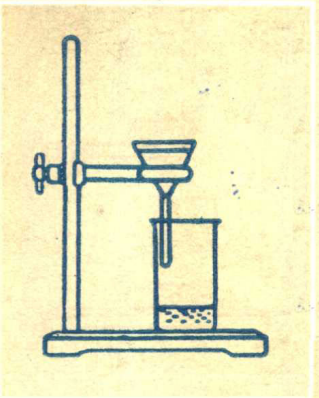
土壤分析方法

86.817
Cay

長江水利科学研究院土工室編



水利电力出版社

土壤分析方法

長江水利科学研究院土工室編

*

1887 S 551

水利电力出版社出版（北京西郊科学路二號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第105号

水利电力出版社印刷厂排印　　新华書店發行

*

787×1092 1/32开本 * 2 9/16印張 * 57千字

1959年2月北京第1版

1959年5月北京第2次印刷(4,101—8,330册)

統一書号：15143·1488　　定价(第10类)0.38元

081163

序　言

长江流域規划办公室为了获得长江流域規划必需参考的土壤資料，在中国科学院土壤队的协助下，进行了江汉平原的土壤調查。土样的室內分析工作主要由我院負責。由于工作初創并限于設备条件及我們的水平，分析工作主要是参考李庆逵等編"土壤分析法"及淮委所編"淮河流域土壤調查規范"中所介紹的試驗方法来进行的。由于部分項目分析过程繁复和条件不易控制，难以滿足目前工作需要，因此，参加試驗工作的同志就可能供应的設备条件，結合本流域土壤特性，并参考学习先进經驗摸索改进，在提高質量和工效方面已获得了一定成就。現将我們所改进的和草創的各項試驗方法汇編成集，以供交流。

本書由王幼麟、吳超寰、梁鉄夫等同志編写，最后由王幼麟同志加以修訂。由于水平所限，錯誤和缺点在所难免，請同志們不吝指正。

長江水利科学研究院土工室

1958年11月

目　录

风干土壤含水率的快速測定……3
用雷磁24型酸度計測定土壤PH值……7
用硫酸—重鉻酸鉀消煮法測定土壤全氮……14
用兰格敦授光电比色計測定土壤全磷……19
土壤全鉀的快速分析……27
非石灰性土壤代換性能的測定……41
土壤活性鉄鋁的分离及鋁的比色測定……51
土壤胶体硅、鉄、鋁、半微量速測法……67
用81型水質純度測定計測定土中易溶盐总量……75

风干土壤含水率的快速測定

风干状态的土壤中，含有吸湿水分。吸湿水的含量，依空气的湿度、土壤的性質和顆粒的大小而变化。

土壤分析的結果，通常是用烘干土的百分率来表示。因为只有在一致的水分基础上，各个土壤样本的成分才可以比較，所以必需測定土壤的含水率。

将土样置于105°～110°C温度下烘焙，乃是公認的标准法〔1〕，沿用极为普遍。但是，此法操作手續比較繁瑣，且历时較长。前人針对这些缺点亦曾进行过許多的研究和改进。

包昂科斯(Bouyoncos)〔2〕曾拟訂出了用酒精燃燒土样的快速測定法。这个方法在野外工作中使用得很普遍〔3〕。最近，奥加湼香(А.П.Оганесян)〔2〕又将其加以改进，使操作时間更为縮短。别尔格(Л.Г.Берг)和西特尼索夫(Н.В.Ситнисов)〔4〕曾推荐用氫化鈣(CaH_2)的气量法来測定土壤的吸湿水。这不仅能縮短測定时間，还可避免許多矿物的結晶水因烘焙而引起的損失，使結果更趋准确。最近，紅外綫的干燥法亦被引用于土壤水分測定中。这些方法都比較簡捷，我們亦曾試用过其中某些方法。但感到对于进行大批的分析工作不很相宜。

經过試驗，我們草拟出一种亦是基于酒精与水能相互溶解，浸提出土壤的水分，以及酒精易揮发的特点，来快速測定土壤水分的方法。不过，不是采用燃燒的方法。因为这样易于引起有机質以及其它化合物的損失。故仍然是用烘焙至

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

干的方法。

一、分析方法

(一)試剂：普通酒精。

(二)測定步驟

称取风干土壤1克左右置于鋁盒中，并将土样摊匀。然后滴入酒精至土壤恰好呈飽和状态时为止(一般約0.5毫升即可)。将其置于已預热至105°～110°C的烘箱內。烘焙20分鐘，取出冷却，称重。即可按一般所通用的計算方法求出土壤的含水率。

