(38)	0.075(100)	溶于酸；不溶于酒精
一水磷酸二氢钙$Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O$	262.07	109($-H_2O$)	203分解	1.8(30)	分解	溶于酸
氰化钙$Ca(CN)_2$	92.12	7350℃分解		分解	分解	
碳化钙CaC_2	64.10	25—447稳定	2300	分解	分解	
碳酸钙$CaCO_3$	100.09	520转化方解石	825分解	1.53×10^{-3}(25)	1.9×10^{-3}(75)	溶于酸，NH_4Cl
氯化钙$CaCl_2$	110.99	782	>1600	74.5(20)	159(100)	溶于酒精，丙酮
六水氯化钙$CaCl_2\cdot6H_2O$	219.08	29.92	30($-4H_2O$) 200($-6H_2O$)	279(0)	536(20)	溶于酒精
氟化钙CaF_2	78.08	1423	约2500	1.6×10^{-3}(18)	1.7×10^{-3}(26)	溶于铵盐；微溶于酸；不溶于丙酮
硝酸钙$Ca(NO_3)_2$	164.09	561		121.2(18)	376(100)	溶于MeOH，液氨，丙酮；不溶于乙
四水硝酸钙$Ca(NO_3)_2\cdot4H_2O$	236.15	42.7(α) 39.7(β)	132分解	266	660	溶于酒精，丙酮
氧化钙CaO	56.08	2580	2850	1.31×10^{-1}分解	7×10^{-2}分解	溶于酸
氢氧化钙$Ca(OH)_2$	74.09	580($-H_2O$)	分解	1.85×10^{-1}(0)	7.7×10^{-2}(100)	溶于铵盐，酸；不溶于酒精
磷酸钙$Ca_3(PO_4)_2$	310.18	1670		2×10^{-3}	分解	不溶于酒精，溶于酸
硫酸钙$CaSO_4$	136.14	1450	1193	2.09×10^{-1}(30)	1.619×10^{-1}(100)	溶于酸，铵盐；$Na_2S_2O_3$，甘油
二水硫酸钙$CaSO_4\cdot2H_2O$	172.17	128($-1\frac{1}{2}H_2O$)	163($-2H_2O$)	2.41×10^{-1}	2.22×10^{-1}(100)	溶于酸，铵盐，$Na_2S_2O_3$，甘油
碳酸镉$CdCO_3$	172.41	<500分解		不溶	不溶	溶于酸，KCN，铵盐；不溶于氨

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度[R](在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
四水硝酸镉 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	308.47	59.4	132	215		溶于酒精，氨；不溶于HNO_3
硫化镉CdS	144.46	1750（100大气压）	980，在氮气中升华	1.3×10^{-4}(18)	胶体	溶于酸，微溶于$NH_3 \cdot H_2O$
硫酸镉$CdSO_4$	208.46	1000		75.5	60.8（100）	不溶于酒精，丙酮，NH_3，H_2O
八水三硫酸镉 $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	769.50	41.5		113(0)	溶	
七水硫酸亚钴 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281.10	96.8	420（$-7H_2O$）	60.4	67(70)	溶于酒精2.5，(18) 甲醇54.5
六水氯化亚钴 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	237.93	86	110（$-6H_2O$）	76.7(0)	190.7（100）	易溶于酒精；溶于丙酮乙醚0.29
七水硫酸钴 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	218.10	96.8	420（$-7H_2O$）	60.4	67(70)	溶于酒精2.5，甲醇54.5（18）
氧化铬Cr_2O_3	151.99	2435	4000	不溶	不溶	不溶于酸，碱，酒精
三氧化铬CrO_3	99.99	196	分解	61.7(0)	67.45（100）	溶于酒精，乙醚，H_2SO_4，HNO_3
十八水硫酸铬$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	716.45	100（$-12H_2O$）	100（$-10H_2O$）	120（20）	溶解	溶于酒精
钾铬明矾$CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	499.41	89	400（$-12H_2O$）	24.39（25）	50	溶于稀酸，不溶于酒精
碱式碳酸铜 $Cu\text{-}CO_3$；$Cu(OH)_2$	211.11	200分解		不溶	分解	CO_2水溶液2.6×10^{-2}，溶于酸，$NH_3 \cdot H_2O$，KCN；不溶于酒精
碘化亚铜CuI	190.44	605	1290	8×10^{-4}（18）		溶于稀HCl，KI，KCN，浓H_2SO_4液NH_3
氯化亚铜CuCl	98.99	430	1490	6.2×10^{-3}		溶于HCl，$NH_3 \cdot H_2O$，乙醚；不溶于酒精
氯化铜$CuCl_2$	134.44	620	993分解为Cu_2Cl_2	70.6	107.9（100）	溶于酒精53(16)，MeOH68（15），丙酮，热H_2SO_4
二水氯化铜 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170.47	100（$-2H_2O$）	分解	110.4	192.4（100）	溶于酒精，$NH_3 \cdot H_2O$
三水硝酸铜 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241.60	114.5	170（$-HNO_3$）	137.8	1270（100）	溶于酒精100（12.5），易溶于液NH_3

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100m]溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
氧化亚铜 Cu_2O	143.08	123.5	1800 (－0)	不溶	不溶	溶于HCl，NH_4Cl，$NH_3 \cdot H_2O$；微溶于HNO_3；不溶于酒精
氧化铜 CuO	79.54	1326		不溶	不溶	溶于酸，NH_4Cl，KCN
硫化铜 CuS	95.60	103转化	220分解	3.3×10^{-5} (18)		溶于HNO_3，KCN，热HCl，H_2SO_4
硫酸铜 $CuSO_4$	159.6	>200分解	650分解为CuO	14.3(0)	75.4 (100)	溶于甲醇1.04 (18)；不溶于酒精
五水硫酸铜 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249.68	110 ($-4H_2O$) 150 ($-5H_2O$)		31.6(0)	203.3 (100)	溶于MeOH15.6 (18)，不溶于酒精
氯化亚铁 $FeCl_2$	126.75	670—674	升华	64.4(10)	105.7 (100)	溶于酒精100，丙酮，不溶于乙醚
四水氯化亚铁 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$	198.81			160.1 (10)	415.5 (100)	溶于酒精；微溶于丙酮
氯化铁 $FeCl_3$	162.21	306	315分解	74.4(0)	535.7 (100)	微溶于丙酮63 (18)酒精，甲醇，乙
六水氯化铁 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.30	37	280—285	91.9(20)	∞	醚溶于酒精，乙醚
四氧化三铁 Fe_3O_4	231.54	1533分解		不溶	不溶	溶于浓酸，不溶于乙醚，酒精
三氧化二铁 Fe_2O_3	159.69	1565		不溶	不溶	溶于HCl，H_2SO_4，微溶于HNO_3
硫化亚铁 FeS	87.91	1193－1199	分解	6.2×10^{-4}(18)	分解	溶于酸，分解，不溶于NH_3
七水硫酸亚铁 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278.05	64($-6H_2O$)	300($-7H_2O$)	15.65	48.6(50)	微溶于酒精，溶于甲醇
九水硫酸铁 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	562.01	175($-7H_2O$)		440	分解	溶于绝对酒精
铵铁明矾 $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	482.19	39—41	230($-12H_2O$)	124.0 (25)	400	溶于稀酸，不溶于酒精
硼酸 H_3BO_3	61.83	169±1转为HBO_2	300($-1^1/_2H_2O$)	6.35(30)	27.6 (100)	溶于甘油(20)，乙醚7.8×10^{-3}酒精5.56，MeOH 20.20(25)，液NH_3 1.92 (25)，微溶丙酮

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
溴化氢 HBr	80.92	−68.5	−67.0	221	130(100)	溶于酒精
氰化氢 HCN	27.03	−14	26	∞	∞	溶于酒精∞，乙醚
氯化氢 HCl	36.45	−114.8	−84.9	82.3(0)	56.1(60)	溶于酒精，乙醚，苯
高氯酸 $HClO_4$	100.46	−112	39(56mm)	∞		
氟化氢 HF	20.01	−83.1	19.54	∞	易溶	
碘化氢 HI	127.91	−50.8	−35.38(4个大气压)	425 cm^3(0)	易溶	溶于酒精
钼酸 H_2MoO_4	161.95	70($-H_2O$)		微溶	微溶	溶于强碱，H_2SO_4；不溶于$NH_3 \cdot H_2O$
钨酸H_2WO_4	249.86	100($-H_2O$)	1473	不溶	微溶	溶于强酸，HF，NH_3，不溶于大多数酸
二氟氟硅酸 $H_2SiF_6 \cdot 2H_2O$	180.12	分解		溶	溶	溶于强碱
硝酸 HNO_3	63.01	−42	83	∞	∞	溶于乙醚，在酒精中剧烈分解
水 H_2O	18.0153	100				溶于酒精∞
过氧化氢 H_2O_2	34.01	−0.41	150.2	∞		溶于乙醚，酒精，不溶于石油醚
亚磷酸 H_3PO_3	81.99	73.6	200分解	309(0)	694(40)	溶于酒精
正磷酸 H_3PO_4	98.00	42.35	213($-\frac{1}{2}H_2O$)	548	易溶	溶于酒精
硫化氢 H_2S	34.08	−85.5	−60.7	437cm^3(0)	186cm^3	溶于酒精9.54cm^3 CS_2
硫酸 H_2SO_4	98.08	10.36(100%) 3.0(98%)	338(98.3%)	∞ 放热	∞	溶于酒精，分解
氯化亚汞 Hg_2Cl_2	472.09	400升华		2.0×10^{-4}(25)	1×10^{-3}(43)	溶于王水，$Hg(NO_3)_2$，微溶于HCl，热硝酸
氯化汞 $HgCl_2$	271.50	276	302	6.9(20)	48(100)	溶于酒精33(25)，乙醚4 吡啶，醋酸
碘化汞 HgI_2	454.90	α 127 β 259	354	0.01(25) 难溶	微溶	溶于丙酮，酒精，氯仿乙醚，KI，$Na_2S_2O_3$，难溶于酒精

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100m]溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
半水硝酸汞 $Hg(NO_3)_2\cdot\frac{1}{2}H_2O$	333.61	79	分解	易溶	分解	溶于丙酮，HNO_3，$NH_3\cdot H_2O$；不溶于酒精
氧化汞 HgO	216.59	500分解		5.3×10^{-3}(25)	3.95×10^{-2}(100)	溶于酸；不溶于酒精，乙醚，丙酮，碱，$NH_3\cdot H_2O$
硫化汞 HgS	232.65	583.5升华		1.0×10^{-6}(18)		溶于王水，Na_2S，碱；不溶于酒精，HNO_3
硫酸汞 $HgSO_4$	296.65	分解		分解		溶于酸，NaCl；不溶于丙酮，$NH_3\cdot H_2O$
硫酸亚汞 Hg_2SO_4	497.24	分解	分解	6×10^{-2}(25)	9×10^{-2}(100)	溶于HNO_3，H_2SO_4
溴化钾 KBr	119.01	734	1435	53.48(0)	102(100)	溶于酒精0.142(25)，甘油；微溶于乙醚
氯铂酸钾K_2PtCl_6	486.01	250分解		0.481(2)	5.22(100)	不溶于酒精，乙醚
硫化钾 K_2S	110.27	840		溶	易溶	溶于酒精，甘油，不溶于乙醚
碳酸氢钾$KHCO_3$	100.12	100—200分解		22.4	60(60)	不溶于酒精
硝酸钾 KNO_3	101.11	129转化334	400分解	13.3(0)	247(100)	溶于液氨，甘油；不溶于稀酒精，乙醚
硫代氰酸钾KSCN	97.18	173.2	500分解	177.2(0)	217(20)	溶于酒精20.75(22)，丙酮0.18(18)，戊醇；易溶于液氨
磷酸二氢钾 KH_2PO_4	136.09	252.6		33(25)	83.5(90)	不溶于酒精
磷酸氢二钾 K_2HPO_4	174.18	分解		167(20)	易溶	易溶于酒精
硫酸氢钾 $KHSO_4$	136.17	214	分解	36.3(0)	121.6(100)	不溶于酒精，丙酮
氰化钾 KCN	65.12	634.5		50	100	溶于酒精0.88(19.5)，甲醇4.91(19.5)，甘油
碳酸钾 K_2CO_3	138.21	891	分解	112(20)	156(100)	不溶于酒精，丙酮
氯化钾 KCl	74.56	770	1500升华	34.7(20)	56.7(100)	微溶于酒精；溶于乙醚，甘油，碱

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
高氯酸钾 $KClO_4$	138.55	610±10	400分解	0.75(0)	21.8 (100)	极微溶于酒精，不溶于乙醚
氯酸钾 $KClO_3$	122.55	356	400分解	7.1(20)	57(100)	溶于50%酒精14.1(100)；微溶于甘油，液NH_3；不溶于丙酮
铬酸钾 K_2CrO_4	194.20	968.3		62.9(20)	79.2 (100)	不溶于酒精
重铬酸钾 $K_2Cr_2O_7$	294.19	241.6 398	500分解	4.9(0)	102(100)	不溶于酒精
三水亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	422.41	70 ($-3H_2O$)	分解	27.8(12) 无水的 14.5(0)	90.6 (96.3) 无水的 74(88)	溶于丙酮；不溶于酒精，乙醚，NH_3
铁氰化钾 $K_3Fe(CN)_6$	329.26	分解		33(4)	77.5 (100)	不溶于酒精；溶于丙酮
碘酸钾 KIO_3	214.00	560	>100 分解	4.74(0)	32.3 (100)	溶于KI；不溶于酒精，NH_3
碘化钾 KI	166.01	681	1330	127.5(0)	208(100)	溶于液NH_3，酒精1.88(25)，丙酮1.31 (24)；微溶于乙醚
高锰酸钾 $KMnO_4$	158.04	<240 分解		6.38(20)	25(65)	分解于酒精，易溶于甲醇，溶于H_2SO_4
硝酸钾 KNO_3	101.11	129 转334	400 分解	13.3(0)	247(100)	不溶于稀酒精，乙醚；溶于液NH_3，甘油
氢氧化钾 KOH	56.11	360.4±0.7	1320—1324	107(15)	178(100)	易溶于酒精；不溶于乙醚，NH_3
硫酸钾 K_2SO_4	174.27	588转化 熔点1069	1689	12(25)	24.1 (100)	不溶于酒精，丙酮，CS_2
碳酸锂 $LiCO_3$	73.89	723	1310分解	1.54(0)	0.72 (100)	不溶于酒精，丙酮
碳酸镁 $MgCO_3$	84.32	350分解	900 ($-CO_2$)	1.06×10^{-2}		溶于酸 CO_2水溶液；不溶于丙酮，NH_3
氯化镁 $MgCl_2$	95.22	714	1412	54.25 (20)	72.7 (100)	溶于酒精7.40(59)
六水氯化镁 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203.31	116—118 分解	分解	167	367	溶于酒精
氧化镁 MgO	40.31	2800	3600	6.2×10^{-4}	8.6×10^{-3}	溶于酸，铵盐，不溶于酒精

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
硫酸镁 $MgSO_4$	120.37	1124分解		26(0)	73.8(100)	溶于酒精，甘油，乙醚1.16(18)；不溶于丙酮
七水硫酸镁 $MgSO_4\cdot 7H_2O$	246.48	150($-6H_2O$)	200($-7H_2O$)	71(20)	91(40)	微溶于酒精，甘油
六水硝酸镁 $Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$	256.41	89	330分解	125	易溶	溶于酒精，液NH_3
二氯化锰 $MnCl_2$	125.84	650	1190	73.3(25)	193.3(100)	溶于酒精；不溶于乙醚，NH_3
四水二氯化锰 $MnCl_2\cdot 4H_2O$	197.91	58 .	106($-H_2O$) 198($-4H_2O$)	151(8)	656(100)	溶于酒精；不溶于乙醚
碳酸锰 $MnCO_3$	114.95	分解		6.5×10^{-3}(25)		溶于稀酸；CO_2水溶液；不溶于酒精，$NH_3\cdot H_2O$
二氧化锰 MnO_2	86.94	535(-0)		不溶	不溶	溶于HCl；不溶于HNO_3，丙酮
硫酸锰 $MnSO_4$	151.00	700	850分解	52(5)	70(79)	溶于酒精，不溶于乙醚
四水硝酸锰 $Mn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$	251.01	25.8	129.4	426.4(0)	∞	易溶于酒精
三氧化钼 MoO_3	143.94	795	1155升华	0.1066(18)	2.055(70)	溶于酸，碱性硫化物，$NH_3\cdot H_2O$
氨　NH_3	17.03	-77.7	-33.35	89.9	7.4(100)	溶于酒精13.20(20)，乙醚，有机溶剂
溴化铵 NH_4Br	97.95	452升华	235真空	97(25)	145.6(100)	溶于酒精10(78)，丙酮，乙醚，液NH_3
氯化铵 NH_4Cl	53.49	340升华	520	29.7(0)	75.8(100)	溶于酒精0.6(19)，液氨；不溶于丙酮，乙醚
氟化铵 NH_4F	37.04	升华		100(0)	分解	溶于酒精，不溶于$NH_3\cdot H_2O$
碘化铵 NH_4I	144.94	551升华	220真空	154.2(0)	250.3(100)	易溶于酒精，丙酮，液NH_3；微溶于乙醚
碳酸氢铵 NH_4HCO_3	79.06	107.5(分解36—50)	升华	11.9(0)	分解	不溶于酒精，丙酮
磷酸氢二铵 $(NH_4)_2HPO_4$	132.05	155分解	分解	57.5(10)	106.0(70)	不溶于酒精，丙酮，NH_3

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
磷酸二氢铵 $NH_4H_2PO_4$	115.03	190		22.7(0)	173.2 (100)	不溶于丙酮
硝酸铵 NH_4NO_3	80.04	169.6	210(11)	118.3(0)	871(100)	溶于酒精3.8(20)，甲醇17.1 (20)，丙酮，NH_3；不溶于乙醚
硫酸铵 $(NH_4)_2SO_4$	132.14	235分解		70.6(0)	103.8 (100)	不溶于酒精，丙酮，NH_3
过二硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_8$	228.18	120分解		58.2(0)	易溶	
偏钒酸铵 NH_4VO_3	116.98	200分解		0.52(15)	6.95 (98)分解	
钼酸铵 $(NH_4)_2MoO_4$	199.01	分解		溶解分解	分解	溶于酸；不溶于丙酮，酒精，NH_3
硫代氰酸铵 NH_4SCN	76.12	149.6	170分解	128(0)	347(60)	易溶于酒精；溶于甲醇，丙酮；不溶于$CHCl_3$
一氧化氮 NO	30.01	−163.6	−151.8	7.34 cm^3 (0)	2.37 cm^3 (60)	溶于$FeSO_4$，CS_2
一氧化二氮 N_2O	44.01	−90.8	−88.5	130 cm^3 (0)	56.7 cm^3 (25)	溶于酒精，乙醚，H_2SO_4
三氧化二氮 N_2O_3	76.01	−102	3.5分解	溶	分解	溶于乙醚，酸，碱
五氧化二氮 N_2O_5	108.01	30	47分解	溶	分解为HNO_3	溶于氯仿
二氧化氮⟶四氧化二氮NO_2⟵ N_2O_4	46.01	−11.20	21.2	溶，分解		溶于碱，CS_2，氯仿
四硼酸钠 $Na_2B_4O_7$	201.22	741	1575分解	1.06(0)	8.79(40)	不溶于酒精
硼砂 $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	381.37	75	320 (−10 H_2O)	2.01(0)	170(100)	极微溶于酒精；溶于甘油；不溶于酸
溴化钠 NaBr	102.90	747	1390	116.0(5)	121(100)	微溶于酒精
二水溴化钠 $NaBr\cdot 2H_2O$	138.93	51 (−$2H_2O$)		79.5(0)	118.6 (50.5)	溶于酒精2.31 (25)，液NH_3，甲醇17.42 (15)
氰化钠 NaCN	49.01	563.7	1496	48(0)	82(25)	微溶于酒精；溶于液NH_3
碳酸钠 Na_2CO_3	105.99	851	分解	7.1(0)	45.5 (100)	微溶于无水酒精；不溶于丙酮
十水碳酸钠 $Na_2CO_3\cdot 10H_2O$	286.14	32.5—34.5	33.5 (−H_2O	21.52(0)	421 (104)	不溶于酒精

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷水	热水	在其它溶剂中
氯化钠 NaCl	58.44	801	1413	35.7(0)	39.12(100)	微溶于酒精，液NH_3，溶于甘油；不溶于HCl
氟化钠 NaF	41.99	993	1695	4.22(18)		溶于HF；极微溶于酒精
碳酸氢钠 $NaHCO_3$	84.00	270 ($-CO_2$)		6.9(0)	16.4(60)	微溶于酒精
二水磷酸二氢钠 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	156.01	60		易溶	易溶	
十二水磷酸氢二钠 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	358.14	35.1 ($-5H_2O$)	100 ($-12H_2O$)	4.15	87.4(34)	不溶于酒精
亚硫酸氢钠 $NaHSO_3$	104.06	分解		易溶	易溶	微溶于酒精
硫酸氢钠 $NaHSO_4$	120.06	>315	分解	28.6(20)	100(100)	微溶于酒精；不溶于液NH_3
碘化钠 NaI	149.89	661	1304	184(25)	302(100)	溶甘于油，酒精42.57(25)，丙酮39.9(25)
亚硝酸钠 $NaNO_2$	69.00	271	320分解	81.5(15)	163(100)	溶于无 酒精3；易溶于NH_3，乙醚0.3(20)，甲醇4.4(20)
硝酸钠 $NaNO_3$	84.99	306.8	380分解	92.1(25)	180(100)	
过氧化钠 Na_2O_2	77.98	460分解	657分解	溶	分解	分解于酒精，NH_3；溶于稀酸；不溶于碱
氢氧化钠 NaOH	40.00	318.4	1390	42(0)	347(100)	易溶于酒精，甘油；不溶于丙酮，乙醚
十二水磷酸钠 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	380.12	73.3—76.7分解	100($-12H_2O$)	1.5(0)	157(70)	不溶于CS_2，酒精
硫化钠 Na_2S	78.04	1180		15.4(10)	57.2(90)	分解于酸；微溶于酒精；不溶于乙醚
亚硫酸钠 Na_2SO_3	126.04	炽热分解	分解	12.54	28.3(80)	微溶于酒精；不溶于液Cl_2，NH_3
七水亚硫酸钠 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	252.15	150 ($-7H_2O$)	分解	32.8(0)	196(40)	微溶于酒精
天然无水芒硝 Na_2SO_4	142.04	884		溶	42(100)	溶于HI
十水硫酸钠 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	322.19	32.38	100($-10H_2O$)	11(0)	92.7(30)	不溶于酒精
五水硫代硫酸钠 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.18	40—48分解	100 ($-5H_2O$)	79.4(0)	291.1(45)	溶于NH_3，不溶于酒精

