

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

土壤农化专业用

农业出版社

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

土壤农化专业用

农 业 出 版 社

主 编 南京农学院 史瑞和 鲍士旦  
副主编 沈阳农学院 劳家桎 陈小萱  
编写者 北京农业大学 李酉开  
浙江农业大学 袁可能 余允贵  
华南农学院 郭媛娟 游植麟  
西南农学院 陶启珍 青长乐  
西北农学院 安战士

2116/17

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

农业出版社出版 (北京朝内大街130号)  
新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 24.25印张 568千字  
1980年12月第1版 1983年10月北京第4次印刷  
印数 25,601—32,600册  
统一书号 16144·2143 定价 2.55元

## 前 言

土壤是农业生产的基础，摸清土壤底细，研究植物营养和作物施肥，都需要化学分析工作。建国以来，在毛主席革命路线指引下，我国广大土肥工作者走与工农相结合的道路，与贫下中农一起，开展群众性土壤普查，进行土壤和作物营养诊断，指导作物施肥，土壤农化分析工作在提高农业生产上起了重要的作用。

土壤农化分析包括土壤分析、植物分析和肥料分析三个方面。土壤分析主要是土壤的基本化学特性分析，包括化学组成、肥力特性、交换性能、酸碱度、盐分等，为土壤分类、土地资源开发利用、土壤改良、合理施肥等提供依据。

植物分析包括两个方面。一是植物养分含量的分析，研究在不同土壤、气候条件和不同栽培措施与施肥技术影响下，植物体内养分含量的变化，为合理施肥提供参考数据；二是收获品质的分析，如蛋白质、糖分、淀粉、油分等含量的分析。品质分析不仅是对食物和饲料的检定，而且对新品种的选育具有重要意义。

肥料分析是确定肥料中某一营养成分的百分含量。根据分析要求，或测定这种成分的总量，或测定对植物直接有效的那一部分养分的含量。矿质肥料的分析，检验矿质肥料或化学肥料符合于规定标准的程度，是商品检验的一项重要内容。肥料的施用量是根据分析结果或规定标准来计算的。有机肥料的分析，可以了解养分含量和堆制贮存过程中养分的变化，从而对堆制贮存方法提出改进意见。这些测定也为按规定用量施用肥料提供数据。

土壤农化分析既是一门技术性较强的课程，又是一门应用学科。既要学好基础理论、基本知识和基本操作，还要学会使用现代分析仪器；同时又要学好专业课和农学类课程，才能正确地把分析结果应用到生产实际和科学研究中去。这里特别需要强调的是，由于现代分析仪器和自动化装置的应用，大大加快了分析工作的进度，现代化分析仪器在分析工作中成了不可缺少的工具。但是现代化仪器的使用，同样离不开分析化学的基本原理和操作。复杂的精密仪器，对样品的预处理有时要求更高。因此基本理论、基本知识和基本操作训练就显得更加重要。

土壤科学的发展，对测试手段不断提出新的要求。如果就三十年以前的常规土壤分析项目来看，在今天，内容和方法都有了很大改变。在五十年以前，我们要分析一个元素，例如N、P、K、Zn、B等，一个有经验的工作人员，在设备比较完善的实验室中平均一天只能完成十个左右的土壤样本。而目前由于现代分析仪器的应用，如最常用的有原子吸收分光光度计，各种光谱仪，各种离子选择性电极以及自动化分析仪，使测试的精密度和速度有了很大的提高。另外，电子计算机在土壤农化分析工作中的应用，也大大加快了分析工作的进展。例如用电子计算机控制中子活化分析装置来分析作物和肥料中N、P、K、Ca、Mg、Cl、Si七种元素的含量，它按照编好的程序工作，实现自动化进样，自动分析这些元素，自动进行数据处理，自动打印出分析结果，每八小时可分析

500个样品，大大提高了工作效率和分析结果的精密度。

另外，分析方法也有很大改进。例如样品一次消煮可同时测定N、P、K。为了适合自动化分析仪器的使用，不仅操作步骤简化了，分析方法渐趋统一。例如土壤速效磷的提取，三十年前大约采用了二、三十种不同的提取剂，现在已基本上一致，石灰性土壤和酸性土壤分别可以用一个试剂提取。

由于现代化分析仪器的应用和分析方法的改进，分析工作的速度加快了，对土壤样品的采集也有了新的认识。目前一致趋向于在一定面积的土壤上采取更多的样品，进行更多的分析项目，累积更多的数据，应用电子计算机进行综合性分析，获得可靠的结论，构成合理的建议。

