

实用农业化学分析法

(附土壤普查物理测定法)

唐秀娟 段秀泰编著

(江苏省农业科学院理化研究室)

中国农学会主编

前 言

在党的发展国民经济，建设现代化的社会主义强国的路线指引下，农业战线的广大科技工作者正积极为提高科学种田水平加快实现农业现代化而努力奋斗。在农业生产上广泛应用化学分析的科学技术，是发展现代化农业的重要手段之一，特别是目前各地正在开展的土壤普查工作，更必须掌握和应用农业化学分析法，为了提供这一方面的知识和实际应用技术，编写了这本书。

本书分为四大部分：第一部分是土壤肥料化学成分分析法，包括营养元素的分析，土壤酸碱性测定，土壤中可溶性盐的分析等；第二部分是农产品品质和植株成分的分析，包括农产品蛋白质、脂肪和糖分的测定，一些果蔬特殊品质指标的测定，主要农作物植株营养成分的常规分析法和速测法等；第三部分是农业化学分析实验室的设置与工作，主要介绍建立简单的农业化学实验室的具体设计，必需的设备，常用的仪器药品，实验室的组织管理和基本工作等；后面的附录，介绍化学分析工作中常用的计算数据，配制各种常用试剂的数量表以及部分农作物籽实和植株中主要养分含量表。第四部分是土壤普查物理测定的方法。

本书主要是就农业上一般常用的化学分析项目介绍其具体的分析方法；并配合土壤普查工作的需要，参照《土壤普查暂行技术规程》上的规定，提供了土壤普查应用的各种化学分析方法。本书介绍的化学分析方法是我们在实践中经过长期应用的，多数是目前国内外常用的方法，也有一部分是在应用过程中作过一些改进的。

限于我们的水平和业务范围，如有错误或不妥之处，请予指正。

编 者

一九八〇年十月

目 录

第一部分 土壤肥料化学成分分析法

一、离子交换纯水法	(1)
二、土壤样品的制备	(4)
三、土壤水分的测定	(5)
四、土壤反应——pH 值的测定	(7)
五、土壤有机质的测定(丘林法)	(10)
六、腐殖酸肥料的测定	(12)
七、土壤全量氮的测定(凯达尔法)	(14)
八、水稻土碱解氮的测定(附:土壤碱解氮的扩散吸收法)	(17)
九、土壤全磷的测定	(19)
十、土壤速效磷测定	(23)
十一、土壤全钾的测定	(27)
十二、土壤有效钾的测定(火焰光度法)	(29)
十三、土壤速效钾速测法(四苯硼钠比浊法)	(31)
十四、土壤可溶性盐分的测定	(32)
十五、土壤硫化氢的测定	(39)
十六、农家肥料样品的处理及水分换算	(40)
十七、农家肥料中粗有机物质的测定	(40)
十八、农家肥料中全氮全磷的测定	(41)

第二部分 农产品及植株的分析

一、谷物油料作物种子中粗蛋白质含量的测定	(43)
二、谷物油料作物种子中粗脂肪含量的测定	(45)
三、植株、果品中糖分的测定	(48)
四、植株粗灰分的测定	(54)
五、植株氮、磷、钾一次消化测定	(55)
六、箭舌豌豆中氰化物的测定	(56)
七、番茄及其制品中番茄红素的测定	(57)
八、鲜桃中花青素的测定	(59)
九、还原型维生素C(抗坏血酸)的测定	(60)
十、苹果中果胶物质的测定	(61)
十一、叶绿素的测定	(63)
十二、谷物中直链淀粉及支链淀粉的测定	(65)
十三、谷物粗蛋白含量的测定——染料结合法	(67)
十四、作物植株氨基氮的测定	(69)

十五、作物植株的营养速测法·····	(70)
十六、植株糖含量测定中若干问题的探讨·····	(74)

第三部分 农业化学分析实验室的设置与工作

一、实验室的房屋与布置·····	(79)
二、实验室内的设备·····	(80)
三、实验室用的仪器及用具·····	(83)
四、农业化学分析常用的药品·····	(90)
五、实验室的组织和管理工作的·····	(92)
六、实验室的主要操作·····	(93)
七、实验室的安全工作 ·····	(110)
八、实验室的清洁工作 ·····	(114)
九、主要化学关系表 ·····	(116)
十、附录 ·····	(118)