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
氟硅酸钠Na_2SiF_6	188.06	分解		0.652 (17)	2.46 100	不溶于酒精
硅酸钠 Na_2SiO_3	122.06	1088		溶	溶，分解	不溶于酒精，钾和钠盐
钨酸钠 Na_2WO_4	293.83	698		57.5(0) 73.2(21)	96.9 (100)	
二水钨酸钠 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	329.86	100 ($-2H_2O$) 无水 698		41(0)	123.5 (100)	微溶于NH_3；不溶于酒精，酸
六水三聚偏磷酸钠 $(NaPO_3)_3 \cdot 6H_2O$	413.98	53 50 ($-6H_2O$)		溶		
六聚偏磷酸钠 $(NaPO_3)_6$	611.17			易溶		
焦硫酸钠 $Na_2S_2O_7$	222.16	400.9	460分解	溶		溶于发烟硫酸
焦磷酸钠 $Na_4P_2O_7$	265.90	880		3.16(0)	40.26 (100)	
过二硫酸钠 $Na_2S_2O_8$	238.10		分解	溶解		
磷化氢 PH_3	34.00	−133	−87.7	0.26		
五氧化二磷 P_2O_5	141.94	580—585	300升华	分解为H_3PO_4	分解	溶于H_2SO_4；不溶于丙酮，液NH_3
硝酸铅 $Pb(NO_3)_2$	331.20	470分解		37.65	127(100)	在43%酒精8.77 (22)，溶于碱，NH_3
一氧化铅 PbO	223.19	888		1.7×10^{-3}(20)		溶于HNO_3，碱，PbAc，丙酮，NH_4Cl，$CaCl_2$，$SrCl_2$
四氧化三铅Pb_3O_4	685.57	500分解		不溶	不溶	溶于HCl，丙酮；不溶于酒精
硫化铅 PbS	239.25	1114		8.5×10^{-5}		溶于酸；不溶于酒精，KOH
硫酸铅 $PbSO_4$	303.25	1170		4.25×10^{-3}	5.6×10^{-3}(40)	溶于NH_4盐；微溶于浓H_2SO_4；不溶于酸
二氧化铅 PbO_2	239.19	290分解		不溶	不溶	溶于稀HCl；微溶于醋酸；不溶于酒精
碱式碳酸铅 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	775.60	400分解		不溶	不溶	微溶于CO_2水溶液，HNO_3；不溶于酒精

（续）

名称及化学式	分子量	熔点(℃)	沸点(℃)	溶解度*(在100ml溶剂中)		
				冷　水	热　水	在其它溶剂中
二氧化硫 SO_2	64.06	−72.7	−10	22.8(0)	0.53(80)	溶于酒精，HAc，H_2SO_4
三氧化硫 SO_3 α	16.83	44.8				
β	62.40	50升华				
γ	16.83	44.8				
四氯化硅 $SiCl_4$	169.90	−70	57.57	分解	分解	分解于酒精
硅化氢 SiH_4	32.12	−185	−111.8	不溶		分解于KOH
四氟化硅 SiF_4	104.08	−90.2	−86	分解	分解	溶于无水酒精，HF；不溶于乙醚
二氧化硅 SiO_2（石英，硅石）	60.08	1713±5	2230 (2590)	不溶	不溶	溶于HF；微溶于碱
二氯化锡 $SnCl_2$	189.60	246	652	83.9	269.8 (15)	溶于酒精，乙醚，丙酮，吡啶
二水二氯化锡 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	225.63	37.7	分解	分解	分解	溶于酒精，丙酮，冰醋酸
四氯化锡 $SnCl_4$	260.50	−33	114.1	溶解	分解	溶于乙醚
碳酸锌 $ZnCO_3$	125.39	300 (−CO_2)		1×10^{-3} (15)		溶于酸，碱，铵盐；不溶于液NH_3，丙酮，吡啶
氯化锌 $ZnCl_2$	136.28	283	732	432(25)	615(100)	溶于酒精100 (12.5)，易溶于乙醚；不溶于NH_3
氧化锌 ZnO	81.37	1975		1.6×10^{-4}(29)		溶于酸，碱，NH_4Cl；不溶于酒精
硫化锌 ZnS	97.43	1700±20	1185	6.9×10^{-4}(18)		微溶于酸；不溶于HAc
硫酸锌 $ZnSO_4$	161.43	600分解		溶解	溶解	微溶于酒精；溶于MeOH，甘油
七水硫酸锌 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287.54	100	280 (−$7H_2O$)	96.5(20)	663.6 (100)	微溶于酒精，甘油

摘译自Weast: "Handbook of Chemistry and Physics", 1975。

* 溶解度内小（　），为溶解的温度。

六、不同组成形式的换算因数表

换算前的表示形式	换算因数	换算后的表示形式	换算前的表示形式	换算因数	换算后的表示形式
CO_2	0.2729	C	KH_2PO_4	0.5215	P_2O_5
C	3.6641	CO_2	KH_2PO_4	0.2276	P
有机碳(C)	1.7240	有机质	KH_2PO_4	0.6979	PO_4
有机质	0.5800	有机碳(C)	P_2O_5	1.9174	KH_2PO_4
$(NH_4)_2SO_4$	0.2730	NH_4	P	4.3933	KH_2PO_4
$(NH_4)_2SO_4$	0.2120	N	PO_4	1.4329	KH_2PO_4
NH_4	3.6626	$(NH_4)_2SO_4$	P_2O_5	0.4364	P
N	4.7168	$(NH_4)_2SO_4$	P	2.2913	P_2O_5
NH_4Cl	0.3372	NH_4	P	3.0662	PO_4
NH_4Cl	0.2619	N	PO_4	0.7473	P_2O_5
NH_4	2.9654	NH_4Cl	PO_4	0.3261	P
N	3.8190	NH_4Cl	P_2O_5	1.3381	PO_4
KNO_3	0.6133	NO_3	KCl	0.5244	K
KNO_3	0.1385	N	KCl	0.6318	K_2O
NO_3	1.6306	KNO_3	K	1.9068	KCl
N	7.2182	KNO_3	K_2O	1.5829	KCl
$NaNO_2$	0.6603	NO_2	K_2SO_4	0.4487	K
$NaNO_2$	0.2030	N	K_2SO_4	0.5406	K_2O
NO_2	1.4997	$NaNO_2$	K	2.2284	K_2SO_4
N	4.9259	$NaNO_2$	K_2O	1.8499	K_2SO_4
NH_4	0.7765	N	K	1.2046	K_2O
NH_3	0.8225	N	K_2O	0.8301	K
NO_3	0.2259	N	$K[B(C_6H_5)_4]$	0.1091	K
NO_2	0.3044	N	$K[B(C_6H_5)_4]$	0.1314	K_2O
NO_3	0.7420	NO_2	K	9.1644	$K[B(C_6H_5)_4]$
NO_3	0.2009	NH_4	K_2O	7.6078	$K[B(C_6H_5)_4]$
NO_2	1.3478	NO_3			
NH_4	3.4374	NO_3			
N	1.2378	NH_4	NaCl	0.3934	Na
N	1.2159	NH_3	NaCl	0.5303	Na_2O
N	4.4268	NO_3	Na	2.5421	NaCl
N	3.2846	NO_2	Na_2O	1.8859	NaCl

（续）

换算前的表示形式	换算因数	换算后的表示形式
Na	1.3480	Na_2O
Na_2O	0.7419	Na
Na_2SO_4	0.3237	Na
Na	3.0891	Na_2SO_4
Na_2SO_4	0.4364	Na_2O
Na_2O	2.2917	Na_2SO_4
NaCl	0.6066	Cl
KCl	0.4756	Cl
Cl	1.6485	NaCl
Cl	2.1028	KCl
Cl	4.7915	$AgNO_3$
$AgNO_3$	0.2087	Cl
K_2SO_4	0.5513	SO_4
SO_4	1.8141	K_2SO_4
SO_4	2.4298	$BaSO_4$
$BaSO_4$	0.4116	SO_4
$BaSO_4$	0.7377	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1.3556	$BaSO_4$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.5579	SO_4
SO_4	1.7923	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
SO_4	0.3338	S
S	2.4971	SO_3
SO_3	0.4005	S
$CaCO_3$	0.4004	Ca
$CaCO_3$	0.5603	CaO
Ca	1.3992	CaO
CaO	0.7146	Ca
Ca	2.4973	$CaCO_3$
CaO	1.7848	$CaCO_3$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.2328	Ca
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.3257	CaO
Ca	4.2956	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
CaO	3.0701	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
$CaCO_3$	0.4397	CO_2
CO_2	2.2742	
Mg	1.6583	MgO
MgO	0.6030	Mg
Fe	1.4297	Fe_2O_3
Fe_2O_3	0.6994	Fe
Ti	1.6080	TiO_2
TiO_2	0.5995	Ti
Al_2O_3	0.5292	Al
Al	1.8895	Al_2O_3
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0.1118	Al
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0.2112	Al_2O_3
Al	8.9454	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
Al_2O_3	4.7343	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$
Mn	1.2912	MnO
MnO	0.7745	Mn
Si	2.1393	SiO_2
SiO_2	0.4674	Si
$KMnO_4$	2.1198	$Na_2C_2O_4$
$Na_2C_2O_4$	0.4717	$KMnO_4$
KIO_3	0.9353	SO_3
SO_3	1.0692	KIO_3
$Na_2S_2O_3 \cdot 7H_2O$	0.1506	KIO_3
KIO_3	6.6403	$Na_2S_2O_3 \cdot 7H_2O$
$K_2Cr_2O_7$	5.7963	$Na_2S_2O_3 \cdot 7H_2O$
$Na_2S_2O_3 \cdot 7H_2O$	0.1725	$K_2Cr_2O_7$
$KMnO_4$	8.7960	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.1137	$KMnO_4$
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.1764	$K_2Cr_2O_7$
$K_2Cr_2O_7$	5.6700	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$

摘自中国科学院南京土壤研究所编《土壤理化分析》，P.548。

七、毫克数、毫克当量数、百万分数及每亩斤数换算表

成　分	毫克当量数换算成毫克数时的计算式	毫克数换算成毫克当量时的计算式	每百克土壤中的毫克当量数换算成每亩耕层土壤(30万斤)中斤数的计算式	ppm换算成每亩耕层土壤中斤数的计算式	ppm换算成每百克土壤中毫克当量数的计算式
Ca	毫克当量数×20.04	毫克数×0.04990	每百克干土的毫克当量数60.12		百万分数×0.00499
Mg	毫克当量数×12.15	毫克数×0.08231	每百克干土的毫克当量数×36.45		(ppm) ×0.00823
K	毫克当量数×39.10	毫克数×0.02558	每百克干土的毫克当量数×117.30		ppm×0.00256
Na	毫克当量数×22.99	毫克数×0.04351	每百克干土的毫克当量数×68.97		ppm×0.00435
NH_4	毫克当量数×18.04	毫克数×0.05543	每百克干土的毫克当量数×54.12	土壤的百万分数(ppm)×0.3	ppm×0.00554
Al	毫克当量数×8.99	毫克数×0.11124	每百克干土的毫克当量数×26.97		ppm×0.001112
Fe	毫克当量数×55.85	毫克数×0.01794	每百克干土的毫克当量数×167.55		ppm×0.00179
NO_3	毫克当量数×62.00	毫克数×0.01613	每百克干土的毫克当量数×186.00		ppm×0.00161
Cl	毫克当量数×35.45	毫克数×0.02829	每百克干土的毫克当量数×106.35		ppm×0.00283
CO_3	毫克当量数×30.00	毫克数×0.03333	每百克干土的毫克当量数×90.00		ppm×0.00333
HCO_3	毫克当量数×61.02	毫克数×0.01638	每百克干土的毫克当量数×183.06		ppm×0.00164
PO_4	毫克当量数×31.66	毫克数×0.03159	每百克干土的毫克当量数×94.98		ppm×0.00316
SO_4	毫克当量数×48.03	毫克数×0.02082	每百克干土的毫克当量数×144.09		ppm×0.00208

引自《土壤理化分析》,p.549。

八、标准筛孔对照表

筛号	筛孔直径（mm）	孔径（英寸）	网口/厘米	网目/英寸	筛号	筛孔直径（mm）	孔径（英寸）	网目/厘米	网目/英寸
2.5	8.00	0.315	1	2.6	35	0.05	0.0197	13	32.3
3.0	6.72	0.265	1.2	3.0	40	0.42	0.0166	15	37.9
3.5	5.66	0.223	1.4	3.6	45	0.35	0.0139	18	44.7
4	4.76	0.187	1.7	4.2	50	0.30	0.0117	20	52.4
5	4.00	0.157	2	5.0	60	0.25	0.0098	24	61.7
6	3.36	0.132	2.3	5.8	70	0.21	0.0083	29	72.5
7	2.83	0.111	2.7	6.8	80	0.177	0.0070	34	85.5
8	2.38	0.094	3	7.8	100	0.149	0.0059	40	101
10	2.00	0.079	3.5	9.2	120	0.125	0.0049	47	120
12	1.68	0.066	4	10.8	140	0.105	0.0041	56	143
14	1.41	0.0557	5	12.5	170	0.088	0.0035	66	167
16	1.19	0.0468	6	14.7	200	0.074	0.0029	79	200
18	1.00	0.0394	7	17.2	230	0.062	0.0025	93	233
20	0.84	0.0331	8	20.2	270	0.053	0.0021	106	270
25	0.71	0.0278	9	23.6	325	0.044	0.0017	125	323
30	0.59	0.0234	11	27.5					

注：1.筛号数即每1英寸长度内孔目数，如100号即1英寸长有100孔。

2.筛号与筛孔直径毫米数换算公式：孔径（毫米）$=\frac{16}{\text{筛号}}$

九、常用标准物质的称量和处理方法

基准试剂名称	规　格	标定的溶液	克当量重	处　理　方　法
硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)	A.R.（二级）	标准酸	190.680	放入盛有蔗糖和食盐饱和水溶液的干燥器内平衡一周
无水碳酸钠 (Na_2CO_3)	A.R.	标准酸	52.994	180—200℃烘4—6h
苯二甲酸氢钾 ($KHC_8H_4O_4$)	A.R.	标准碱	204.220	105—110℃烘4—6h
草　酸 ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)	A.R.	标准碱或高锰酸钾	63.033	室温
草酸钠 ($Na_2C_2O_4$)	A.R.	高锰酸钾	67.000	150℃烘2—4h
重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$)	A.R.	硫代硫酸钠等还原剂	49.031	130℃烘3—4h
氯化钠 ($NaCl$)	A.R.	银　盐	58.442	105℃烘4—6h
金属锌 (Zn)	A.R.	EDTA	32.690	在干燥器中干燥2—4h
金属镁带 (Mg)	A.R.	EDTA	12.153	100℃烘1h
碳酸钙 ($CaCO_3$)	A.R.	EDTA	50.044	105℃烘4—6h

摘自中国科学院南京土壤研究所编，《土壤理化分析方法》，上海科技出版社，78年，p.561。

十、指示剂

1.酸碱指示剂

名　称	变色范围(pH)	颜色变化	通常使用浓度	备　注
甲基绿 (Methyl green)	0.1—2.0	黄—绿—浅蓝	0.05%的水溶液	
甲基紫 (Methyl violet)	0.13—0.5	黄—绿	0.1%的水溶液	第一次变色范围
孔雀绿 (Malachite green)	0.13—2.0	黄—浅蓝—绿	0.1%的水溶液	第一次变色范围
甲基紫 (Methyl violet)	1.0—1.5	绿—蓝	0.1%的水溶液	第二次变色范围

续

名　　称	变色范围 (pH)	颜色变化	通常使用浓度	备　　注
间甲酚紫 (m-Cresol purple)	1.2—2.8	红—黄	0.04%的酒精溶液	第一次变色范围
百里酚蓝 (Thymol blue)	1.2—2.8	红—黄	0.1%的酒精溶液	第一次变色范围
金莲橙OO(桔黄N) TropeolinOO(OrangN)	1.4—3.2	红—黄	1%的水溶液	
甲基紫 (Methyl violet)	2.0—3.0	蓝—紫	0.1%的水溶液	第三次变色范围
2,6-二硝基酚 (2,6-Dinitrophenol)	2.4—4.0	无色—黄	0.2%的水溶液	又名β-硝基酚
2,4-二硝基酚 (2,4-Dinitrophenol)	2.8—4.4	无色—黄	0.2%的水溶液	又名α-硝基酚
甲基黄 (Methyl yellow)	2.9—4.0	红—黄	0.1%的酒精溶液	
溴酚蓝 (Bromophenol blue)	3.0—4.6	黄—蓝紫	0.1%的酒精溶液	
刚果红 (Congo red)	3.0—5.2	紫蓝—红	0.1%的水溶液	
甲基橙 (Methyl orange)	3.0—4.4	红—橙	0.1%的水溶液	
茜素磺酸钠 (Alizarin Sodium-sulfonate)	3.7—5.2	黄—紫	0.1%的水溶液	
溴甲酚绿 (Bromo cresol green)	3.8—5.4	黄—蓝	0.1%的酒精溶液	
甲基红 (Methyl red)	4.4—6.2	红—黄	0.2%的酒精溶液	
溴甲酚紫 (Bromocresol purple	5.2—6.8	黄—红紫	0.1%的酒精溶液	
溴酚红 (Bromophenol red)	5.2—6.8	黄—红	0.1%的水溶液	或0.1%酒精液
氯酚红 (Chloro phenol red)	5.2—6.6	黄—红	0.1%的酒精溶液	

（续）

名　　称	变色范围（pH）	颜色变化	通常使用浓度	备　　注
石蕊素（Azolitmine）	5.0—8.0	红—蓝	0.5%的水溶液	
对硝基酚（p-Nitrophenol）	5.6—7.6	无色—黄	0.1%的水溶液	
溴百里酚蓝（Bromothymol blue）	6.2—7.2	黄—蓝	0.1%的酒精溶液	
酚红（Phenol red）	6.8—8.4	黄—红	0.1%的酒精溶液	
中性红（Neutral red）	6.8—8.0	红—黄	0.1%的酒精溶液	
甲酚红（Cresol red）	7.2—8.8	黄—红	0.1%的酒精溶液	
金莲橙OOO（Tropeolin OOO）	7.4—8.6	棕—橙	0.1%的水溶液	
间甲酚紫（m-Cresol purple）	7.4—9.0	黄—紫	0.04%的酒精溶液	第二次变色范围
百里酚蓝（Thymol blue）	8.0—9.6	黄—蓝	0.1%的酒精溶液	第二次变色范围
酚酞（Phenol phthalein）	8.2—10.0	无色—红	0.1%的酒精溶液	
百里酚酞（Thymol phthalein）	9.4—10.6	无色—蓝	0.1%的酒精溶液	
尼尔蓝（Nile blue）	10.1—11.1	蓝—红	0.1%的水溶液	
重氮紫（Diazo violet）	10.1—12.0	黄—紫	0.1%的水溶液	
金莲橙O（Tropeolin O）	11.0—13.0	黄—橙棕	0.1%的水溶液	
硝胺（Nitra mine）	11.0—13.0	无色—橙棕	0.1%的酒精溶液	
孔雀绿（Malachite green）	11.5—13.2	绿—无色	0.1%的水溶液	第二次变色范围
达旦黄（Titan yellow）	12.0—13.0	黄—红	0.1%的水溶液	

（续）

名　　称	变色范围（pH）	颜色变化	通常使用浓度	备　　注
三硝基苯甲酸（Trinitrobenzoic acid）	12.0—13.4	无色—橙红	0.1%的水溶液	

摘自中国科学院南京土壤研究所编，《土壤理化分析》，p.537，上海科学技术出版社，1978年。

2.酸碱混合指示剂

指示剂溶液的组成	变色点pH	酸色	碱色	备　　注
1份0.1%甲基黄的酒精溶液，1份0.1%次甲基蓝的酒精溶液	3.25	蓝紫	绿	pH=3.4绿 pH=3.2蓝紫
1份0.1%甲基橙水溶液，1份0.2%靛蓝胭脂红水溶液	4.1	紫	绿	
1份0.1%溴甲酚绿酒精溶液，1份0.02%甲基橙水溶液	4.3	橙	蓝绿	pH=3.5黄 pH=4.05绿黄 pH=4.3浅绿
0.1g甲基红和0.5g溴甲酚绿，溶于100ml95%酒精溶液中（调至pH4.5）	4.4—5.4	红	蓝	即定氮混合指示剂，颜色变化十分明显
4份0.1%甲基红酒精溶液，1份0.1%次甲基蓝酒精溶液	5.2—5.6	红紫	绿	即塔施尔指示剂
1份0.1%氯酚红酒精溶液，1份0.1%苯胺蓝水溶液	5.8	绿	紫	pH=5.8浅紫
1份0.1%溴甲酚绿酒精溶液，1份0.1%氯酚红酒精溶液	6.1	黄绿	蓝紫	pH=5.4蓝绿 pH=5.8蓝 pH=6.0蓝微带紫 pH=6.2蓝紫
2份0.1%溴百里酚蓝酒精溶液，1份0.1%石蕊素水溶液	6.9	紫	蓝	
1份0.1%中性红酒精溶液，1份0.1%次甲基蓝酒精溶液	7.0	紫蓝	绿	pH=7.0蓝紫
1份0.%溴百里酚蓝酒精溶液，1份酚红酒精溶液	7.5	黄	紫	pH=7.2暗绿 pH=7.4紫 pH=7.6深紫
1份0.1%甲酚红酒精溶液，1份0.1%百里酚蓝酒精溶液	8.3	黄	紫	pH=8.2玫瑰色 pH=8.4紫

（续）

指示剂溶液的组成	变色点 pH	酸色	碱色	备注
1份0.1%酚酞酒精溶液，2份0.1%甲基绿酒精溶液	8.9	绿	紫	pH=8.8淡蓝 pH=9.0紫
1份0.1%百里酚蓝酒精溶液，3份0.1%酚酞酒精溶液	9.0	黄	紫	由黄经过绿再到紫
1份0.1%百里酚酞酒精溶液，1份0.1%酚酞酒精溶液	9.9	无色	紫	pH=9.6玫瑰色 pH=10紫
1份0.1%酚酞酒精溶液，2份0.2%尼尔蓝酒精溶液	10.0	蓝	红	pH=10紫
2份0.2%尼尔蓝水溶液，1份0.1%茜素黄酒精溶液	10.8	绿	红棕	

摘自：中国科学院南京土壤研究所编《土壤理化分析》，p.539，上海科学技术出版社，1978年。

8.多种混合的酸碱指示剂

（1）

pH	4	5	6	7	8	9	10	11
颜色	红	橙	黄	绿黄	绿	蓝绿	蓝紫	红紫

其配制方法为：将0.1g溴麝香草酚蓝、0.1g甲基红、0.1gα-萘酚酞、0.1g麝香草酚酞及0.1g酚酞溶解于500ml乙醇中。

（2）

pH	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
颜色	黄	绿黄	黄绿	草绿	灰绿	灰蓝	蓝紫	紫

其配制方法为：将0.25g的溴甲酚绿、0.25g溴甲酚紫及0.25g甲酚红在玛瑙研钵中，加15ml0.1NNaOH共同研磨，然后加水至1L。

（3）

pH	4	5	6	7	8	9	10
颜色	红	橙	黄	黄绿	青绿	蓝	紫

其配方是用1/1000天平称取麝香草酚蓝0.025g、甲基红0.065g、溴麝香草酚蓝0.400g、酚酞0.250g溶于400ml乙醇中，加水稀释后，用0.1NNaOH中和至黄绿色，最后加水至1L。

（4）

pH	2	4	6	8	10	
颜　色	红	橙	黄	绿	蓝	

配方是将0.1g酚酞、0.3g甲基黄、0.2g甲基红、0.4g溴麝香草酚蓝和0.5g麝香草酚蓝溶解在500ml乙醇中。

4.氧化还原指示剂

名　　称	E_0(pH=0) V	颜色变化		指示剂的溶液浓度
		氧化形	还原形	
靛蓝一磺酸 (Indigo monosulfonate)	0.26	蓝	无色	0.1%的水溶液
次甲基蓝 (Methlene blue)	0.36	绿蓝	无色	0.05%的水溶液
酸酚 〔Indophenol(1-naphthol-2-sulfonic acid)〕	0.54	红	无色	0.02%的酒精溶液
二苯胺 (Diphenye amine)	0.76	紫	无色	1%的浓H_2SO_4溶液
二苯胺磺酸 (Diphenylamine sulfonic acid)	0.85	红紫	无色	0.5%的酒精溶液
羧嘧红A(爱丽亚蓝A) (Erioglaucin A)	1.0	红	绿	0.1%的水溶液
羧嘧蓝O(盘托格劳新O) (Setoglaucin O)	1.05	淡红	黄绿	0.1%的水溶液
邻苯氨基苯甲酸（别名2-羧基代二苯胺) 〔O-Phenylanthranilic acid (O-Anilinobenzoic acid)〕	1.08	棕红→紫	绿色	0.25g试剂中加入0.1NNaOH 12mg，加热溶解后，稀至250ml
邻菲罗啉(邻二氮杂菲) (O-Phenaathroline)	1.08 (1molH₂SO₄)	蓝色→绿色	红棕色	1.485g试剂加0.695g$FeSO_4$，溶于100ml水中
硝基邻二氮杂菲 (Nitro-O-Phenanthroline)	1.25	淡蓝	紫红	1.688g试剂加0.695g$FeSO_4$，溶于100ml水中

