

张行峰 编

实用农化分析



Chemical Industry Press



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

实用农化分析

张行峰 编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

实用农化分析/张行峰编. —北京: 化学工业出版社,
2005. 3

ISBN 7-5025-6725-9

I. 实… II. 张… III. 化学肥料-分析 (化学)
IV. S143

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 015839 号

实 用 农 化 分 析

张行峰 编

责任编辑: 杨立新

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 李 林

封面设计: 郑小红

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 309 千字

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6725-9/O · 102

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

《实用农化分析》是我们长期从事农化分析及农业生产实践和研究的总结和结晶，融土壤学、农业化学和分析化学基本理论于其中，具有较强的可操作性和实用性。

本书在编写上突出如下三方面。

一、土壤农化分析的基本功

土壤农化分析，尽管项目多、方法繁。但就分析项目而言，主要是指各种形态的氮、磷、钾等大量元素及锌、铜、硼、钼等微量元素的分析。就方法而论，则包括样品的前处理，然后采用重量法、滴定或仪器分析方法进行测定。因此有许多共同性理论和技术问题。本书将土壤农化分析中反复涉及的这些基本理论和技术在绪论中加以归纳和论述。这不仅使以后各章节中成分的测定，在叙述上做到简短、精练，而且有利于分析人员对土壤农化分析基本知识及技术的领会和掌握。

二、土壤农化分析的规范化

① 根据常规农化分析室的基本条件，每种成分的测定，一般只选用一种方法，至多两种方法。方法选择的原则是：准确、简便与快速。

② 在农化常规分析中，除中和滴定法外，一般对试液酸度要求很严。历来是借助指示剂，滴加酸或碱溶液来实现的。本书将改变这种陈旧的方法，通过前处理中试剂溶液的定量加入或试液酸度的测定，依据化学原理，进行计算或通过实验建立经验公式，以定量加液的方法实现试液酸度的调节。

③ 列举一系列有利于分析方法规范化的实验装置和实验技术。

三、EDTA 配位滴定法在土壤农化分析中的应用

EDTA 配位滴定法适用于物质中较高含量成分的分析，具有简便、快速与准确的特点，在本书各篇的不同成分测定中均有应

用。并就测定条件的控制、干扰元素的排除，从理论及实际操作上作详尽的叙述。

此外，本书还依据分析化学和土壤学的基本理论以及现代仪器设备的应用，就农化分析的某些方面提出探索性意见，以求农化分析更加完善、准确和简便。

全书分绪论、土壤、植物、肥料及农业用水共五章。结束语就农化分析与施肥作了一般论述。其中依据现有的研究，对现今测土施肥中公认的 Stanford 公式所进行的修正，将客观地反映土壤肥力的报酬递减律。依据该修正式可在作物种植前提出最大经济效益的最佳施肥方案，也为测土施肥的计算机系统及网络的建立提供依据。

作者衷心地希望本书能受到土壤农化、肥料工业及环境保护领域中化学分析工作者的欢迎，并衷心希望在阅读本书的过程中有所收益、有所借鉴，并有所创新。尽管本书属工具类书籍，但其内容涉及土壤农化分析及分析化学的许多基本理论，因此也期望得到土壤农化及分析化学专业科教人员的关注和指教。

借《实用农化分析》出版之际，向化学工业出版社、土壤学和分析化学界前辈和朋友、本书参考文献的作者致谢。

在长期农化分析实践中，得到我院领导及张维恩、刘月存等同志的支持和张汉亦等同事的协助，在此一并表示衷心感谢。由于编者水平所限，书中错误与不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正，不胜感激。

张行峰 2004 年春节于
湖北省农业科学院

本书若干术语解释

【试样】经不同物理方法处理，使之充分混合均匀的检测物质的样品。

【试液】经不同化学或物理方法处理，使待测成分转变为可溶于某种溶剂的溶液。

【试剂】物质检测过程中所使用的化合物。凡以化学式表示的试剂，均指市售商品试剂（见 1.2.3 节）。

【称量】表示在天平上度量物质（如试样、试剂等）质量的操作过程。为叙述上的简明和确切，其物质的质量又称“用量”（用容器度量溶液的体积，有时也称“用量”）。

【称量 1.000g】^① 表示称量结果为四位有效数字。在使用电子天平时，称取的物质质量最好为 $1.000\text{g} \pm 0.001\text{g}$ 。本书的绝大多数结果的计算公式简化式是在该情况下才成立的。