当前我国土壤农化分析工作也有很大进展，不仅很多研究单位建立了现代化的分析实验室，配备了现代分析仪器，改进分析方法，增加分析项目，而且很多基层单位如县农科所、大队农科站也建立了分析实验室。开展群众性的土壤普查，进行土壤和作物营养诊断，促进了农业生产的发展。许多地区经土壤普查、速测诊断后，发现土壤缺磷或缺钾，施用磷肥或钾肥，产量大幅度增加。同时速测诊断工作的广泛开展，增加了群众性科学实验的活动内容，提高了群众科学技术水平。

本课程内容多，而且都要做实验，约需180—200学时。由于各地区土壤类型不同，农业生产情况不一，存在的问题也不尽相同，各校在使用教材时，可酌情增减，或有所侧重。

随着土壤农化分析的发展，本教材中比色分析占了较大的比重，仪器分析也有所增加，为了加强基本技能训练，教材中还适当地安排了若干重量和容量分析方法。并对同一分析项目并列了几个方法，以照顾分析目的和设备条件的差异。这样既注意反映了当前先进水平，介绍了较多的仪器分析方法，又考虑到基层单位的实际情况，介绍了简便快速的分析方法。另外，对每个测定方法原理的说明，力求深入浅出，操作步骤阐述详细具体，并辅以注解，以便同学更好地掌握分析原理和操作技术。

现代化分析仪器是分析工作中不可缺少的手段。高等农业院校应尽快用现代化仪器装备实验室，迅速实现科学技术的现代化。教材中新增加一章介绍常用的几种现代分析仪器，希望各院校积极创造条件，为土化专业开设《仪器分析》课。

# 目 录

第一章 土壤农化分析的基本知识 .....	1
第一节 土壤农化分析用的纯水、试剂和器皿 .....	1
一、纯水的制备和质量检查 .....	1
二、试剂的选用和保藏 .....	4
三、器皿的选用和洗涤 .....	5
第二节 土壤农化分析方法的选择 .....	9
第三节 土壤农化分析的误差和数据处理 .....	12
一、误差和允许误差 .....	12
二、误差的检验和减免 .....	13
三、分析数据的处理 .....	15
第二章 土壤样品的采集和制备 .....	25
第一节 土壤样品的采集 .....	25
一、土壤样品采集的原则和方法 .....	25
二、采集土壤样品的工具 .....	29
第二节 土壤样品的制备和保存 .....	30
一、新鲜样品和风干样品 .....	30
二、样品的风干、制备和保存 .....	30
第三节 土壤水分测定——烘干法 .....	31
第三章 土壤有机质的测定 .....	33
第一节 概述 .....	33
一、土壤有机质含量及其在肥力上的意义 .....	33
二、土壤腐殖质及其分离的知识 .....	34
三、土壤有机质不同测定方法的比较和选用 .....	34
第二节 土壤有机质的测定 .....	36
一、重铬酸钾容量法——外加热法 .....	36
二、重铬酸钾容量法——水合热法 .....	39
三、铬酸、磷酸湿烧法——测定二氧化碳法 .....	40
第四章 土壤中氮的测定 .....	43
第一节 土壤中氮的存在形态、含量及其在肥力上的意义 .....	43
第二节 土壤全氮量的测定 .....	44
一、概述 .....	44
二、土壤全氮量的测定方法 .....	46

第三节 土壤有效氮的测定 .....	50
一、概述 .....	50
二、水解性氮的测定 .....	52
三、铵态氮的测定 .....	54
四、硝态氮的测定 .....	57
第五章 土壤中磷的测定 .....	61
第一节 土壤全磷的测定 .....	62
一、概述 .....	62
二、土壤全磷测定方法一—— $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 法 .....	63
三、土壤全磷测定方法二—— $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 熔融法 .....	65
第二节 土壤速效磷的测定 .....	66
一、概述 .....	66
二、土壤有效磷的化学浸提方法 .....	67
三、同位素稀释法测定“ $A$ ”值 .....	72
四、同位素交换磷, 又称“ $E$ ”值, 其数值与“ $A$ ”值接近 .....	73
五、阴离子交换树脂法 .....	74
六、盆钵试验 .....	74
第三节 土壤磷的分级方法 .....	75
一、磷酸铝的分离测定 .....	75
二、磷酸铁的分离测定 .....	75
三、磷酸钙的分离测定 .....	76
四、还原态可溶磷酸盐(即闭蓄磷酸铁和磷酸铝) .....	76
五、土壤有机磷的分离测定 .....	77
第六章 土壤中钾的测定 .....	79
第一节 土壤中钾的含量、存在形态及其在肥力上的意义 .....	79
第二节 土壤全钾的测定 .....	80
一、概述 .....	80
二、土壤全钾测定方法一—— $\text{HF—HClO}_4$ 消煮、火焰光度法测定 .....	80
三、土壤全钾测定方法二—— $\text{NaOH}$ 熔融, 四苯硼钠容量法 .....	84
第三节 土壤中速效钾和缓效钾的测定 .....	88
一、概述 .....	88
二、土壤速效钾的测定 .....	90
三、土壤缓效钾的测定—— $1\text{N}$ 热 $\text{HNO}_3$ 浸提, 火焰光度计测定 .....	93
第七章 土壤阳离子交换性能的分析 .....	95
第一节 酸性土壤交换量和交换性阳离子的测定 .....	96
一、概述 .....	96
二、交换量的测定方法—— $\text{NH}_4\text{OAc}$ 法 .....	97
三、氯化钡—硫酸快速测定法 .....	99