摘自《土壤理化分析》，p540。

5.络合指示剂

名　　称	滴定金属	pH值	颜色变化	配　制　方　法
埃罗黑T(BT) (Ericchrome black T)	钙、镁、镉、锰、锌、铅及稀土金属	10	红—蓝	0.5g试剂加1ml1 *N* Na_2CO_3及30ml水并以异丙醇稀至100ml
酸性铬蓝K (Acid chrome blue K) 及萘酚绿B (Naphthol green B) 混合指示剂	钙、镁	10(钙、镁) 12(钙)	红—蓝	酸性铬蓝K 1份，萘酚绿B 2份，K_2SO_4 100份混合而成
钙黄绿素 (Calcein, Fluorexon)	钙	12	蓝光绿→黄橙	0.2%的水溶液；或4份钙黄绿素，1份酚酞络合剂，400份KNO_3混合而成
酚酞络合剂 (Phenol phthalexon Ind)	钙、镁、钡	11	玫瑰红→无色	0.1g试剂溶于100ml水中，加数滴NH_4OH
紫脲酸铵 (Murexide)	钙、铜、镍	12	黄—红紫(Cu、Ni) 红—紫(Ca)	0.2g试剂和100gNaCl的饱和水溶液
儿茶酚紫 (Pyrocatechin sulfonphthalein violet)	镉、镍、铅、锌、铁、铝、铜	8.2	蓝—黄	0.1%的水溶液
PAN [1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol]	镉、锌、铜、铟、镍、铅		黄—红紫	0.001%的酒精溶液
二甲酚橙 (Xylenol orange)	铅	5.4—5.9	红—黄	1%的水溶液
二苯咔唑混合指示剂 (Dipheny lcarbazone)	汞离子	3.3	黄—紫	0.2g二苯咔唑，0.05g溴酚蓝溶于100ml95%酒精溶液中(硝酸汞滴定氯离子)
铬酸钾(K_2CrO_4)	银离子	6.5—10.5	黄—橙红	5g试剂溶于100ml水中($AgNO_3$滴定氯离子)
水杨酸	铁离子	2	红—黄	2%酒精溶液或固体
钙红(钙指示剂) (Calcon)	钙离子		红—蓝	0.2g试剂与20gK_2SO_4混合
PAN-Cu^{2+}	铅离子	3	红—黄	0.1gPAN与1.3gCu-EDTA混合于100ml二噁烷中

十一、缓冲溶液的配制

缓冲溶液多由弱酸或弱碱与其盐类，或多元酸的两种盐所组成。缓冲溶液中加入少量酸或碱，或者把它适当稀释时，溶液的pH值改变很小。下列为各种pH系列缓冲溶液的配制方法。

1.磷苯二甲酸、氢氧化钠溶液（pH2.2—6.0）

pH	0.1*N* HCl(ml)	0.1*N* $KHC_8H_4O_4$ (ml) (20.42g/L)	pH	0.1*N* NaOH(ml)	0.1*N* $KHC_8H_4O_4$ (ml)
2.2	46.70	50.0	4.2	3.70	50.0
2.4	39.60	50.0	4.4	7.50	50.0
2.6	32.95	50.0	4.6	12.15	50.0
2.8	26.42	50.0	4.8	17.70	50.0
3.0	20.32	50.0	5.0	23.85	50.0
3.2	14.70	50.0	5.2	29.95	50.0
3.4	9.90	50.0	5.4	35.45	50.0
3.6	5.97	50.0	5.6	39.85	50.0
3.8	2.63	50.0	5.8	43.00	50.0
4.0	0.42	50.0	6.0	45.45	50.0

2.磷酸、醋酸、硼酸混合氢氧化钠液（pH1.81—11.98）

在100ml混合酸液（三种酸的混合液，每种酸的浓度皆为0.04mol）中，加入下表体积的0.2*N*NaOH，即得相应pH值的缓冲液。

pH	0.2*N*NaOH (ml)	pH	0.2*N*NaOH (ml)	pH	0.2*N*NaOH (ml)	pH	0.2*N*NaOH (ml)
1.81	0	4.10	25.0	6.80	50.0	9.62	75.0
1.89	2.5	4.35	27.5	7.00	52.5	9.91	77.5
1.98	5.0	4.56	30.0	7.24	55.0	10.38	80.0
2.09	7.5	4.78	32.5	7.54	57.5	10.88	82.5
2.21	10.0	5.02	35.0	7.95	60.0	11.20	85.0
2.36	12.5	5.33	37.5	8.53	62.5	11.49	87.5
2.56	15.0	5.72	40.0	8.79	65.0	11.58	90.0
2.87	17.5	6.09	42.5	8.95	67.5	11.70	92.5
3.29	20.0	6.37	45.0	9.15	70.0	11.82	95.0
3.98	22.5	6.59	47.5	9.37	72.5	11.93	100.0

3.柠檬酸盐缓冲溶液（pH2.2—6.0）

pH	0.1*N* HCl (ml)	0.1*M* $KH_2C_6H_5O_7$ (23.0212g/L) (ml)	pH	0.1 *N* NaOH (ml)	0.1*M* $KH_2C_6H_5O_7$ (ml)
2.2	49.7	50.0	3.8	2.0	50.0
2.4	43.4	50.0	4.0	9.0	50.0
2.6	36.8	50.0	4.2	16.0	50.0
2.8	30.2	50.0	4.4	28.7	50.0
3.0	23.3	50.0	4.6	31.5	50.0
3.2	17.2	50.0	4.8	39.2	50.0
3.4	10.7	50.0	5.0	46.7	50.0
3.6	4.2	50.0	5.2	54.2	50.0
			5.4	61.0	50.0
			5.6	68.0	50.0
			5.8	74.0	50.0
			6.0	81.0	50.0

4.磷酸盐-柠檬酸缓冲溶液（pH2.2—8.0）

pH	0.2*M* $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (8.9g/L) (ml)	0.1*M*(ml) $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (21.014g/L)	pH	0.2*M* $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (ml)	0.1*M* $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (ml)
2.2	0.40	19.60	5.2	10.72	9.28
2.4	1.24	18.79	5.4	11.15	8.85
2.6	2.18	17.82	5.6	11.60	8.40
2.8	3.17	16.83	5.8	12.09	7.91
3.0	4.11	15.89	6.0	12.63	7.37
3.2	4.94	15.06	6.2	13.22	6.78
3.4	5.70	14.30	6.4	13.85	6.15
3.6	6.44	13.56	6.6	14.55	5.45
3.8	7.10	12.90	6.8	15.45	4.55
4.0	7.70	12.29	7.0	16.47	3.53
4.2	8.28	11.72	7.2	17.39	2.61
4.4	8.82	11.18	7.4	18.17	1.83
4.6	9.35	10.65	7.6	18.73	1.27
4.8	9.86	10.14	7.8	19.15	0.85
5.0	10.30	9.70	8.0	19.45	0.55

5.磷酸盐溶液（pH4.5—9.0）

pH	1/15*M* (ml) $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (11.878g/L)	1/15*M* (ml) KH_2PO_4 (9.072g/L)
4.5	0.00	10.00
5.0	0.20	9.80
5.5	0.50	9.50
6.0	1.00	9.00
6.5	3.00	7.00
7.0	6.00	4.00
7.5	7.50	2.50
8.0	9.50	0.50
8.5	9.80	0.20
9.0	10.00	0.00

6.氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液（pH8.05—10.39）

pH	0.1*N* NH_4OH (ml)	0.1*N* NH_4Cl (ml)
8.05	1.0	16.0
8.65	1.0	4.0
9.26	1.0	1.0
9.81	4.0	1.0
10.39	16.0	1.0

7.醋酸-醋酸钠缓冲溶液（pH3.52—5.85）

pH	0.1*N* CH_3COOH (ml)	0.1*N* CH_3COONa (ml)
5.85	1.0	16.0
5.26	1.0	4.0
4.65	1.0	1.0
4.10	4.0	1.0
3.52	16.0	1.0

8.硼砂-磷酸盐缓冲溶液（pH6.0—9.0）

pH (18℃)	0.1mol KH_2PO_4(ml) (13.609g/L)	0.05mol $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (19.068g/L)	pH (18℃)	0.1mol KH_2PO_4(ml) (13.609g/L)	0.05mol $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (19.068g/L)
6.0	8.77	1.23	7.6	5.08	4.92
6.2	8.30	1.70	7.8	4.80	5.20
6.4	7.70	2.30	8.0	4.50	5.50
6.6	7.12	2.88	8.2	4.24	5.76
6.8	6.58	3.42	8.4	3.80	6.20
7.0	6.10	3.90	8.6	3.20	6.80
7.2	5.66	4.34	8.8	2.48	7.52
7.4	5.36	4.64	9.0	1.32	8.68

9.硼酸盐盐酸溶液（pH7.47—12.37）

0.05mol(ml) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (19.071g/L)	0.1*N* HCl (ml)	10℃	18℃	40℃	70℃
		pH			
5.25	4.75	7.64	7.62	7.55	7.47
5.50	4.50	7.96	7.94	7.86	7.76
5.75	4.25	8.17	8.14	8.06	7.95
6.00	4.00	8.82	8.29	8.19	8.08
6.50	3.50	8.54	8.51	8.40	8.26
7.00	3.00	8.72	8.68	8.56	8.40
7.50	2.50	8.84	8.80	8.67	8.50
8.00	2.00	8.96	8.91	8.77	8.59
8.50	1.50	9.06	9.01	8.86	8.67
9.00	1.00	9.14	9.09	8.94	8.74
9.50	0.50	9.22	9.17	9.01	8.80
10.00	0.00	9.30	9.24	9.08	8.86
9.00	1.00	9.42	9.36	9.18	8.94
8.00	2.00	9.57	9.50	9.30	9.02
7.00	3.00	9.76	9.68	9.44	9.12
6.00	4.00	10.06	9.79	9.67	9.28
5.00	5.00	—	11.07	—	—
4.00	6.00	—	12.37	—	—

十二、干燥剂的干燥效率

干燥剂	20℃时水蒸汽的含量（g/m^3）	干燥剂	20℃时水蒸汽的含量（g/m^3）
P_2O_5	2×10^{-5}	NaOH(熔融的)	0.16
$Mg(ClO_4)_2$(无水)	5×10^{-4}	CaO	0.2
$Mg(ClO_4)_2\cdot3H_2O$	2×10^{-3}	$CaCl_2$(粒状)	0.14—0.25
KOH(熔融的)	0.002	H_2SO_4(95.1%)	0.3
Al_2O_3	0.003	$CaCl_2$(熔融的)	0.36
H_2SO_4(浓)	0.003	$ZnCl_2$	0.8
$CaSO_4$	0.004	$ZnBr_2$	1.1
MgO	0.008	$CuSO_4$	1.4
$CaBr_2$(25℃)	0.14		

十三、元素的焰色反应

欲测某元素化合物在火焰中的颜色，可用洁净的铂丝(或镍铬丝)的小环，沾一小点浓盐酸，然后沾取研细的试样，在煤气灯的外焰中灼烧，其火焰色反应如下表：

元素（或化合物）	火焰颜色	备注
Na	黄（强黄）	只有强烈和持久的染色才确证钠的存在，且穿过蓝色玻璃看不见火焰的颜色
Ca	砖红（由微黄到橙黄）	在用盐酸润湿时火焰获得强烈的颜色，穿透绿色玻璃，近乎绿色
Sr	红（深红）	灼烧后能观察到碱性反应，在穿过绿色玻璃时给好像浅黄色
Li	红（深红）	燃烧后没有碱性反应（与锶不同），穿过绿色璃时火焰好像浅黄色
Ba	绿（微黄）	在煅烧后有碱性反应。$BaSO_4$生成的颜色不显著
Mo	绿（淡黄）	在煅烧后有碱性反应
B	绿（鲜明稍微带黄）	煅烧后间或观察到碱性反应。关于B存在与不存在之证用试纸检验之
CuO CuCl	绿（绿宝石色）	当用盐酸润湿时火焰染成带绿色色调的天蓝色
P	绿（微天蓝色）	当用浓硫酸润湿时颜色常常变得更显明

（续）

元素（或化合物）	火焰颜色	备注
Zn	绿（浅天蓝）	在火焰的外表部分发生火花
$CuCl_2$	天蓝（天青）	火焰的外表部分获得绿宝石绿色的色调
Pb	天蓝（微天青）	在火焰的外表部分有绿色色调
K、Pb、Ce	紫（苍白）	在有Na共存时，Na的黄色火焰干扰应通过蓝色玻璃观察，火焰通过蓝色玻璃看好像绛红色

十四、普通酸、碱的浓度及比重简表

重量百分数	醋酸 (CH_3COOH)		盐酸 (HCl)		硝酸 (HNO_3)		磷酸 (H_3PO_4)		硫酸 (H_2SO_4)		氨 (NH_3)	
	N	比重	N	比重	N	比重	N	比重	N	比重	N	比重
5	0.84	1.0055	1.40	1.023	0.81	1.026	0.52	1.025	1.05	1.032	2.87	0.977
10	1.69	1.0125	2.87	1.047	1.67	1.054	1.07	1.053	2.18	1.066	5.62	0.958
15	2.55	1.0195	4.41	1.073	2.30	1.084	1.66	1.082	3.37	1.102	8.28	0.940
20	3.42	1.026	6.03	1.098	3.54	1.115	2.27	1.113	4.65	1.139	10.84	0.923
25	4.30	1.033	7.71	1.124	4.55	1.147	2.92	1.146	5.98	1.173	13.31	0.907
30	5.19	1.038	9.45	1.149	5.63	1.180	3.62	1.181	7.46	1.219	15.71	0.892
35	6.08	1.044	11.27	1.174	6.74	1.214	4.34	1.216	8.99	1.260		
40	6.97	1.049	13.14	1.198	7.91	1.246	5.12	1.254	10.63	1.303		
45	7.89	1.053			9.09	1.273	5.94	1.293	12.37	1.348		
50	8.81	1.058			10.42	1.310	6.81	1.339	14.22	1.395		
55	9.72	1.061			11.68	1.339	7.74	1.379	16.21	1.445		
60	10.63	1.064			13.02	1.367	8.73	1.426	18.33	1.498		
65	11.55	1.067			14.35	1.391	9.78	1.475	20.68	1.553		
70	12.46	1.069			15.70	1.413	10.90	1.526	23.06	1.611		
75	13.36	1.070			17.07	1.434	12.08	1.579	25.53	1.669		
80	14.25	1.070			18.44	1.452	13.33	1.633	28.17	1.727		
85	15.13	1.069			19.82	1.466	14.65	1.689	30.84	1.770		
90	15.98	1.066			21.18	1.483	16.03	1.746	33.29	1.814		
95	16.79	1.061			22.51	1.493	17.52	1.807	35.56	1.834		
100	17.49	1.050			24.01	1.513	19.08	1.870	37.34	1.831		

十五、酸、碱水溶液的比重详表

1.硝酸

比重 $\frac{20°}{4°}$C	HNO_3的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	HNO_3的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	HNO_3的含量(g)	
	100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中
1.004	1	10.04	1.180	30	354.0	1.356	58	786.5
1.009	2	20.18	1.187	31	367.9	1.361	59	803.2
1.015	3	30.44	1.193	32	381.9	1.367	60	820.0
1.020	4	40.80	1.200	33	396.1			
1.026	5	51.28	1.207	34	410.4			
1.031	6	61.87	1.214	35	424.9	1.372	61	836.9
1.037	7	72.58	1.221	36	439.4	1.377	62	853.7
1.043	8	83.42	1.227	37	454.0	1.382	63	870.5
1.049	9	94.37	1.234	38	468.7	1.387	64	887.4
1.054	10	105.4				1.391	65	904.3
1.060	11	116.6	1.240	39	483.6	1.396	66	921.3
1.066	12	127.6	1.246	40	498.5	1.400	67	938.3
1.072	13	138.4	1.253	41	513.6	1.405	68	955.3
1.078	14	150.9	1.259	42	528.8	1.409	69	972.3
1.084	15	162.6	1.266	43	544.2	1.413	70	989.4
1.090	16	174.4	1.272	44	559.6	1.418	71	1006
1.096	17	186.4	1.278	45	575.2	1.422	72	1024
1.103	18	198.5	1.285	46	591.0	1.426	73	1041
1.109	19	210.7	1.291	47	606.8	1.430	74	1058
			1.298	48	622.8	1.434	75	1075
1.115	20	223.0	1.304	49	639.0	1.438	76	1093
1.121	21	235.5	1.310	50	655.0	1.441	77	1110
1.128	22	248.1	1.316	51	671.2	1.445	78	1127
1.134	23	260.8	1.322	52	687.4			
1.140	24	273.7	1.328	53	703.7			
1.147	25	286.7	1.334	54	720.1	1.449	79	1144
1.153	26	299.9	1.339	55	736.6	1.452	80	1162
1.160	27	313.2	1.345	56	753.1	1.456	81	1179
1.167	28	326.6	1.351	57	769.8	1.459	82	1196
1.173	29	340.3				1.462	83	1214

（续）

比重 $\frac{20°}{4°}$C	HNO_3的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	HNO_3的含量(g)	
	100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中
1.466	84	1231	1.491	94	1402
1.469	85	1248	1.493	95	1419
1.472	86	1266	1.495	96	1435
1.475	87	1283			
1.477	88	1300			
1.480	89	1317	1.497	97	1452
1.483	90	1334	1.501	98	1472
1.485	91	1351	1.506	99	1491
1.487	92	1368	1.513	100	1513
1.489	93	1385			

硝酸比重的温度修正值（在15—25℃范围内）

20℃时的比重	相差1℃时的修正值
1.05	0.0003
1.10	0.0005
1.20	0.0008
1.30	0.0010
1.40	0.0014
1.52	0.0017

2.硫酸

比重 $\frac{20°}{4°}$C	H_2SO_4的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	H_2SO_4的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	H_2SO_4的含量(g)	
	100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中
1.005	1	10.05	1.033	6	62.31	1.073	11	11.80
1.012	2	20.24	1.045	7	73.17	1.080	12	129.6
1.018	3	31.55	1.052	8	84.18	1.087	13	141.4
1.025	4	41.00	1.059	9	95.32	1.095	14	153.3
1.032	5	51.59	1.066	10	106.6	1.102	15	165.3

（续）

比重 $\frac{20°}{4°}$C	H_2SO_4的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	H_2SO_4的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	H_2SO_4的含量(g)	
	100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中
1.109	16	177.5	1.335	49	678.8	1.749	82	1434
1.117	17	189.9	1.395	50	697.6	1.759	83	1460
1.124	18	202.4	1.405	51	716.5	1.769	84	1486
1.132	19	215.0	1.415	52	735.7	1.779	85	1512
1.139	20	227.9	1.425	53	755.1	1.787	86	1537
1.147	21	240.9	1.435	54	774.9	1.795	87	1562
1.155	22	251.1	1.445	55	794.9	1.802	88	1586
1.163	23	267.4	1.456	56	815.2	1.809	89	1610
1.170	24	280.9	1.466	57	835.7	1.814	90	1633
1.178	25	294.6	1.477	58	856.5	1.819	91	1656
1.186	26	308.4	1.488	59	877.6	1.824	92	1678
1.194	27	322.4	1.498	60	899.0	1.826	93	1700
1.202	28	336.6	1.509	61	920.6	1.8312	94	1721
1.210	29	351.0	1.520	62	942.4	1.8337	95	1742
1.219	30	365.6	1.532	63	964.5	1.8355	96	1762
1.227	31	380.3	1.542	64	986.9	1.8364	97	1781
1.235	32	395.2	1.553	65	1010	1.8361	98	1799
1.243	33	410.3	1.565	66	1033	1.8342	99	1816
1.252	34	425.5	1.576	67	1056	1.8305	100	1831
1.260	35	441.0	1.587	68	1079			
1.268	36	456.6	1.599	69	1103			
1.277	37	472.5	1.611	70	1127			
1.286	38	488.5	1.622	71	1152			
1.294	39	504.7	1.634	72	1176			
1.303	40	521.1	1.646	73	1201			
1.312	41	537.8	1.657	74	1226			
1.321	42	554.6	1.669	75	1252			
1.329	43	571.6	1.681	76	1278			
1.338	44	588.9	1.693	77	1303			
1.348	45	606.4	1.704	78	1329			
1.357	46	624.2	1.716	79	1355			
1.368	47	642.2	1.727	80	1332			
1.378	48	660.4	1.733	81	1408			

硫酸比重的温度修正值（15—25℃范围内）

20℃时的比重	相差1℃时的修正值
1.01	0.0002
1.04	0.0003
1.07	0.0004
1.11	0.0005
1.15	0.0006
1.22	0.0007
1.42	0.0008
1.56	0.0009
1.70	0.0010
1.77	0.0011
1.84	0.0010

盐酸比重的温度修正值（15--25℃范围内）

20℃时的比重	相差1℃时的修正值
1.05	0.0003
1.10	0.0004
1.15	0.0005
1.18	0.0006
1.20	0.0007

3.盐酸

比重 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$C	HCl的含量（g）		比重 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$C	HCl的含量（g）		比重 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$C	HCl的含量（g）	
	100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中
1.003	1	10.03	1.068	14	149.5	1.139	28	319.0
1.008	2	20.16	1.078	16	172.4	1.149	30	344.8
1.018	4	40.72	1.088	18	195.8	1.159	32	371.0
1.028	6	61.67	1.098	20	219.6	1.169	34	397.5
1.038	8	83.01	1.108	22	243.8	1.179	36	424.4
1.047	10	104.7	1.119	24	268.5	1.189	38	451.6
1.057	12	126.9	1.129	26	293.5	1.198	40	479.2

4. 醋酸

比重 $\frac{20°}{4°}$C	CH_3COOH的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	CH_3COOH的含量(g)		比重 $\frac{20°}{4°}$C	CH_3COOH的含量(g)	
	100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中
0.9996	1	9.996	1.0438	35	365.3	1.0682	69	737.1
1.0012	2	20.02	1.0449	36	376.2	1.0685	70	748.0
1.0025	3	30.08	1.0459	37	387.0	1.0687	71	758.8
1.0040	4	40.16	1.0469	38	397.8	1.0690	72	769.7
1.0055	5	50.28	1.0479	39	408.7	1.0693	73	780.8
1.0069	6	60.41	1.0488	40	419.5	1.0694	74	791.4
1.0083	7	70.58	1.0498	41	430.4	1.0696	75	802.2
1.0097	8	80.78	1.0507	42	441.3	1.0698	76	813.0
1.0111	9	91.00	1.0516	43	452.2	1.0699	77	823.8
1.0125	10	101.3	1.0525	44	463.1	1.0700*	78	834.5
1.0139	11	111.5	1.0534	45	474.0	1.0700	79	845.3
1.0154	12	121.8	1.0542	46	484.9	1.0700	80	856.0
1.0168	13	132.2	1.0551	47	495.9	1.0699	81	866.6
1.0182	14	142.5	1.0559	48	506.8	1.0698	82	877.2
1.0195	15	152.9	1.0567	49	517.8	1.0696	83	887.8
1.0209	16	163.3	1.0576	50	528.8	1.0693	84	898.2
1.0223	17	173.8	1.0582	51	539.7	1.0689	85	908.2
1.0235	18	184.2	1.0590	52	550.7	1.0685	86	918.9
1.0250	19	194.8	1.0597	53	561.6	1.0680	87	929.2
1.0263	20	205.3	1.0604	54	572.6	1.0675	88	939.4
1.0276	21	215.8	1.0611	55	583.6	1.0668	89	949.5
1.0288	22	226.3	1.0618	56	594.6	1.0661	90	959.5
1.0301	23	236.9	1.0624	57	605.6	1.0652	91	963.3
1.0313	24	247.5	1.0631	58	616.6	1.0643	92	979.2
1.0326	25	258.2	1.0637	59	627.6	1.0632	93	988.8
1.0338	26	268.3	1.0642	60	638.5	1.0619	94	998.2
1.0349	27	279.4	1.0648	61	649.5	1.0605	95	1007
1.0361	28	290.1	1.0653	62	660.5	1.0588	96	1016
1.0372	29	300.8	1.0658	63	671.5	1.0570	97	1025
1.0384	30	311.5	1.0662	64	682.4	1.0549	98	1034
1.0395	31	322.2	1.0666	65	693.3	1.0524	99	1042
1.0406	32	333.0	1.0671	66	704.3	1.0498	100	1050
1.0417	33	343.8	1.0675	67	715.2			
1.0428	34	354.6	1.0678	68	726.1			