第四部分 土壤普查物理测定的方法

一、土壤颗粒分析简易比重计法(四级粒径) ·····	(122)
二、土壤机械组成的比重计速测法(二级粒径) ·····	(126)
三、土壤容重的测定 ·····	(129)

附图 1—20

图 1. 化学室的平面布置 ·····	(132)
图 2. 双面化验台 ·····	(133)
图 3. 单面化验台 ·····	(133)
图 4. 两用台 ·····	(133)
图 5. 天平台 ·····	(133)
图 6. 毒气橱 ·····	(134)
图 7. 滴定木架 ·····	(133)
图 8. 壁架 ·····	(133)
图 9. 贮放架 ·····	(134)
图10. 晾干架 ·····	(134)
图11. 药品橱 ·····	(135)
图12. 挂干架 ·····	(135)
图13. 圆凳 ·····	(135)
图14. 梯级凳 ·····	(135)
图15. 洗槽架 ·····	(135)
图16. 消化电炉 ·····	(136)
图17. 氮素蒸馏器 ·····	(137)
图18. 油浴锅 ·····	(138)
图19. 水浴锅 ·····	(139)
图20. 继电器自动控制电路 ·····	(139)

第 一 部 分

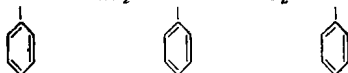
土壤肥料化学成分分析法

一、离子交换纯水法

在一般天然水或城市的供应水中，大多含有 H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等阳离子和 Cl^- 、 SO_4^{--} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 等阴离子，而实验室用水，要求必须除去上列各离子，否则，在化学分析、色层分析及组织培养等工作中，就会引起干扰和困难。应用离子交换树脂可以除去供水中的这些离子，比蒸馏法净水减少燃料耗费和操作繁重的困难，而能制得超过蒸馏水质量的无离子实验室用水。

(一) 离子交换树脂的特性

离子交换树脂或称离子交换剂是一种不溶于水的物质，有高度聚合而且紧密交联的结构，如苯乙烯的聚合物 $-CH_2-\underset{\text{苯环}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\text{苯环}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\text{苯环}}{\underset{|}{CH}}-$ 称为树脂基团，可用



R 来表示，它连接着酸根或硷根。从这些基团所决定的性质和作用来分时，离子交换树脂可以分为两大类。

1. 阳离子交换树脂

(1) 强酸型——树脂基团接连的是磺酸基 ($-SO_3H$)，在广泛的 pH 范围内都能有效地使用，对于碱金属和碱土金属都有离子交换力。

(2) 弱酸型——树脂基团接连的是羧酸基 ($-COOH$)，也能交换碱金属和碱土金属离子，但仅限于 pH 值接近于中性时使用。它对 H^+ 有特大亲和力，少量酸就可以把金属离子置换下来，因此，再生效率高，再生手续较简便。

2. 阴离子交换树脂

(1) 强碱型——羟季胺型 (R_4NOH) 树脂，有能力与 Cl^- 、 SO_4^{--} 等交换。

(2) 弱碱型——羟其他胺基团 (RNH_2OH 、 R_2NH_2OH 及 R_3NHOH) 树脂，也能与 Cl^- 、 SO_4^{--} 等交换，但用碱再生时，再生效率高于强碱型。

这些离子交换树脂的离子交换反应是同时属于“吸附”和“吸收”的过程，离子交换发生在整个树脂结构中而并不局限于表面。因此，对于所用离子交换树脂的基本要求有下列几点：

① 离子交换树脂必须紧密交联到足以在溶解度极小的情况下进行；

② 离子交换树脂必须充分亲水而允许存在于水中的离子能以一定的扩散速度通过树脂体；

③ 离子交换树脂必须含有足够数量的易于交换的离子基团；

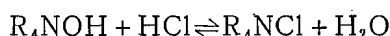
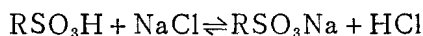
④离子交换树脂的结构必须是化学稳定的，使用时不解裂，不软化，颗粒不减小（一般要求粒度为16目左右）；

⑤、离子交换树脂溶胀后，密度应较水为大。

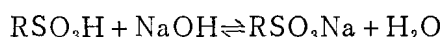
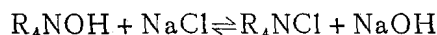
（二）离子交换树脂的去离子效应

