



TURANGNONGHUA
FENXITANGFA

王希通 李梦醒 刘淑英主编

土壤农化分析方法

河北人民出版社

土壤农化分析方法

王希通 李梦醒 刘淑英 主编

河北人民出版社

一九八〇年·石家庄

封面设计：乔庆余

土壤农化分析方法

王希通 李梦醒 刘淑英 主编

责任编辑：宋自忠

河北人民出版社出版（石家庄市北马路19号）

南宫县印刷厂印刷 河北省新华书店发行

787×1092毫米 1/32 8印张 168,000字 印数：1—3,850 1980年9月第1版
1980年9月第1次印刷 统一书号：16086·351 定价：0.67元

前 言

为大力开展土壤普查，做好土壤、肥料、植株及粮食等常规化验工作，以适应农业现代化的需要，我们在总结几年来开展土壤农化分析工作的经验的基础上，编写了这本小册子。

全书共分为十四章。前四章着重介绍定量分析中常用仪器设备的使用方法和基本操作技术；化学试剂的配制和使用方法；以及数据处理和有效数字运算的基本方法。这些都是常规化验室的化验人员必须掌握的基础知识和技能。后十章按各个测定项目详细具体地介绍土壤、肥料、植株的测定原理和方法。为便于化验人员根据化验室的条件和化验要求，运用适合的方法进行分析化验，本书对同一测定项目尽可能地列出了几种比较成熟的测定方法，以供选用。

参加编写这本小册子的还有：张家口农业专科学校土壤教研组张友忠同志、河北师范学院分析教研室葛德钧、张汝刚、王云霞、容鸿山、魏永聚等同志和两校的九名学员。在编写过程中，曾得到张家口地区科委、张家口市计量所、张家口地区坝上农科所和沙岭子农科所等单位的大力支持和协助，特此致以谢意。

编 者

一九七九年七月

目 录

第一章 定量分析概述	(1)
第一节 化学分析法	(1)
一、重量分析法	(1)
二、容量分析法	(2)
三、气体分析法	(2)
第二节 仪器分析法	(2)
第二章 定量分析的准确度与精密度	(4)
第一节 误差产生的原因及消除	(5)
一、系统误差	(5)
二、偶然误差	(6)
三、过失	(7)
第二节 准确度和精密度	(7)
第三章 有效数字	(11)
第一节 有效数字及其位数	(11)
第二节 有效数字的运算	(13)
一、加减法	(13)
二、乘除法	(14)
第四章 定量分析中常用仪器及基本操作技术	(16)
第一节 分析天平及使用方法	(16)
一、分析天平的构造	(16)
二、砝码	(21)

三、分析天平的维护和使用注意事项	(22)
四、称量	(24)
第二节 常用玻璃仪器的洗涤	(30)
一、常用玻璃仪器的洗涤	(30)
二、蒸馏水与去离子水	(32)
三、洗瓶	(37)
第三节 重量分析基本操作技术及常用仪器	(38)
一、沉淀的过滤与洗涤	(38)
二、沉淀的干燥与灼烧	(44)
三、坩埚钳、干燥器的使用	(46)
第四节 容量分析常用仪器及基本操作技术	(48)
一、滴定管	(48)
二、移液管	(52)
三、容量瓶	(54)
第五节 溶液的浓度及配制	(55)
一、溶液的浓度	(55)
二、标准溶液的配制	(61)
第六节 比色分析及常用仪器	(64)
一、比色分析的基本原理	(65)
二、比色分析的基本方法	(68)
第五章 试样的采集与处理	(78)
第一节 土壤样品的采集与处理	(78)
一、耕层土壤混合样品的采集	(78)
二、作物生长障碍诊断土壤样品的采集	(80)
三、土壤样品的室内处理	(81)