* 醋酸的最大比重是1.0700，含醋酸是78%。因此当测得醋酸比重小于1.0700时，可能是两种不同的浓度。在此情况下，要根据醋酸比重来确定其浓度，则应先知此醋酸浓度大于还是小于78%。此时可加少量水于醋酸中，若比重增加，则为比78%浓的醋酸；若比重减小则相反。

5.磷酸

比重 $\frac{20°}{4°}$C	H_3PO_4的含量（g）		P_2O_5%	比重 $\frac{20°}{4°}$C	H_3PO_4的含量(g)		P_2O_5%
	100g溶液中	1L溶液中	(按重量计)		100g溶液中	1L溶液中	(按重量计)
1.004	1	10.04	0.72	1.254	40	501.6	29.0
1.009	2	20.18	1.4	1.293	45	581.9	32.6
1.020	4	40.80	2.9	1.335	50	667.5	36.2
1.031	6	61.85	4.3	1.379	55	758.5	39.8
1.042	8	83.36	5.8	1.426	60	855.6	43.5
1.053	10	105.3	7.2	1.475	65	958.8	47.1
1.065	12	127.8	8.7	1.526	70	1068	50.7
1.076	14	150.7	10.1	1.579	75	1184	54.3
1.089	16	174.1	11.6	1.633	80	1306	61.6
1.101	18	198.1	13.0	1.689	85	1436	65.2
1.113	20	222.7	14.5	1.746	90	1571	66.6
1.126	22	247.8	15.9	1.770	92	1628	68.1
1.140	24	273.5	17.4	1.794	94	1686	69.5
1.153	26	299.8	18.8	1.819	96	1746	71.0
1.167	28	326.6	20.3	1.844	98	1807	72.4
1.181	30	354.2	21.7	1.870	100		
1.126	35	425.6	25.4				

6.氨水

比重 $\frac{20°}{4°}$C	NH_3的含量（g）		比重 $\frac{20°}{4°}$C	NH_3的含量（g）	
	100g溶液中	1L溶液中		100g溶液中	1L溶液中
0.994	1	9.94	0.936	16	149
0.990	2	19.78	0.930	18	167.3
0.981	4	39.24	0.923	20	184.6
0.973	6	58.38	0.916	22	201.6
0.965	8	77.21	0.910	24	218.4
0.958	10	95.75	0.904	26	235.0
0.950	12	114.0	0.898	28	251.4
0.943	14	132.0	0.892	30	267.6

氨水比重的温度校正值（15—25℃范围内）

20℃时的比重	相差1℃时的修正值
0.99	0.0002
0.95	0.0003
0.92	0.0005
0.90	0.0006

7.NaOH、KOH溶液的比重

比重 15℃	100g溶液中NaOH克数	比重 15℃	100g溶液中NaOH克数	比重 15℃	100g溶液中KOH克数	比重 15℃	100g溶液中KOH克数
1.014	1.20	1.210	18.71	1.014	1.7	1.252	27.0
1.022	1.85	1.231	20.66	1.019	3.5	1.274	28.9
1.036	3.15	1.252	22.50	1.045	5.6	1.297	30.7
1.045	3.79	1.274	24.48	1.060	7.4	1.320	32.7
1.052	4.50	1.297	26.58	1.075	9.2	1.345	34.9
1.060	5.20	1.320	28.83	1.091	10.9	1.370	36.9
1.075	6.58	1.345	31.20	1.100	12.0	1.397	38.9
1.090	8.07	1.370	33.73	1.116	13.8	1.424	40.9
1.100	8.75	1.397	36.36	1.134	15.7	1.453	43.4
1.116	10.30	1.424	39.06	1.152	17.6	1.483	45.8
1.134	11.90	1.453	42.02	1.171	19.5	1.514	48.3
1.152	13.50	1.483	45.16	1.190	21.4	1.546	50.6
1.171	15.15	1.514	48.41	1.210	23.3	1.580	53.2
1.190	16.93	1.530	50.10	1.231	25.1	1.615	55.9
						1.634	57.5

8.乙醇

（密度单位：g/ml）

乙醇的重量（%）	d_4^{10}（℃）	d_4^{25}（℃）	乙醇的重量（%）	d_4^{10}（℃）	d_4^{25}（℃）
0	0.99973	0.99708	52	0.91723	0.90534
2	0.99602	0.99336	54	0.91279	0.90079
4	0.99258	0.98984	56	0.90831	0.89621
6	0.98946	0.98656	58	0.90381	0.89162
8	0.98660	0.98346	60	0.89927	0.88699
10	0.98393	0.98043	62	0.89468	0.88233
12	0.98145	0.97753	64	0.89006	0.87763
14	0.97911	0.97472	66	0.88541	0.87291
16	0.97692	0.97199	68	0.88074	0.86817
18	0.97473	0.96923	70	0.87602	0.86340
20	0.97252	0.96639	72	0.87127	0.85859
22	0.97024	0.96348	74	0.86648	0.85376
24	0.96787	0.96048	76	0.86168	0.84891
26	0.96539	0.95738	78	0.85685	0.84403
28	0.96268	0.95410	80	0.85197	0.83911
30	0.95977	0.95067	82	0.84702	0.83415
32	0.95665	0.94709	84	0.84203	0.82913
34	0.95334	0.94337	86	0.83697	0.82405
36	0.94986	0.93952	88	0.83181	0.81888
38	0.94620	0.93556	90	0.82654	0.81362
40	0.94238	0.93148	92	0.82114	0.80823
42	0.93842	0.92729	94	0.81561	0.80272
44	0.93433	0.92301	96	0.80991	0.79702
46	0.93017	0.91868	98	0.80399	0.79117
48	0.92593	0.91429	100	0.79784	0.78506
50	0.92162	0.90985			

9.甲醛(15℃)

密度(g/cm³)	重量（%）	密度(g/cm³)	重量（%）	密度(g/cm³)	重量（%）
1.002	1	1.071	25	1.106	38
1.014	5	1.085	30	1.111	40
1.028	10	1.090	32	1.116	42
1.034	15	1.096	34	1.124	45
1.056	20	1.102	36	1.139	50

十六、氨水比重和含氮（氨）量查对表(15°C)

比　重	N%	NH_3%	±1℃校正值	比　重	N%	NH_3%	±1℃校正值
1.000	0	0	0.00018	0.948	10.97	13.31	0.00035
0.998	0.37	0.45	0.00018	0.946	11.44	13.88	0.00036
0.996	0.75	0.91	0.00019	0.944	11.92	14.46	0.00037
0.994	1.13	1.37	0.00019	0.942	12.40	15.04	0.00038
0.992	1.51	1.84	0.00020	0.940	12.88	15.63	0.00039
0.990	1.90	2.31	0.00020	0.938	13.37	16.22	0.00040
0.988	2.30	2.80	0.00021	0.936	13.86	16.82	0.00041
0.986	2.71	3.30	0.00021	0.934	14.36	17.42	0.00041
0.984	3.12	3.80	0.00022	0.932	14.86	18.03	0.00042
0.982	3.54	4.30	0.00022	0.930	15.36	18.64	0.00042
0.980	3.95	4.80	0.00023	0.928	15.86	19.25	0.00043
0.978	4.36	5.30	0.00023	0.926	16.37	19.87	0.00044
0.976	4.78	5.80	0.00024	0.924	16.88	20.49	0.00045
0.974	5.19	6.30	0.00024	0.922	17.40	21.12	0.00046
0.972	5.60	6.80	0.00025	0.920	17.92	21.75	0.00047
0.970	6.02	7.31	0.00025	0.918	18.44	22.39	0.00048
0.968	6.44	7.82	0.00026	0.916	18.97	23.03	0.00049
0.966	6.86	8.33	0.00026	0.914	19.51	23.68	0.00050
0.964	7.28	8.84	0.00027	0.912	20.04	24.33	0.00051
0.962	7.70	9.35	0.00028	0.910	20.59	24.99	0.00052
0.960	8.15	9.91	0.00029	0.908	21.14	25.65	0.00053
0.958	8.62	10.47	0.00030	0.906	21.68	26.31	0.00054
0.956	9.09	11.03	0.00031	0.904	22.23	26.98	0.00055
0.954	9.56	11.60	0.00032	0.902	22.78	27.65	0.00056
0.952	10.03	12.17	0.00033	0.900	23.34	28.33	0.00057
0.950	10.50	12.74	0.00034	0.898	23.90	29.01	0.00058

十七、不同温度下水的蒸汽压

温度 (℃)	压力 (mmHg)	温度 (℃)	压力 (mmHg)	温度 (℃)	压力 (mmHg)	温度 (℃)	压力 (mmHg)
0	4.579	26	25.209	52	102.09	78	327.3
1	4.926	27	26.739	53	107.20	79	341.0
2	5.294	28	28.349	54	112.51	80	355.1
3	5.685	29	30.043	55	118.04	81	369.7
4	6.101	30	31.824	56	123.80	82	384.9
5	6.543	31	33.695	57	129.82	83	400.6
6	7.013	32	35.663	58	136.08	84	416.8
7	7.513	33	73.729	59	142.60	85	433.6
8	8.045	34	39.898	60	149.38	86	450.9
9	8.609	35	42.175	61	156.43	87	468.7
10	9.209	36	44.563	62	163.77	88	487.1
11	9.844	37	47.067	63	171.38	89	506.1
12	10.518	38	49.692	64	179.31	90	525.76
13	11.231	39	52.442	65	187.54	91	546.05
14	11.987	40	55.324	66	196.09	92	566.99
15	12.787	41	58.34	67	204.96	93	588.60
16	13.634	42	61.50	68	214.17	94	610.90
17	14.530	43	64.80	69	223.73	95	633.90
18	15.477	44	68.26	70	233.7	96	657.62
19	16.477	45	71.88	71	243.9	97	682.07
20	17.535	46	75.65	72	254.6	98	707.27
21	18.650	47	79.60	73	265.7	99	733.24
22	19.827	48	83.71	74	277.2	100	760.00
23	21.068	49	88.02	75	289.1	101	787.51
24	22.377	50	92.51	76	301.4	102	815.86
25	23.756	51	97.20	77	314.1	103	845.12

（续）

温度（℃）	压力（mmHg）	温度（℃）	压力（mmHg）	温度（℃）	压力（mmHg）	温度（℃）	压力（mmHg）
104	875.06	107	970.60	110	1074.56	113	1187.42
105	906.07	108	1004.42	111	1111.20		
106	937.92	109	1038.92	112	1148.74		

十八、不同压力下水的沸点

压力（mmHg）	温度（℃）	压力（mmHg）	温度（℃）
700	97.714	755	99.815
705	97.910	760	100.00
710	98.106	765	100.184
715	98.300	770	100.366
720	98.493	775	100.548
725	98.686	780	100.728
730	98.877	785	100.908
735	99.067	790	101.087
740	99.255	795	101.264
745	99.443	800	101.441
750	99.630		

摘译自Weast: "Handbook of chemistry and physics" 1975.

十九、液体密度和波美度对照表

1.比水重的液体

密　度	°Be	密　度	°Be	密　度	°Be
1.000	0.0	1.300	33.3	1.600	54.1
1.050	6.7	1.350	37.4	1.650	56.9
1.100	13.0	1.400	41.2	1.700	59.5
1.150	18.8	1.450	44.8	1.750	61.8
1.200	24.0	1.500	48.1	1.800	64.2
1.250	28.8	1.550	51.2	1.850	66.3

密度与波美度换算公式（对于比水重的液体）：

$$密度=\frac{144.3}{144.3-°Be}$$

2.比水轻的液体

密　度	°Be	密　度	°Be	密　度	°Be
10	0.935	45	0.762	80	0.643
15	0.906	50	0.743	85	0.629
20	0.878	55	0.724	90	0.616
25	0.853	60	0.706	95	0.603
30	0.828	65	0.690	100	0.591
35	0.805	70	0.674		
40	0.783	75	0.658		

密度与波美度换算公式（对于比水轻的液体）：

$$密度=\frac{144.3}{144.3+°Be}$$

摘译自John A.Dean：“Lange's Handbook of Chemistry” 1973年。

二十、pH的概念及与〔H^+〕，〔OH^-〕的关系

1.pH的概念

pH概念的推导是基于水的离解。水的微弱离解依下列方程式进行：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

依据质量作用定律，离解的分子和未离解的分子之比，对水可用下式表示：

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K \quad \cdots\cdots(2)$$

或

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O] \quad \cdots\cdots(3)$$

式中K为常数，括号表示离子及未离解分子的浓度。

由于纯水及稀水溶液其未离解的水分子浓度（H_2O）可以认为是一个常数，因此上式（3）中$K \cdot [H_2O]$可以用水的常数$K_{水}$来代替，因而：

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{水} \quad \cdots\cdots(4)$$

也即$[H^+] \cdot [OH^-]$的乘积是一个常数。氢离子浓度$[H^+]$的增加将会伴随着氢氧离子浓度$[OH^-]$相应地减少，反之亦然。式中$K_{水}$称为水的离解常数或称水的离子积。它是一个很小的数值，仅随温度而改变(见"不同温度下水的离子积"表)。

在不同温度下的离子积$K_{水}$

t°	$K_{水}$	$a_{H^+} = a_{OH^-}$	t°	$K_{水}$	$a_{H^+} = a_{OH^-}$
0	0.13×10^{-14}	0.36×10^{-7}	28	1.62×10^{-14}	1.27×10^{-7}
5	0.21×10^{-14}	0.46×10^{-7}	29	1.76×10^{-14}	1.33×10^{-7}
10	0.36×10^{-14}	0.57×10^{-7}	30	1.89×10^{-14}	1.37×10^{-7}
15	0.58×10^{-14}	0.76×10^{-7}	35	2.71×10^{-14}	1.65×10^{-7}
16	0.63×10^{-14}	0.79×10^{-7}	40	3.80×10^{-14}	1.95×10^{-7}
17	0.68×10^{-14}	0.82×10^{-7}	50	5.66×10^{-14}	2.4×10^{-7}
18	0.74×10^{-14}	0.86×10^{-7}	60	12.6×10^{-14}	3.5×10^{-7}
19	0.79×10^{-14}	0.89×10^{-7}	70	21×10^{-14}	4.6×10^{-7}
20	0.86×10^{-14}	0.93×10^{-7}	80	34×10^{-14}	5.8×10^{-7}
21	0.93×10^{-14}	0.96×10^{-7}	90	52×10^{-14}	7.2×10^{-7}
22	1.00×10^{-14}	1.00×10^{-7}	100	74×10^{-14}	8.6×10^{-7}
23	1.10×10^{-14}	1.05×10^{-7}	120	125×10^{-14}	11×10^{-7}
24	1.19×10^{-14}	1.09×10^{-7}	140	180×10^{-14}	13×10^{-7}
25	1.27×10^{-14}	1.13×10^{-7}	160	250×10^{-14}	16×10^{-7}
26	1.38×10^{-14}	1.17×10^{-7}	180	320×10^{-14}	18×10^{-7}
27	1.50×10^{-14}	1.23×10^{-7}	200	400×10^{-14}	20×10^{-7}

实验测得22℃时$K_{水}$为1×10^{-14}，即：

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

而由于中性的纯水中氢离子和氢氧离子的浓度是相等的，因此：

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

在酸性反应中，〔H〕大于10^{-7}，而较〔OH^-〕为多，在碱性反应中，〔H^+〕小于10^{-7}，而较〔OH^-〕为少。如果知道氢离子的浓度后，可以计算出氢氧离子的浓度，反之亦然。但实际上测定氢离子浓度较为方便，所以通常表示溶液的酸度或碱度的方式，都以〔H^+〕的一种离子为单位。

为了避免繁复的分数，所以氢离子浓度的数值用以10为底的对数来表示，并改为正号，例如将：

$$〔H^+〕=10^{-7}\text{写成}-\log〔H^+〕=5$$

式中的$-\log〔H^+〕$又以符号pH来代表，即$pH=-\log〔H^+〕$，亦即pH就是等于氢离子浓度的负对数。

2.〔H^+〕，〔OH^-〕及pH的关系表

〔OH^-〕	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
〔H^+〕	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}
pH	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
指示	强酸性			酸性	弱酸性	中性	弱碱性	碱性	强碱性			

3.各种浓度的盐酸及氢氧化钠溶液的pH

HCl溶液的浓度	pH	NaOH溶液的浓度	pH
1.0N	0.1	水	7
0.1N	1.1	0.000001N	8
0.01N	2	0.00001N	9
0.001N	3	0.0001N	10
0.0001N	4	0.001N	11
0.00001N	5	0.01N	12
0.000001N	6	0.1N	13
水	7	1.0N	14

4.强酸和强碱的盐类溶液的pH（25℃时）

酸的电离常数	溶液的浓度			
Ka	0.001N	0.01N	0.1N	1N
10^{-4}	7.5	8.0	8.5	9.0
10^{-6}	8.5	9.0	9.5	10.0
10^{-8}	9.5	10.0	10.5	11.0
10^{-10}	10.4	11.0	11.5	12.0

二十一、二氧化碳比重表（μg/ml）

温度(℃) \ 气压(mm)	742	744.5	747	749	751	753.5	756	758	760	762.5	765	767	769	771	774
28	1778	1784	1791	1797	1804	1810	1817	1823	1828	1833	1837	1842	1847	1852	1856
27	1784	1790	1797	1803	1810	1816	1823	1829	1834	1839	1843	1848	1853	1858	1863
26	1991	1797	1803	1809	1816	1822	1829	1835	1840	1845	1849	1854	1859	1864	1869
25	1797	1803	1810	1816	1823	1829	1836	1842	1847	1852	1856	1861	1866	1871	1876
24	1803	1809	1816	1822	1829	1835	1842	1848	1853	1858	1862	1867	1872	1877	1882
23	1809	1815	1822	1828	1835	1841	1848	1854	1859	1864	1868	1873	1878	1883	1888
22	1815	1821	1828	1834	1841	1847	1854	1860	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895
21	1822	1828	1835	1841	1848	1854	1861	1867	1872	1877	1882	1887	1892	1897	1902
20	1828	1834	1841	1847	1854	1860	1867	1873	1878	1883	1888	1893	1898	1903	1908
19	1834	1840	1847	1853	1860	1866	1873	1879	1884	1889	1894	1899	1904	1909	1914
18	1840	1846	1853	1859	1866	1872	1879	1885	1890	1895	1900	1905	1910	1915	1920
17	1846	1853	1860	1866	1873	1879	1886	1892	1897	1902	1907	1912	1917	1922	1927
16	1853	1860	1866	1873	1879	1886	1892	1898	1903	1908	1913	1918	1923	1928	1933
15	1859	1866	1872	1879	1886	1892	1899	1905	1910	1915	1920	1925	1930	1935	1940
14	1865	1872	1878	1885	1892	1899	1906	1912	1917	1922	1927	1932	1937	1942	1947
13	1872	1878	1885	1892	1899	1906	1913	1919	1924	1929	1934	1939	1944	1949	1954
12	1878	1885	1892	1899	1906	1912	1919	1925	1930	1935	1940	1945	1950	1955	1960
11	1885	1892	1899	1906	1913	1919	1926	1932	1937	1942	1947	1952	1957	1962	1967
10	1892	1899	1906	1913	1920	1926	1933	1939	1944	1949	1954	1959	1964	1969	1974

二十二、元素的电离电位、分析线波长、激发能和灵敏度

被测元素		电离电位 (V)	波长 (nm)	激发能 (eV)	火焰发射法(光度法)			原子吸收法		
名称	符号				火焰类型	灵敏度	备注	火焰类型	灵敏度	备注
硅	Si	8.12	251.6	4.95				B	1.2	H
铁	Fe	7.83	248.3					A (或B)	0.15	H
			372.0	3.32	E	2.5				
铝	Al	5.96	309.3	4.02				B (或E)	1.1	
			396.2	3.13	E	0.4	n			
钛	Ti	6.81	364.3							
			518		D	10				
钙	Ca	6.09	422.7	2.92	E	0.07		B (或A)	0.03	M
镉	Cd	8.96	228.8	5.41	D	10		A	0.03	
			326.1	3.80	C	0.5				
			466		D	0.05	n			
钡	Mg	7.61	285.2	4.34	E	1.0		A (或B)	0.008	
锰	Mn	7.41	279.5	4.42						
			403.3	3.06	E	0.1				
钾	K	4.318	766.5	1.61	D	0.02		A(或F,J)	0.1	G
镧	La	5.6	550.1					B	30	
			392.8					B		
			560		E	0.6				
锂	Li	5.363	670.8	1.84	E	0.007		A(或F,J)	0.07	
			331.2					B	15	
钠	Na	5.12	589.0	2.10	D	0.001		A(或F,J)	0.04	
硼	B	8.257	249.7	4.96				B	35	
			518		E	3				
钼	Mo	7.35	313.3	3.96				A (或B)	1	
			390.3	3.17	K	10				
铜	Cu	7.68	324.7	3.82	E	0.6		A	0.1	
钴	Co	7.81	240.7					A	0.1	H
			345.4	4.02	E	3.4				
铬	Cr	6.74	357.9					A (或B)	0.15	
			452.4	2.91	E	5				
锌	Zn	9.36	213.9	5.8						
锆	Zr	6.92	360.1	3.39						

摘自《土壤农化分析》1980年。

上表说明：

（1）火焰类型：

A：空气—乙炔焰　　B：氧化亚氮—乙炔焰

C：空气—氢焰　　D：氧—氢焰

E：氧—乙炔焰　　F：空气—煤气焰

J：空气—丙烷焰　　K：氧—氰焰

（2）灵敏度：在火焰光度法中，其定义为：获得的光电流讯号为总标程的1%时，溶液中被测元素的浓度，表示为$\frac{\mu g/ml}{1\%}$。检出限量定义为：获得电流讯号两倍于背景波动大小时，溶液中被测元素浓度，表示为μg/ml。在原子吸收法中，灵敏度定义为：产生1%吸收讯号时，溶液中被测元素的浓度，表示为$\frac{\mu g/ml}{1\%}$。

（3）备注标符号

n：采用有机溶剂为喷雾液。M：存在高浓度的另一种能电离的金属元素的情况下。H：使用高强度灯源。G：使用一种蒸气放电光谱灯。

（4）其它没有符号的系采用水为溶剂的喷雾液。在原子吸收法中，一般以空心阴极灯为光源。

二十三、标准电极电位（25°C）

1.在酸性溶液中

电偶氧化态	电极反应	E°（V）
Li(1)－(0)	$Li^+ + e = Li$	－3.045
K(1)－(0)	$K^+ + e = K$	－2.925
Rb(1)－(0)	$Rb^+ + e = Rb$	－2.925
Cs(1)－(0)	$Cs^+ + e = Cs$	－2.923
Ra(2)－(0)	$Ra^{2+} + 2e = Ra$	－2.92
Ba(2)－(0)	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	－2.90
Sr(2)－(0)	$Sr^{2+} + 2e = Sr$	－2.89
Ca(2)－(0)	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	－2.87
Na(1)－(0)	$Na^+ + e = Na$	－2.714
La(3)－(0)	$La^{3+} + 3e = La$	－2.52
Ce(3)－(0)	$Ce^{3+} + 3e = Ce$	－2.48
Nd(3)－(0)	$Nd^{3+} + 3e = Nd$	－2.44