二、准确度

現将本方法測出的土壤含水率与105°～110°C烘焙的标准法測定結果比較于表1。

表1　两种不同方法測定土壤含水率(%)的比較

土样号	标准法	本方法	誤差(以标准法为基数)		本方法平均值
			絕对	相对(%)	
1	4.97	4.98 4.48	+0.01 +0.01	+0.2 +0.2	4.98
2	6.91	6.84 6.81	−0.07 −0.10	−1.01 −1.50	6.82
3	7.86	7.74 7.77	−0.12 −0.09	−1.50 −1.14	7.76
4	6.67	6.65	−0.02	−0.29	6.65
5	9.99	9.86	−0.13	−1.03	9.86
6	2.95	2.87 2.77	−0.08 −0.18	−2.78 −6.27	2.82
7	2.28	2.28	0	0	2.28
8	1.37	1.31	−0.06	−4.38	1.31
9	4.55	4.55 4.61	0 +0.06	0 +1.32	4.58

如表1所示，本方法測出的土壤含水率与标准法測定結果比較之相对誤差，一般在±1～2%，其中亦有个别高达－4～－6%者，且絕大部分为負誤差。±1～2%誤差并未超出土壤含水率的容許誤差范圍。

三、討　論

(一)土样烘焙的溫度、时間和次数

为了尽可能的縮短操作时間，提高工作效率，节省电热耗費，我們曾进行了在不同的溫度、时間和次数的条件下烘焙土样的試驗。

試驗1：在105°～110°C条件下烘焙三次(40；10；10分鐘)。

試驗2：条件同1，烘焙两次(20；10分鐘)。

試驗3：条件同1，烘焙二次(15；10分鐘)。

試驗4：条件同1，烘焙二次(10；10分鐘)。

表2　烘焙不同的时間、次数对土壤含水率的影响

試驗方法	3号土样含水率(%)			6号土样含水率(%)		
	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次
試驗1	7.94	7.94	8.03	3.05	3.08	3.14
試驗2	7.77	7.81	—	2.87	2.88	—
試驗3	7.67	7.75	—	2.82	2.87	—
試驗4	7.37	7.82	—	2.67	2.90	—
标准法		7.86			2.95	

各次試驗的結果列如表2。由表2所列結果可以看出，以試驗2的結果較好，与标准法之含水率比較，相对誤差在－2%左右。且試驗2的第一次与第二次烘焙之結果相差甚

微，即經第一次烘焙后便已趋于恆重。經过綜合地全面的比較后，我們选擇了烘焙一次时間为20分鐘的方法，因其誤差在允許誤差范圍內，能适用于生产性的大批分析。而且在时間和經济方面看来也是最快最省的。

另外，我們还进行了不同溫度下的烘焙試驗。試驗方法与前述之分析方法相同，仅烘焙之溫度有所差异。現将80°；90°；105°～110°C三种不同溫度烘焙之結果列于表3。

表3　　不同烘焙溫度对土壤含水率的影响

烘焙溫度	3号土样含水率(%)	6号土样含水率(%)
80°C	6.19	2.06
90°C	6.33	2.22
105°～110°C	7.77	2.87

如表3所示，烘焙溫度低于105°～110°C时，測定結果偏低，以105°～110°C較为适宜。关于高于105°～110°C的溫度，我們沒有进行試驗。因为在高溫下，可能会引起結晶水、有机質等較显著的損失。其損失程度如何，有待研究。

(二)有机質含量对測定結果的影响

柯拉什尼科夫(Колашников)〔2〕認为在酒精燃燒法中，土样有机質含量不得超过10.5～11%，否則将会較显著地影响測定結果。国內某些文献〔3〕認为該法不适用于有机質含量大于5%的土壤。有机質含量愈高，差誤愈大。

本方法中所測定的土壤样本，多为农田土壤和工程土壤，其有机質含量在0.7～5.3%之間。根据試驗結果可以看出，有机質含量較高的土壤誤差較大。如6号土样之有机質含量为5.3%，其誤差可高达2.78～6.27%，且平行試驗的

