



UANJIANGKEXUEYUGONGCHENGSHIYANJIAOXUEXILIEJIAOCAI
环境科学与工程实验教学系列教材

环境化学实验



● 主 编 顾雪元 毛 亮

HUANJIANG



南京大学出版社

环境科学与工程实验教学系列教材

环境化学实验

主 编 顾雪元 毛 亮



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

环境化学实验 / 顾雪元, 毛亮主编. —南京: 南京大学出版社, 2012. 7

环境科学与工程实验教学系列教材

ISBN 978 - 7 - 305 - 10101 - 4

I. ①环… II. ①顾… ②毛… III. ①环境化学—化学实验 IV. ①X3 - 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 134683 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮编 210093

网 址 <http://www.NjupCo.com>

出 版 人 左 健

丛 书 名 环境科学与工程实验教学系列教材

书 名 环境化学实验

主 编 顾雪元 毛 亮

责任编辑 倪 琦 编辑热线 025 - 83592401

照 排 江苏南大印刷厂

印 刷 南京紫藤制版印务中心

开 本 787×960 1/16 印张 14.5 字数 266 千

版 次 2012 年 7 月第 1 版 2012 年 7 月第 1 次印刷

ISBN 978 - 7 - 305 - 10101 - 4

定 价 26.00 元

发行热线 025 - 83594756 83686452

电子邮箱 Press@NjupCo.com

Sales@NjupCo.com(市场部)

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购图书销售部门联系调换

序

环境科学与工程是实验性很强的学科,教育部高等学校环境科学与工程教学指导委员会将实验教学作为单独的知识领域列入环境科学知识体系中,并在环境类专业人才培养规范中规定了较多的必修学分数。同时,环境保护和可持续发展是国际社会普遍关注的重大命题,当前我国环境保护形势十分严峻,呈现出发达国家几十年中渐次出现的环境问题在我国有集中爆发的趋势,环境科学与工程创造性人才的社会需求极大,对高等学校环境类学生的培养提出了越来越高的要求,众多高校寄望于通过改革实验教学内容和方式,改善学生的实验技能,提高学生的创新能力。

南京大学是国内最早开展环境类实验教学的单位之一,坚持基础性实验与探索性实验相结合、实验技能培养与实验理论分析能力培养相结合的教学模式,积累了丰富的教学经验,形成了鲜明的办学特色,是传统的环境类优秀人才培养基地。

南京大学环境科学与工程实验教学中心于2009年被评为国家级实验教学示范中心,为适应新形势下拔尖创新人才培养的需求,更好地对全国环境科学实验教学的建设发挥示范和辐射作用,决定组织实验教学一线的教师,编写出版环境科学与工程实验系列教材。

该套教材在编写过程中,本着培养具备“扎实的科研创新能力、强烈的社会责任感、宽阔的国际化视野”的环境保护精英人才的宗旨,着力体现“夯实基础、强化专业实验教学、提高应用实践能力、激发创新潜能”的四层次实验教学体系,在实验内容的安排上既贴近实际的环境问题,又结合最新的研究成果,既培养学生扎实的基本功,又激发学生科学研究的兴趣。

本套教材的编写和出版是我们建设国家级实验教学示范中心工作的一项尝试,在教材中难免会出现一些疏漏或错误,敬请读者和专家批评指正,以便我们今后修改和订正。

编委会
2011年8月

前 言

《环境化学实验》是与《环境化学》课程相配套的专业基础实验课,主要针对环境科学专业本科生的教学,也可作为研究生相关课程提供参考。环境化学主要研究污染物在各种环境介质中的存在、化学特性、行为与效应,以及污染控制的化学原理与方法。环境化学作为化学的一个分支学科,同时也与地学、生态学、生物化学、毒理学等学科交叉,具有鲜明的时代性和综合性。环境化学是一门实验学科,尤其是近年来,随着研究手段和分析仪器的进步,环境化学得到了较快发展。掌握环境化学实验技能,是学习环境化学的必要手段。本书希望通过教授环境化学所涉及的实验方法、手段和技能,使学生学习各种分析仪器的原理和使用方法,深化“环境化学”课程的基本知识,促进学生对环境化学领域研究动态及前沿的理解,掌握研究环境化学问题的基本方法和手段。通过实验,使学生得到环境化学研究基本技能的训练,掌握研究问题的基本方法、手段以及相关的数据分析处理能力,同时培养学生理论联系实际的作风、实事求是的科学态度以及严谨细致的工作习惯,为将来从事环境工作打下良好的基础。