第二节	肥料样品的采集与处理	(82)
一、	化学肥料	(82)
二、	有机肥料	(82)
第六章	土壤 pH 值的测定	(83)
第一节	测定土壤 pH 值的意义	(83)
第二节	pH 值的测定方法	(85)
第七章	土壤有机质的测定	(91)
第一节	测定土壤有机质的意义	(91)
第二节	土壤有机质的测定方法	(92)
第八章	氮素含量的测定	(101)
第一节	土壤含氮量的测定	(101)
一、	测定的意义	(101)
二、	土壤全氮的测定方法	(103)
三、	土壤水解氮的测定方法	(111)
四、	土壤速效氮的测定方法	(117)
第二节	有机肥料含氮量的测定	(121)
一、	测定的意义	(121)
二、	测定的方法	(122)
第三节	植株全氮的测定	(127)
一、	测定的意义	(127)
二、	测定的方法——凯氏法	(127)
第九章	磷素含量的测定	(130)
第一节	土壤和有机肥料中含磷量的测定	(130)
一、	测定的意义	(130)
二、	测定的方法	(131)

第二节	磷矿石及磷肥中含磷量的测定	(155)
一、	测定的意义	(155)
二、	测定的方法	(156)
第三节	植株全磷量的测定	(158)
一、	测定的意义	(158)
二、	测定的方法	(159)
第十章	钾素含量的测定	(160)
第一节	测定钾素含量的意义	(160)
第二节	土壤、肥料、钾矿石、草木灰及 植株中全钾量的测定	(161)
一、	全钾量测定待测液的制备	(161)
二、	测定的方法	(164)
第三节	土壤和有机肥料中有效钾的测定—— 四苯硼钠比浊法	(172)
第十一章	土壤可溶性盐的测定	(176)
第一节	测定土壤可溶性盐含量的意义	(176)
第二节	土壤分盐分的测定	(177)
一、	土壤浸出液的制备	(177)
二、	测定的方法	(178)
第三节	土壤可溶性盐分总量的测定	(191)
第十二章	土壤盐基代换量的测定	(196)
第一节	测定土壤盐基代换量的意义	(196)
第二节	石灰性土壤盐基代换量的测定	(197)
第三节	土壤代换性钠的测定——石灰法	(201)
第十三章	腐植酸类肥料的测定	(204)

第一节	测定腐植酸类肥料的意义	(204)
第二节	腐植酸类肥料中水溶性腐植酸的测定	(204)
第三节	腐植酸类肥料中腐植酸总量的测定	(207)
第四节	腐植酸类肥料原料煤中钙镁的测定	(209)
第十四章	粮食分析	(212)
第一节	粮食中淀粉的测定	(212)
一、	测定的意义	(212)
二、	测定的方法——淀粉酶法	(212)
第二节	粮食中粗脂肪的测定	(220)
一、	测定的意义	(220)
二、	测定的方法——索氏抽提法	(220)
第三节	粮食中粗纤维素的测定	(223)
一、	测定的意义	(223)
二、	测定的方法	(223)
第四节	粮食中粗蛋白质的测定	(225)
一、	测定的意义	(225)
二、	测定的方法——凯氏法	(226)
第五节	粮食中灰分的测定	(229)
一、	测定的意义	(229)
二、	测定的方法	(230)
附录一	化验室注意事项	(232)
附录二	化验室所需仪器设备一览	(236)
附录三	标准筛孔对照表	(240)
附录四	常用原子量表	(241)
附录五	对数表与反对数表	(243)

第一章 定量分析概述

定量分析的任务是测定试样中各组分成份的含量，由于它能解决量的关系，因而在研究和解决各门自然科学和生产上的问题时，有着十分重要的实际意义。

定量分析可以用不同的方法进行。一般分为化学分析法和仪器分析法两大类。

第一节 化学分析法

这类方法都是以化学反应为基础的，由于任何纯净物质都有它自己的固定组成，而且在化学反应中物质发生了变化，其反应前后总的质量是不变的。基于这个基本规律，只要恰当地选择能跟“被测组分”起某种特殊反应的试剂与之作用，就可根据试剂的用量（或反应产物的量）直接或间接地计算出被测组分的量。由于具体操作方法的不同，化学分析方法又可分为：

一、重量分析法

借称量反应生成物的重量来确定被测物中组分含量的方法。其中，“沉淀法”居多是称取一定量的试样，将其溶解，

然后使被测定组分成难溶化合物沉淀下来，再经处理称得沉淀重量，根据沉淀重量计算试样中的组分含量。“挥发法”一般是借加热（或用其它方法）使试样中某种挥发性组分逸出，然后根据试样减轻的重量，计算该组分的含量。

