

ICS

中国标准文献分类号

T/CSCP

中国腐蚀与防护学会标准

T/CSCP 0034—2017

土壤腐蚀环境因素测量

Measurement of soil corrosion environmental factors

2014年1月1日发布

2018年1月1日实施

中国腐蚀与防护学会 发布

目 次

1 范围.....	3
2 规范性引用文件.....	3
3 术语和定义.....	3
4 材料土壤环境腐蚀试验站站址的选择与现场勘测.....	3
5 土壤物理性质的测定.....	5
6 土壤电化学性质的测定.....	7
7 土壤化学性质的测定.....	9
8 腐蚀微生物分析方法.....	16

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则进行起草。

本标准是对中国腐蚀与防护学会 2014 年发布的 FB/T 0034—2014《土壤腐蚀环境因素测量》按团体标准的编写要求和格式进行修订。

本标准由中国腐蚀与防护学会提出并归口。

本标准主要起草单位：北京科技大学。

本标准参加起草单位：中国科学院金属研究所、大庆油田工程有限公司、中国科学院南京土壤研究所、电信科学技术第五研究所、中国石油天然气管道工程有限公司天津分公司、中国建筑材料科学研究总院、北京有色金属研究院、中国建筑科学研究院。

本标准主要起草人：李晓刚、杜翠薇、何树全、李双林、鹿中辉、王永红、孙成、程学群、郑玉贵、孙慧珍、弓爱君、杨建平、杨黎晖、冷发光、高瑾、董超芳、吴俊升、刘智勇、肖葵、汪崧、卢琳。

土壤腐蚀环境因素测量

1 范围

本标准规定了土壤环境暴露腐蚀试验环境因素监测的具体试验操作程序，这里的环境因素包含了土壤的物理性质、化学性质、电化学性质、腐蚀微生物特性等。适用于土壤腐蚀试验站的土壤现场勘测与室内分析工作中应用，也可供地下管道、电缆等地下构件的土壤腐蚀调查参考。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 19291-2003 金属和合金的腐蚀 腐蚀试验一般原则

JB/T 10579-2006 腐蚀数据统计分析标准方法

3 术语和定义

GB/T 10123-2001 界定的术语和定义适用于本文件。

4 材料土壤环境腐蚀试验站站址的选择与现场勘测

开展材料土壤腐蚀试验，正确选择站址是至关重要的大事，初步选定备选站址后，还要进行细致的现场勘测并采样进行室内分析，把勘测分析结果与其它各种因素综合起来考虑，才能最后把站址确定下来。今将土壤腐蚀试验站站址的选择原则以及所需的勘察测试项目等，分别介绍如下，供有关单位参考和采用。

4.1 选站原则

土壤腐蚀试验站站址的正确选择，需要综合考虑各方面的因素和条件，才能在建站后保证埋藏试验的正常进行，并达到预期目标。

4.1.1 满足建站目标的特定要求。如试验站的建立是为了研究某类典型土壤的腐蚀行为，那么该试验站就必需在该类土壤分布的范围内选址。如果是为了配合国家级的某项大型工程进行的土壤腐蚀试验，则应在工程所在地选站址。依此类推。

4.1.2 土壤类型的典型性。一个土壤类型包括的范围一般比较大，因此要在该类土壤中各种性状都很典型的土壤区域中选定站址。试验站土壤越典型，所取得的数据与规律也就越有典型性，所能代表的土壤区域也就越广大。

4.1.3 地形。由于土壤性质的微区变化受地形的影响相当明显，所以土壤腐蚀试验站一般均应设立在地势平坦的地段，需要在坡上设立时，只能选坡度很小的缓坡，以保证同一埋点内各试坑的土壤条件的一致性。

4.1.4 土层厚度。由于各种油、气管道及电缆的实际埋设，均要求离地面有一定深度，因此，各种材料的土壤埋藏试验，也必须在土层的一定深度下进行，所以，适合作土壤腐蚀试验站站址的地点，一般至少有1m到1.5m的原状土层厚度。

4.1.5 站址的稳定性。由于土壤埋藏试验一般周期较长，因此要求站址在一段较长的试验周期内保持稳定，不能迁走或移动。所以，凡是在试验周期内，有可能被用作基建、水利、机场、道路等等各项工程用地的地块，均不宜选作站址。

4.1.6 站址的安全性。试验站埋设的试件，有钢筋混凝土构件、电缆、光缆、钢管、高分子材料及各种有色金属试件等，这些试件，有可能被盗走，以致试验遭到破坏。因此，必须考虑到选站地区的安全性。