（续）

电偶氧化态	电极反应	E°（V）
Gd(3)－(0)	$Gd^{3+} + 3e = Gd$	－2.40
Mg(2)－(0)	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	－2.37
Y(3)－(0)	$Y^{3+} + 3e = Y$	－2.37
Lu(气)(3)－(0)	$Lu^{3+} + 3e = Lu$	－2.25
H(气)(1)－(0)	$H^+ + e = H$	－2.10
Sc(3)－(0)	$Sc^{3+} + 3e = Sc$	－2.08
Al(3)－(0)	$[AlF_6]^{3-} + 3e = Al + 6F^-$	－2.07
Th(4)－(0)	$Th^{4+} + 4e = Th$	－1.90
Be(2)－(0)	$Be^{2+} + 2e = Be$	－1.85
U(3)－(0)	$U^{3+} + 3e = U$	－1.80
Hf(4)－(0)	$Hf^{4+} + 4e = Hf$	－1.70
Al(3)－(0)	$Al^{3+} + 3e = Al$	－1.66
Ti(2)－(0)	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	－1.63
Zr(4)－(0)	$Zr^{4+} + 4e = Zr$	－1.53
Si(4)－(0)	$[SiF_6]^{2-} + 4e = Si + 6F^-$	－1.2
Ti(4)－(0)	$[TiF_6]^{2-} + 4e = Ti + 6F^-$	－1.24
Mn(2)－(0)	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	－1.18
V(2)－(0)	$V^{2+} + 2e = V$	约－1.18
Ti(4)－(0)	$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e = Ti + H_2O$	－0.89
B(3)－(0)	$H_3BO_3 + 3H^+ + 3e = B + 3H_2O$	－0.87
Si(4)－(0)	$SiO_2 + 4H^+ + 4e = Si + 2H_2O$	－0.86
Ta(5)－(0)	$Ta_2O_5 + 10H^+ + 10e = 2Ta + 5H_2O$	－0.81
Zn(2)－(0)	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	－0.763
Tl(1)－(0)	$TlI + e = Tl + I^-$	－0.753
Cr(3)－(0)	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	－0.74
Te(0)－(－2)	$Te + 2H^+ + 2e = H_2Te$	－0.72
Tl(1)－(0)	$TlBr + e = Tl + Br^-$	－0.658
Nb(5)－(0)	$Nb_2O_5 + 10H_2O + 10e = 2Nb + 5H_2O$	－0.65
U(4)－(3)	$U^{4+} + e = U^{3+}$	－0.61
As(0)－(－3)	$As + 3H^+ + 3e = AsH_3$	－0.60
Tl(1)－(0)	$TlCl + e = Tl + Cl^-$	－0.557
Ga(3)－(0)	$Ga^{3+} + 3e = Ga$	－0.53
Sb(0)－(－3)	$Sb + 3H^+ + 3e = SbH_3$（气）	－0.51
P(1)－(0)	$H_3PO_2 + H^+ + e = P + 2H_2O$	－0.51

（续）

电偶氧化态	电极反应	E°（V）
P(3)－(0)	$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e = H_3PO_2 + H_2O$	－0.50
Fe(2)－(0)	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	－0.440
Eu(3)－(2)	$Eu^{3+} + e = Eu^{2+}$	－0.43
Cr(3)－(2)	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	－0.41
Cd(2)－(0)	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	－0.403
Se(0)－(－2)	$Se + 2H^+ + 2e = H_2Se$	－0.40
Ti(3)－(2)	$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	约－0.37
Pb(2)－(0)	$PbI_2 + 2e = Pb + 2I^-$	－0.365
Pb(2)－(0)	$PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{2-}$	－0.356
In(3)－(0)	$In^{3+} + 3e = In$	－0.345
Tl(1)－(0)	$Tl^+ + e = Tl$	－0.3363
Pt(2)－(0)	$PtS + 2H^+ + 2e = Pt + H_2S$	－0.30
Pb(2)－(0)	$PbBr_2 + 2e = Pb + 2Br^-$	－0.280
Co(2)－(0)	$Co^{2+} + 2e = Co$	－0.277
P(5)－(3)	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$	－0.276
Pb(2)－(0)	$PbCl_2 + 2e = Pb + 2Cl^-$	－0.268
V(3)－(2)	$V^{3+} + e = V^{2+}$	－0.255
V(5)－(0)	$VO_2^+ + 4H^+ + 5e = V + 2H_2O$	－0.253
Sn(4)－(0)	$(SnF_6)^{2-} + 4e = Sn + 6F^-$	－0.25
Ni(2)－(0)	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	－0.250
N(0)－(－2)	$N_2 + 5H^+ + 4e = N_2H_5^+$	－0.23
S(6)－(5)	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	－0.23
Mo(3)－(0)	$Mo^{3+} + 3e = Mo$	－0.22
Cu(1)－(0)	$CuI + e = Cu + I^-$	－0.185
Ag(1)－(0)	$AgI + e = Ag + I^-$	－0.151
Sn(2)－(0)	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	－0.136
Pb(2)－(0)	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	－0.126
Ge(4)－(0)	$GeO_2 + 4H^+ + 4e = Ge + 2H_2O$	－0.15
W(6)－(0)	WO_3(晶) $+ 6H^+ + 6e = W + 3H_2O$	－0.09
S(4)－(3)	$2H_2SO_3 + H^+ + 2e = HS_2O_4^- + 2H_2O$	－0.08
Hg(2)－(0)	$(HgI_4)^{2-} + 2e = Hg + 4I^-$	－0.04
H(1)－(0)	$2H^+ + 2e = H_2$	0.00
Ag(1)－(0)	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e = Ag + 2S_2O_3^{2-}$	0.01

（续）

电偶氧化态	电极反应	$E^{\ominus}$ (V)
Cu(1)－(0)	$CuBr + e = Cu + Br^-$	0.033
U(6)－(5)	$UO_2^{2+} + e = UO_2^+$	0.05
P(0)－(－3)	$P + 3H^+ + 3e = PH_3$（气）	0.06
Ag(1)－(0)	$AgBr + e = Ag + Br^-$	0.072
Ti(4)－(3)	$TiO^{2+} + 2H^+ + e = Ti^{3+} + H_2O$	0.10
Si(0)－(－4)	$Si + 4H^+ + 4e = SiH_4$	0.102
Cu(1)－(0)	$CuCl + e = Cu + Cl^-$	0.137
S(0)－(－2)	$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	0.141
Np(4)－(3)	$Np^{4+} + e = Np^{3+}$	0.147
Sn(4)－(2)	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0.15
Sb(3)－(0)	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e = 2Sb + 3H_2O$	0.152
Cu(2)－(1)	$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0.153
Bi(3)－(0)	$BiOCl + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O + Cl^-$	0.16
S(6)－(4)	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	0.17
Hg(2)－(0)	$[HgBr_4]^{2-} + 2e = Hg + 4Br^-$	0.21
Ag(1)－(0)	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0.222
As(3)－(0)	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e = As + 2H_2O$	0.247
Re(4)－(0)	$ReO_2 + 4H^+ + 4e = Re + 2H_2O$	0.252
Bi(3)－(0)	$BiO^+ + 2H^+ + 3e = Bi + H_2O$	0.32
U(6)－(4)	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	0.334
Cu(2)－(0)	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.337
Fe(3)－(2)	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.36
V(4)－(3)	$VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	0.361
Re(7)－(0)	$ReO_4^- + 8H^+ + 7e = Re + 4H_2O$	0.363
C(3)－(2)	$C_2N_2 + 2H^+ + 2e = 2HCN$	0.37
S(4)－(2)	$2H_2SO_4 + 2H^+ + 4e = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	0.40
Rh(3)－(0)	$[RhCl_6]^{3-} + 3e = Rh + 6Cl^-$	0.44
Ag(1)－(0)	$Ag_2CrO_4 + 2e = 2Ag + CrO_4^{2-}$	0.446
S(4)－(0)	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e = S + 3H_2O$	0.45
Sb(5)－(4)	$Sb_2O_5 + 2H^+ + 2e = Sb_2O_4 + H_2O$	0.48
Re(7)－(4)	$ReO_4^- + 4H^+ + 3e = ReO_2 + 2H_2O$	0.51
Cu(1)－(0)	$Cu^+ + e = Cu$	0.521
Te(4)－(0)	$TeO_2 + 4H^+ + 4e = Te + 2H_2O$	0.529
I(0)－(－1)	$I_2 + 2e = 2I^-$	0.536

（续）

电偶氧化态	电极反应	E° (V)
Cu(2)－(0)	$Cu^{2+} + Cl^- + e = CuCl$	0.538
Ag(1)－(0)	$AgBrO_3 + e = Ag + BrO_3^-$	0.55
Te(4)－(0)	$TeO(OH)^+ + 3H^+ + 4e = Te + 2H_2O$	0.559
As(5)－(3)	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O$	0.559
Ag(1)－(0)	$AgNO_2 + e = Ag + NO_2^-$	0.564
Mn(7)－(6)	$MnO_2^- + e = MnO_4^{2-}$	0.564
S(5)－(4)	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e = 2H_2SO_3$	0.57
Pt(2)－(0)	$[PtBr_4]^{2-} + 2e = Pt + 4Br^-$	0.58
Sb(5)－(3)	$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e = 2SbO^+ + 3H_2O$	0.581
Pd(2)－(0)	$[PdBr_4]^{2-} + 2e = Pd + 4Br^-$	0.6
Ru(3)－(0)	$[RuCl_5]^{2-} + 3e = Ru + 5Cl^-$	0.60
U(6)－(4)	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = U^{4+} + 2H_2O$	0.62
Pd(2)－(0)	$[PtCl_4]^{2-} + 2e = Pd + 4Cl^-$	0.62
Cu(2)－(1)	$Cu^{2+} + Br^- + e = CuBr$	0.640
Ag(1)－(0)	$AgC_2H_3O_2 + e = Ag + C_2H_3O_2^-$	0.643
Ag(1)－(0)	$Ag_2SO_4 + 2e = 2Ag + SO_4^{2-}$	0.653
Au(3)－(0)	$[Au(CNS)_4]^- + 3e = Au + 4CNS^-$	0.66
Pt(6)－(4)	$[PtCl_6]^{2-} + 2e = [PtCl_4]^{--} + 2Cl^-$	0.68
O(0)－(－1)	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0.682
Te(0)－(－2)	$Te + 2H^+ + 2e = H_2Te$	0.70
N(2)－(1)	$2NO + 2H^+ + 2e = H_2N_2O_2$	0.71
Pt(2)－(0)	$[PtCl_4]^{2-} + 2e = Pt + 4Cl^-$	0.73
Se(4)－(0)	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O$	0.74
Np(5)－(4)	$NpO_2^+ + 4H^+ + e = Np^{4+} + 2H_2O$	0.75
Ir(3)－(0)	$[IrCl_6]^{3-} + 3e = Ir + 6Cl^-$	0.77
Fe(3)－(2)	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.771
Hg(1)－(0)	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	0.789
Ag(1)－(0)	$Ag^+ + e = Ag$	0.7991
N(5)－(4)	$NO_3^- + 2H^+ + e = NO_2 + H_2O$	0.80
Rh(3)－(0)	$Rh^{3+} + 3e = Rh$	0.80
Os(8)－(0)	$OsO_4 + 8H^+ + 8e = Os + 4H_2O$	0.85
N(3)－(1)	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e = H_2N_2O_2 + 2H_2O$	0.86
Cu(2)－(1)	$Cu^{2+} + I^- + e = = CuI$	0.86

（续）

电偶氧化态	电极反应	E° (V)
Au(3)－(0)	$[AuBr_4]^- + 3e = Au + 4Br^-$	0.87
Hg(2)－(1)	$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	0.92
Pu(6)－(5)	$PuO_2^{2+} + e = PuO_2^+$	0.93
N(5)－(3)	$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	0.94
N(5)－(2)	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	0.96
Au(1)－(0)	$AuBr_2^- + e = Au + 2Br^-$	0.96
Pu(4)－(3)	$Pu^{4+} + e = Pu^{3+}$	0.97
Pt(2)－(0)	$Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Pt + 2H_2O$	0.98
Pd(2)－(0)	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	0.987
Ir(3)－(2)	$[IrBr_6]^{3-} + e = [IrBr_6]^{4-}$	0.99
N(3)－(2)	$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	1.00
Au(3)－(0)	$[AuCl_4]^- + 3e = Au + 4Cl^-$	1.00
V(5)－(4)	$VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$	1.00
Ir(4)－(3)	$[IrCl_6]^{2-} + e = [IrCl_6]^{3-}$	1.017
Te(6)－(4)	H_6TeO_6(晶) $+ 2H^+ + 2e = TeO_2 + 4H_2O$	1.02
N(4)－(2)	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e = 2NO + 2H_2O$	1.03
Pu(6)－(4)	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = Pu^{4+} + 2H_2O$	1.04
I(1)－(0)	$2ICl_2^- + 2e = 4Cl^- + I_2$	1.06
Br(0)－(－1)	Br_2(液) $+ 2e = 2Br^-$	1.0652
N(4)－(3)	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e = 2HNO_2$	1.07
Cu(2)－(1)	$Cu^{2+} + 2CN^- + e = Cu(CN)_2^-$	1.12
Pu(5)－(4)	$PuO_2^+ + 4H^+ + e = Pu^{4+} + 2H_2O$	1.15
Se(6)－(4)	$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SeO_3 + H_2O$	1.15
Np(6)－(5)	$NpO_2^{2+} + e = NpO_2^+$	1.15
Cl(7)－(5)	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	1.19
I(5)－(0)	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e = I_2 + 6H_2O$	1.195
Cl(5)－(3)	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e = HClO_2 + H_2O$	1.21
O(0)－(－2)	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1.23
S(1)－(0)	$S_2Cl_2 + 2e = 2S + 2Cl^-$	
Mn(4)－(2)	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
Am(5)－(4)	$AmO_2^+ + 4H^+ + e = Am^{4+} + 2H_2O$	1.26
N(－2)－(－3)	$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e = 2NH_4^+$	1.28
Cl(4)－(3)	$ClO_2 + H^+ + e = HClO_2$	1.275
Pd(4)－(2)	$[PdCl_6]^{2-} + 2e = [PdCl_4]^{2-} + 2Cl^-$	1.288

（续）

电偶氧化态	电极反应	E°（V）
N(3)－(1)	$2HNO_2 + 4H^+ + 4e = N_2O + 3H_2O$	1.29
Cr(6)－(3)	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
N(－1)－(－3)	$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e = NH_4^+ + H_2O$	1.35
Cl(0)－(－1)	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1.3595
N(－1)－(－2)	$2NH_3OH^+ + H^+ + 2e = N_2H_5^+ + 2H_2O$	1.42
I(1)－(0)	$2HIO + 2H^+ + 2e = I_2 + 2H_2O$	1.45
Pb(4)－(2)	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455
Au(3)－(0)	$Au^{3+} + 3e = Au$	1.50
Mn(3)－(2)	$Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$	1.51
Mn(7)－(2)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
Br(5)－(0)	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e = Br_2 + 6H_2O$	1.52
Br(1)－(0)	$2HBrO + 2H^+ + 2e = Br_2 + 2H_2O$	1.59
Bi(4)－(3)	$Bi_2O_4 + 4H^+ + 2e = 2BiO^+ + 2H_2O$	1.59
I(7)－(5)	$H_5IO_6 + H^+ + 2e = IO_3^- + 3H_2O$	1.60
Bk(4)－(3)	$Bk^{4+} + e = Bk^{3+}$	1 60
Ce(4)－(3)	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1.61
Cl(1)－(0)	$2HClO + 2H^+ + 2e = Cl_2 + 2H_2O$	1.63
Am(6)－(5)	$AmO_2^{2+} + e = AmO_2^+$	1.64
Cl(3)－(1)	$HClO_2 + 2H^+ + 2e = HClO + H_2O$	1.64
Au(1)－(0)	$Au^+ + e = Au$	1.68
Ni(4)－(2)	$NiO_2 + 4H^+ + 2e = Ni^{2+} + 2H_2O$	1.68
Pb(4)－(2)	$PbO_2 + SO_4^{--} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	1.685
Am(6)－(3)	$AmO_2^{2+} + 4H^+ + 3e = Am^{3+} + 2H_2O$	1.69
Mn(7)－(4)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1.695
Am(5)－(3)	$AmO_2^+ + 4H^+ + 2e = Am^{3+} + 2H_2O$	1.725
O(－1)－(－2)	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.77
Co(3)－(2)	$Co^{3+} + e = Co^{2+}$	1.82
Fe(4)－(3)	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Fe^{3+} + 4H_2O$	1.9
Ag(2)－(1)	$Ag^{2+} + e = Ag^+$	1.98
S(7)－(4)	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	2.01
O(0)－(－2)	$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07
O(2)－(－2)	$F_2O + 2H^+ + 4e = H_2O + 2F^-$	2.1
Am(4)－(3)	$Am^{4+} + e = Am^{3+}$	2.18

（续）

电偶氧化态	电极反应	E° (V)
O(0)－(－2)	$O(气)+2H^++2e=H_2O$	2.42
O(－1)－(－2)	$OH^-+H^++e=H_2O$	2.8
N(1)～(0)	$H_2N_2O_2+2H^++2e=N_2+2H_2O$	2.85
F(0)－(－1)	$F_2+2e=2F$	2.87
F(0)－(－1)	$F_2+2H^++2e=2HF$	3.06

2.在碱性溶液中

电偶氧化态	电极反应	E° (V)
Ca(2)－(0)	$Ca(OH)_2+2e=Ca+2OH^-$	－3.03
Sr(2)－(0)	$Sr(OH)_2\cdot8H_2O+2e=Sr+2OH^-+8H_2O$	－2.99
Ba(2)－(0)	$Ba(OH)_2\cdot8H_2O+2e=Ba+8H_2O+2OH^-$	－2.97
La(3)－(0)	$La(OH)_3+3e=La+3OH^-$	－2.90
Lu(3)－(0)	$Lu(OH)_3+3e=Lu+3OH^-$	－2.72
Mg(2)－(0)	$Mg(OH)_2+2e=Mg+2OH^-$	－2.69
Be(2)－(0)	$Be_2O_3^{-2}+3H_2O+4e=2Be+6OH^-$	－2.62
Sc(3)－(0)	$Sc(OH)_3+3e=Sc+3OH^-$	－2.6
Hf(4)－(0)	$HfO(OH)_2+H_2O+4e=Hf+4OH^-$	－2.5
Th(4)－(0)	$Th(OH)_4+4e=Th+4OH^-$	－2.48
Pu(3)－(0)	$Pu(OH)_3+3e=Pu+3OH^-$	－2.42
U(4)－(0)	$UO_2+2H_2O+4e=U+4OH^-$	－2.39
Zr(4)—(0)	$H_2ZrO_3+H_2O+4e=Zr+4OH^-$	－2.36
Al(3)－(0)	$H_2AlO_3^-+H_2O+3e=Al+4OH^-$	－2.35
U(4)－(3)	$U(OH)_4+e=U(OH)_3+OH^-$	－2.2
U(3)－(0)	$U(OH)_3+3e=U+3OH^-$	－2.17
P(1)－(0)	$H_2PO_2^-+e=P+2OH^-$	－2.05
B(3)－(0)	$H_2BO_3^-+H_2O+3e=B+4OH^-$	－1.79
Si(4)－(0)	$SiO_3^{2-}+3H_2O+4e=Si+6OH^-$	－1.70
U(6)－(4)	$Na_2UO_4+4H_2O+2e=U(OH)_4+2Na^++4OH^-$	－1.61
P(3)－(1)	$HPO_3^{2-}+2H_2O+2e=H_2PO_2^-+3OH^-$	－1.57
Mn(2)－(0)	$Mn(OH)_2+2e=Mn+2OH^-$	－1.55
Mn(2)－(0)	$MnCO_3+2e=Mn+CO_3^{2-}$	－1.48
Zn(2)－(0)	$ZnS+2e=Zn+S^{2-}$	－1.44
Cr(3)－(0)	$Cr(OH)_3+3e=Cr+3(OH)^-$	－1.3
Zn(2)－(0)	$Zn(CN)_4^{2-}+2e=Zn+4CN^-$	－1.26

（续）

电偶氧化态	电极反应	E° (V)
Zn(2)－(0)	$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	－1.245
Ga(3)－(0)	$H_2GaO_3^- + H_2O + 3e = Ga + 4OH^-$	－1.22
Zn(2)－(0)	$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	－1.216
Cr(3)－(0)	$CrO_2^- + 2H_2O + 3e = Cr + 4OH^-$	－1.2
Cd(2)－(0)	$CdS + 2e = Cd + S^{2-}$	－1.21
V(5)－(0)	$HV_6O_{11}^{3-} + 16H_2O + 30e = 6V + 33OH^-$	－1.15
Te(0)－(－2)	$Te + 2e = Te^{2-}$	－1.14
P(5)－(3)	$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	－1.12
S(4)－(3)	$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	－1.12
Zn(2)－(0)	$ZnCO_3 + 2e = Zn + CO_3^{2-}$	－1.06
W(4)－(0)	$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = W + 8OH^-$	－1.05
Mo(4)－(0)	$MnO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = Mo + 8OH^-$	－1.05
Cd(2)－(0)	$Cd(CN)_4^{2-} + 2e = Cd + 4CN^-$	－1.03
Zn(2)－(0)	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e = Zn + 4NH_3$	－1.03
Fe(2)－(0)	$FeS + 2e = Fe + S^{2-}$	－1.01
In(3)－(0)	$In(OH)_3 + 3e = In + 3OH^-$	－1.0
Ti(1)－(0)	$Ti_2S + 2e = 2Ti + S^{2-}$	－0.96
Pb(2)－(0)	$PbS + 2e = Pb + S^{2-}$	－0.95
Pu(4)－(3)	$Pu(OH)_4 + e = Pu(OH)_3 + OH^-$	－0.95
Sn(2)－(0)	$SnS + 2e = Sn + S^{2-}$	－0.94
S(6)－(4)	$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^-$	－0.93
Se(0)－(－2)	$Se + 2e = Se^{2-}$	－0.92
Sn(2)－(0)	$HSnO_2^- + H_2O + 2e = Sn + 3OH^-$	－0.91
Ge(4)－(0)	$HGeO_3^- + 2H_2O + 4e = Ge + 5OH^-$	－0.90
Sn(5)－(3)	$Sn(OH)_6^- + 2e = HSnO_2 + H_2O + 3OH^-$	－0.90
P(0)－(－3)	$P + 3H_2O + 3e = PH_3 + 3OH^-$	－0.89
Fe(2)－(0)	$Fe(OH)_2 + 2e = Fe + 2OH^-$	－0.877
Ni(2)－(0)	$NiS + 2e = Ni + S^{2-}$	－0.83
H(1)－(0)	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	－0.828
Cd(2)－(0)	$Cd(OH)_2 + 2e = Cd + 2OH^-$	－0.809
Fe(2)－(0)	$FeCO_3 + 2e = Fe + CO_3^{2-}$	－0.756
Cd(2)－(0)	$CdCO_3 + 2e = Cd + CO_3^{2-}$	－0.74
Co(2)－(0)	$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	－0.73
Hg(2)－(0)	$HgS + 2e = Hg + S^{2-}$	－0.72

(续)