【吸取 10.00mL】^① 表示吸取溶液或试液的体积为 $10.00\text{mL} \pm 0.01\text{mL}$ （即需使用 10mL 移液管或相当准确度的吸量管进行操作）。

【定容】补加溶剂至某一准确体积的过程。通常是指将溶剂加入容量瓶中，使溶液下弯月面与刻度线相切。在未注明定容所用溶剂的名称时，即以水定容。

【 $\bar{V}=50.0\text{mL}$ 】^① 即表示以水定容至 50.0 mL 。

【空白试验】仅以试样用量为零所进行的操作过程。

【定量转入】凡溶液或试液（包括所含沉淀）从某一容器转入另一容器（通常为容量瓶）时，需以水少量多次洗涤前一容器，洗涤液一并转入后一容器（容量瓶）中，确保溶液或试液的定量转移。本书把这一过程称作定量转入。

① 其中数值不同，其意类同。

【Rr】内消液。为使标准溶液中其他成分与试液相一致，而于标准溶液中所加入的试剂溶液。

【Ra】拮抗剂或掩蔽剂。以降低干扰成分对待测成分测定的影响，而于试液中加入的试剂溶液。

【Rk】显色剂。

【Re】还原剂。

【S】标准溶液。指光度法中物质质量浓度为 $1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液。

【Sw】标准工作液。将标准溶液稀释至一定浓度的标准溶液，以利于配制系列标准溶液。

【Ss】系列标准溶液。可建立标准曲线的不同浓度的参比溶液。

【 $\varphi(M:M')=n:n'$ 】为物质 M 与 M' 的体积比。当 M' 为水时，通常写作 $\varphi(M)=1:n'$ 。其中 n' 即为水的体积为试剂体积的倍数。

本书常用符号及其单位

物 理 量		常 用 单 位		
名 称	符 号	名 称	符 号	换 算 关 系
相对分(原)子质量	M_r			
物质的量	n	摩[尔] 毫摩[尔]	mol mmol	$1\text{mol}=10^3\text{mmol}$
质量	m	千克 克 毫克 微克 纳克	kg g mg μg ng	$1\text{kg}=10^3\text{g}$ $1\text{g}=10^3\text{mg}=10^6\mu\text{g}=10^9\text{ng}$
摩尔质量	M	克每摩尔 毫克每毫摩尔	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{mg}\cdot\text{mmol}^{-1}$	$1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=1\text{mg}\cdot\text{mmol}^{-1}$
体积	V	升 毫升	L mL	$1\text{L}=10^3\text{mL}$
物质的量浓度	c	摩尔每升 毫摩尔每毫升	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}=1\text{mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$
质量浓度	ρ	克每升 微克每毫升 纳克每毫升	$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$	$1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}=10^3\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ $1\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}=10^3\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$
质量分数	w	克每千克 毫克每克 毫克每千克 微克每千克	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	$1\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}=1\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $=10^3\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $=10^6\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
时间	t	小时 分 秒	h min s	$1\text{h}=60\text{min}$ $1\text{min}=60\text{s}$
长度	l	百米 米 分米 厘米 毫米 纳米	hm m dm cm mm nm	$1\text{hm}=100\text{m}$ $1\text{m}=10\text{dm}$ $=10^2\text{cm}$ $=10^3\text{mm}$ $=10^9\text{nm}$

目 录

1 绪论	1
1.1 农化分析中的实用数学	1
1.1.1 准确度和精密度	1
1.1.2 质量和体积的量度及其准确度	4
1.1.3 有效数字及其应用	5
1.1.4 常用溶液计量单位及其计算	7
1.1.5 酸度调节的定量化	12
1.1.6 标准曲线的线性方程	18
1.1.7 分析结果的计量单位及其重要计算公式	21
1.1.8 分析结果的数据处理	29
1.1.9 农化分析结果的线性方程表示法的探讨	31
1.1.10 分析结果的水分校正	32
1.2 农化分析的基础	34
1.2.1 水	34
1.2.2 电	35
1.2.3 试剂	35
1.2.4 基本容器	37
1.2.5 基本设备	39
1.2.6 基本分析仪器	40
1.3 农化分析常用溶液	40
1.3.1 常用试剂溶液	40
1.3.2 常用 pH 缓冲溶液	42
1.3.3 常用指示剂和显色剂	44
1.3.4 常用标准溶液	47
1.4 农化分析的基本技术	54
1.4.1 称量技术	54
1.4.2 样品分解技术	55
1.4.3 定氮的蒸馏及扩散技术	61