本书共包括 30 个实验,实验内容分为“基础性实验”和“综合设计性实验”两个部分。“基础性实验”主要涵盖了污染物在水、土、气等环境介质中的基本迁移、转化过程,是对学生学习环境化学课程的基本训练;“综合设计性实验”以培养学生的独立科研能力为目标,在这一部分中,教师可以根据实验的基本内容和本校的仪器设备条件,对学生进行分组,要求学生在查阅文献的基础上,对实验方法进行调整和改进,设计出最佳实验方案。

附录中包括环境样品的采集和保存方法,实验涉及的大型仪器使用方法,以及国家最新颁布的环境标准和污染物排放标准,以供参阅。

本书是在南京大学环境化学教研室编制的 1989 年版《环境化学实验》一书的基础上,剔除了部分环境监测与环境工程的实验,增加了一些近年来的研究热点,并对一些实验方法进行了改进。参加本书编写的人员为南京大学环境化学教研室的顾雪元、高士祥、杨绍贵、耿金菊、刘红玲、魏忠波、艾弗逊、毛亮、鲜啟鸣、万海勤、唐玉琼等同志。顾雪元、毛亮最后对全稿作了统一修改和审定。限于编者的水平,该书中难免存在缺点和错误,希望读者批评指正。南京大学环境化学本科 2008 级和 2009 级的同学对书中部分实验进行了细致的验证,在此表示感谢。

编 者

2012 年春于南京大学

目 录

第一部分 基础性实验	1
实验一 对二甲苯的正辛醇-水分配系数的估算和测定	1
实验二 土壤活性酸度和潜性酸度的测定	8
实验三 土壤中阳离子交换量的测定	13
实验四 重铬酸钾氧化法测定土壤有机质	17
实验五 土壤有机质的分离与分级	21
实验六 水体氮形态的测定	25
实验七 底泥对菲的吸附	33
实验八 土壤对铜的吸附	38
实验九 腐殖酸对铜的络合	44
实验十 表面活性剂对萘在水溶液中的增溶	48
实验十一 对硝基苯甲腈水解速率常数的测定	55
实验十二 萘在水溶液中的光化学氧化	59
实验十三 紫外光光照下 TiO_2 催化还原水中六价铬	64
实验十四 土壤中铜、锌的形态分析	68
实验十五 土壤/沉积物中磷的形态分析	74
实验十六 水中有机氯农药的分析检测	81
实验十七 藻类对水中磷的摄取	86
实验十八 水体富营养化程度的评价	91
实验十九 分光光度法测定漆酶酶活	98
实验二十 土壤脲酶活性的测定	102

实验二十一 铜对辣根过氧化物酶活性的影响	105
实验二十二 米氏方程的测定	109
第二部分 综合性实验	115
实验二十三 大气气溶胶中多环芳烃的测定及来源分析	115
实验二十四 除草剂在土壤中的迁移	128
实验二十五 农药在土壤中的降解与残留	133
实验二十六 重金属在土壤-植物中的累积和迁移	139
实验二十七 重金属污染土壤的化学修复——EDTA 对土壤中铜的 淋洗	144
实验二十八 农药在鱼体内的富集	150
实验二十九 四溴双酚 A 对斑马鱼胚胎发育过程的影响	156
实验三十 饮用水氯化消毒处理及三卤甲烷生成势 THMFP 的测定	164
附 录	169
附录一 实验室安全须知	169
附录二 实验室常见仪器的使用和管理	171
附录三 环境化学实验室常用试剂的使用和管理	181
附录四 环境样品采集与保存	184
附录五 我国环境标准选编	199