电偶氧化态	电极反应	E° (V)
Ni(2)－(0)	$Ni(OH)_2 + 2e = Ni + 2OH^-$	－0.72
Ag(r)－(0)	$Ag_2S + 2e = 2Ag + S^{2-}$	－0.69
As(3)－(0)	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As + 4OH^-$	－0.68
As(5)－(3)	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	－0.67
Fe(3)－(2)	$Fe_2S_3 + 2e = 2FeS + S^{2-}$	－0.67
Sb(3)－(0)	$SbO_2^- + 2H_2O + 3e = Sb + 4OH^-$	－0.66
Co(2)－(0)	$CoCO_3 + 2e = Co + CO_3^{2-}$	－0.64
Cd(5)－(0)	$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e = Cd + 4NH_3$	－0.597
Re(7)－(4)	$ReO_4^- + 2H_2O + 3e = ReO_2 + 4OH^-$	－0.594
Re(7)－(0)	$ReO_4^- + 4H_2O + 7e = Re + 8OH^-$	－0.584
S(4)－(2)	$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	－0.58
Re(4)－(0)	$ReO_2 + H_2O + 4e = Re + 4OH^-$	－0.576
Te(4)－(0)	$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Te + 6OH^-$	－0.57
Fe(3)－(2)	$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	－0.56
Cu(1)－(0)	$Cu_2S + 2e = 2Cu + S^{2-}$	－0.54
Pb(2)－(0)	$HPbO_2^- + H_2O + 2e = Pb + 3OH^-$	－0.54
Pb(2)－(0)	$PbCO_3 + 2e = Pb + CO_3^{2-}$	－0.506
S(0)－(－2)	$S + 2e = S^{2-}$	－0.48
Ni(2)－(0)	$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e = Ni + 6NH_3$ (水)	－0.47
Ni(2)－(0)	$NiCO_3 + 2e = Ni + CO_3^{2-}$	－0.45
Bi(3)－(0)	$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e = 2Bi + 6OH^-$	－0.44
Cu(1)－(0)	$Cu(CN)_2^- + e = Cu + 2CN^-$	－0.43
Hg(2)－(0)	$Hg(CN)_4^{2-} + 2e = Hg + 4CN^-$	－0.37
Se(4)－(0)	$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e = Se + 6OH^-$	－0.366
Cu(1)－(0)	$Cu_2O + H_2O + 2e = 2Cu + 2OH^-$	－0.358
Tl(1)－(0)	$TlOH + e = Tl + OH^-$	－0.3445
Ag(1)－(0)	$Ag(CN)_2^- + e = Ag + 2CN^-$	－0.31
Cu(1)－(0)	$Cu(SCN) + e = Cu + CNS^-$	－0.27
Cr(4)－(3)	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	－0.13
Cu(1)－(0)	$Cu(NH_3)_2^+ + e = Cu + 2NH_3$	－0.12
Cu(2)－(1)	$2Cu(OH)_2 + 2e = Cu_2O + 2OH^- + H_2O$	－0.080
Tl(3)－(1)	$Tl(OH)_3 + 2e = TlOH + 2OH^-$	－0.05
Mn(4)－(2)	$MnO_2 + 2H_2O + 2e = Mn(OH)_2 + 2OH^-$	－0.05

（续）

电偶氧化态	电极反应	E°(V)
Ag(1)－(0)	$AgCN + e = Ag + CN^-$	－0.017
N(5)－(3)	$NO_3^- + H_2O + 2e = NO_2^- + 2OH^-$	0.01
Os(8)－(0)	$HOsO_5^- + 4H_2O + 8e = Os + 9OH^-$	0.02
Rh(3)－(0)	$Rh_2O_3 + 3H_2O + 6e = 2Rh + 6OH^-$	0.04
Se(6)－(4)	$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e = SeO_3^{2-} + 2OH^-$	0.05
Pb(2)－(0)	$Pb(OH)_2 + 2e = Pb + 2OH^-$	0.07
Hg(2)－(0)	$HgO + H_2O + 2e = Hg + 2OH^-$	0.098
N(－2)－(－3)	$N_2H_4 + 4H_2O + 2e = 2NH_4OH + 2OH^-$	0.1
Ir(3)－(0)	$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e = 2Ir + 6OH^-$	0.1
Co(3)－(2)	$Co(NH_3)_6^{3+} + e = Co(NH_3)_6^{2+}$	0.1
Mn(3)－(2)	$Mn(OH)_3 + e = Mn(OH)_2 + OH^-$	0.1
Pt(2)－(0)	$Pt(OH)_2 + 2e = Pt + 2OH^-$	0.15
Co(3)－(2)	$Co(OH)_3 + e = Co(OH)_2 + OH^-$	0.17
Pb(4)－(2)	$PbO_2 + H_2O + 2e = PbO + 2OH^-$	0.23
I(5)－(－1)	$IO_3^- + 3H_2O + 6e = I^- + 6OH^-$	0.26
Pu(6)－(5)	$PuO_2(OH)_2 + e = PuO_2OH + OH^-$	0.26
Ag(1)－(0)	$Ag(SO_3)_2^{3-} + e = Ag + 2SO_3^{2-}$	0.30
Cl(5)－(3)	$ClO_3^- + H_2O + 2e = ClO_2^- + 2OH^-$	0.33
Ag(1)－(0)	$Ag_2O + H_2O + 2e = 2Ag + 2OH^-$	0.344
Cl(7)－(5)	$ClO_4^- + H_2O + 2e = ClO_3^- + 2OH^-$	0.36
Ag(1)－(0)	$Ag(NH_3)_2^+ + e = Ag + 2NH_3$	0.373
Te(6)－(4)	$TeO_4^{2-} + H_2O + 2e = TeO_3^{2-} + 2OH^-$	0.4
O(0)－(－2)	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0.401
Ag(1)－(0)	$Ag_2CO_3 + 2e = 2Ag + CO_3^{2-}$	0.47
Ni(4)－(2)	$NiO_2 + 2H_2O + 2e = Ni(OH)_2 + 2OH^-$	0.49
I(1)－(－1)	$IO^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0.49
Ag(2)－(1)	$2AgO + H_2O + 2e = Ag_2O + 2OH^-$	0.57
Mn(6)－(4)	$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e = MnO_2 + 4OH^-$	0.60
Ru(7)－(6)	$RuO_4^- + e = RuO_4^{2-}$	0.60
Br(5)－(－1)	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	0.61
Cl(3)－(1)	$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	0.66
I(7)－(5)	$H_3IO_6^{2-} 2e = IO_3^- + 3OH^-$	0.7
N(－1)－(－2)	$2NH_2OH + 2e = N_2H_4 + 2OH^-$	0.73

（续）

电偶氧化态	电极反应	E° (V)
Ag(3)－(2)	$Ag_2O_3 + H_2O + 2e = 2AgO + 2OH^-$	0.74
Br(1)－(－1)	$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 2OH^-$	0.76
O(－1)－(－2)	$HO_2^- + H_2O + 2e = 3OH^-$	0.88
Cl(1)－(－1)	$ClO^- + H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0.89
Fe(4)－(3)	$FeO_4^{2-} + 2H_2O + 3e = FeO_2^- + 4OH^-$	0.9
Cl(4)－(3)	$ClO_2 + e = ClO_2^-$	1.16
O(0)－(－2)	$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1.24

摘译自 John A. Dean"Lang's Hand book of Chemistry"1973。

二十四、我国主要土壤类型养分含量变幅表

主要土壤类型	全氮（%）	有机质(%)	C/N	全磷 (P_2O_5) (%)	全钾 (K_2O) (%)	pH	交换量 (mc/100g土)	盐基饱和度
东北黑土、白浆土	0.15—0.35	3—7或至15	约10	0.15—0.35	1.7—2.5	6—7	25—40	80—100
内蒙古、新疆黑钙土、栗钙	0.05—0.20	0.6—2.5	7—11	0.17—0.25	2.36—2.90	7.5—8.5 >9（碱土）	20—35	100
新疆绿洲土	0.05—0.14	1—2	6—12	0.14—0.2	2.2—2.90	8.0—9.5	5—20	100
黄土高原褐土、黑垆土	0.04—0.1	0.5—1.5	7—10	0.1—0.2	1.8—2.3	7.0—8.5	10—20	100
黄淮海平原黄潮土	0.03—0.09	0.5—1.5	7—10	0.1—0.2	1.5—2.7	7.5—8.5 >9（碱土）	10—20	100
长江中下游黄棕壤水稻土	0.05—0.15	1.0—2.3	8—12	0.05—0.12	1.5—2.5	6—7.5 5.5—7 （非水稻土）	10—20	80—100 (50—100)
华中红壤水稻土	0.06—0.15	1.0—2.5	8—12	0.04—0.08	0.5—2.4	5—7 4.5—6.0 （非水稻土）	5—15	30—100 (20—60)
西南黄壤水稻土	0.04—0.19	0.6—3.0	8—14	0.04—0.08	0.35—3	5.5—7 4—5.5 （非水稻土）	5—20	50—100 (10—50)
华南、滇南砖红壤水稻土	0.06—0.2	1—3.5	9—13	0.05—0.1	0.06—0.7	5.5—6.5 4.5—6.5 （非水稻土）	3—10	50—100 (10—50)

摘自《土壤理化分析》p.555。

二十五、我国主要农业土壤类型耕层中有机质、氮、磷、钾含量及酸碱度

土壤名称	采土地点	有机质（%）	全氮（N%）	全磷（P_2O_5%）	全钾（K_2O%）	pH值
（一）东北地区						
黑土	黑龙江省16个分析样品分均值	3—5	0.2—0.3	0.2—0.35	—	6.5
火性黑土	吉林省农安县	2.4	0.15	—	2.8	7.9
二连黑土	黑龙江省综合资料	4.5—6.0	0.15—0.35	0.15—0.28	—	—
火性灰砂土	吉林省长岭县	1.2	0.13	0.92	2.8	7.4
暗黄土	黑龙江省鸡西县	1.1	0.07	0.04	—	—
棕黄土	辽宁省沈阳地区	1.7	0.11	0.11	2.2	6.2
灰黄土	辽宁省赤峰县	0.7	0.07	0.12	1.7	7.7
（二）西北地区						
灌土	宁夏回族自治区银川平原引黄灌区	0.7—1.5	0.08	0.20	1.4	8.2
黑麻土	甘肃省定西县	1.4	0.13	—	—	7.6
黄麻土	甘肃省定西县	0.8	0.12	—	—	8.0
黄白土	甘肃省临夏县	0.7	0.07	—	—	8.0
黄绵土	陕西省蒲城县	1.0	0.08	0.07	1.7	7.7
黑护土	陕西省洛川县	1.6	0.08	0.10	1.7	8.4
垆土	陕西省蓝田县	1.7	0.13	0.22	2.0	7.3
灰板土	新疆玛纳斯县	1.9	0.21	0.24	2.5	7.5
灌淤棕平土	新疆省喀什专区	1.3	0.12	0.15	—	
（三）华北地区						
砂性土	河北省廊坊地区综合资料	0.5—0.9	0.03—0.07	0.10—0.13	2.0—2.5	—
栗黄土	内蒙古伊克昭盟达拉特旗	1.3	0.06	0.13	1.0	8.0
淤粘土	河北省平原地区综合资料	0.9—1.6	0.06—0.12	0.13—0.22	2.3—2.9	7.2—8.5
两合土	河北省平原地区综合资料	0.4—1.2	0.04—0.08	0.11—0.17	1.8—2.3	7.2—8.5
淤沙土	河北省平原地区综合资料	0.2—0.6	0.02—0.05	0.07—0.1	1.5—1.8	7.2—8.5

（续）

土壤名称	采土地点	有机质（%）	全氮（N%）	全磷（P_2O_5%）	全钾（K_2O%）	pH值
（四）长江中、下游地区						
黄刚土	江苏省溧阳县	1.2	0.08	0.05	—	6.2
潮砂泥土	湖北省江汉平原	1.5	0.10	0.17	2.6	7.5
马肝泥土	江苏省江宁县	2.0	0.13	0.14	—	7.2
白散泥土	江苏省武进县	1.2	0.08	0.13	1.4	6.0
青泥土	江苏省里下河地区	4.3	0.25	0.09	—	—
（五）江南、华南地区						
红黄泥田	江西省南昌市	1.8	0.11	0.10	2.0	5.5
乌潮泥田	浙江省温岭县	1.6	0.19	—	—	6.9
泥肉田	广东省南海县	4.5	0.23	—	1.6	6.9
油格田	广东省中山县	2.5	0.15	0.11	2.2	7.1
鸭屎泥田	湖南省祁阳县	2.3	0.14	0.14	—	6.1
冷浸田	福建省顺昌县	2.3	0.08	0.05	3.5	5.0
黄红泥土	江西省南昌市	1.2	0.09	0.06	—	5.5
赤土	广东省雷州半岛	1—2	0.04—0.12	0.03—0.08	0.16—0.40	4.5—5.0
（六）西南地区						
黄泥土	贵州省安顺县	1.4	0.10	0.04	1.1	4.0
紫泥土	四川省紫色丘陵地	0.4	0.06	0.12	2.7	6.5—7.0
红泥土	云南省295个分析样品平均值	1.4	0.12	0.27	—	5.8
大土潮泥田	四川省综合资料	1.3	0.09	0.12	0.7	6.0—7.0
黄泥田	贵州省安顺县	2.1	0.16	0.15	0.5	6.0
紫泥田	四川省紫色丘陵地	1.3	0.09	0.17	1.0	7.0
胶泥田	云南省曲靖县	1.9	0.15	0.29	—	7.6
鸡粪泥田	云南省昆明市	3.0	0.24	0.21	—	6.3

二十六、ΔE、S值与土壤全氮含量的对照表*

N% \ S / ΔE	53	53.5	54	54.5	55	55.5	56	56.5	57	57.5	58	58.5	59	59.5	60.0	60.5	61
23	0.163	0.166	0.168	0.170	0.173	0.175	0.178	0.180	0.183	0.185	0.188	0.190	0.193	0.195	0.198	0.200	0.203
24	0.152	0.155	0.157	0.159	0.162	0.164	0.166	0.169	0.171	0.173	0.176	0.178	0.180	0.183	0.185	0.188	0.190
25	0.143	0.145	0.147	0.149	0.152	0.154	0.156	0.158	0.160	0.163	0.165	0.167	0.169	0.172	0.174	0.176	0.178
26	0.134	0.136	0.138	0.140	0.142	0.144	0.146	0.149	0.151	0.153	0.155	0.157	0.159	0.161	0.164	0.166	0.168
27	0.125	0.127	0.129	0.132	0.134	0.136	0.138	0.140	0.141	0.144	0.146	0.148	0.150	0.152	0.154	0.156	0.158
28	0.118	0.120	0.122	0.124	0.126	0.128	0.129	0.131	0.133	0.135	0.137	0.139	0.141	0.143	0.145	0.147	0.149
29	0.111	0.113	0.115	0.117	0.118	0.120	0.122	0.124	0.126	0.128	0.129	0.131	0.133	0.135	0.137	0.139	0.141
30	0.104	0.106	0.108	0.110	0.112	0.113	0.115	0.117	0.119	0.120	0.122	0.124	0.126	0.128	0.129	0.131	0.133
31	0.098	0.100	0.102	0.104	0.105	0.107	0.109	0.110	0.112	0.114	0.116	0.117	0.119	0.121	0.122	0.124	0.126
32	0.093	0.094	0.096	0.098	0.099	0.101	0.103	0.104	0.106	0.108	0.109	0.111	0.113	0.114	0.116	0.118	0.119
33	0.088	0.089	0.091	0.093	0.094	0.096	0.097	0.099	0.100	0.102	0.103	0.105	0.107	0.108	0.110	0.112	0.113
34	0.083	0.084	0.086	0.088	0.089	0.090	0.092	0.093	0.095	0.096	0.098	0.100	0.101	0.103	0.104	0.106	0.107
35	0.078	0.080	0.081	0.083	0.084	0.086	0.087	0.089	0.090	0.091	0.093	0.094	0.096	0.097	0.099	0.100	0.102
36	0.074	0.075	0.077	0.078	0.080	0.082	0.082	0.084	0.085	0.087	0.088	0.090	0.091	0.092	0.094	0.095	0.097

（续）

N% \ S / ΔE	53	53.5	54	54.5	55	55.5	56	56.5	57	57.5	58	58.5	59	59.5	60.0	60.5	61
37	0.070	0.072	0.073	0.074	0.076	0.078	0.078	0.080	0.081	0.082	0.084	0.085	0.086	0.088	0.089	0.001	0.092
38	0.066	0.068	0.069	0.070	0.072	0.074	0.074	0.076	0.077	0.078	0.080	0.081	0.082	0.084	0.085	0.086	0.088
39	0.063	0.064	0.065	0.067	0.068	0.069	0.071	0.072	0.073	0.074	0.076	0.077	0.078	0.079	0.081	0.082	0.083
40	0.060	0.061	0.062	0.063	0.065	0.066	0.067	0.068	0.069	0.071	0.072	0.073	0.074	0.076	0.077	0.078	0.079
41	0.057	0.058	0.059	0.060	0.061	0.063	0.064	0.065	0.066	0.067	0.068	0.070	0.071	0.072	0.073	0.074	0.076
42	0.054	0.055	0.056	0.057	0.058	0.060	0.061	0.062	0.063	0.064	0.065	0.066	0.067	0.069	0.070	0.071	0.072
43	0.051	0.052	0.053	0.054	0.055	0.057	0.058	0.059	0.060	0.061	0.062	0.063	0.064	0.065	0.067	0.068	0.069
44	0.049	0.050	0.051	0.052	0.053	0.054	0.055	0.056	0.057	0.058	0.059	0.060	0.061	0.062	0.063	0.065	0.066
45	0.046	0.047	0.048	0.049	0.050	0.051	0.052	0.053	0.054	0.055	0.056	0.057	0.058	0.060	0.061	0.062	0.063
46	0.044	0.045	0.046	0.046	0.048	0.049	0.050	0.051	0.052	0.053	0.054	0.055	0.056	0.057	0.058	0.059	0.060
47	0.042	0.043	0.044	0.045	0.045	0.046	0.047	0.048	0.049	0.050	0.051	0.052	0.053	0.054	0.055	0.056	0.057
48	0.040	0.041	0.042	0.043	0.043	0.044	0.045	0.046	0.047	0.048	0.049	0.050	0.051	0.052	0.053	0.054	0.055
49	0.038	0.039	0.040	0.041	0.041	0.042	0.043	0.044	0.045	0.046	0.047	0.043	0.049	0.049	0.050	0.051	0.052
50	0.036	0.037	0.038	0.039	0.039	0.040	0.041	0.042	0.043	0.044	0.045	0.045	0.046	0.047	0.048	0.049	0.050

（续）

N% \ S / ΔE	53	53.5	54	54.5	55	55.5	56	56.5	57	57.5	58	58.5	59	59.5	60.0	60.5	61
51	0.034	0.035	0.036	0.037	0.038	0.038	0.039	0.040	0.041	0.042	0.043	0.043	0.044	0.045	0.046	0.047	0.048
52	0.033	0.033	0.034	0.035	0.036	0.037	0.037	0.038	0.039	0.040	0.041	0.042	0.042	0.043	0.044	0.045	0.046
53	0.031	0.032	0.033	0.033	0.034	0.035	0.036	0.037	0.037	0.038	0.039	0.040	0.041	0.041	0.042	0.043	0.044
54	0.030	0.030	0.031	0.032	0.033	0.033	0.034	0.035	0.036	0.036	0.037	0.038	0.039	0.040	0.040	0.041	0.042
55	0.028	0.029	0.030	0.031	0.031	0.032	0.033	0.033	0.034	0.035	0.036	0.036	0.037	0.038	0.039	0.039	0.040
56	0.027	0.028	0.029	0.030	0.030	0.031	0.031	0.032	0.033	0.033	0.034	0.035	0.035	0.036	0.037	0.038	0.038
57	0.026	0.026	0.027	0.028	0.028	0.029	0.030	0.030	0.031	0.032	0.033	0.033	0.034	0.035	0.035	0.036	0.037
58	0.025	0.025	0.026	0.026	0.027	0.028	0.028	0.029	0.030	0.030	0.031	0.032	0.032	0.033	0.034	0.035	0.035
59	0.023	0.024	0.025	0.025	0.026	0.027	0.027	0.028	0.028	0.029	0.030	0.030	0.031	0.032	0.032	0.033	0.034
60	0.022	0.023	0.023	0.024	0.025	0.025	0.026	0.027	0.027	0.028	0.028	0.029	0.030	0.030	0.031	0.032	0.032

* 本表适用的测量参数：样本重0.5000g，消煮液定容5.ml，吸取10.0ml，加0.9*N* NaOH30.0ml上电极，添加标准铵液浓度为 5×10^{-2}mol，添加体积为0.40ml。若添加浓度改为 1×10^{-1}mol，其他参数不变，则此表查得数乘2即可。

二十七、土壤速效性钾测定结果计算表（钾电极法）

$\frac{\Delta E}{S}$	Kmg/100g土	$\frac{\Delta E}{S}$	Kmg/100g土	$\frac{\Delta E}{S}$	Kmg/100g土	$\frac{\Delta E}{S}$	Kmg/100g土
0.313	37.05	0.533	16.21	0.753	8.39	0.973	4.68
0.321	35.74	0.541	15.80	0.761	8.21	0.981	4.56
0.330	34.40	0.550	15.35	0.770	8.00	0.990	4.46
0.338	33.14	0.558	14.96	0.778	7.82	0.998	4.37
0.347	31.97	0.567	14.54	0.787	7.63	1.007	4.27
0.355	30.86	0.575	14.18	0.795	7.47	1.015	4.18
0.365	29.80	0.584	13.78	0.804	7.28	1.024	4.09
0.372	28.81	0.592	13.44	0.812	7.13	1.032	4.00
0.381	27.85	0.600	13.12	0.821	6.95	1.041	3.91
0.389	26.97	0.609	12.76	0.829	6.81	1.049	3.84
0.398	26.07	0.618	12.41	0.838	6.64	1.058	3.76
0.406	25.26	0.626	12.12	0.846	6.50	1.066	3.67
0.415	24.44	0.636	11.79	0.854	6.36	1.074	3.60
0.423	23.71	0.643	11.52	0.863	6.21	1.083	3.52
0.431	23.03	0.652	11.21	0.871	6.08	1.091	3.45
0.440	22.29	0.660	10.95	0.880	5.94	1.100	3.37
0.448	21.66	0.668	10.69	0.888	5.81	1.108	3.31
0.457	20.98	0.677	10.42	0.897	5.68	1.117	3.23
0.465	20.40	0.685	10.18	0.905	5.56	1.125	3.17
0.474	19.78	0.694	9.82	0.914	5.43	1.134	3.10
0.482	19.22	0.702	9.69	0.922	5.32	1.142	3.04
0.491	18.66	0.711	9.44	0.931	5.19	1.151	2.97
0.499	18.14	0.719	9.23	0.939	5.08	1.159	2.91
0.508	17.60	0.728	9.00	0.948	4.97	1.168	2.85
0.516	17.14	0.736	8.80	0.956	4.87		
0.525	16.64	0.745	8.58	0.964	4.77		

二十八、土壤中微量元素测定方法和临界值汇总表（ppm）

元素	方法或组成分	低　量	适　量	过　量	指示作物
B	热水溶性B	0.7—1.0	—	—	葡萄
	热水溶性B	0.4—0.5	—	—	肯猪
	热水回流溶性B	<1.0	>1.0	—	甜菜
	热水回流溶性B	<0.5	>0.5	—	一般作物
Mo	pH3.3草酸铵浸提Mo	0.04—0.12	—	—	—
	全Mo	<1.0	—	—	—
Cu	全Cu	12.0	31.0	—	洋葱
	有机质土中全Cu	—	20.0—25.0	—	—
	全Cu	—	>20	—	苹果、梨
	砂性土中全Cu	—	—	>150	柠檬苗
	代换性Cu	—	—	98—130	菠菜
	0.1*N* HCl浸提Cu	0.9—1.6	—	—	苹果
Zn	NH_4OAc浸提Zn	<1.0	25	—	大多作物
	0.1*N* HCl浸提Zn	—	2.2—3.3	—	—
	pH4.7—6.2土壤	0.5—0.9	1.2—4.7	—	玉米
	0.1*N* HCl浸提Zn	0.8—1.3	1.3—1.8	—	大多作物
	砂培Zn	—	—	16.0—32.0	甜菜
	水培Zn	—	—	2.5—50.0	芝麻
	水培Zn	—	—	2.0	柠檬苗
	砂培Zn	—	—	25.0-100.0	燕麦
Mn	代换性Mn(土壤pH7.5-7.9	<0.2	—	—	桃
	土壤中易还原态Mn	42—54	—	—	桃
	代换性Mn	—	3.0	—	对Mn敏感作物
	代换性Mn	<1.5	>1.5	—	柠檬
	3*N* $NH_4H_2PO_4$浸提Mn	<20	30—60	—	大豆

摘自《Diagnostic Criteria for Plants and Soils》Homev D. Chapman.