一般说重量分析法准确度较高，但操作手续繁长、费时。

二、容量分析法

从被测物溶液中，加入已知准确浓度的、能与被测组分进行反应的试剂溶液，根据反应终了时所消耗试剂的体积数，就可以计算出被测物组分的含量。可分为中和滴定法、沉淀滴定法、络合滴定法和氧化还原滴定法等。容量分析法最大的特点就是简单、快速、而且能达到一定的准确度，适用于中等和高等含量组分的测定。

三、气体分析法

如果被测样品或反应生成物是气体时，还可以在一定的温度、压力条件下，测定气体体积，并根据测定数值计算结果。

第二节 仪器分析法

这类方法是根据物质的物理性质和物理化学性质，特别是光学和电学的性质而进行分析的。一般物质的颜色、密度、导电度（包括电离度）、光谱、放射性……等都与其浓度

成简单的数学关系。因此，可以利用较简捷的方法测定被测物的成份含量。较常用的如比色法、极谱法、光谱法……等，由于这些方法多借助于较精密的物理仪器进行，故统称为仪器分析。其中较重要的有比色法、比浊法、光谱法、电重量分析、电容量分析、极谱分析等。

本书在有关土壤、肥料、植物营养诊断中，化学分析法着重于容量分析，仪器分析法着重于比色分析。

第二章 定量分析的准确 度与精密度

定量分析不仅要测定试样中各组成成份的含量，而且要求作到准确、快速。然而，定量分析是根据物质的性质和物质的量进行测定的，因此和其它测量方法一样，不可能绝对准确。即使用最好的方法和测量仪器，由很熟练的操作人员，极细心地进行分析，在其多次分析的结果中，彼此之间仍或大或小地出现差别。在分析中误差是客观存在的，因此很需要对多次重复实验的结果进行处理，以判断其可靠性，找出产生误差的原因，以便不断改进方法，把误差减少到最低限度，提高分析质量。

不同分析方法所能达到的准确程度也不同，不同分析项目对准确度的要求也不同，因此没有必要在所有情况下对准确度作统一的要求。例如，在鉴定试剂纯度规格时，常需要测定主要成份的含量或微量杂质的含量，这时所要求的准确度就较高。在生产中间控制分析中，常是要求快速，在准确度方面往往允许误差就较大。总之，在各分析工作中都应设法达到实际需要的准确度，但不要盲目追求过高的准确度，以致影响其它要求。

第一节 误差产生的原因及消除

误差是测定结果与真实数值间的差别。根据误差的性质和来源的不同，大致可分为系统误差、偶然误差和过失等三类。

一、系统误差（又称可测误差）

系统误差是由于分析过程中某些比较确定的经常原因所引起的，在重复测定中它会重复表现出来，因此它的大小往往可以估计出来，对分析结果的影响比较固定，主要来源有：

第一、由分析方法本身所引起的方法误差。例如重量法中由于沉淀的溶解、共沉淀等现象；容量分析中滴定终点与等当点不一致，分析反应进行得不完全或有副产物产生等，以致反应不是完全定量的进行，从而影响测定的结果偏高或偏低。

第二、由分析所用仪器不准、试剂不纯所造成的误差。如天平两臂不等长，引起称量误差；砝码重量和容量仪器刻度不准造成误差；所用试剂或蒸馏水中含有杂质等等都会带来误差。

第三、一般在正常操作下，由于个人掌握操作与正确的实验稍有出入。如对颜色辨别的敏锐程度不同，有的人会看得偏深些，有的看得偏浅些从而引起个人误差，或在分析过程中不可避免地造成操作误差，如沉淀损失或沾污等。

针对以上系统误差产生的原因，一般可采取如下方法减

少以致消除。

首先，要选择合适的分析方法，这个方法的误差应当是比较小的。当找不到更合适的方法时，也可以用这个方法对标准样品（即已知含量的样品）进行分析，从标准样品的已知值和测定值之比求得校正系数。再使用这个方法测样品时只要将测得结果乘以校正系数，就可消除方法误差。