用离子交换树脂除去水中离子的方法有下列三种方式：

1. 常法——使天然水通过氢式磺酸型阳离子交换剂，则供水中的盐类（用NaCl表示）变成相应的酸（HCl表示），这种酸再经过羟式阴离子交换树脂的交换除去阴离子（Cl⁻）而得纯水。



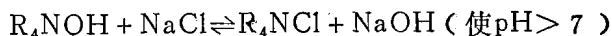
2. 逆法——使天然水先通过羟式阴离子交换剂，变成相应的氢氧化物，这种氢氧化物再经过氢式阳离子交换剂的交换去除阳离子而得纯水。



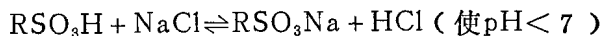
3. 混合层法——混合二份重量的强碱型阴离子交换剂与一份重量的强酸型阳离子交换剂，能使流过这个混合层的供应水，同时完全除去所有离子而保持整个交换过程为中性。其化学公式可综合为 $\text{RSO}_3\text{H} + \text{R}_4\text{NOH} + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{RSO}_3\text{Na} + \text{R}_4\text{NCl} + \text{H}_2\text{O}$

根据我们在这方面的观测资料来看，用内径5厘米，高30厘米的玻璃圆管，盛离子交换剂约400克，将各种离子交换剂用常法或逆法排列处理供应水时，经过各交换剂后依次测定各圆管中流出液的pH值和相对导电度时，始终不能达到要求。而应用混合层法，流出液的pH值立即接近中性要求，水质纯度也很快提高。初步认为无论是常法或是逆法排列，圆管中的流出液的pH值或纯度之所以不够理想，可能是各圆管中的交换剂不易有相同的交换速度和交换容量，往往有可能由上管交换剂的流出液中会带有漏泄的盐类，以致除前述的主要交换反应外，还有可能发生的另一种交换反应是：

1. 按常法排列时：



2. 按逆法排列时：



这种现象在混合层法中就不会存在，就能够比较容易地制得高纯度的无离子水。因此，从保证水质的要求出发，混合层法是实际上可以获得纯水的较好方法。但在制备大量无离子的实验室用水时，还要同时从提高纯水的出水量的要求来考虑。我们曾对不同排列法，在保证水质的前提下，在出水量的对比方面进行了观测，每套用7支圆管。

第一套：管1，强碱型；管2，强酸型；管3，强碱性；管4，强酸性；管5、6、7，混合层交换剂。

第二套：管1、2、3、4、5、6、7各管都盛混合层交换剂。

结果发现，同量交换剂，在不同排列情况下，其净水效能的持久性是不同的，第一套排列方法的出水量远远高于第二套。有关这现象的机理有待进一步探索。我们目前应用的是第一套的排列法：七支圆管顺序串联，每管下端都用玻璃毛衬填，将出水流速控制

在一昼夜40升的流量情况下，这样装置的总出水量约为 15×20 升— 18×20 升，待发现有离子泄漏或pH值变化时，即停止出水，进行离子交换树脂的活化。

(三)水的纯度检验

各取水样50毫升进行检验：

- 1.用电位法或比色法测定水的pH值——要求pH为6.6—7.0。
- 2.用五滴5%硝酸银溶液测定水中 Cl^- ——要求无乳浊出现。
- 3.用十滴10%氯化钡溶液测定水中 SO_4^{2-} ——要求无乳浊出现。
- 4.用五滴2%铬蓝黑（氨性酒精溶液）测水中钙、镁——要求不显紫色。

(四)新树脂的处理、转型及失效树脂的活化(再生)

1.水洗：将新树脂（阴、阳）分别置于大烧杯中，用自来水反复漂洗，除去其中色素、灰尘、水溶性杂质等，同时除去过细粒子，以免水流不畅。浸泡24小时，使充分膨胀。

2.醇洗：排尽水，加95%酒精，浸没树脂层，浸泡24小时，以除去醇溶性杂质，倒掉酒精，再用清水洗至无色，无醇味。

3.活化剂的配制： $2N \text{ HCl}$ ——工业用盐酸。 $2N \text{ NaOH}$ ——工业用氢氧化钠，约8%，如有沉淀，过滤后使用。

4.转型及再生：由于市售阳离子交换树脂中的离子型式大都是 Na^+ 型，阴离子交换树脂中离子型式大都是 Cl^- 型，必须分别将它们转化为 H^+ 和 OH^- 型后，方可使用。离子交换树脂在处理供应水去除离子的过程中，在检验时当发现出水的质量已经不能达到要求时，说明离子交换树脂对水中离子的吸附已达饱和，应该予以活化，也就是再将它们转化为 H^+ 和 OH^- 型。