四、交换性盐基的测定 .....	100
五、交换性酸的测定 .....	104
六、活性酸 (pH) 的测定 .....	106
七、石灰需要量的测定 .....	109
第二节 石灰性土壤交换量的测定 .....	109
一、交换剂的选择 .....	109
二、交换量的测定 .....	110
三、石灰性土壤交换性盐基组成的测定 .....	112
第三节 盐碱土交换量和交换性钠的测定 .....	113
一、易溶盐的洗除与交换剂的选择 .....	113
二、交换量的测定 .....	113
三、交换性钠的测定 .....	115
第八章 土壤水溶性盐和碳酸钙与石膏的测定 .....	118
第一节 土壤水溶性盐的测定 .....	118
一、概述 .....	118
二、土壤水溶性盐的提取 .....	119
三、土壤总盐量的测定 .....	124
四、阴离子的测定 .....	129
五、阳离子的测定 .....	135
第二节 土壤中碳酸钙的测定 .....	137
一、气量法 .....	138
二、快速滴定法 .....	139
第三节 土壤中的石膏和石膏需要量的测定 .....	140
一、电导法测定土壤的石膏含量 .....	140
二、土壤中石膏的测定——醋酸铵法 .....	142
三、土壤石膏需要量的测定 .....	142
第九章 土壤矿质中硅、铁、铝等的系统测定 .....	144
第一节 概述 .....	144
第二节 土样的熔融 .....	146
一、样品的熔融 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 法) .....	146
二、一般土壤样品的制备 .....	148
三、矿物胶体样品的制备 .....	148
四、灼烧损失 (烧失) 的测定 .....	149
五、含三氧化二铁40%以上或氧化锰1%以上的土样的预处理 .....	150
六、样品的熔融和提取 .....	151
第三节 硅的测定 .....	152
一、重量法 .....	152
二、比色法 ( $\text{NaOH}$ 熔融比色测定) .....	155



第四节 铁、铝氧化物总量的测定	156
第五节 铁的测定	159
一、重铬酸钾容量滴定法	160
二、邻啡罗啉比色法	161
三、原子吸收光谱法	163
第六节 铝的测定	164
一、差减法	165
二、土壤总铝量的比色测定法	165
第十章 植物水分、灰分和常量元素的测定	169
第一节 植物样品的采集、制备和保存	169
一、植株组织样品的采集制备和保存	170
二、籽粒样品的采集制备和保存	174
三、瓜果样品的采集制备和保存	174
第二节 植物水分的测定	175
一、风干植物样品水分的测定	175
二、新鲜植物样品水分的测定	176
第三节 植物粗灰分的测定	181
第四节 植物常量元素分析概述	182
第五节 植物全氮、磷、钾的测定	191
一、植物样品的消煮 ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ 消煮法)	191
二、氮的测定	193
三、磷的测定	195
四、钾的测定	196
第六节 植物全钙、镁的测定	198
一、钙、镁待测液的制备 (干灰化法)	199
二、钙和镁的测定	199
第七节 植物氮、磷、钾、钙、镁的自动化分析	203
第十一章 土壤植物中微量元素的测定	207
第一节 概述	207
第二节 土壤和植物中硼的测定	213
一、概述	213
二、土壤中有效硼的测定 (姜黄素比色法)	215
三、土壤中全硼的测定	216
四、植物中全硼的测定	217
第三节 土壤和植物中铝的测定	217
一、概述	217
二、土壤中有效铝的测定 (硫氰化钾比色法)	219
三、土壤中全铝的测定	221