二十九、不同作物吸收氮、磷、钾的大致数量

作物名称	收获物部位	形成100斤经济产量所吸收养分数量①（斤）		
		氮（N）	磷（P_2O_5）	钾（K_2O）
水稻	籽粒	2.10—2.40	0.90—1.30	2.10—3.30
冬小麦	籽粒	3.00	1.25	2.50
春小麦	籽粒	3.00	1.00	2.50
大麦	籽粒	2.70	0.90	2.20
荞麦	籽粒	3.30	1.60	4.30
玉米	籽粒	2.57	0.86	2.14
谷子	籽粒	2.50	1.25	1.75
高粱	籽粒	2.60	1.30	3.00
甘薯	鲜块根②	0.35	0.18	0.55
马铃薯	鲜块茎	0.50	0.20	1.06
大豆③	豆粒	7.20	1.80	4.00
豌豆	豆粒	3.09	0.86	2.86
花生	果荚	6.80	1.30	3.80
棉花	棉籽	5.00	1.80	4.00
油菜	菜籽	5.80	2.50	4.30
芝麻	籽粒	8.23	2.07	4.41
烟草	鲜叶	4.10	0.70	1.10
大麻	纤维	3.00	2.30	5.00
甜菜	块根	0.40	0.15	0.60
甘蔗	茎	0.19	0.07	0.30
黄瓜	果实	0.40	0.35	0.55
菜豆	果实	0.81	0.23	0.68
茄子	果实	0.30	0.10	0.40
番茄	果实	0.45	0.50	0.50
胡萝卜	块根	0.31	0.10	0.50

（续）

作物种类	收获物部位	形成100斤经济产量所吸收养分数量（斤）		
		氮（N）	磷（P_2O_5）	钾（K_2O）
萝卜	块根	0.60	0.31	0.50
卷心菜	叶球	0.41	0.05	0.38
洋葱	蒜头	0.27	0.12	0.23
芹菜	全株	0.16	0.08	0.42
菠菜	全株	0.36	0.18	0.52
大蒜	全株	0.30	0.12	0.40
柑桔（温州）	果实	0.60	0.11	0.40
橙（甘世纪）	果实	0.47	0.23	0.48
柿（富有）	果实	0.59	0.14	0.54
葡萄(玫瑰露)	果实	0.60	0.30	0.72
苹果（国光）	果实	0.30	0.08	0.32
桃（白凤）	果实	0.48	0.20	0.76

注：①一般大田作物包括相应的根茎、叶等营养器官的养分数量。

②块根、块茎、果实均为鲜重，籽粒为风干重。

③大豆、花生等豆科作物主要借助根瘤菌固定空气中氮素，从土壤中吸收的氮素仅占1/3左右。

三十、几种作物中微量元素的含量范围

（全B、Cu、Zn、Mn、Fe、ppm，干茎）

作　物	部　位	B	Cu	Zn	Mn
玉米	籽粒	24.4	4—17	20	5—19
玉米	叶	6.5	8—17	—	—
燕麦	籽粒	7.1	4—51	20	20—80
燕麦	秸秆	6.7	3—54	4—200	4—1660
大豆	种子	2—29	4—12	27—80	20—280
蚕豆	种子	—	7—16	23—56	14—36
马铃薯	块茎	2—16	1—26	11—14	4—94
甜菜	块根	75.6	6—27	25—69	20—100

（续）

作　物	部　位	B	Cu	Zn	Mn	Fe
卷心菜	叶片	37	3—28	—	5—440	
梨	果实	3—80	5—7	3—9	1—22	
梨	叶片	—	—	14—55	20—170	
苹果	片叶	12—110	4—30	6—40	17—220	
樱桃	叶片	10—160	5—200	—	45—230	
紫苜蓿	全株	4—30	4—15	14—110	10—120	

摘自M. L. 杰克逊著，蒋柏藩等译：《土壤化学分析》，科学出版社，1964年。P.370。

三十一、作物微量元素全量分析的参考指标

（全硼、钼、铜、锌、锰、铁ppm，干茎）

采样期	采样部位	元素	养分浓度水平				
			缺乏量	低　量	适　量	高　量	致毒量
			小　麦				
成熟期	秆	Cu	8.5	—	9.0—18.0	—	—
成熟期	籽粒	Cu	1.5	—	3.0—4.5	—	—
6—8周龄	叶片	Cu	<3.0	—	7.0—12.0	—	—
成熟期	地上部分	Mn	6.0—2.50	—	19.0—100.0	—	—
			大　麦				
七月份	植株	B	—	—	15.0—78.0	—	219.0-1111.0
8周龄	叶片	Mo	—	—	<0.3	—	—
收获期	籽粒	Cu	—	—	6.2—11.9	—	—
	地上部分	Mn	—	—	—	—	770.0
			玉　米				
十月份	叶片	B	—	—	27.0—72.0	—	179.0
25天龄	尖端	B	1.0—2.0	—	5.0—8.0	—	25.0
吐丝期	叶片	Mo	—	—	0.69	—	—
吐丝期	穗对下一片叶	Cu	—	—	9.3	—	—
吐丝期	叶片	Mn	—	—	120.0	—	—

（续）

采样期	采样部位	元素	养分浓度水平				
			缺乏量	低量	适量	高量	致毒量
			高粱				
成熟期	叶片	B	—	—	16.0—138.0	—	625—2009
抽穗期	顶端下第二片叶	Zn	—	—	10.0	—	—
			甘薯				
成熟期	地上部分	B	16.0	—	118.0	—	310—1410
			甜菜				
八月份	叶片	B	52.0	—	104.0—370.0	—	637—1263
成熟期	叶片	B	15.0—16.0	—	27.0—83.0	—	—
8周龄	地上部分	Mo	0.05	—	0.62	—	—
			甘蔗				
顶向下第3,4,5,6片叶去取中脉	叶片	B	4.0—5.0	—	15.0—20.0	—	—
	叶片	Mn	5.0	—	30.0	—	—
		Fe	50.0	—	79.0	—	—
			向日葵				
6周龄	顶端	B	8.0—23.0	—	120—150.0	—	—
成熟期	叶片	Fe	80.0	—	113.0	—	—
			花生				
花期	叶片	B	—	—	143—185	—	666—1860
	叶片	B	<2.5	—	—	—	—
	顶叶柄	Mo	—	0.6	0.13—13.9	—	—
	叶片	Mn	—	—	110.0—440.0	—	890—10900
			桔子				
4—7月龄	果枝上春发枝	B	<15.0	15.0—30.0	30.0—100.0	100.0—250.0	—
	非果枝上春发枝	Mo	0.05	0.06—0.09	0.10—0.29	0.30—0.40	—

（续）

采样期	采样部位	元素	养分浓度水平				
			缺乏量	低量	适量	高量	致毒量
4—7月龄	果枝上春发枝	Cu	<3.0	3.0—5.0	5.0—25.0	—	—
4-10月龄	果枝	Zn	4.0—15.0	15.0—24.0	25.0—100.0	110—200.0	>200.0
3—7月龄	果枝春发枝	Mn	15.0	—	20.0—80.0	—	>20.0
4—7月龄	叶片	Mn	15.0	16.0—24.0	25.0—200.0	500.0	1000
7月龄	非果枝叶片	Fe	35.0	36.0—59.0	60.0—120.0	130—200.0	250.0
10月龄	果枝叶片	Fe	—	80.0	80.0—300.0	>300.0	—
			桃				
春天	叶片	B	11.0—19.0	—	17.0—40.0	—	91.0-169.0
	叶片	Cu	—	0.4	7.0—16.0	20.0—30.0	—
6—7月份	叶片	Mn	5.0—19.0	—	18.0—325.0	30.0	—
			苹	果			
六月份	叶片	B	4.8—16.1	—	10.8—24.7	—	—
	叶片	Mo	0.05	—	0.16	—	—
	叶片	Cu	1.0—3.6	—	5.5—12.0	—	—
	叶片	Zn	3.0—22.0	—	6.0—40.0	—	—
	叶片	Mn	20—18	—	25.0—50.0	—	—
			梨	子			
二年树龄	叶片	B	—	13.0	21.0—47.0	155.0	—
九月份	叶片	Cu	3.1—5.1	—	11.2	—	—
			葡	萄			
成熟期	叶片	B	6.4—24.0	—	18.0—54.0	—	—
成熟期	叶片	Cu	1.0—1.8	—	2.6—3.9	—	—
			甘	蓝			
	叶片	B	5.0—18.0	—	20.0—38.0	—	—
四月份	内叶片	B	—	—	22.0—55.0	—	66—110.0
四月份	外叶片	B	—	—	16.0—204.0	—	440—1152

（续）

采样期	采样部位	元素	养分浓度水平				
			缺乏量	低量	适量	高量	致毒量
			番茄				
	叶片	B	—	—	34.0—150.0	—	253.0—1416
	植株	B	14.0—32.0	—	34.0—93.0	—	91.0—415.0
8周龄	叶片	Mo	0.13	—	0.68	—	—
成熟期	果实	Cu	—	—	15.0—25.0	—	—
初果期	叶片	Zn	16.6	—	24.6	—	—
中果期	叶片	Zn	6.0—8.7	—	13.0	—	—
	叶片	Mn	5.0—6.0	—	70.0—398.0	—	—
成熟期	果实	Mn	0.2	—	20.0	—	—
	上叶片	Fe	93.0—115.0	—	107.0—250.0	—	—

三十二、作物生长适宜的pH范围

作物	pH值	作物	pH值	作物	pH值
小麦	6.0—7.0	烟草	5.0—6.0	甘蓝	6.0—7.0
大麦	6.0—7.0	亚麻	6.0—7.0	菠菜	6.0—7.5
燕麦	6.0—7.0	黄麻	6.0—7.0	草莓	5.0—6.0
水稻	6.0—7.0	大麻	6.0—7.0	西瓜	6.0—7.0
玉米	6.0—7.0	苘麻	7.0—8.0	苹果	6.0—8.0
甘薯	5.0—6.0	紫花苜蓿	7.0—8.0	梨	6.0—8.0
马铃薯	4.8—5.4	苜蓿	6.2—7.8	桃	6.0—8.0
荞麦	5.0—6.0	茄子	6.0—7.0	李	6.0—8.0
大豆	6.0—7.0	紫云英	6.0—7.0	杏	6.0—8.0
花生	5.0—6.0	羽扇豆	5.0—6.0	樱桃	6.0—8.0
蚕豆	6.0—8.0	茭白	6.0—7.0	葡萄	5.5—7.0
蓖豆	6.2—7.0	芹菜	6.0—6.5	柑桔	5.0—7.0
向日葵	6.0—8.0	芥菜	5.8—7.0	香蕉	7.0
油菜	6.0—7.0	胡萝卜	5.3—7.0	菠萝	5.0—6.5
棉花	6.0—8.0	萝卜	6.0—7.0	茶	5.0—6.0
甘蔗	6.0—8.0	番茄	6.0—7.0	核桃	6.0—8.0
甜菜	6.0—8.0	黄瓜	5.5—7.0		
芝麻	5.0—7.0	花椰菜	5.5—7.5		

三十三、几种作物产品成分含量表

作物名称	水分（%）	粗蛋白质（%）	粗脂肪（%）	粗纤维（%）	淀粉（%）	粗灰粉（%）
水稻（籽粒）	7.8	7.6	1.4	0.2	79.3	1.7
小麦（籽粒）	8.4	11.7	2.7	6.0	67.5	3.7
玉米（籽粒）	13.5	8.8	4.5	2.1	69.6	1.5
高粱（籽粒）	11.3	7.4	4.2	5.0	70.3	1.8
谷子（籽粒）	10.6	9.8	2.7	6.7	65.6	4.6
大麦（籽粒）	—	13.4	2.5	5.7	54.0	3.0
大豆（籽粒）	7.15—7.65	41.72—42.38	19.97—22.57	—	30.49—33.43	4.60—4.87
花生（籽粒）	6.5—7.5	36.0—27.8	47.0—47.4	1.2—1.6	6.4—14.7	1.8—2.1
甘薯薯（块）	68.8	1.8	0.8	1.3	26.4	1.1
甘薯（薯干）	8.7	3.9	0.6	2.5	71.4	13.2
马铃薯(块茎)	75.0	2.1	0.1	0.7	21.0	1.1

摘自辽宁省《科学种田手册》1970年。

三十四、几种蔬菜成分表（每100g可食部分所含成分数量）

种类	水分（g）	蛋白质（g）	脂肪（g）	碳水化合物（g）	粗纤维（g）	灰分（g）	钙（mg）	磷（mg）	铁（mg）	胡萝卜素（mg）	Vc（mg）
黄豆	8.7	40.5	20.2	21.0	4.6	5.0	190	631	10.2	—	0
绿豆	9.9	23.0	1.5	57.8	4.0	3.8	34	222	9.7	—	0
大白菜	96.0	0.9	0.1	1.7	0.6	0.7	45	29	0.6	—	46
甘蓝	94.5	1.4	0.2	2.3	0.9	0.7	62	28	0.7	0.33	60
菠菜	91.5	2.4	0.3	4.3	0.2	1.8	103	38	1.9	3.0	38
芹菜	93.6	0.5	0.4	3.1	1.2	1.2	110	30	3.1	0.06	7
韭菜	91.8	3.1	0 6	2.7	0.7	1.1	84	43	3.9	2.70	56
莴苣叶	92.9	2.3	0.6	2.6	0.7	0.9	71	35	2.7	1.30	13
莴苣笋	96.0	1.1	0.2	1.8	0.3	0.6	16	141	1.0	—	4
蒜苗	86.4	1.2	0.4	6.7	1.2	0.7	50	33	1.5	0.47	42
大蒜	90.6	1.2	0.3	7.0	0.6	0.3	18	18	0.6	—	—
菜花	90.5	3.3	0.3	3.5	1.1	1.3	15	82	1.2	—	—
马铃薯	80.0	1.8	0.2	16.8	0.4	0.7	13	57	1.3	0.08	27
白萝卜	95.0	0.7	0.2	2.4	0.2	0.9	33	15	1.3	0.01	11

（续）

种类	水分 (g)	蛋白质 (g)	脂肪 (g)	碳水化合物 (g)	粗纤维 (g)	灰分 (g)	钙 (mg)	磷 (mg)	铁 (mg)	胡萝卜素 (mg)	Vc (mg)
红萝卜	91.9	0.6	0.1	5.2	1.4	0.8	17	44	0.4	—	—
胡萝卜	90.5	0.65	0.2	7.0	0.85	0.7	25	28	1.2	3.7	6
茄子	92.6	1.0	0.3	4.4	0.9	0.8	17	30	1.4	0.03	—
番茄	95.0	1.2	0.4	2.2	0.6	0.6	23	26	0.5	0.11	17
黄瓜	96.0	0.7	0.2	2.0	0.7	0.4	31	29	1.1	0.12	11
冬瓜	96.9	0.4	0	1.8	0.6	0.3	10	6	0.4	0.03	15
南瓜	93.0	1.2	0	4.1	0.6	1.1	31	40	1.1	0.42	6
青椒（尖）	93.0	1.4	0.2	3.0	1.9	0.5	17	37	2.1	0.52	75
红辣椒（圆）	92.0	1.0	0.3	4.7	1.5	0.5	7	42	0.6	0.50	80
豇豆	91.0	2.8	0.5	4.3	0.3	0.6	51	60	1.1	0.12	12
老姜	89.1	0.6	0.7	8.1	0.7	0.8	26	22	3.9	0.27	3

摘自上海商品检验局主编，《食品化学分析》，1979年。

三十五、几种水果成分表（每100g可食部分所含成分数量）

种类	水分 (g)	蛋白质 (g)	脂肪 (g)	碳水化合物 (g)	粗纤维 (g)	灰分 (g)	钙 (mg)	磷 (mg)	铁 (mg)	胡萝卜素 (mg)	Vc (mg)
黄岩蜜桔	88.3	0.7	0.1	10.0	0.4	0.5	41	14	0.8	—	—
柠檬	89.4	0.8	0.9	7.9	0.6	0.4	33	24	0.6	—	—
柑桔	85.4	0.9	0.1	12.8	0.4	0.4	56	15	0.2	0.55	34
苹果	86.9	0.3	0.2	11.5	0.9	0.2	22	7	1.0	—	—
香蕉	81.5	1.3	0.8	14.7	0.7	1.0	10	35	0.8	—	—
菠萝	86.3	0.6	0.2	12.2	0.4	0.3	17	12	0.9	0.09	7
荔枝	84.8	0.7	0.6	13.3	0.2	0.4	6	34	0.5	0	3
桃	82.0	0.8	0.6	14.8	0.7	0.7	7	32	0.8	0.02	3
鸭梨	88.1	0.2	0.2	10.6	0.5	0.4	10	7	0.7	—	—
京白梨	83.6	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	3
柿	82.2	0.4	0.2	16.2	0.6	0.4	10	25	0.4	—	—
石榴	78.7	0.6	0.6	16.8	2.5	0.8	13	16	1.6	—	—
甘蔗	84.2	0.2	0.5	12.4	2.3	0.4	8	4	1.3	—	—
西瓜	93.6	0.6	0.4	5.0	0.1	0.3	6	7	0.3	0.18	2
甜瓜	96.1	0.1	0.1	2.9	0.4	0.4	8	8	0.4	0.01	9

（续）

种　类	水分 (g)	蛋白质 (g)	脂肪 (g)	碳水化合物 (g)	粗纤维 (g)	灰分 (g)	钙 (mg)	磷 (mg)	铁 (mg)	胡萝卜素 (mg)	Vc (mg)
葡萄	87.9	0.4	0.6	8.2	2.6	0.3	4	7	0.8	0.04	—
核桃	3.2	15.8	66.8	10.9	1.5	1.8	119	362	3.5	—	—
花生	8.0	26.2	39.2	22.1	2.5	2.0	67	378	1.9	0.04	0
红枣	27.8	2.9	2.3	63.0	2.7	1.3	63	61	3.1	—	—
栗子	53.0	4.0	1.1	39.9	1.0	1.0	15	77	1.5	0.02	60
松子	3.6	15.3	33.3	12.4	2.8	2.6	77	234	6.6	—	—
莲子	13.5	16.6	2.0	61.8	2.2	3.9	89	285	6.4	—	—
葵花子	5.6	30.0	44.6	12.8	2.6	4.1	44	344	4.2	—	—
青梅	91.1	0.9	0.9	5.2	1.0	0.9	11	36	1.8	—	—
桂圆	25.6	3.9	0.1	64.3	2.2	3.9	41	177	4.9	—	—

摘自上海商品检验局主编，《食品化学分析》，1979年。

三十六、主要化学肥料的组成及含量

肥料名称	主要化合物	主要成分含量(%)	备　注
一、氮肥类		N	
硫酸铵	$(NH_4)_2SO_4$	20.5—21.2	
氯化铵	NH_4Cl	25—26	
硝酸铵	NH_4NO_3	32—34.8	
碳酸氢铵	NH_4HCO_3	16.5—17.7	
氨水	NH_4OH	15—20.6	
液体氨	NH_3	82.3	
硝酸钠	$NaNO_3$	15.5—16.5	
硝酸钙	$Ca(NO_3)_2$	10—17.1	
尿素	$(NH_2)_2CO$	40—46.7	
石灰氮	$CaCN_2$	21	
二、磷肥类		P_2O_5	水溶性磷
过磷酸钙	$Ca(H_2PO_4)_2H_2O$	15—22	含有石膏40—50%水溶性磷，不含石膏
重过磷酸钙	$Ca(H_2PO_4)_2H_2O$	30—48	
沉淀磷酸钙	$CaHPO_4$	18—30	柠檬酸溶性磷
钢渣磷肥	$Ca_4P_2O_9$	9—12	柠檬酸溶性磷
钙镁磷肥	$Ca_3(PO_4)_2$	17—21	柠檬酸溶性磷

（续）

肥料名称	主要化合物	主要成分含量（%）	备　注
氨化过磷酸钙	$Ca_3HPO_4 \cdot NH_4H_2PO_4 \cdot CaSO_4$	13	水溶性磷
骨粉	$Ca_3(PO_4)_2$	15—34	难溶性磷
三、钾肥类		K_2O	
硫酸钾	K_2SO_4	45—54	
氯化钾	KCl	50—63.2	
硫酸钾镁	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$	17—26	MgO 8—16
钾石盐	$KCl \cdot NaCl$	14	
钾泻盐	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	10—12	

三十七、几种磷矿粉的含磷量

磷矿粉产地	全磷（P_2O_5%）	有效磷（P_2O_5%）（2%柠檬酸溶性）	枸溶率（有效磷占全磷%）	磷素可给性
贵州开阳	35.98	8.41	23.4	高
贵州遵义	38.66	4.68	12.1	低
云南昆明	38.10	7.96	20.9	高
广西玉林	29.09	5.61	19.3	中
广东海南	17.73	3.97	22.4	高
湖南石门	32.48	1.63	5.17	极低
湖北襄阳	32.44	5.22	16.10	中
湖北黄海	34.53	2.75	11.20	低
江苏锦屏	35.78	1.21	2.40	极低
安徽凤台	22.41	5.62	25.10	高
河南信阳	25.52	4.41	17.30	中
四川峨眉	29.10	7.12	24.50	高
内蒙贺兰	18.84	4.29	22.80	高
摩洛哥	32.06	11.02	34.40	极高
突尼斯	23—30	—	—	—
埃　及	29—32	—	—	—
撒哈拉	30—34	—	—	—
辽宁罗屯	10.32	2.67	26.70	高

摘自中国科学院南京土壤研究所资料，1964年9月。

三十八、有机肥料的养分含量（%）

1.磷肥类

类　别	水　分	有机质	全氮（N）	全磷(P_2O_5)	全钾(K_2O)
人粪（新鲜）	70	20	1.0	0.5	0.4
人尿	90	3	0.5	0.1	0.2
猪粪	82	15	0.6	0.4	0.4
猪尿	95	2.8	0.3	0.1	1.0
马粪	76	20	0.5	0.3	0.2
马尿	90	6	1.2	—	1.5
牛粪	—	14.5	0.3	0.3	0.2
牛尿	—	3.5	0.5	—	0.7
羊粪	—	31.4	0.6	0.5	0.2
羊尿	—	8.3	1.7	—	2.1
鸡鸭粪	—	25.5—26.2	1.1—1.6	1.4—1.5	0.6—0.9
一般底肥	72	25	0.5	0.2	0.6
一般土粪	—	2—5	0.1—0.9	0.2—1.7	0.3—1.6
河、沟、塘泥	—	5	0.3	0.3	1.6
一般堆肥	60—75	15—25	0.4—0.5	0.2—0.3	0.4—0.7
高温堆肥	—	24—42	1.0—1.8	0.3—0.8	0.5—2.5
一般绿肥	>80	17—18	0.4—0.6	0.1—0.2	0.2—0.5

2.各种饼肥的养分含量(%)

种　类	全氮（N）	全磷(P_2O_5)	全钾(K_2O)
大豆饼	7.00	1.32	2.13
芝麻饼	5.80	3.00	1.30
花生饼	6.32	1.17	1.34
棉籽饼	3.41	1.63	0.97
蓖麻子饼	5.00	2.00	1.90
苏子饼	5.84	2.04	1.17
苍耳子饼	4.47	2.50	1.47
椰子饼	3.74	1.30	1.98
葵花籽饼	5.40	2.70	—
大米糠饼	2.33	3.01	1.70
菜籽饼	4.60	2.48	1.40

3.糟渣肥的养分含量（%）

种　类	氮（N）	磷酸(P_2O_5)	氧化钾(K_2O)
啤酒渣	0.78	0.39	0.04
酱油渣（半干）	2.46	0.47	0.45
芝麻酱渣	6.59	3.30	1.30
粉渣（地瓜）	0.26	0.10	—
粉渣（马铃薯）	1.00	0.18	—
豆腐渣（湿）	0.63	0.12	0.17
味精渣	1.83	0.92	—
麦芽渣	3.68	1.82	2.08
甘蔗渣	1.00	4.20	3.30
糖用甜菜渣	0.40	1.50	0.15