强酸型离子交换树脂的活化剂，可用 $2N$ 盐酸，强碱型离子交换树脂的活化剂可用 $2N$ 氢氧化钠溶液。先将树脂放入烧杯中，分别用盐酸、氢氧化钠溶液浸泡，并间歇地加以搅拌，二小时后，用倾泻法倒出浸泡废液，换以新的浸泡液，同上操作，然后用蒸馏水进行淋洗，也是用倾泻法，以洗去残剩的酸和碱。

对混合层中二种离子交换树脂，也放在烧杯中，在适量的 $2N$ 氢氧化钠溶液中搅动时，碱性树脂上浮，酸性树脂下沉，用倾泻法很容易分开。此时碱性树脂已基本上转化为 OH^- 型。而酸性树脂大部分转化为 Na^+ 型，可用自来水反复洗去附着的氢氧化钠后，用 $2N$ 盐酸处理，令其活化，再以无离子水洗去残酸（使洗出液的pH为5左右）。碱性树脂也同样洗去残碱（使洗出液的pH为8—9）。然后将两者按酸1、碱2的比例混和，再行使用。

5.装管：将基本洗净的离子交换树脂和混合的离子交换树脂顺序装入圆管，并串联之。在装管时，必须在管中先倒入少量无离子水，使树脂入管后，树脂床内液体不会有片刻间断，否则树脂之间，形成气泡而造成“脂床断路”，这就减少了树脂与液体的接触面积，从而影响流速和交换效率。

二、土壤样品的制备

分析结果的正确性取决于田间采样以及室内分析两个方面，而田间取样的误差往往比室内分析的误差要大得多。不能代表实际情况的样品，即使室内分析十分精确，也是没有意义的。如果用这不正确的分析结果去说明问题或指导生产，将可能导致错误，造成损失。因此，土样的采集和制备，就成为土壤肥料分析的首要一关。当然，也应同时重视室内工作的精确性。因分析时取用样品极微，失之毫厘，可差之千里。因而必须自始至终以高度的责任心对待分析工作。

(一)采 样

欲取一试验地或大田的代表样品，一般应按耕作层深度在这块地中分散在4—6处采集，分别用平锹挖一纵剖面，垂直取一薄片，然后混合，弄碎，充分拌匀，摊开于干净塑料薄膜或报纸上成一薄层，然后用四分法（在土层上画一十字，分成四份，弃其对角二份，留另对角二份混合均匀）取出平均样品约1—2斤，装于干净的布袋或纸袋中（潮湿样品应用塑料袋），用铅笔在用牛皮纸制的标签上写明野外编号、采集地点、采样深度、采样日期及采集人等，袋内亦放同样标签，字迹朝内折叠好，以防止袋外标签遗失或字迹模糊。如系土壤剖面样品，则按土壤层次分层采样，依次编号，注明深度，同样用四分法取本层混合均匀的土样1—2斤，装袋送回分析。

(二)风 干

样品送至化验室经登记编号后，立即摊开，稍微剥开土块，放在木盘中，置晾于架上风干3—5天，粘性土壤在半干时须将大块捏碎，以免结成硬块，难于磨细。防止酸、碱蒸汽和灰尘等污染。

(三)磨细过筛

土壤晾干后，拣去植物粗根烂叶、昆虫、石块、新生体等杂物，按所需要数量，用四分法取一部分样品，放在磁研钵中弄碎，通过孔径为1毫米的筛子，筛上的土壤样品再回到研钵中磨细过筛，不得抛弃（如有粗砂小石块则弃去）。筛过的样品混合均匀，放在瓶或袋中保存备用。如测定机械组成，则通过孔径为2毫米的筛子。测定全氮、全磷、有机质的样品，因分析时用量极少，分解又困难，故需更细的样品，方法是将通过孔径1毫米筛的土壤样品铺成薄层，用骨匙多点取样5—10克，仔细磨碎，再全部通过孔径0.25毫米的筛子，保存于铝盒中待用。