4.1.7 避免电干扰。土壤腐蚀试验地主要研究自然条件下的土壤腐蚀，在试验站范围内，不应存在有任何直流的或交流的地下杂散电流。凡在高压线、电气化铁道、电力网接地体、有阴极保护的地下结构物附近以及其它存在着杂散电流的地点，均不宜设站。

4.1.8 避免污染干扰。材料在污染土壤与自然土壤中的腐蚀行为是大不相同的。因此，凡在排放废气、废水、生活污水等的工厂、矿山、畜牧场、生活区附近，特别在污染源的下方，是不宜建站的。

4.1.9 管理与交通条件。土壤腐蚀试验站应委托当地可靠单位进行管理，站址离委托单位不宜太远，以便于管理与照顾。埋设、开挖测试过程中人员的交通和试件、仪器、土样等的运输，也要考虑到是否方便。

4.1.10 费用。土壤腐蚀试验站的建立，还需要支付土地征用费、农作物补偿费、草皮赔偿费、管理费等，是否在经费的承受范围内，也是选址必需考虑的一个实际问题。

4.2 实地考察

根据以上原则初步选定站址后，必须到现场进行实地考察。考察项目包括站址的地理位置、地形地貌、植被、目前土地利用状况、交通条件、离建筑物的远近、附近有无污染源、高压输电线路、电气化铁路、电力网接地体、受阴极保护的地下管道、电缆等。并向有关单位或个人了解该地块的过去利用历史及今后利用规划。

在了解上述情况后，可进行坑探，即在地块的四角或四周，挖一个主土坑和三个辅助土坑。主土坑一般深1.5m、宽1m、长2m，用以观察和描述土层状况、成土母质等一系列土壤剖面特征以有助于确定土壤类型。辅助土坑是判断该地块范围内土壤分布的均匀性，只要求达到与主土坑同一深度，长与宽可以小一些。

4.3 现场勘测

现场勘测主要在选择站址过程中及选定站址后进行，并且一般与开挖探坑结合起来。按要求尺寸挖好探坑后，要对土坑剖面进行仔细观察并详细记录。除了选址外，现场勘测工作在已建成试验站实施材料埋藏或开挖时每次都必需重新进行，不得采用以前的勘测数据。因为土壤环境因素是随时间而改变的一个变量，不是一个常数。

现场土壤剖面观察记录内容主要有以下项目：土层深度、层次过渡、土壤颜色、干湿度、质地、结构、松紧度、孔隙度、新生体、侵入体、根系分布及动物穴存在与否等，有条件时，还应进行PH、石灰反应及硫化物反应等现场测定，以定性判别土壤的酸碱度及硫酸盐还原菌的存在与否。

在完成对土壤剖面的观察记录及定性测定后，还需要对土坑埋件深度处土壤进行采样测定及原位电化学测定。

采样测定主要有以下项目：用编号并称重过的铝盒采集剖面内层土壤水分样80~90克，一般取两个平行样；用编号并称重过的100立方厘米环刀，在剖面的不同方向，取原状土三份，各自称重并取平均值，用以计算土壤容重、总孔隙度及土壤的含气率；在土壤剖面不同地点多点取样，共取土样500~800克，如土层中含有砾石，取样量加倍，该土样作为实验室化学分析用。实验室化学分析主要包括以下几个项目：土壤有机质、全氮、pH、可溶盐总量、可溶性氯离子、硫酸根、硝酸根、碳酸根、重碳酸根、可溶性钾、钠、钙、镁、土壤交换性酸、泥糊电导及硫化物等。

所有采集土样都要明确标注采样日期、采样地点、采样深度及采样人。标注签要用厚纸，铅笔撰写，一样两签，样品内一张，样品外一张。

原位电化学测定：测定应在埋件深度土层未受采样扰动影响的区域进行，主要测定土壤氧化还原电位Eh及典型金属材料如Q235等的自然腐蚀电位。Eh一般用5支铂金电极同时测定，共用一支硫酸铜电极作为参比电极，平衡时间为15~30分钟，对5支电极依次读数，最后计算平均值。金属材料自然腐蚀电位测定探头，一般用典型金属材料组成，测定时通常用两个探头，平衡10~15分钟，测定其各自对硫酸铜参比电极的电位，并计算平均值。

除了在土坑内进行观察测定外，还必需对采样土坑周围的土壤环境进行勘测并做详细纪录。主要勘测记录项目如下：地点、日期、坐标、海拔、地貌类型、地形部位、地表状态、母质、植被、排水状况、地下水位、土壤名称及周围环境。记录应详细准确，可能情况下最好能绘制土坑剖面所在地平面图及断面图。