第一部分 基础性实验

实验一 对二甲苯的正辛醇-水分配系数的估算和测定

有机物理化学参数的估算一直是环境化学研究的重点和热点课题之一。有机化合物的正辛醇-水分配系数(K_{ow})是指平衡状态下化合物在正辛醇相和水相中浓度的比值。正辛醇是一种长链烷烯醇,在结构上与生物体内的碳水化合物和脂肪类似。因此,可以用正辛醇-水分配体系来模拟研究生物-水体系,反映化合物在水相和有机相之间的迁移能力,它是衡量有机物脂溶性大小、描述有机化合物在环境中行为的重要理化性质参数。通过对某一化合物分配系数的测定,可以得到该化合物在环境行为方面许多重要的信息,特别是对有机物在环境中的危险性评价方面,分配系数的研究是不可缺少的。

同时正辛醇-水分配系数 K_{ow} 在定量结构与活性相关(QSAR)研究中是最重要的参数之一。有机物在环境中的行为,诸如水溶性、毒性、土壤沉积物的吸附常数和生物富集因子均与 K_{ow} 密切相关。测定分配系数的方法有振荡法、产生柱法和高效液相色谱法。 K_{ow} 的估算法主要有 Leo 碎片常数法、分子连接性指数估算法和溶剂回归方程估算法等。

一、实验目的和要求

- (1) 了解测定有机化合物的正辛醇-水分配系数 K_{ow} 的意义和方法。
- (2) 掌握用紫外分光光度法测定分配系数的操作技术。
- (3) 掌握利用基团贡献法在线估算正辛醇-水分配系数 K_{ow} 的方法。

二、实验原理

有机化合物在辛醇相中的平衡浓度与水相中该化合物非离解形式的平衡浓度的比值,即为该有机化合物的辛醇-水分配系数。

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \quad (1-1)$$

式中: K_{ow} ——分配系数;

C_o ——平衡时有机化合物在正辛醇相中的浓度;

C_w ——平衡时有机化合物在水相中的浓度。

测定分配系数的方法很多,包括振荡法、产生柱法、液-液流萃取法、高效液相色谱法、动电色谱法等。其中,振荡法是通过振荡使得两相达到平衡后确定正辛醇及水相中的浓度,得到正辛醇-水分配系数。它对物质纯度要求很高,测定结果较为准确,最为经典。目前,估算正辛醇-水分配系数 K_{ow} 的方法包括基团贡献法、分子法、分子连接性指数法等。其中,基团贡献法是将化合物的 K_{ow} 值表达为分子各组成原子或原子团独立贡献和分子结构特征贡献的线性加和,估算结果精度较高,既简便又精确,是目前应用较广的一种方法。

本实验中采用一种基团贡献法原理的 Molinspiration 软件,根据化合物的分子结构,估算有机物的正辛醇-水分配系数。再采用振荡法,使有机物在正辛醇相和水相中达到平衡后离心分离,测定水相中有机物浓度,由此测定分配系数。将两种方法结果进行比较,掌握实验测定和估算正辛醇-水分配系数的方法。

三、仪器和试剂

1. 仪器

- (1) 紫外分光光度计(带石英比色皿)。
- (2) 全温度恒温振荡器。
- (3) 离心机。
- (4) 具塞玻璃离心管:30 mL×4。
- (5) 移液管:1 mL×1,10 mL×1。
- (6) 容量瓶:10 mL×2,25 mL×5,50 mL×1。
- (7) 玻璃注射器:5 mL×4。

2. 试剂

- (1) 正辛醇:分析纯。
- (2) 乙醇:95%,分析纯。
- (3) 对二甲苯:分析纯。

四、实验步骤

1. 对二甲苯正辛醇-水分配系数的估算

(1) 打开网址 <http://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties>, 出现绘图框(图 1-1)。