(四)鲜样测定

应该用新鲜样品来测定土壤中铵态氮、硝态氮、亚铁等在风干过程中起变化的物质。从田间取得样品后，应立即送回室内分析。如果土壤不易通过1毫米的筛子，则可改为通过2毫米筛子。水稻土在潮湿时，无法磨细过筛，可将其搅拌均匀后取一部分进行分析。

(五)设 备

研钵一套

土壤筛一套（2毫米、1毫米、0.5毫米孔径各一）

刷子、木盘、样品瓶或袋等。

三、土壤水分的测定

（一）意义

土壤水分的多少与作物生长有密切关系，要经常了解土壤中水分状况，以确定各种作物受旱涝的影响，决定是否需要灌溉或排水，以保证作物高产丰收。

化验室一般都用风干土样进行分析，而风干的土样因质地、肥力不同而含有不同数量的吸湿水。为了精确起见，分析结果应换算为相同的水分基础，即以绝对干土作为计算基数，以便于互相比较。因此，也必须测定土壤含水率。

测定土壤含水率一般在室内多用烘干法，即将土样放在105—110℃烘箱中烘至重量不再减轻为止，以失水重占土壤重的百分数表示。野外快速测定可用酒精燃烧法，利用酒精燃烧蒸发带出土壤中的水分，从燃烧时减少的重量计算土壤含水率。

（二）设备

烘箱 附150℃温度计一支。

天平 感量0.01克。

玻璃干燥器、坩埚钳、铝盒、手套等。

（三）方法

1. 风干土样吸湿水的测定

将已制备好的通过1毫米筛孔的风干土样，在干净纸上摊成薄层，用角匙在8—10个点上取样，使总量达到约20克，放入已称重量（ W_1 ）的铝盒中，在天平上准确称重（ W_2 ）。将盒盖打开放于盒下，置烘箱中，加热至105—110℃，烘烤5—6小时。取出，加盖后在干燥器中冷却至室温，立即称重（ W_3 ）。必要时重复烘烤1—2小时，冷却称重，如两次重量之差之超过10毫克，即认为达到恒重。

计算如下：

$$\text{土壤含水率}\% = \frac{\text{失水重(克)}}{\text{烘干土样重(克)}} \times 100 = \frac{W_2 - W_3}{W_3 - W_1} \times 100$$

其中： W_1 = 铝盒重

W_2 = 铝盒 + 风干土重。

W_3 = 铝盒 + 烘干土重。

2. 田间湿润土壤含水率的测定

（1）采样：土壤采样误差极大，应注意下列几点：①剖面土样需按土壤自然层次，不可机械地按一定深度取样；因不同层次土壤组成不同，水分特征不同，打乱层次取样测定土壤水分，结果既不可能一致，又无法说明土层特点。②取样时不可让阳光直射在土壤上，夏天要避免在中午取样，必要时需遮阴进行，并尽快盖好铝盒，装入木箱，防止水分损失。③测定应重复3—4次，即在3—4个点，按同样深度取样，以代表全田

情况。耕层土壤疏松干燥时，尤需注意取样均匀。

(2)测定：土样尽快送回室内，在天平上称出装有约半盒湿润土壤的铝盒重量，准确至0.01克，然后开盖（注意如果盖上粘有土样，应于称重前擦净，称重后不可有少许损失），置烘箱内用105—110℃温度烘烤8小时。若先在日光下晒干，再放入烘箱，可减少至5—6小时。戴手套趁热将铝盒自烘箱取出，盖好，将铝盒放入干燥器中，冷却称重。由于湿润土壤含水率较高，根据需要亦可用感量为1/10克的天平称重。

计算方法如前。

3.土壤水分速测法

(1)设 备：

大克秤式感量为1/10克的粗天平一架。

小量筒一只（10毫升）。

蒸发皿（8—10厘米）磁质或金属制均可。

骨匙、小刀、坩埚钳、火柴等。

95—96%灯用酒精一瓶，以未着色者为好。

(2)测定：①在已知重量(W)的蒸发皿中，称入10克样土。称时手续要快，取样要均匀，避免夹入植物根、叶、砾石等杂物。②根据土壤质地及含水情况，加入适量酒精（约5—7毫升），用小刀将样土及酒精充分拌和至稠糊状，然后点火燃烧，注意勿使火柴屑落入皿中。燃着后将皿慢慢倾斜转移，使土浆沿着皿壁结成薄壳，便于蒸发。俟其自行燃至土面渐干，火将尽时，用小刀沿皿边周围向中心轻轻拨动，并来回翻拨，助其燃尽。在第一次烧灼过程中，不宜翻拨过早，以免毛细管闭塞，反而影响酒精和水分蒸发。③再加酒精约2毫升，燃烧如前，冷却称重，如此连续进行，至达恒重(W₁)为止。注意拨土时粘于刀尖上的土粒，在称重时应仔细拨回皿中，以免影响重量。一般土质粘重，水分含量高的土壤，烧灼次数及酒精用量均要多些。