結果亦不稳定（見表1）所以本方法亦不适于富含有机質之土壤。但农田土壤有机質含量一般在2%左右，故尙不致引起較大誤差。

四、結論及摘要

1.利用酒精与水能相互溶解以及酒精易于揮发的原理，拟訂出了加少量酒精浸潤土壤，而后置于105°～110°C烘箱中烘焙20分鐘的快速測定水分的方法。

2.試驗結果証明，本方法所測出的土壤含水率与标准法之結果比較，其相对誤差为±1～2%。且多为負誤差。

3.土壤中有机質含量較高（>5%）时，会引起較大之誤差。

4.本方法只适用于风干状态土壤的水分測定。

5.高温（>110°C）是否会显著地影响測定結果，尙待研究。

参考文献

〔1〕李庆逵等：土壤分析法。科学出版社，1958。

〔2〕А.П.Оганесян, Почвоведение。4,109—113，1958。

〔3〕华东农研所：土壤肥料分析法。科学技术出版社，1958。

〔4〕Л.Г.Берг и Н.В.Ситников, Почвоведение。5，78～80，1958。

用雷磁24型酸度計測定土壤PH值

土壤PH值的測定方法有两种类型：比色法和电位法。比色法比較簡单經济，还便于野外工作。但准确度較

差，并还受着种种条件的限制。且不能应用于有色的或混浊的溶液。而澄清的土壤溶液，通常是不易得到的。因此，这种方法在实际操作中，还是相当繁难的。对于准确度要求較高以及大批生产任务的室內分析而言，是不适宜的。

电位法是依据当指示电极和参比电极共同浸在溶液中时，两电极所产生的电动势与該溶液之PH有关的原理。参比电极的电位是保持恆定的，指示电极的电位則随溶液的PH值而改变。

在理論上，当量氫电极是最理想的参比电极，但在实际应用上却存有許多困难。所以通常多以甘汞电极作为参比电极，因为它便于使用，且具有較大的稳定性与高度的精密度。

指示电极种类很多，最常用的是玻璃电极。

在測定溶液和土壤悬液的PH时，玻璃电极具有超过其它电极的重大优点。当有氧化剂或还原剂、胶体物質等存在时，并不影响測定的准确性。此外，玻璃电极还可以在很大的PH值范圍內准确地进行測定。仅在极酸性和特别在极碱性的溶液中，才会影响它測定的准确度。

近年来，国內化驗室都已較为普遍地采用玻璃电极——甘汞电极电位測定計来測定PH值。

用玻璃电极法来測定土壤的PH值，不但能避免上述比色法的困难和缺点，而且迅速准确，特别是可以直接測定土壤悬液的PH值。所以这种方法能符合当前快速分析的要求。

用电位法測定土壤PH值的方法，許多文献上都已介紹过，但是均难以滿足生产性試驗的需要，而且根据所使用仪器(国产雷磁24型PH电位測定計)等具体情况也有所不同。因此依照我們現有的条件，拟定出了一套測定的方法。

一、分析方法

(一)仪器

国产雷磁24型酸度計。該仪器附有玻璃电极及甘汞电极等。

(二)試剂

1N KCl溶液：在粗天平上称取74.6克，溶于400～500毫升蒸餾水中，而后稀釋至1升。該溶液之PH值应在5.5～6.0之間。否則，可用10%HCl或KOH校正。

(三)測定步驟

1.水浸出液PH值的測定：秤20克土壤，置于125毫升小試剂瓶中，加水100毫升。混匀后，在振蕩器上振蕩40分鐘。在电位計上用玻璃电极——甘汞电极，測定水浸出液的PH值❶。

2.盐浸出液PH值的測定：土壤盐浸出液PH值測定，其方法与水浸出液PH的測定相同。其仅有的区别是以1N KCl溶液代替蒸餾水。

(四)雷磁24型酸度計的使用說明和規則

雷磁24型酸度計，除能用于測定PH值外，还可作为电位滴定用。其参比电极为飽和甘汞电极，它的电极势不受PH值的影响，温度系数甚小，約为－0.0007伏特/°C，是目前唯一切合实用的参比电极。但是，如果处理不当，它的电位也可能发生不規則的变化，从而影响測定結果。为了保証其电极势的稳定，必須注意下列几点：

---

❶ 每測完一种溶液后，应用蒸餾水吹洗电极，再用另一待測液浸洗电极数次，方可进行另一待測液的測定。否則，前一溶液附于电极上，将影响后一溶液的測定。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

1.甘汞电极的毛細孔中只許有KCl的飽和溶液存在。否則，将会产生不規則电压(遇見这种情况，需用抽气机将溶液吸出一、二滴)。

2.不要使甘汞电极与被測定溶液接触的时間过长，測定混浊溶液时尤应注意。

3.不宜将甘汞电极直接插入能使氯化物产生沉淀或盐析作用的溶液中。应用硝酸銨及硝酸鉀等溶液另装一"盐桥"。

(4)电极內的KCl飽和溶液使用一段时間后，应更换一次。同时，为了电极內的氯化鉀溶液保持飽和状态，应使溶液中存有少量固体的氯化鉀。

(5)使用完毕后，应用橡皮套将下端毛細孔套上，或浸在飽和氯化鉀溶液中。

該仪器之指示电极系玻璃电极。玻璃电极之下端球状体的厚度約为0.2毫米，极易破碎。破碎以后，就完全失去作用，无法补救。故使用时必須特别当心，切勿用手按揑，或与硬物接触，也不可用布或紙去拂拭。

