

目录

第 1 章 土壤农化分析的基础知识	1
1.1 土壤农化分析用纯水	1
1.1.1 纯水的制备	1
1.1.2 实验室用水的检验	3

土壤农化分析的基础知识

学习土壤农化分析, 和学习其他课程一样, 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。这些基本知识必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、器皿等基本知识作一简要的说明。定量分析教材中的内容一般不再重复。

1.1 土壤农化分析用纯水

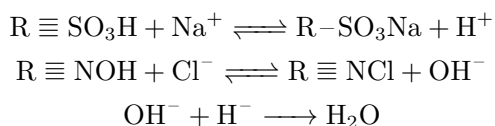
1.1.1 纯水的制备

分析工作中需用的纯水用量很大, 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, 必要时装苏打-石灰管防止 CO_2 的溶解沾污。纯水的制备常用蒸馏法和离子交换法。蒸馏法是利用水与杂质的沸点不同, 经过外加热使所产生的水蒸气经冷凝后制得。蒸馏法制得的蒸馏水, 由于经过高温的处理, 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食金属离子存在。实验室自制时可用电热蒸馏水器, 出水量有 5、10、20、或 50L/h 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汽所得的副产蒸馏水, 质量较差, 必须检查后才能使用。

离子交换法可制得质量较高的纯水——去离子水, 一般是用自来水通过离子纯水器制得, 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。

水通过交换树脂获得的纯水称离子交换水或去离子水。离子交换树脂是一种不溶性的高分子化合物。组成树脂的骨架部分具有网状结构, 对酸碱及一般溶剂相当稳定, 而骨架上又有能与溶液中阳离子或阴离子进行交换的活性基团。在树脂庞大的结构中磺酸基 ($\text{SO}_3^- \text{H}^+$) 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的骨架, 可以用 R 表示。上述两种树脂的结构可简写为 $\text{R} \equiv \text{SO}_3\text{H}$ 和 $\text{R} \equiv \text{NOH}$ 。当水流通过装

有离子交换树脂的交换器时,水中的杂质离子被离子交换树脂所截留。这是因为离子交基中的 H^+ 或 OH^- 与水中的杂质离子(如 Na^+ , Ca_2^+ , Cl^- , SO_4^{2-})交换,交换下来的 H^+ 与 OH^- 结合为 H_2O 而杂质离子则被吸附在树脂上,以阳离子 Na^+ 和阴离子 Cl^- 为例,其化学反应式为:



上述离子交换反应是可逆的,当 H^+ 与 OH^- 的浓度增加到一定程度时,反应向相反方向进行,这就是离子交换树脂再生的原理。在纯水制造中,通常采用强酸性阳离子交换树脂(如国产 732 树脂)和强碱性阴离子树脂(如国产 717 树脂)。新的商品树脂一般是中性盐型式的树脂(常制 $\text{R}-\text{SO}_3\text{Na}$ 和 $\text{R} \equiv \text{NCl}$ 等型式),性质较稳定、便于贮存。在使用之前必须进行净化和转型处理,使之转化为所需的 H^+ 型和 OH^- 型的树脂。

离子交换树脂的性能与活性基团和网状骨架、树脂的粒度和温度、pH 等有关。①活性基团越多,交换容量越大。一般树脂的交换容量为 $3\sim 6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,干树脂(离子型式)。活性基团和种类不同,能交换的离子基团也不同。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。长链之间则用二乙希苯交联起来,二乙烯苯就是交联剂。树脂骨架中所含交联剂的质量百分率就是交联度。交联度小时,树脂的水溶性强,泡水后的膨胀性大,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。制备纯水的树脂,要求能除去多种离子,所以交联度要适当小。但同时以要求树脂难溶于水,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度以在 0.3~1.2mm (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的影响。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爆裂,从而影响寿命。温度过高,则容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高于阴离子树脂;盐型树脂以 Na 型最好。水的 pH 对于树脂活性基团的离解也有影响。因为 H^+ 和 OH^- 离子是活性基团的解离产物。显然 pH 下降将抑制阳离子树脂活性基团的离解;pH 上升,则抑制阳离子树脂活性基团的离解。这种抑制作用对酸、碱性较强的树脂的影响较小,对酸、碱性较弱的树脂则影响较大。

中性盐式的树脂,性质较稳定,便于贮存,所以商品树脂常制成 $\text{R}-\text{SONa}$ 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,使之转化为 H^+ 和 OH^- 树脂,再用纯水洗去过量的酸碱和生成的盐。转型后将各交换柱按照阳 \rightarrow 阴 \rightarrow 阳 \rightarrow 阴的顺序串联起来。洁净的天然水通过各柱,即得去离子水。树脂使用老化后,就要分别用 HCl 和 NaOH 再生为 H^+ 和 OH^- 型。再生的反应和转型的反应相似。上述交换方法称为复柱法。它

的设备和树脂再生处理都很简单，便于推广；串联的柱数越多，所得去离子水的纯度越高。它的缺点是，柱中的交换产物多少会引起逆反应，制得水的纯度不是很高。

制取纯度很高的水，可采用混合柱法：将阳、阴离子按 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，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水，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的再生时，需要先用较浓的 NaOH 或 HCl 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阳、阴离子交换树脂的再生。也可以采用联合法，即在“复柱”后面安装一个“混合柱”，按照阳—阴—混的顺序串联各柱，则可制得优质纯水，可以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。

1.1.2 实验室用水的检验

实验室用水的外观应无色透明的液体。它分为 3 个等级。一级水，基本上不含有溶解或胶态离子杂质及有机质。它可用二级水经过石英装置重蒸馏、离子交换混合床和 $0.2\ \mu\text{m}$ 的过滤膜的方法制得。二级水，可允许含有微量的 \square