(3)计算：根据燃烧后损失的重量（下称烧失重）计算土壤水分含量。

烧失重 = W + 10 - W₁

土壤含水率% = $\frac{\text{烧失重(克)}}{\text{干土重(克)}} \times 100 = \frac{W + 10 - W_1}{W_1 - W} \times 100$

如准确地用10克样土测定，则可在下表中查出土壤含水率。

土 壤 水 分 检 索 表

烧失重 (克)	水分%	烧失重	水分%	烧失重	水分%	烧失重	水分%	烧失重	水分%	烧失重	水分%
0.1	1.01	0.7	7.52	1.3	14.94	1.9	23.45	2.5	33.33	3.1	44.93
0.2	2.04	0.8	8.69	1.4	16.28	2.0	25.00	2.6	35.00	3.2	47.06
0.3	3.09	0.9	9.89	1.5	17.65	2.1	26.58	2.7	36.98	3.3	49.25
0.4	4.17	1.0	11.11	1.6	19.05	2.2	28.21	2.8	38.89	3.4	51.52
0.5	5.26	1.1	12.36	1.7	20.48	2.3	29.87	2.9	40.85	3.5	53.86
0.6	6.38	1.2	13.63	1.8	21.95	2.4	31.58	3.0	42.86	3.6	56.25

本法不适于有机质含量高（如有机质含量高于5%）的土壤。有机质含量愈高，误

差愈大。

同理，本法不宜用于肥料、种子等水分的测定。

(四)分析结果的换算

一般分析都用风干土样或湿润土样，测定土壤含水率后就可以将分析结果换算成绝对干土为基数来表示，以便互相间比较。

$$R_D = R_W \times K = R_W \times \left(1 + \frac{W}{100}\right)$$

式中： R_D —— 以绝对干土表示的分析结果

R_W —— 以湿土或风干土表示的分析结果

K —— 水分换算系数

W —— 土壤的重量含水率(%)

例：风干土样的含水率为3.0%，全氮测定结果以风干土表示为0.105%，则换算成绝对干土为基数后的结果为：

$$R_D = 0.105 \times \left(1 + \frac{3.0}{100}\right) = 0.108\%$$

往往在分析中要求称取相当于某一定重量绝对干土的湿润土样，其计算如下：

$$B_W = B_D \times K = B_D \times \left(1 + \frac{W}{100}\right)$$

式中： B_W —— 湿润土样的重量

B_D —— 绝对干土的重量

K —— 水分换算系数

W —— 土壤的重量含水率(%)

例：在田间速测土壤中盐分含量，已测得土壤含水率为15%，要求称取相当于2克干土的潮湿土样，则应称湿土的重量为：

$$B_W = 2 \times \left(1 + \frac{15}{100}\right) = 2.3\text{克}$$

四、土壤反应——pH值的测定

土壤反应——也就是土壤酸碱性强弱的程度或称土壤酸度，用pH值表示——是影响土壤肥力的重要因素之一。酸度的强弱可影响土壤本身的物理、化学、生物性质。作物对土壤酸度有一定的选择性，不同微生物的生活条件也要求一定的酸度范围，各种肥料，尤其是细菌肥料在不同酸度的土壤中也表现不同的有效性，因此了解土壤的反应是很重要的。

土壤pH值的测定，常用的有二种方法——电位法和比色法，现分述如下：

(一)电位法

1.方法原理：应用指示电极和另一参比电极，测定土壤水溶液的电位差，直接在pH

计上读出pH值。

2. 试剂配制：标准缓冲液：①pH4.01：称取105℃烘干的苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.21克，用蒸馏水溶解后定容至1升。②pH6.81：称取105℃烘干的 KH_2PO_4 4.539克和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5.938克，用蒸馏水溶解后定容至1升。