周围土壤环境勘测项目主要是土壤电阻率与土壤电位梯度。土壤电阻率测定一般用交流四极法，按照东西与南北两个方向分别测定，每个方向至少测定三个深度的数据，一般分别为1米、1.5米及2米。土壤电位梯度一般用十字交叉法测定，即用三支彼此电位差小于±2mV的硫酸铜参比电极，

以一支电极为中心点，其它两支电极以南北或东西向为轴线，互相垂直放置于离中心点50米或100米处，分别测定两支电极之间的电位差，将其除以电极间距，即得两个方向上的电位梯度，根据电位梯度的大小，即可判断杂散电流的有无及大小，一般有较高杂散电流的地区，不宜选做材料土壤腐蚀试验区。

以上几节中各项目的具体测定与分析方法，见以下各节。

5 土壤物理性质的测定

5.1 土壤含水量的测定

5.1.1 烘干法

5.1.1.1 仪器：铝盒，天平（感量0.01g），玻璃干燥器（内有干燥用的变色硅胶），烘箱。

5.1.1.2 测定方法：从试件埋藏深度采集约为铝盒容积五分之四左右土壤样品，放入已知重量的铝盒中，加盖称重后，盖缝用橡皮胶封好。带回实验室以后，除去橡皮胶，用蘸乙醇的脱脂棉花球擦去橡皮胶残迹，打开盖子，连盖置于烘箱中，在105—110℃温度下烘6小时，取出后加盖，放入干燥器内冷却20分钟后，在天平上称重。再打开盖子烘3小时，冷却，称重，前后两次称重相差不超过0.05g即可。

5.1.1.3 结果计算：以烘干土为基数的水分百分数的计算公式为：

$$W = \frac{g_1 - g_2}{g_2 - g_0} \times 100 \quad (1)$$

式中：W—含水量（%）， g_0 —铝盒重（g）， g_1 —铝盒加湿土重（g）， g_2 —铝盒加烘干样品重（g）。

5.1.1.4 注意事项

（1）烘箱温度以105—110℃为宜，温度过高，土壤有机质易碳化。一般土壤烘干6小时，质地较轻的土壤时间可缩短1小时。

（2）干燥器内必须有干燥剂（变色硅胶）。

5.1.1.5 水分状况的野外观察：在开挖现场要详细记录野外土壤剖面各个层次的干湿度、地下水深度以及整个剖面的排水状况。

土层野外干湿度分五级：干、润、潮、湿、水分饱和。

排水状况分：通畅、稍阻、受阻、不良。

5.1.2 石膏电极法

5.1.2.1 仪器与探头：Sy-3数字电导温度仪壹台，石膏电极二支。

5.1.2.2 操作步骤：将带长导线的石膏电极预先用当地水浸泡至饱和，然后埋入测定深度土层中，使与周围土壤接触良好，然后回填，待平衡一星期后测定，测定时将电极引出导线直接连接到电导仪上读数，将读得的电导数值从工作曲线上推算土壤含水量。

5.1.2.3 石膏电极工作曲线的制作

将预先用水饱和的石膏电极埋入不同深度（含水量不同）的土壤，待平衡时读取其导数值。同时采取电极旁的土样，用铝盒烘干法测定百分含水量，将读取的电导值对含水量作图，即得到该石膏电极的电导-含水量工作曲线。

5.2 土壤容重测定和松紧度的现场观察

测定土壤容重最常用的方法是环刀法和蜡封法。下面介绍用环刀测定土壤容重的方法。

5.2.1 仪器：环刀（为两端开口的钢质圆筒，直径为5.04cm，高为5cm，容积为100cm³，两端带盖），天平（感量0.1g），环刀托，削土刀，小铁铲。

5.2.2 测定方法：在开挖现场，在采样深度用小铁铲铲出一个平面，将环刀用环刀托（或另一环刀的后部）垂直压入土中，每采样点应有2—3个重复，用铁铲挖去环刀周围的土壤，取出环刀，用削土刀削去环刀两端多余的土壤，并擦净环刀外面的土壤，使环刀内的土壤体积与环刀容积相等，最后环刀两端用盖子盖紧，在天平上称重，最后，按公式计算结果。