四、植物中钼的测定 .....	221
第四节 土壤和植物中锌和铜的测定 .....	222
一、概述 .....	222
二、酸性土壤中有效锌的测定——双硫脲比色法 .....	224
三、土壤中有有效铜的测定——DDTC比色法 .....	226
四、有效锌和铜的测定——原子吸收分光光度法 .....	227
五、石灰性土壤中锌和铜的测定——原子吸收分光光度法 .....	228
六、植物中锌和铜的测定 .....	229
第五节 土壤中有有效锰及植物中锰的测定 .....	230
一、概述 .....	230
二、土壤中交换性锰的测定——比色法 .....	232
三、土壤中易还原态锰的测定——比色法 .....	233
四、植物中锰的测定 .....	233
第六节 土壤中有有效铁及植物中铁的测定 .....	234
一、概述 .....	234
二、土壤中有有效铁的测定 .....	235
三、石灰性土壤中有有效铁的测定 (一) .....	236
四、石灰性土壤中有有效铁的测定 (二) (氢硫基醋酸浸提及显色比色测定法) .....	237
五、植物中铁的测定 .....	237
附：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 .....	239
第十二章 植物中糖分、淀粉、蛋白质和粗脂肪的测定 .....	241
第一节 植物中可溶性糖的测定 .....	242
一、还原糖的测定 (一) (斐林—碘量法) .....	243
二、还原糖的测定 (二) (索姆吉微量法) .....	246
三、还原糖的测定 (三) (萸酮比色法) .....	247
第二节 糖料作物中蔗糖的测定 (旋光法) .....	249
第三节 植物中淀粉的测定 .....	251
一、酸水解法 .....	252
二、酶水解法 .....	253
三、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 法 .....	254
四、比重法约测马铃薯中淀粉 .....	255
第四节 植物中蛋白质的测定 .....	256
开氏法测定蛋白质 .....	257
附：双缩脲快速测定谷物蛋白质 * .....	260
第五节 植物中脂肪的测定 .....	261
一、直接浸提法 (索氏法) .....	264
二、残余法 (叶氏法) .....	264
三、研磨浸提法 .....	265

四、折光法 .....	266
第十三章 土壤和植株的养分速测及其在诊断上的应用 .....	268
第一节 养分速测的意义 .....	268
第二节 土壤养分速测法 .....	269
一、概述 .....	269
二、测定方法 .....	271
第三节 植株养分速测 .....	277
一、概述 .....	277
二、测定方法 .....	281
附：速测结果参考指标 .....	286
一、土壤 .....	286
二、植株 .....	286
第十四章 无机肥料的测定 .....	288
第一节 概述 .....	288
第二节 无机肥料样品的采集和制备 .....	290
一、样品采集 .....	290
二、样品制备 .....	291
第三节 无机肥料水分的测定 .....	291
一、概述 .....	291
二、水分测定 .....	291
第四节 氮素化肥的测定 .....	293
一、概述 .....	293
二、蒸馏法 .....	294
三、甲醛法测定铵态氮肥含氮量 .....	296
四、碳酸氢铵含氮量的测定（酸量法） .....	299
五、农用氨水含氮量的测定 .....	299
第五节 磷素肥料的测定 .....	301
一、概述 .....	301
二、过磷酸钙中有效磷含量和游离酸的测定 .....	302
三、钙镁磷肥等热制磷肥中有效磷的测定——磷钼酸喹啉容量法 .....	305
四、磷矿粉中磷的测定（钼钒黄比色法） .....	306
第六节 灰肥（窑灰钾肥及草木灰）中钾的测定 .....	308
一、概述 .....	308
二、灰肥中全钾测定（四苯硼钠容量法） .....	309
三、灰肥中全钾测定（钾电极法） .....	309
第十五章 有机肥料的测定 .....	310
第一节 有机肥料样品的采集、制备和水分的测定 .....	310
一、有机肥料样品的采集 .....	310

二、有机肥料样品的制备 .....	311
三、有机肥料中水分的测定 .....	311
第二节 有机肥料中氮的测定 .....	312
一、有机肥料中全氮量的测定 .....	312
二、有机肥料中速效氮的测定 .....	314
第三节 有机肥料中磷、钾的测定 .....	315
一、有机肥料样品的消化 .....	315
二、有机肥料中磷的测定 .....	316
三、有机肥料中钾的测定（四苯硼钠容量法） .....	317
第四节 腐植酸类肥料的测定 .....	318
一、概述 .....	318
二、腐植酸类肥料及其原材料的分析测定 .....	319
第十六章 土壤农化分析中几种仪器分析法 .....	322
第一节 吸收光谱分析的一般原理及其应用 .....	322
一、基本原理 .....	322
二、72型光电分光光度计 .....	323
第二节 火焰光度法 .....	327
一、原理 .....	327
二、仪器的简单构造 .....	327
三、仪器主要部分安装——以国产630—A型为例 .....	328
四、误差、干扰及其消除 .....	329
五、火焰光度计的使用方法 .....	331
六、定量分析法 .....	333
第三节 原子吸收分光光度法 .....	334
一、原子吸收分光光度法基本原理 .....	334
二、原子吸收分光光度计 .....	337
三、干扰及其抑制 .....	341
四、原子吸收分光光度计的使用 .....	344
五、主要优缺点 .....	348
第四节 离子选择性电极 .....	349
一、基本原理 .....	349
二、离子选择性电极的选择性及其估量 .....	350
三、离子选择性电极的类型 .....	351
四、分析方法 .....	354
五、使用离子选择电极的注意事项 .....	356
附 录 .....	358