3. 操作步骤：称取通过1毫米孔径(20网眼)筛子的风干土样5克，放在50毫升小烧杯中，加入蒸馏水50毫升，间歇地搅拌30分钟，放置平衡半小时后用pH计测定。

(二) 比色法

1. 原理：比色法测定酸度，是利用在不同氢离子浓度会改变颜色的某些有机染料作为指示剂，与土壤溶液产生颜色反应，和具有标准pH值的缓冲溶液比较而测定土壤的pH值。一般土壤的pH值在4—6之间。为方便起见，常用几种指示剂混合使用，称为混合指示剂或通用指示剂。

2. 仪器设备：①小试管、白磁板(或蜡纸)、骨匙、标准比色卡。②比色小管(直径一致、无色)及架。

3. 试剂：

(1) 万用酸度指示剂——指示范围pH 4—10。

麝香草蓝0.025克 甲基红0.065克

溴麝香草蓝0.400克 酚酞0.250克

用精细天平称取上述药品，溶于400毫升化学纯中性酒精中，加蒸馏水至约1升，用N/10 NaOH中和至黄绿色，最后加水至1升。

其指示颜色如下：

pH	4	5	6	7	8	9	10
颜色	红	橙	黄	黄绿	青绿	蓝	紫

(2) 碱土式土壤酸度指示剂——指示范围pH 7—10。

甲酚红0.200克 麝香草蓝0.160克

用精细天平称取上述药品，溶于100毫升化学纯中性酒精中，加蒸馏水至约1升，加N/10 NaOH 8.54毫升，稀释至1升，存于暗处，配好后颜色应为橙红色，其指示颜色如下：

pH	7	8	8.5	9	10
颜色	黄	橙黄	橙红	紫红	深紫

其具体颜色应以标准pH缓冲溶液为准。

(3) 标准pH值缓冲溶液——各种不同酸度的缓冲溶液是用下列三种母液配制的：

①M/5苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)——每升溶液含40.836克 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 。

②M/5磷酸二氢钾(KH_2PO_4)——每升溶液含27.232克 KH_2PO_4 。

③M/5硼酸(H_3BO_3)和M/5氯化钾(KCl)——每升溶液含12.4048克 H_3BO_3 和14.912克KCl。

④M/5氢氧化钠(NaOH)——用煮沸过不含 CO_2 的蒸馏水配制，用 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 结晶来校正，稀释至准确的M/5。

所用磷酸二氢钾、硼酸、氯化钾及苯二甲酸氢钾皆需要在105—110℃烘后使用，这

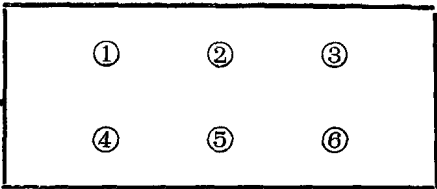
三种母液，可配成多种标准缓冲溶液，根据工作需要选择几种配制备用。见下表：

pH	$\frac{M}{5}$ KHC ₈ H ₄ O ₄ 毫升	$\frac{M}{5}$ NaOH 毫升	pH	$\frac{M}{5}$ KH ₂ PO ₄ 毫升	$\frac{M}{5}$ NaOH 毫升	pH	$\frac{M}{5}$ H ₃ BO ₃ $\frac{M}{5}$ KCl 毫升	$\frac{M}{5}$ NaOH 毫升
4.0	50	0.40	5.8	50	3.66	7.8	50	21.65
4.2	50	3.65	6.0	50	5.64	8.0	50	4.00
4.4	50	7.35	6.2	50	8.55	8.2	50	5.90
4.6	50	12.00	6.4	50	12.60	8.4	50	8.55
4.8	50	17.50	6.6	50	17.74	8.6	50	12.00
5.0	50	23.65	6.8	50	23.60	8.8	50	16.40
5.2	50	29.75	7.0	50	29.54	9.0	50	21.40
5.4	50	35.25	7.2	50	34.90	9.2	50	26.70
5.6	50	39.70	7.4	50	39.34	9.4	50	32.00
5.8	50	43.10	7.6	50	42.74	9.6	50	36.85
6.0	50	45.40	7.8	50	45.17	9.8	50	40.84
6.2	50	47.00	8.0	50	46.85	10.0	50	43.90