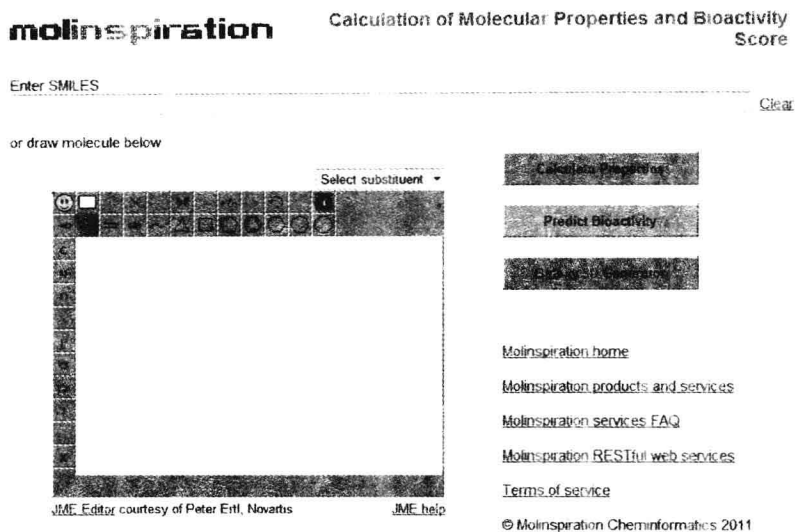


图 1-1

(2) 在绘图框内绘制对二甲苯化学结构式(在相应位置加化学键的时候出现蓝色框才能正确连接),如图 1-2 所示。

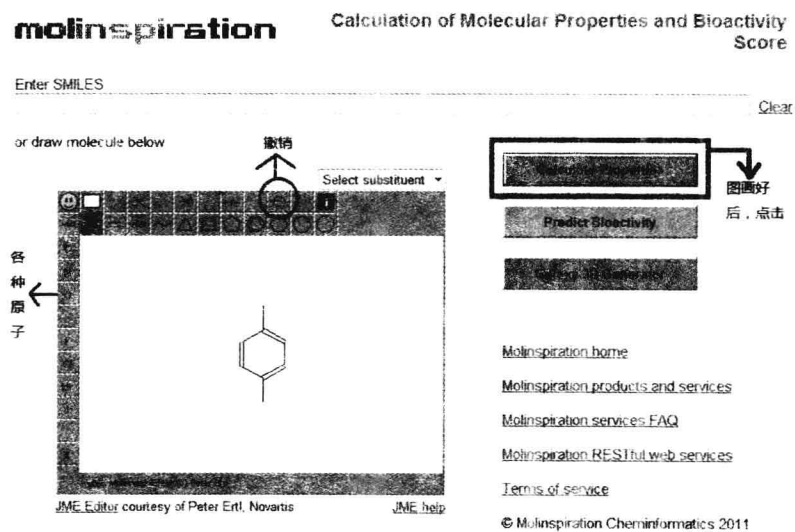


图 1-2

(3) 绘图完毕,点击 Calculate Properties,得到 miLogP 值,即对二甲苯的正辛醇-水分配系数,如图 1-3 所示。

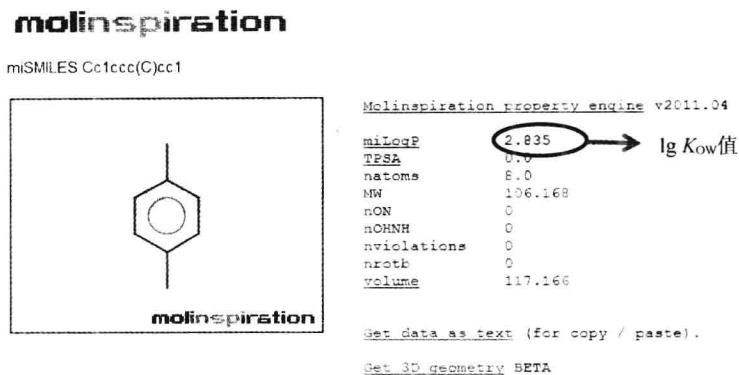


图 1-3

2. 对二甲苯正辛醇-水分配系数的测定

(1) 对二甲苯标准曲线的绘制

移取 1.00 mL 对二甲苯于 10 mL 容量瓶中,用乙醇稀释至刻度线,摇匀。取该溶液 0.20 mL 于 50 mL 容量瓶中,再以乙醇稀释至刻度线,摇匀,此时浓度为 $400 \mu\text{L/L}$ 。在 5 只 25 mL 容量瓶中各加入该溶液 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL,用水稀释至刻度线,摇匀。在分光光度计上,选择波长为 227 nm 的光,以水作参比,测定标准系列的吸光度 A 。以 A 对浓度 C 作图,即得标准曲线。