## 第一章 土壤农化分析的基本知识

学习土壤农化分析, 和学习其它课程一样, 必须掌握有关的基本理论、基本知识和基本操作技术。基本知识包括与土壤农化分析有关的数理化知识、分析实验室知识、农业生产知识和土化专业知识。这些基本知识须在有关课程的学习中, 以及在生产实践和科学研究工作中不断吸取和积累。本章只对土化分析用的纯水、试剂、器皿以及分析方法的选择、误差和分析结果的审核等基本知识作一简要说明。定量分析教材中的内容一般不再重复。

### 第一节 土壤农化分析用的纯水、试剂和器皿

#### 一、纯水的制备和质量检查

分析工作中需用纯水的量很大, 必须注意节约, 水质检查和正确保存, 勿使受器皿和空气等来源的污染, 必要时还需装苏打—石灰管防止 $\text{CO}_2$ 的溶解沾污。

纯水的制备常用蒸馏法和离子交换法。蒸馏法制得的蒸馏水, 由于经过高温处理, 不易长霉; 但蒸馏器多为铜制或锡制, 因此蒸馏水中难免有痕量的这些重金属离子存在。实验室自制时可用电热蒸馏水器, 出水量有5、10、20或50升/时等种, 使用尚称方便, 但耗电较多, 出水速度较小。工厂和浴室利用废蒸气所得副产蒸馏水, 质量较差, 有的不合格, 必须检查后才能使用。

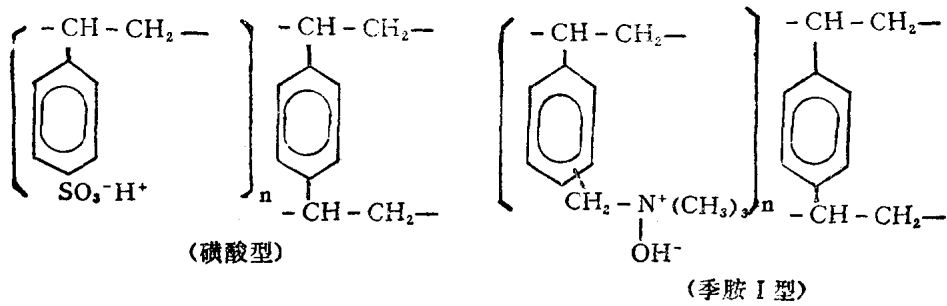
离子交换法可制得质量很高的纯水——去离子水, 但因未经高温灭菌, 往往容易长霉。离子交换纯水器可以自己装置, 各省市也有商品纯水器供应。离子交换树脂的应用范畴很广, 型号很多。根据我国石油化工部1977年部颁标准规定, 离子交换树脂的型号主要以3位数字组成。第一位数字代表产品的分类,

0——强酸性; 1——弱酸性; 2——强碱性; 3——弱碱性; 4——螯合性; 5——两性; 6——氧化还原性。

第二位数字代表树脂骨架的差异,

0——苯乙烯系; 1——丙烯酸系; 2——酚醛系; 3——环氧系; 4——乙烯吡啶系; 5——脲醛系; 6——氯乙烯系。

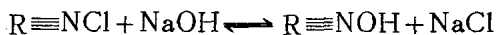
第三位数字为顺序号, 用以区别基团、交联剂等的差异。树脂的交联度值则写在型号之后, 用“×”号联接之。例如, 型号为001×7的树脂, 表明它是属于凝胶型的强酸性类(0), 骨架为苯乙烯系(0), 基团为磺酸基、交联剂为二乙烯苯(1)的树脂, 它的交联度是7%。用于纯水制备的几种凝胶型树脂的规格性能详见书末附表1。最常用于去离子水制备的树脂是001强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(I)和201强碱性季铵I型阴离子交换树脂(II)。



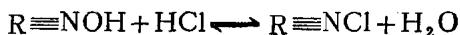
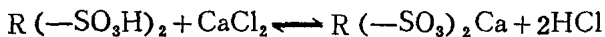
在树脂的庞大结构中，磺酸基 ( $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ) 或季铵基 ( $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ，简作  $\equiv\text{N}^+\text{OH}^-$ ) 等是活性基团，其余的网状结构是树脂骨架，可以用 R 表示。上述两类树脂的结构可简写为  $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$  和  $\text{R}\equiv\text{NOH}$ 。