在初次使用时，应将电极置于蒸餾水中浸一昼夜。不用时最好也常浸在蒸餾水中。其黑色部分应保持干燥，勿使沾有水分、杂質及油膩等。插头上的有机玻璃不可受潮。玻璃球若日久沾有污物不易洗去，可用鉻酸溶液洗滌。

該仪器可用于220伏特交流电及110伏特交流电。仪器內有一胶木电源交换插，驗收时应查对交换插是否指在220伏特处。若是指向該处，使用时则不必再去动它(因电源一般均为220伏特)。

使用該仪器測定PH值的方法如下：

1.将电表左側之电源开关移向下方(紅点处)，指示灯即发亮。5分鐘后即可进行以下操作。

2.将刻有"+MV，-MV，PH"的用途选擇器扭至PH处。

3.在小燒杯中注入少許已知PH值的标准溶液（例如飽和酒石酸氫鉀溶液），将甘汞电极和玻璃电极浸入此溶液內，輕輕搖动燒杯，使电极与溶液均匀接触（注意！切勿碰撞玻璃电极）。

4.将刻有0～40°C的温度影响抵銷器旋至与待測液温度相同的温度刻度。

5.視标准緩冲液的PH值所在范圍，将范圍选擇器扳至該測定范圍。若扳在7～0处，則讀电表上7～0的刻度，若扳在7～14处，則讀7～14的刻度。

6.旋轉零点調节器2，使电表指針恰指在PH 7处。

7.按下电极开关4，并略予轉动，使其固定。然后旋轉調节器3，使指針恰好指在緩冲溶液的PH值的位置上。

8.放开开关4，使其恢复原来位置。

9.移开电极，用蒸餾水吹洗数次，此仪器即已校准，可以測定未知溶液。

10.待測液之測定方法与上述相同，但仅(7)項之操作略异。即按下电极开关4并固定后，便可在电表上进行讀数。指針所指之刻度，即为待測液之PH值。

二、討　論

(一)仪器性能

国产的雷磁24型酸度計，在目前被認为是較好的一种PH电位測定計。为了实际的了解其性能和准确度，故而在正式使用前进行了一些試探和校准的工作。

首先，我們用0.05M磷苯二甲酸氫鉀溶液(25°C时，PH=

4.01)，0.01M硼砂溶液(25°C时，PH=9.18)作为标准的試液，按說明書所述之操作步驟进行測定。所測定之PH值与标准的PH值基本相符。

但是，原点容易变动。尤其是将仪器校准后，换測7～14范圍的PH时，指針往往离开原点3～4小格（相当于0.3、0.4PH）。經驗証明，在这种情况下，应用調节原点的旋扭将指針調回原点，才能得到較准确的結果。

(二)土壤浸出液的水土比例

关于浸出液水土比例，目前在国內亦頗不統一，但采用得比較普遍的是土与水的比例为1:2.5和1:5两种。

为了有足够的浸出液供測定用，我們采用的土水比例为1:5。

(三)蒸餾水的处理

为了能測得准确結果，我們对于所用的蒸餾水是否需要进行煮沸除去CO_2的处理，也进行了一些試驗。

首先用玻璃电极測定蒸餾水的PH。据測定結果其PH在5左右，故而勿需煮沸即可应用。

另外，根据用經过煮沸和未經煮沸处理的蒸餾水，所得到的土壤浸出液之PH相符的結果(見表1)，也再一次地証明上述的結論是正确的[1]。

表1　两种不同的蒸餾水制备出的土壤浸出液之PH值

土　号	煮沸处理之蒸餾水的土壤浸出液	未經煮沸之蒸餾水的土壤浸出液
N53-2-1	6.95	6.90
N53-2-2	7.10	7.15

[1] 若蒸餾水过酸或过碱，則应进行相应的处理。

（四）土壤浸出液的振蕩时間

在用比色法进行測定时，一般是将土、水置入試管內搖动，并放置过夜，然后測其 PH 值。其放置之目的，一方面是为了澄清，另一方面是为了使浸出液的 PH 值达到平衡状态。