(2) 正辛醇-水分配系数的测定

移取 0.40 mL 对二甲苯于 10 mL 容量瓶中,用正辛醇稀释至刻度线,配成浓度为 $4.00 \times 10^4 \mu\text{L/L}$ 的溶液。用移液管取此溶液 1.00 mL 于具塞 30 mL 玻璃离心管中,再准确移取 9.00 mL 水。做 3 份平行实验,同时做空白实验,即加入 1 mL 纯的正辛醇于 30 mL 具塞离心管中,精确加入 9 mL 水。

塞紧塞子,在全温度恒温振荡机上在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下振荡 2 h (150 r/min),然后离心分离 (3 000 rpm 离心 5 min)。用滴管小心吸去上层正辛醇,用注射器取底部水样,在 227 nm 波长下,以空白实验的水相为参比溶液,测定水相吸光度,由标准曲线查出其浓度。

五、数据处理

(1) 估算得到 miLogP 值即为估算的 $\lg K_{ow}$ 。

(2) 测定的分配系数的计算公式如下。

$$\lg K_{ow} = \lg \frac{C_o V_o - C_w V_w}{C_w V_o} \quad (1-2)$$

式中: C_o, C_w ——分别为初始时对二甲苯在正辛醇相和平衡时在水相中的浓度, $\mu\text{L/L}$;

V_o, V_w ——分别为正辛醇相和水相的体积, mL 。

根据测定结果,按上述公式求 $\lg K_{ow}$,取 3 次测定结果的平均值。

六、讨论和注意事项

1. 讨论

正辛醇-水分配系数的测定方法主要为直接法和间接法,直接法主要有摇瓶法、两相滴定法和萃取法;间接法主要有产生柱法和色谱法(包括固相微萃取技术)。它们有不同的使用范围和局限性。辛醇-水分配系数的估算方法按其对待溶质的处理方法不同可分为两大类,一类是以整个分子为研究对象的分子法,如摩尔体积法;另一类是根据分子的结构信息进行估算的结构性能法,如分子连接性指数法、基团贡献法。基团贡献法如 Leo 碎片常数法、Meylan 和 Howard 的 AFC 基团贡献法、三水平基团贡献法、基团贡献溶剂化模型法、UNIFAC 基团贡献法等等,其优缺点及使用局限性可查阅相关的资料。以下主要介绍一些常用的方法供参考和学习。

(1) Leo 碎片法估算分配系数的方法

分配系数除以上实验上介绍的基团贡献法外,还可以采用 Leo 碎片法估算。估算公式如下。

$$\lg K_{ow} = \sum_{i=1}^n a_i f_i + \sum b_j f_j \quad (1-3)$$

式中: f_i ——化合物中某个部分对分子疏水性的贡献,称为疏水片断常数;

f_j ——分子中的某种结构因素;

a_i, b_i ——分别为某片断和某结构因素在化合物中重复出现的次数,称为数值因子。

某些碳原子的 f 值列于表 1-1 中。

表 1-1 某些碳原子的 f 值

碎片	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	H	$\dot{\text{C}}$	$\dot{\text{C}}\text{H}$	$\text{C}^{\bullet}$
f	0.20	0.23	0.13	0.355	0.225

表中： $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$ 为饱和的带氢碳原子； $\dot{\text{C}}$ 为芳环中无氢碳原子； $\dot{\text{CH}}$ 为芳环中带氢碳原子； $\overset{*}{\text{C}}$ 为芳环中稠合碳原子。