离子交换树脂的性能与活性基团和网状骨架有关，与树脂的粒度和温度、pH 值等也有关系。(1) 活性基团越多，交换容量就越大。一般树脂的交换容量约为 3—6 毫克当量/克，干树脂(离子型式)。活性基团的种类不同，能交换的离子种类就不同。(2) 网状骨架的网眼是由交联剂形成的。例如上述苯乙烯系离子交换树脂结构中的长碳链是由若干个苯乙烯聚合而成，长链之间则用二乙烯苯交联起来，二乙烯苯就是交联剂。树脂骨架中所含交联剂的重量%称为交联度。交联度小时，树脂的水溶性强，泡水后的膨胀性(溶胀率)大，网状结构的网眼大，交换速度快，大小离子都容易进入网眼，交换的选择性低。反之，交联度大时，则水溶性弱，网眼小，交换慢，大的离子不易进入，具有一定的选择性。制备纯水用的树脂，要求能除去多种离子，所以交联度要适当地小；但同时又要求树脂难溶于水，以免沾污纯水，所以交联度又要适当地大。实际选用时，交联度以 7—12% 为宜。(3) 树脂的粒度越小(颗粒越小)，工作交换量(实际上能交换离子的最大量)越大，但在交换柱中充填越紧密，流速就越慢。制备纯水用的树脂粒度以在 0.3—1.2 毫米(50—16 目)之间为宜。(4) 温度过高或过低，对树脂的强度和交换容量都有很大影响。温度降低时，树脂的交换容量和机械强度都随之降低；冷至  $\leq 0^\circ\text{C}$  时，树脂即冻结，并由于内部水分的膨胀而使树脂颗粒破裂，从而影响使用寿命。温度过高则易使树脂的活性基团分解，从而影响树脂的交换容量和使用寿命。一般阳离子树脂的耐热性较高于阴离子树脂；盐型树脂中则以 Na 型树脂为最好。(5) 水的 pH 值对于树脂活性基团的离解有影响，因为  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子是活性基团的离解产物。显然 pH 下降 ( $\text{H}^+$  离子浓度增加)，将抑制阳离子树脂活性基团的离解；pH 值上升 ( $\text{OH}^-$  离子浓度增加)，则抑制阴离子树脂活性基团的离解。这种抑制作用对酸、碱性强的树脂的影响较小，对酸、碱性弱的树脂则影响较大。

中性盐型式的树脂，性质较稳定，便于贮存，所以商品树脂常制成  $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$  和  $\text{R}\equiv\text{NCl}$  等型式。新树脂使用时要先经净化和“转型”处理，用水和酒精洗去低聚物、色素、灰沙等杂质，分别装入交换柱，用稀 HCl 和 NaOH 溶液分别浸洗阳、阴离子交换树脂，使之转型为  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  式树脂，再用纯水洗去过量的酸碱和生成的盐。转型过程的反应可用下式表示：



转型后，将各交换柱按照阳→阴→阳→阴的顺序串联起来。洁净的天然水通过各柱，即得去离子水。如以CaCl<sub>2</sub>代表水源中的杂质，去离子过程的反应可用下式示意：



树脂使用到“老化”后，就要分别用HCl和NaOH“再生”为H<sup>+</sup>式和OH<sup>-</sup>式。再生的反应与转型反应相似。

上述交换方法称为复柱法。它的设备和树脂再生处理都较简单，便于推广，串联的柱数越多，所得去离子水的纯度也越高。它的缺点是，柱中的交换产物（例如HCl）多少会引起逆反应（例如HCl使树脂上的Ca<sup>2+</sup>重新进入水中），制得水的纯度不很高。

制取纯度很高的水，可采用混合柱法，将阳、阴离子交换树脂按1：1.5或1：2或1：3的比例（随两种树脂交换能力的相对大小而定）混合装在交换柱中，它相当于阳、阴离子交换柱的无限次串联，一种树脂的交换产物（例如HCl或Ca(OH)<sub>2</sub>等）可立即被另一种树脂交换除去，整个系统的交换产物就是中性的H<sub>2</sub>O，因此交换作用更完全，所得去离子水的纯度也更高。但混合柱中两种树脂再生时，需要先用较浓的NaOH或NaCl溶液逆流冲洗，使比重较小的阴离子交换树脂浮升到阳离子交换树脂上面，用水洗涤后，再在柱的上下两层分别进行阴、阳离子交换树脂的再生。如果在“复柱”后面安装一个“混合柱”，即按照阳→阴→混的顺序串联各柱，则既可制得优质纯水，又可减少混合柱中树脂分离和再生的次数。

关于新树脂的预处理、纯水器的装置、树脂的再生、纯水的制备等操作细节，可查阅各商品的说明书。

纯水的纯度可用“水质纯度仪”（电导仪）测量电阻率或用化学方法检查。电阻率在50万（5 × 10<sup>5</sup>）欧姆·厘米左右的普通纯水即可用于常量分析，微量元素分析和离子电极法、原子吸收光谱法等有时需用100万（10<sup>6</sup>）欧姆·厘米以上的优质纯水，特纯水可达1.8 × 10<sup>7</sup>欧姆·厘米以上（纯度达99.99999%以上），但水中尚有0.01毫克/升的杂质离子。几种水的电阻率和电导率如图1—1所示。