1.4.4	滴定技术	64
1.4.5	热浴技术	65
1.4.6	过滤与离心分离技术	66
1.4.7	器皿洗涤技术	67
1.5	农化分析的基本方法	68
1.5.1	重量法	68
1.5.2	中和滴定法	70
1.5.3	EDTA 配位滴定法	73
1.5.4	氧化还原滴定法	78
1.5.5	电位法	81
1.5.6	分光光度法	84
1.5.7	火焰光度法	89
1.5.8	原子吸收光度法	91
1.6	微机技术在农化分析中的应用	95
1.6.1	概述	95
1.6.2	现代分析仪器分类	96
1.6.3	常规现代分析仪器的技术特点	96
2	土壤	98
2.1	土壤样品的采集和处理	98
2.1.1	土壤样品的采集	98
2.1.2	土壤样品的处理 (土壤试样的制备)	99
2.1.3	土壤测试项目对试样粒径的要求	102
2.1.4	土壤黏粒 (粒径 $<0.002\text{mm}$) 的制备	102
2.1.5	土壤颗粒的逐级沉降分离	110
2.2	土壤基本特性	112
2.2.1	土壤含水量 (及土壤水分系数)	112
2.2.2	土壤 pH 值	113
2.2.3	土壤质地	114
2.3	土壤矿质全量	120
2.3.1	概述	120
2.3.2	系统分析试液的制备	120
2.3.3	二氧化硅 (SiO_2) 的测定	124
2.3.4	系统分析试液的酸度函数 $[V]$ 值的测定	124

2.3.5	铁 (Fe)、铝 (Al) 连续测定	126
2.3.6	钛 (Ti) 的测定	129
2.3.7	钙 (Ca)、镁 (Mg) 连续测定	131
2.3.8	钾 (K)、钠 (Na) 的测定	131
2.3.9	锰 (Mn)、锌 (Zn)、铜 (Cu) 的测定	133
2.3.10	磷 (P) 的测定	134
2.3.11	硫 (S) 的测定	136
2.3.12	土壤烧失量的测定	137
2.4	土壤有机质	139
2.4.1	土壤有机碳	139
2.4.2	土壤有机质	140
2.4.3	土壤腐殖质组分分析	141
2.5	土壤阳离子交换性能	145
2.5.1	概述	145
2.5.2	土壤阳离子交换量 (CEC)	146
2.5.3	土壤水解性酸 (HCA)	148
2.5.4	土壤交换性酸	149
2.5.5	中性和酸性土壤交换性盐基 (CEB) 组成	154
2.5.6	土壤盐基饱和度	157
2.6	土壤养分	158
2.6.1	氮 (N)	158
2.6.2	磷 (P)	162
2.6.3	钾 (K)	166
2.6.4	钙 (Ca) 及镁 (Mg)	169
2.6.5	硅 (SiO ₂)	171
2.6.6	硫 (S)	173
2.6.7	锌 (Zn)、铜 (Cu)、锰 (Mn) 和铁 (Fe)	176
2.6.8	硼 (B)	177
2.6.9	钼 (Mo)	181
2.6.10	氯 (Cl)	185
3	植物	188
3.1	植物样品的采集和处理	188
3.1.1	植物样品的采集	188