现在以对二甲苯和萘的 $\lg K_{\text{ow}}$ 估算为例：

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{ow}}(\text{对二甲苯}) &= 2f\left(\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}\right) + 6f(\text{H}) + 2f(\dot{\text{C}}_2) + 4f(\dot{\text{CH}}) \\ &= 2 \times 0.20 + 6 \times 0.23 + 2 \times 0.13 + 4 \times 0.355 \\ &= 3.46 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{ow}}(\text{萘}) &= 2f(\overset{*}{\text{C}}) + 8f(\dot{\text{CH}}) \\ &= 2 \times 0.225 + 8 \times 0.355 \\ &= 3.29 \end{aligned}$$

(2) 分配系数的间接测定法

测定有机物辛醇-水分配系数的常规方法是摇瓶法，这种方法简便易行，适合学生实验。但其缺点是测定大量的化合物时费时太多，而且对高脂溶性的化合物测定误差大。通常认为摇瓶法只适用测定范围为 $-2 \sim 4$ 的 $\lg K_{\text{ow}}$ 。

反相高效液相色谱法是这几年常用的间接测定有机物正辛醇-水分配系数的方法，适用于 $\lg K_{\text{ow}} = 0 \sim 6$ ，特殊情况下也可扩展至 $\lg K_{\text{ow}} = 6 \sim 10$ 的化合物。这种方法是利用反相液相色谱系统来模拟正辛醇-水分配体系，在分析柱上进行分离的过程。化合物进入色谱柱后，随着流动相在溶剂流动相和烃类固定相之间进行分配。化合物在柱中的保留值与其烃-水分配系数成比例，亲水性化合物先洗脱，亲脂性化合物后洗脱。在系统中测量出化合物的容量因子 K （即保留时间），再根据 $\lg K - \lg K_{\text{ow}}$ 标准曲线计算化合物的 $\lg K_{\text{ow}}$ 。与振荡法相比，色谱法是目前测定正辛醇-水分配系数方法中研究最多的。

2. 实验注意事项

(1) 正辛醇的气味比较大，因此实验时动作要迅速，防止太多的气体溢出。做完实验后，废液要倒入废液瓶中。

(2) 测定水相吸光度时，用滴管吸取上层辛醇，注意要将辛醇吸干净，以防干扰测定。或用长滴管穿过正辛醇相，将水相吸出，注意不要将辛醇吸出。更好的办法是，利用带针头的玻璃注射器移取水样。首先在玻璃注射器内吸入部分空气，当注射器通过正辛醇相时，轻轻排出空气，在水相中吸取足够的溶液时，迅速抽出注射器。卸下针头后，即可获得无正辛醇污染的水相。

(3) 每个样品均需要用不同的吸管或玻璃注射器，以防实验的误差。

(4) 正辛醇最好预饱和,以减小实验误差。将 20 mL 正辛醇与 200 mL 二次蒸馏水在振荡器上振荡 24 h,使二者相互饱和,静止分层后,两相分离,分别保存备用。

(5) 比色皿在使用前后,应用乙醇洗干净,以免残存化合物吸附在比色皿上。

七、思考题

(1) 空白实验如何做,振荡法测定化合物的正辛醇-水分配系数有哪些优缺点?

(2) 如果以环己烷代替正辛醇,试比较对二甲苯的环己烷-水分配系数的大小。

(3) 试用 Leo 碎片法和基团贡献法估算 α -甲基萘的辛醇-水分配系数。

(4) 简单阐述 K_{ow} 在环境化学中的意义。

参考文献

[1] 陈红萍,刘永新,梁英华. 正辛醇-水分配系数的测定及估算方法[J]. 安全与环境学报,2004,6(4):82-86.

[2] 盛卫心,戎宗明,英徐根. 基团贡献法分子设计研究的进展[J]. 化学工业与工程,2007,24:457.

[3] 侯海锋,等. 多氟代、多氯代和多溴代二苯并对二噁英化合物的一些性质的比较研究[J]. 化学学报,2011,69(6):617-626.

[4] OECD. OECD Guidelines for testing of chemicals 107[S],1992.