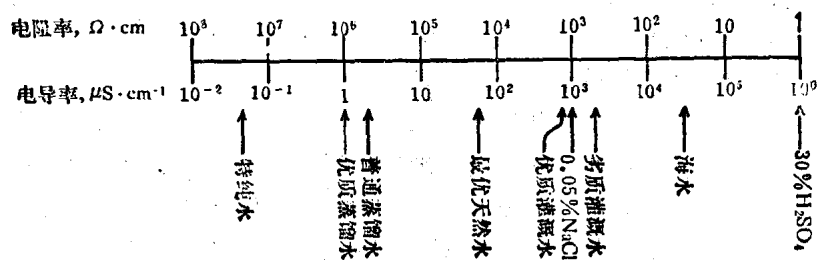


图1—1 几种典型水的电阻率和电导率

水质的化学检查方法如下：

1. 重金属离子：水样10毫升，加铬黑T—氨缓冲溶液（0.5克铬黑T溶于10毫升氨缓

冲溶液, 加酒精至100毫升) 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0.01M EDTA二钠盐溶液, 如能变为蓝色, 表示纯度尚可, 否则为不合格(严格要求时须用50毫升水样检查, 如加1滴EDTA不能变蓝即不合格)。

2. 氯离子: 水样10毫升, 加浓HNO<sub>3</sub> 1滴和0.1N AgNO<sub>3</sub>溶液5滴, 几分钟后在黑色背景上观察应完全澄清, 无乳白色浑浊生成, 否则表明Cl<sup>-</sup>较多。

3. pH值: 应在pH5.5—7.5范围以内。水样加0.1%甲基红指示剂应呈黄色, 加0.1%溴百里酚蓝指示剂应呈草绿色或黄色, 不能呈蓝色; 加1%酚酞指示剂应完全无色。pH值也可用广泛pH试纸检查。纯水由于溶有微量CO<sub>2</sub>, pH值常稍小于7; 太小则表明溶解的CO<sub>2</sub>太多, 或者离子交换器有H<sup>+</sup>泄漏; 太大则表明含HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>太多, 或者离子交换器有OH<sup>-</sup>泄漏。

单项分析用的纯水有时须作单项检查, 例如测定氮时须检查无氮或无酸碱; 测定磷时须检查无磷等。

某些微量元素分析和精密分析需用纯度很高的纯水, 可将普通纯水用硬质玻璃蒸馏器加少量KMnO<sub>4</sub>(氧化有机质)并视需要, 加少量H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(防NH<sub>3</sub>等蒸出)或加少量NaOH(防CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S等蒸出)重新蒸馏, 制成“重蒸馏水”; 也可以用重交换法制取优质去离子水。

## 二、试剂的选用和保藏

“试剂”应该是指市售原色装的“化学试剂”或“化学药品”。用试剂配成的各种溶液应称为某某溶液或“试液”。但这些称呼并不严格, 常常是混用的。

土壤农化常规分析中一般都用化学纯试剂(CP, 三级, 蓝色标志)配制溶液。需用分析纯试剂(AR, 二级, 红色标志)时, 当随时注明。标准溶液和标定剂通常都用分析纯或优级纯试剂(GR, 一级, 绿色标志, 旧称保证试剂)。精密分析用的标定剂等有时须选用更纯的基准试剂(绿色标志)。光谱分析用的标准物质有时须用光谱纯试剂(SP), 其中近于不含干扰待测元素光谱的杂质。不同级别的试剂价格有时相差很多。因此, 不需要用高一级的试剂时就不应该用它; 相反, 有时经过检验, 则可用较低级的试剂, 例如经检查(空白试验)不含氮的化学用试剂(LR, 四级, 蓝色标志)甚至工业用(不属试剂级)的浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和NaOH, 也适用于全氮的测定。当缺乏优级纯或分析纯试剂时, 也可用低级的试剂经重结晶或蒸馏、升华等手续自行提纯。