5.2.3 结果计算：

$$d_v = \frac{100(G - G_0)}{(100 + W)V} \quad (2)$$

式中 d_v —土壤容重（g/cm³），

G0—环刀重 (g) ,
 G—环刀加湿土样重 (g) ,
 V—环刀容积 (cm³) ,
 W—样品含水量 (%) ,

$$\frac{100}{100 + W}$$

为每克湿土相当于烘干的克数。

5.2.4 土壤松紧度的野外观察：土壤松紧度在土壤剖面描述中分5级：疏松、松、稍紧、紧、很紧。要注意观察整个土壤剖面和埋件周围土壤的松紧度变化情况。

5.3 土壤总孔隙度的测定

直接用土壤容重，通过经验公式计算土壤的总孔隙度P (%)，其公式如下：

$$P = 93.947 - 32.995d \quad (3)$$

式中：P—土壤总孔隙度 (%)，

d—土壤容重 (g/cm³)。

为了工作方便，可用上式计算出换算表，根据土壤容重查得土壤总孔隙度。表1即为土壤总孔隙度表，表中d为容重，P为土壤总孔隙度。

5.4 土壤空气容量的测定

土壤空气容量即土壤含气率，可根据土壤总孔隙度、容重和含水量按下式求得：

$$P_a = P - W \cdot d \quad (4)$$

式中：P_a—土壤空气容量 (土壤含气率) (%)，

P—土壤总孔隙度 (%)，

W—土壤含水量 (Wt%)，

d—土壤容重 (g/cm³)，

W·d—土壤容重含水量 (%)，相当于土壤含水孔隙度 (%)。

表 1 土壤孔隙度查对表

$\begin{matrix} P \\ d \end{matrix}$	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.7	70.85	70.52	70.19	69.86	69.53	69.20	68.87	68.54	68.21	67.88
0.8	67.55	67.22	66.89	66.56	66.23	65.90	65.57	65.24	64.91	64.58
0.9	64.25	63.92	63.59	63.26	62.93	62.60	62.27	61.94	61.61	61.28
1.0	60.95	60.62	60.29	59.96	59.63	59.30	58.97	58.64	58.31	57.98
1.1	57.65	57.32	56.99	56.66	56.33	56.00	55.67	55.34	55.01	54.68
1.2	54.35	54.02	53.69	53.36	53.03	52.70	52.37	52.04	51.71	51.38
1.3	51.05	50.72	50.39	50.06	49.73	49.40	49.07	48.74	48.41	48.08
1.4	47.75	47.42	47.09	46.76	46.43	46.10	45.77	45.44	45.11	44.79
1.5	44.46	44.13	43.80	43.47	43.14	42.81	42.48	42.12	41.79	41.49
1.6	41.16	40.83	40.50	40.17	39.84	39.51	39.18	38.85	38.52	38.19
1.7	37.86	37.53	37.20	36.87	36.54	36.21	35.88	35.55	35.22	34.89

5.5 土壤温度的测定

5.5.1 测定原理

土壤温度的测定一般用温度传感器，它是利用铜盒封装的半导体二极管，在用恒流源或恒压源通过串联电阻供电的情况下，二极管的输出电压为温度的函数，即U = AT + B，式中T为被测温度，A、B为常数，由此可直接在仪器上读得温度值。

5.5.2 测定方法

5.5.2.1 仪器与传感器：Sy-3型电导温度计一台，带长导线温度传感器二支。

5.5.2.2 操作步骤：将二支温度传感器埋入试件埋设深度处土层，埋好后引出导线，并依次将挖出土壤回填，每次测定时只要把传感器插头插入仪器的相应插孔，即可读得温度数值，同一测点二支温度传感器的读数误差一般应在0.2℃以下。

5.6 土壤质地的现场鉴别

表2 鉴定土壤质地的指标

质地类别	在手中研磨时的感觉	用放大镜或肉眼观察的形状	干燥时的状态	潮湿时的状态	柔成细条时的状态
砂土	有砂粒感觉	几乎完全由砂粒组成	土粒分散，不成团	流砂不成团	不能柔成细条
砂粉土（砂壤土）	不均质，主要是砂的感觉，也有细土粒的感觉	主要是砂粒，也有较细的土粒	土块用手指轻压后，易碎	无可塑性	柔成细条时裂成若干小段
粉土（轻壤土）	不均质，有相当量的粘质粒	主要是砂粒，有20-30%的粘土粒	用手指破坏土块需用较大的力	可塑性物	柔成细条时易裂成小瓣
粉壤土（中壤土）	感到砂质和粘质土粒大致相同	还能见到砂粒	用手指难于破坏干土块	可塑	能柔成完整的细条，将其弯曲成圆圈时裂成小瓣
粘壤土（重壤土）	感到有少量砂粒	主要有粉砂和粘粒，砂粒几乎没有	不可能用手指压碎干土块	可塑性良好	易柔成细条，但在卷成圆环时有裂痕
粘土	很细的均质土，难于磨成粉末	均质的细粉末，没有砂粒	形成坚硬的土块，用锤击仍不能使其粉碎	可塑性良好，呈粘糊体	柔成的细条易卷成圆环，不发生裂痕