[5] 宋斌,张宏哲. 反相高效液相色谱法测定酚类化合物的正辛醇-水分配系数[J]. 山东化工,2011,3:67-71.

(魏钟波 王遵尧 编写)

实验二 土壤活性酸度和潜性酸度的测定

土壤酸度是影响土壤理化性质的重要参数。土壤的酸碱度一般用 pH 表示。土壤酸碱性的来源不仅决定于土壤溶液中 H^+ 的浓度,也取决于土壤胶体上致酸离子(H^+ 和 Al^{3+})或致碱离子(Na^+)的数量,及土壤中酸性盐类或碱性盐的存在。土壤酸度根据其表现形式可分活性酸度和潜性酸度,前者即为土壤溶液中游离的 H^+ 的浓度反映出来的酸度,常表示为土壤的 pH;后者为致酸离子通过离子交换作用产生 H^+ 才显示的酸性。一般而言,土壤的潜性酸度远大于其活性酸度。

一、实验目的和要求

- (1) 了解土壤活性酸度和潜性酸度的含义,及其在环境化学研究中的实际意义。
- (2) 掌握不同土壤酸度的测量方法。
- (3) 熟练掌握 pH 计的使用方法。

二、实验原理

土壤活性酸度即为测定的土壤 pH,它是土壤溶液中氢离子活度的负对数,是土壤最重要的物理化学性质之一。一般采用在水或一定背景电解质的土壤悬浊液中进行测定,其中酸性土壤常采用 1 mol/L KCl 溶液、中性或碱性土壤常采用 0.01 mol/L $CaCl_2$ 溶液。土壤在 KCl 或者 $CaCl_2$ 溶液中的 pH 较水中低,因此,测定结果应当注明所用盐溶液。测定土壤 pH 时,水土比对测定结果的有较大影响。水土比例越大,pH 升愈高。国际土壤学会规定水土比为 2.5 : 1,在我国例行分析中以 1 : 1,2.5 : 1,5 : 1 较多,为使测定结果更接近田间的实际情况,水土比以 1 : 1 或 2.5 : 1 较好,盐土用 5 : 1。悬浊液经充分搅拌后,静置一段时间,用 pH 计测定。测定时,常用玻璃电极为指示电极,甘汞电极为参比电极。玻璃电极浸没于下层土壤中,参比电极置于上层清液中。近年来出现的复合 pH 电极使用更为简便,直接将玻璃电极的球泡浸没于下层土壤悬浊液中即可。

潜性酸度是吸附在土壤胶体上的致酸离子(H^+ 和 Al^{3+})引起的浓度,它只有在 H^+ 和 Al^{3+} 被其他阳离子交换而转入土壤溶液之后,才显示其酸度,一般用 mmol/100 g(或 cmol/kg)表示。潜性酸度又分为代换性酸度和水解性酸度,前

者采用中性盐(如 KCl)交换测定,后者采用强碱弱酸盐(如 CH_3COONa)进行测定。其中氯化钾法又可分平衡法和淋洗法两种。平衡法适用于潜性酸度较小的土壤,经实验比较,发现一次平衡法所测得的交换酸仅为淋洗法结果的 45%~81%。

这种结果差异与土壤吸附交换性氢和铝的松紧程度有关,因此本实验中选用淋洗法。土壤胶体上的致酸离子(H^+ 和 Al^{3+})淋洗时被 K^+ 交换而进入溶液,当用 NaOH 标准溶液滴定淋洗液时,不但滴定了土壤中原有的交换性 H^+ ,也滴定了交换性 Al^{3+} 水解产生的 H^+ ,所得结果为交换 H^+ 和 Al^{3+} 的总和,称为交换性酸总量。另取一份浸出液,加入足量的 NaF 溶液, F^- 与 Al^{3+} 形成络合离子 $[\text{AlF}_6]^{3-}$,从而防止了 Al^{3+} 的水解。再用标准氢氧化钠溶液滴定,所得结果为交换性 H^+ ,两者之差为交换性 Al^{3+} 。