但对于用玻璃电极法測定而言，上述处理的方法就不够合适了。

首先，由于玻璃电极在測定待測液以前，必須用該待測液浸洗数次，因而土壤浸出液应适当增多。其次，若将土壤浸出液放置过夜，就完全失去了快速分析的意义，也不能发揮玻璃电极可以測混浊液的优点。

关于浸提时間問題，各人看法不一。曾有人建議只需将水加入土壤，攪拌后，即可进行測定。我們認为这种方法是值得考虑的。

根据大批生产条件下，浸出液用量較大，而又需振蕩完毕即行測定等具体情况，我們采用小試剂瓶代替試管，振蕩器代替手搖动。这种方法是比較适合我們的需要的。

此外，我們还进行了土壤浸出液不同的振蕩时間的試驗。

由于土样較少，不可能用同一土样进行一系列不同处理的試驗，故而只有采用不同的土样分别做不同的試驗。

試驗方法如下：

1.振蕩不同的时間后，立即測定。

2.振蕩不同的时間，并放置过夜后，再进行測定。

3.用比色法进行測定，以資参考。

試驗結果証明（見表 2），振蕩40分鐘的浸出液之 PH 值与放置过夜的 PH 值相符，和比色法測得的結果也很相近。因此我們就确定采用振蕩40分后立即測定的方法。

表 2　不同的振蕩时間与浸出液PH值的关系

土　号	玻璃电极法			比色法的PH值
	振蕩时間(分)	振蕩后立即測定之PH值	振蕩后放置过夜測定之PH值	
D_{6-2}	5	8.40	8.00	7.50
D_{22-1}	10	7.70	7.30	7.30
D_{6-3}	20	8.20	7.80	7.40
E_{19-2}	30	7.02	7.46	6.60
E_{9-2}	40	7.80	7.80	7.50
D_{39-3}	40	7.0	7.10	—

盐浸出液的情况与水浸出液完全相同。

参考文献

〔1〕李庆逵等編：土壤分析法。科学出版社，1958。

〔2〕A.B.索科洛夫等編：土壤的农业化学研究法（中譯本）。科学出版社，1958。

〔3〕高鴻等編著：仪器分析。高等教育出版社，1956。

〔4〕雷磁24型酸度計的使用說明。

用硫酸—重鉻酸鉀消煮法測定土壤全氮

土壤中全氮的測定，一般都采用开氏定氮法。即用硫酸来氧化有机質（当然亦还同时进行着有机質的碳化作用，蛋白質的水解作用等），釋放出氮来。并借助硫酸受热分解出来的二氧化硫将氮还原成氨，而氨却又为剩余的硫酸吸收，然后加碱蒸餾出来。

由于此消化过程过于緩慢，因此前人曾进行不少工作来加速消化和促进氧化完全。如加入K_2SO_4升高消煮温度，利用

催化剂如汞、硫酸銅、硒粉等来加速反应。虽然有了不少的改进，但是消化过程仍历时甚久。如使用現在認为在消化作用中最快的催化剂—硒粉，也需消煮2～3小时才能結束。

所以近来很多人均在設法縮短消化过程的时間。用氧化剂以加快氧化速度来达到加速消化作用的方法，国內外均有所研究。根据研究結果，目前比較成功的氧化剂有重鉻酸鉀和高錳酸鉀二种。不过二者的結果与常規的开氏法比較起来，重鉻酸鉀法所得結果略低，而高錳酸鉀法則略高一些。但差誤甚小。且用加入氧化剂的方法，能使消煮时間縮短至15～20分鐘左右。所以，在国內采用得还是比較普遍的。

我們过去測定全氮，系用硫酸—硒粉法消煮。虽然准确度較好，但亦嫌其費时。故而也采用了以氧化剂作催化剂的方法，并对硫酸—重鉻酸鉀法和硫酸—高錳酸鉀法都进行了試驗。不过，在我們的試驗中，这二种方法的結果均較常規的开氏法低，但差誤亦很小。此外，还对这两种氧化剂的方法加以比較。我們認为高錳酸鉀法的反应过于剧烈，且产生大量的 SO_3 气体，这些均对安全不利。而重鉻酸鉀法产生的 SO_3 較少，反应也无高錳酸鉀那么剧烈。所以还是采用硫酸—重鉻酸鉀法比較适宜。

一、方法原理簡述

硫酸—重鉻酸鉀法的反应过程大致如下述。首先，硫酸将土壤中的蛋白質轉化为氨基酸，然后再将其变成氨：

$$NH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{/}{C}}-OH+3H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} NH_3+2CO_2+3SO_2+4H_2O$$

实际上作用的过程較此复杂得多。

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com