3.1.2	植物样品的处理	189
3.2	植物基本组成成分分析	190
3.2.1	植物水分的测定	190
3.2.2	植物全碳的测定	191
3.2.3	植物全氮的测定	191
3.2.4	植物粗灰分的测定	193
3.3	植物矿物成分分析	193
3.3.1	概述	193
3.3.2	系统分析试液的制备	194
3.3.3	磷 (P) 的测定	195
3.3.4	钾 (K) 的测定	196
3.3.5	钠 (Na) 的测定	198
3.3.6	钙 (Ca) 和镁 (Mg) 的测定	199
3.3.7	锌 (Zn)、铜 (Cu)、锰 (Mn) 和铁 (Fe) 的测定	200
3.3.8	硼 (B) 的测定	200
3.3.9	氯 (Cl) 的测定	201
3.3.10	硫 (S) 的测定	202
3.3.11	二氧化硅 (SiO_2) 的测定	202
3.4	植物主要有机成分分析	204
3.4.1	植物蛋白质的测定	204
3.4.2	植物淀粉的测定	205
3.4.3	植物脂肪的测定 (残余重量法)	210
3.4.4	植物纤维素的测定	211
3.5	植物鲜样水浸液成分分析	212
3.5.1	概述	212
3.5.2	试样的制备	212
3.5.3	矿物成分分析	212
3.5.4	有机成分分析	220
4	肥料	228
4.1	概述	228
4.2	肥料样品的采集和处理	228
4.2.1	肥料样品的采集	228
4.2.2	肥料试样的制备	229

4.3	氮 (N) 素分析	229
4.3.1	概述	229
4.3.2	全氮的测定	230
4.3.3	不同形态氮的测定	235
4.4	磷 (P) 素分析	239
4.4.1	概述	239
4.4.2	不同指标磷的试液制备	240
4.4.3	磷的测定	241
4.5	钾 (K) 素分析——全钾测定	245
4.6	微量元素分析	246
4.6.1	概述	246
4.6.2	铁 (Fe) 的测定	247
4.6.3	铜 (Cu) 的测定	251
4.6.4	锌 (Zn) 的测定	253
4.6.5	锰 (Mn) 的测定	255
4.6.6	铁 (Fe)、铜 (Cu)、锌 (Zn) 和锰 (Mn) 连续测定	257
4.6.7	钼 (Mo) 的测定	260
4.6.8	硼 (B) 的测定	262
4.6.9	配合微肥中微量元素的分析	263
4.6.10	复 (混) 肥中微量元素的分析	267
4.7	肥料副成分分析	271
4.7.1	概述	271
4.7.2	有效硅 (SiO_2) 的测定	271
4.7.3	有效钙 (Ca)、镁 (Mg) 的测定	272
4.7.4	SO_4^{2-} 的测定	272
4.7.5	Cl^- 的测定	275
4.8	肥料酸碱度的测定	276
4.8.1	肥料水溶液 pH 值的测定	276
4.8.2	肥料酸碱度的测定	277
4.9	有机肥料中有机碳的分析	279
4.9.1	概述	279
4.9.2	有机肥中有机质的测定	280
4.9.3	有机肥中腐殖质的测定	280

4.10 肥料含水量的测定	281
5 农业用水	283
5.1 概述	283
5.2 水样的采集和处理	283
5.2.1 水样的采集	283
5.2.2 水样的处理	284
5.2.3 沉积物含量的测定	284
5.3 水样分析	284
5.3.1 水样基本特性	284
5.3.2 矿物成分分析	288
5.3.3 重金属元素分析	294
5.4 沉积物分析	298
5.4.1 概述	298
5.4.2 试样的处理	298
5.4.3 植物营养元素分析	299
5.4.4 重金属元素分析	299
5.4.5 还原特性分析	303
6 结束语 农化分析与施肥	307
6.1 近代施肥的植物营养理论基础	307
6.1.1 植物必需的营养元素	307
6.1.2 必需营养元素的主要营养作用	308
6.1.3 矿质营养学说的基本定律	309
6.2 测土施肥	310
6.2.1 土壤有效养分的涵义	310
6.2.2 养分平衡施肥法	311
6.2.3 定产计量法	315
6.3 作物营养诊断	326
6.3.1 概述	326
6.3.2 作物形态营养诊断	326
6.3.3 作物分析营养诊断	329
附录	336
附录1 农化分析中常用常数和参数	336
1.1 常用元素的相对原子质量	336