5.6.1 土壤质地的现场鉴别法：取土壤5—10g，加适量水搓揉，使其破坏原结构，根据肉眼和手指的感觉来鉴别土壤质地。

砂土：无论加多少水和多大压力，也不能搓成土球，而呈分散状态。

轻壤土：可团成表面不平的小土球，搓成条状时易碎成块。

中壤土：可搓成条，弯曲时有裂纹折断。

重壤土：可搓成1.5—2mm的细土条，在弯曲成环时，弯曲处发生裂纹。

轻粘土：容易揉成细条，弯曲时没有裂纹，压扁时边缘没有裂纹。

粘土：可揉搓成任何形状，弯曲处均无裂纹。

也可参考表2中土壤湿测和干测指标.在现场初步定出土壤质地类型。

6 土壤电化学性质的测定

6.1 土壤电阻率的测定

6.1.1 野外交流四极法

6.1.1.1 仪器和设备：ZC—8接地电阻测量仪（四端），卷尺（10m），温度计和四支金属探针。

6.1.1.2 测定方法，

（1）将4支金属探针垂直等距插入土壤。探针插入土壤深度为 $<5\%a$ 。a为每相邻两支探针之间的距离，应等于被测土层的深度，如 $a=1m$ ，探针插入土壤深度应 $<5cm$ 。

（2）将仪器水平放置，检查检流计指针是否在中心线上。将仪器导线按顺序接在金属探针上。

（3）将倍率标度置于最大倍数（一般为10），摇动ZC—8电阻测量仪的手柄同时转动“测量标度盘”和倍率钮，当指针接近平衡位置时加快发电机摇动的速度，使转动速度 $>120r/min$ ，调整标度盘，使指针指在中心线上，即可读数，一般倍率钮有三档，为“10”、“1”、“0.1”。如标度盘上数字为6.6，倍率钮在“0.1”档，则 $R=0.66$ ，倍率钮在“1”档，则 $R=6.6$ ，在“10”档， $R=66$ 。

（4）同时测定土壤温度。

6.1.1.3 计算：

（1）土壤电阻率（ ρ ）计算：

$$\rho = 2\pi aR \quad (5)$$

式中： ρ —土壤电阻率（ $\Omega \cdot m$ ）， a —两探针间的距离， R —ZC—8电阻测量仪读数。

将从ZC—8电阻测量仪上测得的 R 值和间距代入上式，可计算出 ρ 值。

（2）温度校正，土壤温度对电阻率有较大影响，一般土壤每增加 $1^\circ C$ ，电阻减少2%。土壤温度均校正至 $15^\circ C$ ，以便对数据进行相互比较，校正公式如下：

$$\rho_{15} = \rho [1 + \alpha (t - 15)] \quad (6)$$

式中： ρ_{15} —土温为15℃时的电阻率； α —温度系数（一般为2%）， t —实测时土壤温度（指0.5m以下的土温）。

（2）试件深度土壤电阻率的计算：由于土壤的不均匀性对不同深度土壤电阻率产生一定影响，故需测定试件埋藏深度的土壤电阻率，尤其在土壤不均匀的地区更有必要。计算公式如下：

$$\rho_{(a-b)} = \frac{\rho_a R_b - \rho_b R_a}{R_b - R_a} \quad (7)$$

式中： $\rho_{(a-b)}$ —试件深度（土层）的土壤电阻率， ρ_a —从地表到a深度的土壤电阻率， ρ_b —从地表到b深度的土壤电阻率， R_a —探针间距为a时的仪表读数， R_b —探针间距为b时的仪表读数。