对所用仪器进行校正，就可消除由仪器带来的系统误差。

将试剂作进一步的提纯，或当试剂纯度不够时，进行空白试验加以校正。空白试验就是指在完全相同的条件下，仅不加入试样而进行平行测定，即得到空白值，而后由测得试样组分含量数值中减去此空白值，借以消除由试剂不纯而引起的误差。

至于操作误差，只要工作小心细致，并严格按照规定手续和操作规程进行，这种误差就能减小到可以忽略不计的程度。

二、偶然误差

在分析过程中由于一些偶然原因而引起的误差，叫做偶然误差。这些误差常是可变的，有时大，有时小，有时正，有时负。即使是经验比较丰富的分析者，在若干次重复试验中也难免会有差别。例如，所用分析天平的感量是0.1毫克，那么多次称量同一样品时，读数之间相差 ± 0.1 毫克就是难以避免的。同样使用普通滴定管时， ± 0.01 毫升的误差，也是难以避免的。偶然误差不易找出确定的产生原因，因而也是不易消除的。但一般说来正负误差产生的机会几乎

相等，小误差出现的次数多而大误差出现的次数少。

三、过失

一般是由于工作的粗枝大叶，违反操作规程等所引起的。例如配制的溶液没有摇匀，操作步骤、条件不一致而导致结果不一致；称量时看错或记错了读数；加错或漏加了试剂；计算上发生了错误等等。只要我们对工作认真细致，过失是完全可以避免的。

当出现很大误差时，应分析产生的原因，如系过失所引起，在计算平均值时应弃去那些误差较大的结果。

第二节 准确度和精密度

分析所发生的误差虽是不可避免的，但误差愈小，就表示分析结果的准确度愈高。准确度常用误差的大小来衡量，误差则可用绝对误差和相对误差两种方式来表示。

绝对误差是实验测得数值与真实数值的差数。例如称量两物体的重量分别为 17.7633 克和 0.1777 克，而它们的真实重量为 17.7632 克和 0.1776 克，则它们称量的绝对误差分别为：

$$17.7633 - 17.7632 = 0.0001 \text{ 克}$$

$$0.1777 - 0.1776 = 0.0001 \text{ 克}$$

从表面上看这两个误差的大小一样，两次称量的准确度似乎相同，其实则不然。就这相同的绝对误差来说，对于数值较大的测量结果所占的比例较小，即其准确度较高。比较

二者准确度的高低要用相对误差。相对误差是指绝对误差在真实值中所占的百分数（或千分数）。在以上两例中，其相对误差分别为：

$$\frac{0.0001}{17.7632} \times 100\% = 0.0006\% \text{ (或 } 0.006\text{‰)}$$

$$\frac{0.0001}{0.1776} \times 100\% = 0.06\% \text{ (或 } 0.6\text{‰)}$$

显然，从相对误差可以看出，第一个结果比第二个结果的准确度大近 100 倍。

但在实际工作中，被测组分的真实含量往往是未知的。因此在分析中判断准确度是困难的。一般常是用精密度来评价测定结果的可靠程度。所谓精密度就是在同一条件下，多次平行测定结果相互接近的程度。精密度的大小（决定于偶然误差的大小）通常以偏差表示之。偏差有平均偏差和相对平均偏差之分，平均偏差是指分析中各次测得值与它们平均值之差的绝对值的平均值，相对平均偏差是平均偏差在平均值中所占的百分数（或千分数）。

例如，在分析过磷酸钙时，测定 P_2O_5 含量的四次结果分别是 17.57%、17.53%、17.62%、17.54%。四个结果的算术平均值是 17.57%，这四个结果与平均值的差分别为：0.00%、-0.04%、+0.05%、-0.03%，这一测定结果的精密度用平均偏差来表示则为：

$$\frac{0.00\% + 0.04\% + 0.05\% + 0.03\%}{4} = 0.03\%$$

用相对平均偏差来表示则为 $\frac{0.03\%}{17.57\%} \times 100\% = 0.17\%$