根据上表数字吸取溶液，用蒸馏水稀释至200毫升，即为各该pH的标准缓冲溶液。由于是缓冲溶液，容量变化影响不显著，故稀释时可不用量瓶，用量筒加水即可。根据实际需用量，亦可按比例增减。

(三)测定方法

1.土壤浸出液的pH值 (1)称土样3克，加蒸馏水15毫升，猛力振摇50次，放置澄清。(2)滴加指示剂6滴于5毫升刻度比色管中，吸取澄清土液加入于比色管中至5毫升刻度，立刻与标准缓冲溶液显色系列比色，读至pH0.1单位。(3)标准缓冲液的显色——先于比色管中加指示剂6滴，分别加入各已知pH的缓冲液至5毫升刻度，即以其所显颜色为比色的标准系列。若土壤溶液颜色介于两缓冲溶液之间，可读其平均数。(4)如土液稍有混浊，可用双套管比色法，以消除其干扰。如图：



- 1、3、缓冲液加指示剂
- 2、土壤溶液加指示剂
- 4、6、土壤溶液
- 5、清水

本法精确度可读至pH值0.2。

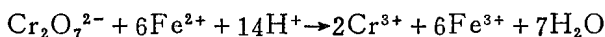
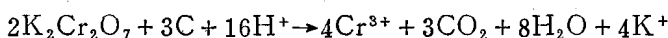
2.新鲜土样野外速测法 取样要有充分代表性，将待测样品放在比色盘或腊纸上，滴加指示剂数滴，使充分湿润，并能流出少许为度，然后反复倾侧，使流出少许溶液，与比色片上颜色比较，直接读出土样的pH值。

注意各种不同方法配制的万用酸度指示剂，在同一pH范围内，表现不同的颜色，故要用各自专用的比色卡。

五、土壤有机质的测定(丘林法)

(一)原 理

土壤有机质的含量,一般由有机碳的测定结果计算而来,即假设土壤有机质含碳58%,则有机碳含量乘以 $\frac{100}{58} = 1.724$ 即得土壤有机质含量。选定测有机碳的方法是湿烧法,即用一定浓度的重铬酸钾—硫酸溶液作氧化剂,与土壤共同加热至沸腾,以氧化土壤中的有机碳,剩余的氧化剂用亚铁溶液还原滴定,由此计算土壤有机质含量。



由于不同方法的氧化率不同,还需乘以氧化校正系数。

(二)仪器设备

1. 硬质粗试管, 20×100毫米。
2. 油浴锅——22厘米钢精锅附装试管的铁架(18孔)。用固体石蜡、甘油、食油皆可,我们目前用的是甘油。
3. 360℃温度计一支。

(三)试 剂

1. 0.4N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —1:1 H_2SO_4 溶液——用粗天平称取20克研细的纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 溶解于500毫升蒸馏水中。取纯硫酸500毫升缓缓加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中,此时有大量热发生,须不停搅拌,并用水冷却,全部过程不短于1—2小时,完全冷却后,贮于棕色瓶中备用。

2. 0.2N Fe^{++} 溶液——用粗天平称取纯硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 约80克[或硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)56克],置大烧杯中加蒸馏水500毫升,纯硫酸20毫升,搅拌至溶解,用大漏斗过滤后,再加水至1000毫升,贮于棕色瓶中。因 Fe^{++} 液在空气中极易氧化,不需多配,亦不必标定,其浓度可在每次进行测定时,用0.1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液标定。

3. 85%磷酸(H_3PO_4)或纯的氟化钠(NaF)粉末。

4. 0.1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准液——称取105℃烘干过的一级 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 试剂4.903克,溶解于含有5毫升纯硫酸的少许蒸馏水中,然后洗入量瓶,稀释至1000毫升。

5. 0.5%二苯胺硫酸溶液——溶解0.5克二苯胺于100毫升纯硫酸中(两种药品均须极纯,否则溶液即显蓝色,贮藏及使用时注意勿使沾污变质)。

(四)方 法

1. 用分析天平称取通过60孔筛(即孔径为0.25毫米)的风干土样[注1]0.5克(有机质含量在2%以上的则称0.25克),置于干燥的粗试管中,每批试样须带标准土二个,空白2个(称0.5克烧灼过不含有有机质的土样)[注2]。加入粉末状 Ag_2SO_4 0.1克[注3]。