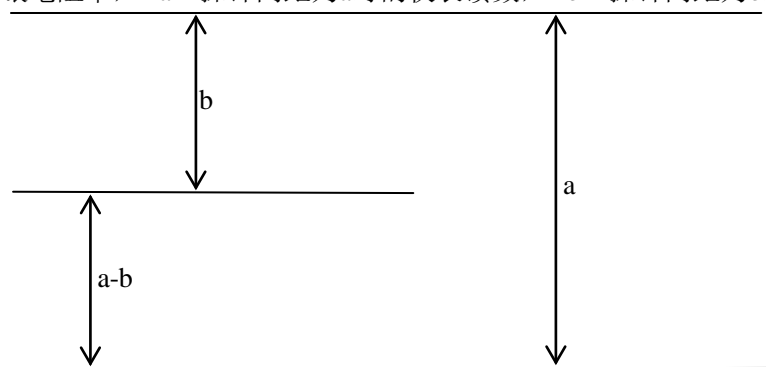


图1 分层电阻率测定示意图

6.1.2 二极电阻探头法

6.1.2.1 仪器与电极：Sy-3电导测定仪一台，二极电阻探头一支。

6.1.2.2 操作步骤：测定前将电阻探头埋入欲测定的埋件深度处，一般1-1.5米深，埋好后按原状回填，并注意保护好电极引出线，测定时电极线连接到电导仪两个接头上，选择适当档位读数，将读得电导值取倒数，即为测得的电阻值，再乘以电阻探头的常数，即得到埋件处的实际电阻率。

6.2 土壤中金属的腐蚀电位的测定

6.2.1 仪器和设备：高输入阻抗的DMP-2型袖珍式数字mV/pH计（中国科学院南京土壤研究所研制、生产），饱和硫酸铜电极，大鳄鱼夹。

6.2.2 测定方法：在开挖时，发现金属试件后，暂缓挖掘仅使试件露出一角，用大鳄鱼夹使试件与mV/pH计通过导线连于指示电极接线器上，硫酸铜电极连在仪器的参比电极接线器上，参比电极插在试件附近湿润的土壤中。将仪器的选择钮拨至mV档，按一般测电位的操作方法，即可测得相对于该参比电极的金属试件的腐蚀电位。

在未埋设试件的土壤中测试腐蚀电位的方法为：将预先做好的5支金属电极插在土壤的待测部位，平衡1小时后，通过导线接在仪器的负极，参比电极连接在仪器的正极。如上法即可测得金属的腐蚀电位。

6.3 土壤电位梯度的测定

6.3.1 仪器与电极：pH-mV计或DT960电表一台，长寿命饱和硫酸铜电极三支。

6.3.2 操作步骤：选定一中心点埋入硫酸铜电极一支，埋深20-30厘米，并使与土壤接触良好，再在离中心点20米处的园周上取二点，使这二点各自与中心点的连线成90°角，在这两点用同样的方法各埋入一支硫酸铜电极。测定时，中心点处电极接仪器的参比或公共接线柱，分别测定中心点电极与其它二支电极之间的电位差与符号，以确定直流杂散电流的强度与方向。然后按公式计算电位梯度，即电位梯度（毫伏/米）= 电位差（毫伏）/电极间距（米）。

6.3.3 测定结果的评价

根据电位梯度的大小，可判断直流杂散电流干扰的强弱。<0.5毫伏/米，无干扰；0.5-2.5毫伏/米，弱干扰；2.5-5.0毫伏/米，中等；>5.0毫伏/米，强干扰。

6.4 土壤氧化还原电位的测定

6.4.1 仪器和设备：DMP-2型袖珍式数字mV/pH计，铂电极5支，饱和甘汞电极1支。

6.4.2 测定方法：在田间原位测定时，将5支铂电极分别插入预测土层中，平衡1小时后，铂电极接正极，插在附近土壤中的饱和甘汞电极接负极，打开仪器，在mV档进行测定。

从仪器上读得的电位值，是土壤中铂电极的电位值对饱和甘汞电极的电位差。要换算成以氢电极为基准的电位值。以铂电极为正极，饱和甘汞电极为负极时：

$$E_{\text{实测}} = Eh_{\text{土壤}} - E_{\text{饱和甘汞电极}} \quad (8)$$

移项后

$$Eh_{\text{土壤}} = E_{\text{饱和甘汞电极}} + E_{\text{实测}} \quad (9)$$

饱和甘汞电极的电位，在不同温度时有些差异，见表3。

表3 饱和甘汞电极在不同温度时的电位

温度(°C)	10	15	20	25	30	35	40	50
电位(mV)	254.0	250.8	247.6	244.3	241.0	237.6	234.2	227.1

注：该电位值包括液接电位。

为了可统一比较，土壤Eh值一般需要pH校正其公式如下：

$$Eh_7 = Eh + 60(\text{pH}_{\text{实测}} - 7) \quad (10)$$

pH增加一个单位，相应的Eh减少60mV。pH的严格校正比较困难，但由于大多数情况下实测值与理论值相差不大。为了各种土壤相互比较起见，往往采用理论值-60mV(30°C)进行校正，这对于有机质不高，pH变化不大的土壤来说，误差可能是不大的。有时把Eh土壤和pH值同时列出。