三、仪器和试剂

1. 仪器

- (1) 带复合电极的 pH 计。
- (2) 研钵。
- (3) 2 mm 筛。
- (4) 电热板。
- (5) 高型烧杯:50 mL×3。
- (6) 容量瓶:1 000 mL×1,250 mL×2。
- (7) 烧杯:500 mL×3,1 000 mL×1。
- (8) 移液管:25 mL×1。
- (9) 碱式滴定管:50 mL×1。
- (10) 锥形瓶:250 mL×4。
- (11) 漏斗×1。
- (12) 铁架台×2,铁圈×1,滴定管夹×1。

2. 试剂

(1) 无二氧化碳水:将纯水在电热板上加热煮沸,加盖冷却至室温,即用即配。

(2) pH=4.01 的标准缓冲溶液:10.21 g 在 105 °C 烘过的邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$,分析纯),用水溶解后定容至 1 L。

(3) pH=6.87 的标准缓冲溶液:3.39 g 在 50 °C 烘过的磷酸二氢钾(KH_2PO_4 ,分析纯)和 3.53 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4 ,分析纯),溶于水后定容至 1 L。

(4) pH=9.18 的标准缓冲溶液:3.80 g 硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,分析纯)溶于无二氧化碳的冷水中,定容至 1 L。

(5) 0.01 mol/L 氯化钙溶液:称取 1.470 g 氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯)溶于 800 mL 水中(pH=7 左右),用少量盐酸或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节 pH 至 6 左右,然后定容至 1 L。

(6) 1.0 mol/L 氯化钾溶液:称取 74.55 g 氯化钾(KCl,化学纯)溶于水中,然后稀释至 1 L。

(7) 酚酞指示剂:1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇(95%)中。

(8) 3.5%氟化钠溶液:3.5 g 氟化钠(NaF ,化学纯)溶于 80 mL 无二氧化碳水中,以酚酞作指示剂,用稀氢氧化钠或稀盐酸滴至微红色(pH=8.3),最后稀释至 100 mL,贮于塑料瓶中。

(9) 0.020 0 mol/L 氢氧化钠标准溶液:0.8 g 氢氧化钠(NaOH ,分析纯)溶于 1 000 mL 无二氧化碳水中,以酚酞作指示剂,用 0.1 g 左右邻苯二甲酸氢钾标定其浓度。

(10) 邻苯二甲酸氢钾(分析纯)。

四、实验步骤

1. 土壤活性酸度的测定

(1) 待测液的制备:称取通过 2 mm 筛的风干土样 10 g 于 50 mL 高型烧杯中,加入 25 mL 0.01 mol/L 氯化钙溶液。用玻璃棒剧烈搅动 1~2 min,静置 30 min,此时应避免空气中氨或者挥发性酸气体的影响,做 3 个平行样。

(2) pH 仪校正:采用双点法或三点法校正 pH 计,将 pH 电极从饱和 KCl 浸泡液中取出,拔开 pH 复合电极侧面的橡皮塞,用水冲洗电极球泡后,用吸水纸轻轻吸干表面水分。将电极插入第一个缓冲溶液中,按“校正”键开始校正。待稳定后移出电极,用水冲洗净,吸干水分后插入另一标准缓冲溶液中,重复进行校正。最后移出电极,用水冲洗后插入饱和 KCl 溶液中待用。

(3) 测定:将 pH 复合电极的球泡浸入待测土样的下部悬浊液中,并轻微摇动以去除玻璃表面的水膜,注意电极不要碰到烧杯壁,待读数稳定后,记录待测液 pH。每个样品测完后,立即用水冲洗电极,并用滤纸将水吸干再测定下一个样品。在较为精确的测定中,每测完 5 个或 6 个样品后,需要将电极在饱和氯化钾溶液中浸泡一下,以保持内部参比液为氯化钾溶液所饱和,然后用 pH 标准缓冲溶液重新校正仪器。测量完毕后将 pH 电极放回电极浸泡液中。

2. 潜性酸度的测定

(1) 称取 10.00 g 土壤样品过 2 mm 筛风干土壤,放在已铺好滤纸的漏斗