1.2	常见无机物(试剂)的物理性质	337
1.3	溶度积常数 $[K_{sp}(18\sim 25^{\circ}\text{C}), K_{sp} = \text{antilg}(-\text{p}K_{sp})]$	342
1.4	弱酸、弱碱在水中的离解常数(25℃)	343
1.5	金属氢氧化物沉淀的近似 pH 值	344
1.6	水的黏滞系数(η)	345
1.7	标准筛孔对照	346
1.8	根据灼烧物体的颜色估计炉火温度	346
附录 2	土壤、植物、肥料有关参数	347
2.1	我国耕作土壤基本特性及主要养分含量状况	347
2.2	我国不同地区土壤有效氮、磷、钾平均含量	347
2.3	我国耕作土壤微量元素含量	347
2.4	土壤微量元素分级指标	348
2.5	正常生长的植株干物质中营养元素平均含量	348
2.6	主要作物养分含量水平	348
2.7	植物长成叶微量元素丰缺含量	350
2.8	形成 1000kg 籽实(风干)作物地上部分收获养分量	350
2.9	形成 1000kg 鲜菜收获养分量	351
2.10	主要作物产品的主要成分	351
2.11	主要蔬菜的主要成分	351
2.12	主要水果的主要成分	352
2.13	主要化学肥料的组成及其成分	353
2.14	主要微肥的组成及其成分	354
主要参考文献		355

1 绪 论

1.1 农化分析中的实用数学

1.1.1 准确度和精密度

某物质中的某一成分的含量，在一定条件下为一定值。在分析化学中称该定值为真值。分析化学的任务就是采用不同的分析方法及运用数理统计，使分析结果逼近真值。

1.1.1.1 准确度和误差

(1) 准确度 准确度反应测定值与真值之间相符合的程度。准确度的高低常以误差的大小来衡量。即误差越小，准确度越高；误差越大，准确度越低。

(2) 误差 误差通常以绝对误差 (ϵ_a) 和相对误差 (ϵ_r) 表示。

$$\epsilon_a = x - T$$
$$\epsilon_r = \frac{x - T}{T} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中 x ——测定值；

T ——真值。

(3) 误差的分类及产生的原因

① 系统误差 由于分析过程中某些比较固定的原因（如方法本身、仪器未经校准、试剂或用水不纯等）引起的误差，它对分析结果的影响比较固定，即误差的正或负通常是固定的，其值大小也有一定的规律性。

系统误差通常可以用标准方法的对照试验、空白试验、仪器校准等途径加以消除。

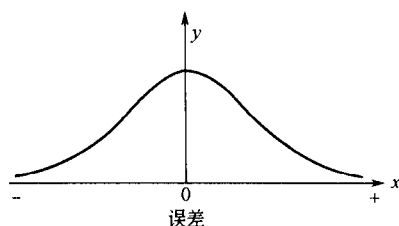


图 1-1 误差正态分布曲线

② 偶然误差 由于某些偶然因素（如测定过程中的温湿度、气压及仪器性能等微小波动）引起的误差。在消除系统误差之后，于同样的条件下进行多次测定，则偶然误差的分布服从一般统计规律（见图 1-1）。

由图 1-1 误差的正态分布曲线可知，偶然误差可通过多次测定求取平均值的方法进行消除。

1.1.1.2 精密度和偏差

(1) 精密度 精密度是指在相同条件下，多次重复测定的结果相符合的程度。精密度的高低用偏差表示。偏差愈小，说明精密度愈高。

(2) 偏差 偏差 (d) 通常以平均偏差 ($\bar{d}$)、相对平均偏差 ($\bar{d}_r$) 及标准偏差 (d_s) 来表示。计算器上通常以 σ_{n-1} 表示标准偏差。

$$d = x_i - \bar{x} \quad (1-2a)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (1-2b)$$

$$\bar{d}_r = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n\bar{x}} \times 100\% \quad (1-2c)$$

$$d_s = \sqrt{\frac{\sum |x_i - \bar{x}|^2}{n-1}} \quad (1-2d)$$

式中 $\bar{x}$ —— n 次测定平均值；

x_i ——每次测定值；

n ——测定次数。

由式 (1-2d) 可知，将单次测定的偏差平方之后，较大的偏差更显著地反映出来。这样就能更好地说明多次测定值的精密度。在