铂电极在使用前要进行脱膜处理。先用硫酸-重铬酸钾洗液处理，用蒸馏水洗干净。再用0.2N HCl-0.1N NaCl的脱膜溶液，加少许Na₂SO₄。进行脱膜处理(100ml溶液加固体亚硫酸钠0.2g)。然后用醌氢醌饱和的0.05mol/L苯二甲酸氢钾的缓冲液(25°C时pH 4.01)中进行校正。校正合格的电极，用蒸馏水洗干净，插入装有蒸馏水、瓶口封闭的塑料瓶中，备用。

土壤本身是不均匀的，测定Eh时要多次重复，可用一支电极多次测或用多支电极测定，求其平均值。重复的次数要视土壤的均匀情况而定，一般5次左右。

6.5 碳钢在土壤中自然腐蚀电位的原位测定

6.5.1 仪器和电极：pH-mV计或DT-960电表一台，饱和硫酸铜电极一支，碳钢电极三支。

6.5.2 操作步骤：把四支电极埋入测定深度土层中，然后按原状回填，并引出导线，测定时，硫酸铜电极接mV计的参比接线柱或电表的公共端，碳钢电极接另一端，分别测定三支碳钢电极相对于饱和硫酸铜电极的电位，并求其平均值。

7 土壤化学性质的测定

7.1 土壤酸碱度的测定

7.1.1 pH的测定方法：

(1) 仪器和试剂：

1) 仪器和电极：DMP-2型袖珍式数字mV / pH计，参比电极：甘汞电极或银-氯化银电极，指示电极：pH玻璃电极。

2) 试剂：pH标准缓冲液，一般有三种：4.01，6.87，9.18。

(2) 测定方法：称取通过20筛孔(1mm)的风干土样20g，放在50ml高型烧杯中，加入20ml去CO₂的蒸馏水，在磁力搅拌器上搅动1分钟，或用人工断续搅拌20到30分钟，使土壤充分散开，放置半小时使平衡，此时应避免空气中有氨或挥发性酸，然后将pH电极插到下部悬液中；并轻轻摇动，随后将甘汞电极插入上部清液中，即可进行pH测定。数分钟内即可得稳定读数，但对于缓冲性弱的土壤，常需较长时间才能达到平衡。

上述方法每测一个样品，要用洗瓶将玻璃电极和甘汞电极或盐桥顶端所粘的土粒洗去，并用滤纸轻轻将吸附的水吸干，再进行第二个样品的测定。测定5-6个样品后，应用pH标准缓冲液校正一次，并将甘汞电极或盐桥在饱和氯化钾溶液中浸泡一次，再进行使用。

7.1.2 土壤交换性酸的测定：中和滴定法。

(1) 仪器和试剂：

平板漏斗，250ml容量瓶，250ml三角瓶，碱式滴定管，电炉等。

1%酚酞指示剂。

1N KCl溶液：74.55g KCl(化学纯)溶于水中，稀释至1L，此溶液的pH应为5.5-6.0，如不在此范围，应用稀HCl和稀KOH溶液调节。

0.02N NaOH标准溶液。

3.5%NaF溶液：3.59gNaF（化学纯）溶于80ml左右无CO₂水中，以酚酞作指示剂，用稀HCl或稀NaOH调节到微红色，其pH应为8.3。最后稀释至100ml。该溶液贮于塑料瓶中。

（2）测定方法：称取风干土样（通过1mm孔筛）5.00g，放在铺好滤纸的漏斗内。用1N KCl溶液少量多次淋洗土样，滤液承接在250ml容量瓶中，近刻度时用1N KCl溶液定容。

吸取滤液100ml于250ml三角瓶中，煮沸5分钟，赶出CO₂，以酚酞作指示剂，趁热用0.02N NaOH标准溶液滴定至微红色，记下NaOH用量（V₂）。

另取一份100ml滤液于250ml三角瓶中，煮沸5分钟，赶出CO₂，趁热加入过量3.5%NaF溶液1ml，使与滤液中的交换性铝离子形成络合离子[AlF₆]³⁻。冷却后以酚酞作指示剂，用0.02N NaOH标准溶液滴定到微红色。记下NaOH用量（V₂）。用同样方法做空白，分别记取NaOH用量（V₀和V₀'）。