4.鱼虾类海肥的养分含量（%）

种　类	有机质	氮（N）	磷酸(P_2O_5)	氧化钾(K_2O)
鱼杂	69.84	7.36	5.34	0.52
鱼鳞	—	3.59	5.06	0.22
鱼肠	65.40	7.21	9.23	0.08
沙鱼骨	—	3.63	0.13	0.40
虾糠	46.34	3.85	2.43—3.34	0.64—1.14
虾皮	—	4.74—5.58	2.71—3.41	0.77—0.84
虾蛄	—	8.20	3.00	—
小酱虾	22.63	2.65	2.15	—
杂鱼	28.66	2.76	3.43	—

5.我国西沙群岛鸟类磷矿的养分含量（%）

鸟粪磷矿种类	氮（N）	磷酸(P_2O_5)	氧化钾(K_2O)
腐泥状鲜鸟粪	3.85	9.61	0.12
粒状鸟粪磷矿	0.52—1.32	6.49—26.87	0.016—0.054
松块状鸟粪磷矿	0.42—0.46	21.50—22.81	0.018—0.03
紧块状鸟粪磷矿	0.11—0.18	8.47—10.60	0.02—0.03
砂质状鸟粪磷矿	0.05—0.33	7.48—22.70	0.02—0.03

6.毛发、蹄角、干血等屠宰场废物氮养分含量（%）

种　　类	兽　　毛	干 血 粉	蹄 角 类
全氮(%)	5—14	13—15	10—14

以上表格摘自北京农业大学编《肥料手册》。

三十九、各种栽培绿肥养分含量

绿肥种类	鲜草（占绿色体的%）				干草（占干物重的%）		
	水分	氮 (N)	磷 (P_2O_5)	钾 (K_2O)	氮 (N)	磷 (P_2O_5)	钾 (K_2O)
冬 季 绿 肥							
紫云英	88.0	0.33	0.08	0.23	2.74	0.70	1.91
黄花苜蓿	83.3	0.54	0.14	0.40	3.23	0.81	2.38
光叶紫花苕子	84.4	0.50	0.13	0.43	3.12	0.83	2.69
嘉鱼苕子	82.6	0.57	0.11	0.24	3.25	0.66	1.40
白花草木樨	—	0.71	0.23	0.61	—	—	—
萝卜菜	90.8	0.27	0.06	0.34	2.89	0.64	3.66
蚕豆	80.0	0.55	0.12	0.45	2.75	0.60	2.25
箭筈豌豆	—	0.54	0.06	0.30	—	—	—
紫花豌豆	81.5	0.51	0.15	0.52	2.76	0.82	2.81
油菜	82.8	0.43	0.26	0.44	2.52	1.53	2.57
夏 季 绿 肥							
田菁	80.0	0.52	0.07	0.15	3.24	0.54	1.68
柽麻	—	0.65	0.15	0.31	2.98	0.50	1.10
猪屎豆	80.5	0.57	0.07	0.17	2.71	0.31	0.82
绿豆	—	0.52	0.12	0.93	2.08	0.52	3.90
豇豆	—	—	—	—	2.54	0.99	1.38
饭豆	82.0	0.50	—	—	2.80	—	—
泥豆	80.0	0.62	0.08	0.72	—	—	—
马料豆	—	0.62	0.11	0.30	2.57	0.46	1.25
草木樨	—	—	—	—	2.46	0.38	2.16

（续）

绿肥种类	鲜草（占绿色体的%）				干草（占干物重的%）		
	水分	氮（N）	磷（P_2O_5）	钾（K_2O）	氮（N）	磷（P_2O_5）	钾（K_2O）
多年生绿肥							
紫穗槐	—	1.32	0.30	0.79	3.02	0.68	1.81
紫花苜蓿	—	0.56	0.18	0.31	0.53	0.53	1.49
红三叶	73.0	0.36	0.06	0.24	2.10	0.34	1.40
苦豆子	—	—	—	—	1.57	0.20	0.38
扁豆秧	—	—	—	—	3.08	0.36	1.65
水生绿肥							
绿萍	94.0	0.24	0.02	0.12	2.77	0.35	1.18
水花生	—	0.15	0.09	0.57	—	—	—
水浮莲	—	0.22	0.06	0.10	—	—	—
水葫芦	—	0.24	0.07	0.11	—	—	—

摘自《肥料知识》。

四十、常见草木灰的养分含量（%）

种　　类	氧化钾(K_2O)	磷　酸(P_2O_5)	氧化钙(CaO)
小杉木灰	10.95	3.10	22.09
松 木 灰	12.44	3.41	25.18
小灌木灰	5.92	3.14	25.09
禾本科草灰	8.09	2.30	10.72
草 木 灰	4.99	2.10	—
棉子壳灰	5.80	1.20	5.92
稻 草 灰(1)	8.03	0.59	1.92
稻 草 灰(2)	5.81	0.45	—
芦 苇 灰	1.75	0.24	—
谷 糠 灰	1.82	0.16	—
棉 秆 灰	2.19	—	—
麻 秆 灰	1.10	—	—
竹 秆 灰	5.56	1.89	—
垃 圾 灰	1.98	1.67	—
灶　　灰(1)	2.48—4.40	0.99—1.17	—
灶　　灰(2)	4.52	1.39	—
山 土 灰	1.07	0.21	—

引自北农大编《肥料手册》，农业出版社，1979年。

四十一、肥水的化学组成

采样地点	pH	硝态氮 (g/L)	总盐量 (g/L)	阴离子(me/L)					阳离子(me/L)		
				NO_3^-	HCO_3^-	SO_4^{--}	Cl^-	总量	Ca^{++}	Mg^{++}	$Na^+ + K^+$
陕西兴平县	8.4	74.2	1.3	5.3	6.1	4.2	5.8	21.4	3.9	11.5	5.97
陕西武功县	8.0	165.2	2.6	11.8	7.0	12.7	7.9	39.4	11.9	23.2	4.33
陕西定边县	—	28.0	5.5	2.0	11.4	33.4	39.0	85.8	7.1	26.0	52.7
山西汾阳县	—	179.2	2.4	12.8	5.8	13.9	12.1	44.6	10.7	14.3	19.6
吉林梨树县	—	127.4	3.2	9.1	8.9	9.7	17.2	44.9	29.0	4.2	11.7

引自中国科学院西北水土保持生物土壤研究所编著《肥水》，科学 出版社，1973年。

四十二、肥水的分级标准

1.肥水中硝态氮的分级标准

水质分级	硝态氮含量(g/m³或ppm)	增产效果
一级	15—30	有增产效果
二级	30—50	增产显著
三级	0—100	增产显著
四级	>100	与淡水掺灌时才有增产效果

2.肥水中含盐量的分级标准

水质分级	含盐量(g/L)	利用情况
一级	<1.5	可用于灌溉各种作物
二级	1.5—3.0	盐害轻微，采用合理灌水技术，可用于灌溉
三级	3.0—5.0	盐害中等，只有在排水良好的农田上，才可用于灌溉
四级	>5.0	盐害严重，不能用于灌溉

3.按氮盐比*评价肥水标准

氮盐比值	利用情况
E<1	利用价值不大
E=1—5	结合当地情况，只能在土壤透水性强、地下水位较深的条件下利用
E=5—10	可直接利用

* 氮盐比(E)$=\frac{N}{S}\times 100$，N=硝态氮的克数/m³，S=总盐的克数/m³。

四十三、城市污水农田灌溉水质标准（1977年）

项　　目	标准（以不超过下列含量为度）
水　　温	35℃
pH　值	5.5—8.5（碱性土农田用5.5—7.5，酸性土农田用6.5—8.5）
无机悬浮物	200mg/L
全 盐 量	非盐碱土农田用，1500mg/L
氯 化 物	非盐碱土农田用，300mg/L（按Cl计）
硫 化 物	1mg/L（按S计）
汞及其化合物	0.001mg/L（按Hg计）
镉及其化合物	0.005mg/L(按Cd计)
砷及其化合物	0.05mg/L(按As计)
铬化合物	0.1mg/L(按六价Cr计)
铅及其化合物	0.1mg/L(按Pb计)
铜及其化合物	1.0mg/L(按Cu计)
锌及其化合物	3.0mg/L(按Zn计)
硒及其化合物	0.01mg/L(按Se计)
氟 化 物	3mg/L(按F计)
石 油 类	6mg/L
挥发性酚	1mg/L
苯	2.5mg/L
三氯乙醛	0.5mg/L
丙 烯 醛	0.5mg/L

摘自农林部科教局环境保护组资料。

四十四、石油工业污水农田灌溉水质标准（北京）

项　　目	试 行 指 标	项　　目	试 行 指 标
悬 浮 物	200mg/L	挥 发 酚	0.5mg/L
全 盐 量	800—1000mg/L	丙 烯 醛	0.1—0.2mg/L
氯 化 物	300mg/L	气　　味	无刺激性臭味
硫 化 物	1 mg/L	颜　　色	无色，清亮
石 油 类	5 mg/L	水　　温	<35℃
苯	1 mg/L	pH 值	6 — 8

四十五、土壤分析结果允许相差（2次平行测定结果之间所允许的差数）

分析项目	分析方法	允许绝对相差
灼失	重量法	0.10%
有机质	$K_2Cr_2O_7$容量法	0.05%
全N	H_2SO_4—$K_2Cr_2O_7$法	0.005%
碱解N	蒸馏法	5ppm
全P_2O_5	比色法	0.005%
速效P	比色法	0.5—1ppm
全K_2O	火焰光度计法 四苯硼重或容量法	0.05%
速效K	火焰光度计法 四苯硼比浊法	5ppm
交换量	容量法	0.5me/100g土
交换性钙	容量法	0.05—0.2me/100g土
交换性镁	容量法	0.3me/100g土
交换性钾	火焰光度法	0.05me/100g土
交换性钠	火焰光度法	0.10me/100g土
交换性酸	容量法	0.05me/100g土
水解性酸	容量法	0.2me/100g土
全盐量	重量法	0.005—0.02%
阴离子CO_3^{2-}	容量法	0.05me/100g土
HCO_3^-	容量法	0.03me/100g土
Cl^-	容量法	0.01—0.1me/100g土
SO_4^{2-}	容量法	0.05—0.2me/100g土
阳离子Ca^{2+}	EDTA容量法	0.02me/100g土
Mg^{2+}	EDTA容量法	0.03me/100g土
K^+	火焰光度法	0.05me/100g土
Na^+	火焰光度法	0.2me/100g土
阳离子与阴离子比较	差减绝对值	±0.2—2me/100g土
$CaCO_3$	气量法	0.50%
$CaSO_4 \cdot ZH_2O$	容量法	0.05%
SiO_2	重量法	0.40%
SiO_2	容量法	0.05%
Fe_2O_3	比色法	0.15%
Fe_2O_3	$K_2Cr_2O_7$容量法	0.15%
Al_2O_3	差减法	0.30%

摘自中国科学院南京土壤研究所编：《土壤理化分析》，1978年。

四十六、土壤农化分析常用符号和代号（同一符号或代号有几种不同意义时，用分号“；”隔开）

符号或代号	汉语名称或释义	符号或代号	汉语名称或释义
a	活度（有效浓度）	min	分
A	吸收值；安培	ml	毫升（容积，10^{-3}升）
Å	埃（10^{-10}米）	mm	毫米（10^{-3}米）
A.R.	分析纯试剂级	mol	摩，摩尔（物质的重）
C	居里（放射单位）	mr	毫微克（现已改用ng）
c	浓度；常数；电导；摄氏温度	mμ	毫微，毫微米（现为n或nm）
c·c	立方厘米，厘米^3（体积）	h	纳（10^{-9}旧称毫微）
cm	厘米（10^{-2}米）	N	当量浓度
C.P.	化学纯试剂级	ng	纳克（10^{-9}克，旧称毫微克）
CV	变异系数	nm	纳米（10^{-9}米，旧称毫微米）
d	分（10^{-1}）；比重或密度；偏差；日	ohm	欧姆
D	光密度；密度	p或P	压力，压强
e	电子	pH	H^+活度指数，酸度
E	电位；消光值	ppb	吉分之……，十亿分之……
EC	电导率；也作L	ppm	兆分之……，百万分之……
eV	电子伏特	R	电阻
g	克（10^{-3}千克）	rpm	每分钟转数
G	重量	s	秒
G.R.	优级纯试剂级	S	西门子（旧称姆欧，电导单位，A/V）
h	高度；小时		
I	光强度；电流	SP	光谱纯试剂级
k	千（10^3）；常数	t	摄氏温度，差异显著性系数
K	常数；开尔文温度		
kg	千克（旧称公斤）	T	滴定度；透光率；热力学温度（T = t + 273K）
l	升（容积，10^{-3}米^3）；长度或厚度		
L	电导率，也作EC	v	体积
LR	化学用试剂级	V	伏特，体积
m	毫（10^{-3}）；米	W	瓦特；重量
M	体积摩尔浓度（旧称克分子浓度，克离子浓度）	$\bar{X}$	多次测定值X的平均值
		r	微克（现已改用μg）
me	毫克当量	δ	离均差
mg	毫克（10^{-3}克）	μ	微（10^{-6}）；微米（现已改用μm）
mho	姆欧（现已改用S）	μg	微克（10^{-6}克，旧作r）

（续）

符号或代号	汉语名称或释义	符号或代号	汉语名称或释义
μl	微升(10^{-6}升)	Σ	总和
μm	微米(10^{-6}米，旧作μ)	Ω	欧姆，也作Ohm
μS	微西，微西门子	⋇	标准磨砂头或接头
S或δ	标准差		

摘自南京农学院主编，《土壤农化分析》，农业出版社，1980年。

四十七、国际制单位的词冠

因数	词冠	代号		旧称
		汉语	国际	
10^{18}	艾可萨(exa)	艾	E	兆兆兆
10^{15}	拍它(péta)	拍	P	千兆兆，千万亿
10^{12}	太拉(tera)	太	T	兆兆，万亿，垓
10^{9}	吉咖(giga)	古	G	千兆，十亿，京
10^{6}	兆(méga)	兆	M	百万
10^{3}	千(kilo)	千	k	
10^{2}	百(hecto)	百	h	
10^{1}	十(déca)	十	da	
10^{-1}	分(déci)	分	d	
10^{-2}	厘(centi)	厘	c	
10^{-3}	毫(milli)	毫	m	
10^{-6}	微(micro)	微	μ	
10^{-9}	纳诺(nano)	纳	n	毫微，纤
10^{-12}	皮可(pico)	皮	p	微微，沙
10^{-15}	飞母托(femto)	飞	f	毫微微，尘
10^{-18}	阿托(atto)	阿	a	微微微，渺

摘自南京农学院主编，《土壤农化分析》，农业出版社，1980年。

四十八、相关系数（r）显著临界值表

自由度	5%	1%	自由度	5%	1%
1	0.997	1.000	24	0.388	0.496
2	0.950	0.990	25	0.381	0.487
3	0.878	0.959	26	0.374	0.478
4	0.811	0.917	27	0.367	0.470
5	0.754	0.874	28	0.361	0.463
6	0.707	0.834	29	0.355	0.456
7	0.666	0.798	30	0.349	0.449
8	0.632	0.765	35	0.325	0.418
9	0.602	0.735	40	0.304	0.393
10	0.576	0.708	45	0.288	0.372
11	0.553	0.684	50	0.273	0.354
12	0.532	0.661	60	0.250	0.325
13	0.514	0.641	70	0.232	0.302
14	0.497	0.623	80	0.217	0.283
15	0.482	0.606	90	0.205	0.267
16	0.468	0.590	100	0.195	0.254
17	0.456	0.575	125	0.174	0.228
18	0.444	0.561	150	0.159	0.208
19	0.433	0.549	200	0.138	0.181
20	0.423	0.537	300	0.113	0.148
21	0.413	0.526	400	0.098	0.128
22	0.404	0.515	500	0.088	0.115
23	0.396	0.505	1000	0.062	0.081

四十九、t值表

自由度	概率				
	0.50	0.10	0.05	0.02	0.01
1	1.000	6.31	12.71	31.82	63.66
2	0.816	2.92	4.30	6.96	9.92
3	0.765	2.35	3.18	4.54	5.84
4	0.741	2.13	2.78	3.75	4.60
5	0.727	2.02	2.57	3.36	4.03
6	0.718	1.94	2.45	3.14	3.71
7	0.711	1.90	2.36	3.00	3.50
8	0.706	1.86	2.31	2.90	3.36
9	0.703	1.83	2.26	2.82	3.25
10	0.700	1.81	2.23	2.76	3.17
11	0.697	1.80	2.20	2.72	3.11
12	0.695	1.78	2.18	2.68	3.06
13	0.694	1.77	2.16	2.65	3.01
14	0.692	1.76	2.14	2.62	2.98
15	0.691	1.75	2.18	2.60	2.95
16	0.690	1.75	2.12	2.58	2.92
17	0.689	1.74	2.11	2.57	2.90
18	0.688	1.73	2.10	2.55	2.88
19	0.688	1.73	2.09	2.54	2.86
20	0.687	1.73	2.09	2.53	2.84
21	0.686	1.72	2.08	2.52	2.83
22	0.686	1.72	2.07	2.51	2.82
23	0.685	1.71	2.07	2.50	2.81
24	0.685	1.71	2.06	2.49	2.80
25	0.684	1.71	2.06	2.48	2.79

（续）

自由度	概率				
	0.50	0.10	0.05	0.02	0.01
26	0.684	1.71	2.06	2.48	2.78
27	0.684	1.70	2.05	2.47	2.77
28	0.683	1.70	2.05	2.47	2.76
29	0.683	1.70	2.04	2.46	2.76
30	0.683	1.70	2.04	2.46	2.75
35	0.682	1.69	2.03	2.44	2.72
40	0.681	1.68	2.02	2.42	2.70
45	0.680	1.68	2.02	2.41	2.69
50	0.679	1.68	2.01	2.40	2.68
60	0.678	1.67	2.00	2.39	2.66
70	0.678	1.67	2.00	2.38	2.65
80	0.677	1.66	1.99	2.38	2.64
90	0.677	1.66	1.99	2.37	2.63
100	0.677	1.66	1.98	2.36	2.63
125	0.676	1.66	1.98	2.36	2.62
150	0.676	1.66	1.98	2.35	2.61
200	0.675	1.65	1.97	2.35	2.60
300	0.675	1.65	1.97	2.34	2.59
400	0.675	1.65	1.97	2.34	2.59
500	0.674	1.65	1.96	2.33	2.59
1000	0.674	1.65	1.96	2.33	2.58
10	0.674	1.64	1.96	2.33	2.58

五十一、四位对数表

对数表

自然数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0969	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1230	1271	1303	1335	1397	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1973	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2143	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2550	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	16	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4535	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13

（续）

自然数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	567	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	5	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

（续）

自然数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	6	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5

（续）

自然数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	比例部分								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9123	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

五十二、化验室的临时急救措施

种类		急救措施
灼伤	火灼	一度烫伤（发红）：把棉花用酒精（无水或90—96%）浸湿，盖于伤处或用麻油浸过的纱布盖敷。最好涂獾油于烫处 二度烫伤（起泡）：用上述处理也可，或用3—5%$KMnO_4$或5%现制丹宁溶液如上法处理 三度烫伤：用消毒棉包扎，请医生诊治
	酸灼	1.若强酸溅撒在皮肤上，先用大量水冲洗，然后用5%$NaHCO_3$洗伤处（或用10%NH_4OH洗之） 2.若为HF灼伤时，用水洗伤口至苍白，然后用现配制2%MgO甘油悬液涂之 3.眼睛酸伤，先用水冲洗，然后再用3%$NaHCO_3$洗眼
	碱灼	强碱溅撒在皮肤或衣服上，用大量水冲洗，可用2%H_3BO_3或2%醋酸洗之 眼睛碱伤先用水冲洗，并用2%H_3BO_3洗，严重者请医治
中毒		1.CO、乙炔、稀氨水及灯用煤气中毒时，应将中毒者移至空气新鲜流动处（勿使着凉），进行人工呼吸，输氧或CO_2混合气 2.生物碱中毒，用活性炭水浊液灌入，引起吐呕 3.汞化物中毒，若灌入口者，应吃生鸡蛋或牛奶(约1升)，使呕吐 4.苯中毒，若误入口者，应服腹泻剂，引起呕吐，吸入者进行人工呼吸，输氧 5.苯酚中毒，大量饮水，石灰水或石灰粉水，引起呕吐 6.NH_3中毒，若口服者应饮带醋或柠檬汁的水，或植物油，牛奶，蛋白质引起呕吐 7.酸中毒，饮入苏打（$NaHCO_3$）水，吃MgO，引起呕吐

（续）

种　类	急　救　措　施
中毒	8.氯化物中毒，应饮2%$CaCl_2$，引起呕吐 9.氰化物中毒，饮浆糊，蛋白，牛奶等，引起呕吐 10.高锰酸盐中毒，饮浆糊，蛋白，牛奶等，引起呕吐
其他	1.各种药品失火，如果电失火，应先切断电源，用CO_2或CCl_4等灭火。油或其它可燃液体着火时，除以上方法外，应用砂或浸湿的衣服等扑灭 2.如果是工作人员触电，不能直接用手拖拉，离电源近的，应切断电源，如果离电源远，应用木棒把触电者拨离电源，然后将触电者放在阴凉处，进行人工呼吸，输氧。

主要参考书

1.南京农学院主编，土壤农化分析，农业出版社，1980年。

2.中国科学院南京土壤研究所编，土壤理化分析，上海科学技术出版社，1978年。

3.M。L。杰克逊著，将柏藩等译，土壤化学分析，科学出版社，1958年。

4.北京农业大学编，农业分析（上、下册），农业出版社，1964年。

5.李庆逵、鲁如坤、陈家坊编著，土壤分析法，科学出版社，1965年。

6.中国农科院华东农业研究所编，土壤肥料分析法，科技卫生出版社，1978年。

7.中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著，土壤和植物中微量元素分析方法，科学出版社，1979年。

8.中国土壤学会土壤农化分析专业委员会编，土壤常规分析法，科学出版社，1964年。

9.李酉开主编，土壤农业化学常规分析方法，科学出版社，1983年。

10.林振骥、劳家柽编，土壤农化分析法，农业出版社，1964年。

11.叶炳等编，土壤理化分析方法，科学出版社，1958年。

12.A.И.耶尔马可夫等著，吴相钰译，植物生化研究法，科学出版社，1956年。

13.华北农业大学等编，定量分析，上海科学技术出版社，1978年。

14.北京师范大学化学系编，简明化学手册，北京出版社，1980年。

15.丘星初编，化学分析手册，化学工业出版社，1960年。

16.北京市环保科研所编，水质物理化学分析基本知识，中国建筑工业出版社，1974年。

17.高检群编，化肥检验，中国财政经济出版社，1976年。

18.上海商品检验局主编，食品化学分析，上海科学技术出版社，1979年。

19.辽宁农科院综合试验室编，农业科学实验仪器的使用和维修，辽宁

人民出版社，1981年。

20.南开大学有仪器分析编写组”编，仪器分析上册，人民教育出版社，1978年。

21.原子吸收光谱分析编写组编，原子吸收光谱分析，地质出版社，1979年。

22.鲁如坤、史陶钧编，农业化学手册，科学出版社，1982年。

23.L.M.沃尔什，J.D.比坦主编，周鸣铮译，土壤测定与植物分析，农业出版社，1982年。

24.P.R.Hesse: A testbook of soil chemical analysis 1971.

25.John A.Dean: Lang's Handbook of chemistry 1973.

26.Weast: Handbook of chemistry and physics 1975.

27.C.A.Black: Methods of soil analysis, 1965 American Society of Agronomy, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin, u.S.A.

28.Chapman, H.D.:Diagnostic Critevia for Plants and soil 1973.