试剂的种类繁多, 贮藏时应按照酸、碱、盐、单质、指示剂、溶剂、有机试剂等类分别存放。盐类试剂最多, 可先按阳离子顺序排列, 同一阳离子的盐类再按阴离子顺序排列。强酸、强碱、强氧化剂、易燃品、异臭和易挥发性试剂应另外单独存放于阴凉、干燥、通风之处。试剂橱中更不得放置NH<sub>3</sub>水和浓HCl等挥发性药品, 否则会使全橱试剂都遭污染。定氮用的浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和定钾用的各种试剂溶液尤须严防NH<sub>3</sub>的沾污, 否则会引起分析结果的严重错误。NH<sub>3</sub>水和NaOH吸收空气中的CO<sub>2</sub>后, 对Ca、Mg、N的测定也能产生干扰。开启NH<sub>3</sub>水、乙醚等易挥发性试剂时须先充分冷却, 瓶口不要对着人, 慎防试剂喷出发生事故。过氧化氢溶液能溶解玻璃的碱质而加速H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的分解, 所以须用



塑料瓶或内壁涂蜡的玻璃瓶贮藏；波长为320—380纳米的光线也会加速 $H_2O_2$ 的分解，故最好贮于棕色瓶中，并藏于阴凉处。高氯酸的浓度在70%以上时，与有机物质如纸炭、木屑、橡皮、活塞油等接触容易引起爆炸危险。50—60% $HClO_4$ 即较安全。氢氟酸有很强的腐蚀性和毒性，除能腐蚀玻璃以外，滴在皮肤上即产生剧痛和难以痊愈的烧伤，特别是在指甲上；因此使用HF时应戴橡皮手套，并在通风橱中进行操作。氯化亚锡等易被空气氧化（或吸湿）的试剂，必须注意密封保存。

### 三、器皿的选用和洗涤

(一) 滤器 土壤农化分析中常用的滤器有滤纸、古氏坩埚、玻璃滤器和巴氏滤器等。有时用离心分离法代替过滤是十分方便的。

1. 滤纸，一般分离只须用定性滤纸紧密贴合在锥形漏斗中过滤，或用滤纸和布氏漏斗（平底板上有小圆孔的瓷漏斗）抽滤。重量分析则须用定量滤纸或无灰滤纸，用稀HCl和HF处理过的滤纸，每张的灰分 $<0.1$ 毫克；如用普通滤纸，应取10张灼烧后求得每张的平均灰分重量，以校正称量物的重量。

滤纸按不同孔径分为快速（粗孔）、中速（中孔）、慢速（细孔）3种，可按沉淀的种类和颗粒的大小分别选用。不同滤速的滤纸常用不同颜色的纸带包装，以示区别。例如杭州新华滤纸用白色、蓝色和红色纸带分别包扎快速、中速和慢速滤纸；北京滤纸则用蓝色、白色和红色纸带分别包扎。快速滤纸适用于胶状沉淀如凝聚的硅胶、氢氧化铁、氢氧化铝等的过滤；中速滤纸适用于多数晶形沉淀如钼磷酸喹啉、磷酸镁铵等的过滤；慢速滤纸适用于细晶形沉淀如钼磷酸铵、四苯硼钾、氧化亚铜、草酸钙、硫酸钡等的过滤。过滤极细的沉淀时，可将紧贴在漏斗中的细孔紧密滤纸先用沸热水淋湿3—4次，使纤维素水化膨胀，纸孔变得更小，然后立即开始过滤带沉淀的溶液。滤纸的直径有5、7、9、11厘米等种，选用时应根据沉淀的量来决定，不应根据溶液的多少来选择。大批分析时可用大张滤纸裁剪，边角料也很有用处。

2. 古氏坩埚，有时为了要直接称量烘干的沉淀物；或者要抽气过滤，或者要用强氧化剂处理沉淀物（例如测定钾的亚硝酸钴钠容量法中，亚硝酸钴钾沉淀要用 $KMnO_4$ 处理），不能使用滤纸过滤，这时可以改用铺有石棉层的古氏坩埚（底部有小圆孔的瓷坩埚）作抽滤器；但准备很费事，且易漏失，现在已尽可能改用微孔玻璃滤器。

3. 玻璃滤器：微孔玻璃滤器有漏斗式、坩埚式、球式、筒式等多种。滤板系用硬质玻璃制成，吸湿性小，耐酸性很强，但抗碱性较差，不宜用于强碱溶液的过滤。国产玻璃滤器的规格和用途详见表1—1。

玻璃坩埚烘干时要避免温度的骤然变化而致发生裂缝。如果要在130或180℃烘干时，须先在另一个80—100℃的烘箱中加热，并升温至接近所需温度后移入高温烘箱中烘干。最高温度不得超过500℃。

洗涤时先用水浸泡冲洗，也可用酸性洗液浸洗，但勿用硬毛刷擦洗滤板。残留于滤板的沉淀物可选适当溶剂洗净，例如钼磷酸喹啉可用1:1 $NH_3$ 水洗涤，四苯硼钾可用丙酮洗涤，油脂可用 $CCl_4$ 等溶解。

4. 其它滤器，过滤浓碱溶液，有时可用塞有玻璃棉的锥形漏斗。其法：用镊子取少

298525