计算公式：

$$A. \text{交换性酸总量, me/100g} = \frac{(V_1 - V_0)N \times \text{分取系数}}{W} \times 100 \quad (11)$$

$$B. \text{交换性 H}^+ \text{ me/100g} = \frac{(V_2 - V_0)N \times \text{分取系数}}{W} \times 100 \quad (12)$$

$$\text{交换性 Al}^{3+}, \text{ me/100g} = A - B \quad (13)$$

式中：N—NaOH标准溶液的当量浓度，分取系数250/100=2.5，W—风干土样重量（g）。

7.2 土壤可溶性盐总量的测定

7.2.1 待测液的制备（5:1水土比浸出液）

（1）方法选择的依据：制备土壤水浸出液的水土比例有多种。例如1:1，2:1，5:1，10:1和饱和土浆浸出等。在了解土壤剖面中总盐分浓度的变化等工作中，可用较大的水土比（5:1）浸提水溶性盐。

水土比例、振荡时间和提取方式对盐分的溶出量都有一定的影响。试验证明，象Ca（HCO₃）₂和CaSO₄这样的中溶性和难溶性盐，随着水土比例的增大及浸泡时间的延长，溶出量逐渐增大，致使水溶性盐的分析结果产生误差。为了便于各地分析资料相互交流比较，必须采取统一的水土比例、振荡时间和提取方式，并在资料交流时加以说明。本章重点介绍较常用的5:1浸提法。

（2）主要仪器：往复式电动振荡机，真空泵，感量为0.01g扭力天平，巴氏滤管或布氏漏斗或离心机（4000r/min）；1000ml广口塑料瓶。

（3）操作步骤：称取风干土样（1mm）100g，放入1000ml广口塑料浸提瓶中，加入去CO₂的蒸馏水500ml，用橡皮塞塞紧瓶口，在振荡机上振荡3分钟，立即用抽滤管（吸漏斗）过滤。开始抽出的约10ml滤液弃去。如滤液浑浊，则应重新过滤，直到获得清亮的浸出液。清液存于干净的玻璃瓶或塑料瓶中，不能久放。电导、pH、CO₃²⁻、HCO₃⁻离子等项测定应立即进行，其它离子的测定最好都能在当天做完。如不用抽滤，也可采用离心分离，分离出的溶液也必须清晰透明。

7.2.2 烘干残渣及可溶性盐总量的测定：

（1）方法要点：取一定量的待测液蒸干后，在105—110℃烘干；称至恒重，称为“烘干残渣总量”。它包括水溶性盐类及水溶性有机质等的总和。用H₂O₂，除去蒸干残渣中的有机质后即为“可溶性盐总量”。

（2）主要仪器：电热板，水浴锅，干燥器。磁蒸发皿。

（3）试剂：15%H₂O₂。

（4）操作步骤：吸取清晰的浸出液50.0ml，放入已知重量的烧杯或磁蒸发皿（W₀）中，移放在水浴上蒸发后，放入烘箱，在105—110℃烘干4小时。取出，放于干燥器中冷却约30分钟，在分析天平上称重。再重复烘2小时，冷却，称至恒重（W₁），前后两次重量之差不得大于1mg，计算烘干残渣总量。

在上述烘干残渣中滴加15%H₂O₂溶液，使残渣湿润，再放在沸水浴上蒸干，如此反复处理，直至残渣完全变白为止，再按上法烘干后，称至恒量（W₂），计算水溶性盐总量。

（5）结果计算：

$$\text{烘干残渣总量 (\%)} = \frac{W_1 - W_0}{W} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{可溶性盐总量 (\%)} = \frac{W_2 - W_0}{W} \times 100 \quad (15)$$

式中：W—与吸取浸出液相当的土壤样品重（g）。

7.3 土壤中碳酸根和碳酸氢根离子的测定

7.3.1 方法要点：土壤浸出液的碱度主要决定于碱金属和碱土金属的碳酸盐及碳酸氢盐。溶液中同时存在的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ，可用双指示剂中和法进行滴定：第一步，在待测液中加入酚酞指示剂用标准酸滴定至溶液由红色变为不明显的浅红色终点（pH 8.3），此时 CO_3^{2-} 一般只被中和为 HCO_3^- （ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ ），第二步，再加入甲基橙指示剂，继续用标准酸滴定至溶液由黄色变至橙红色终点（pH 3.8）。此时溶液中原有的 HCO_3^- 和上一步由 CO_3^{2-} 生成的 HCO_3^- 全被中和为 CO_2 （ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ）。由标准酸的两步用量，可分别得土壤中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的含量。滴定时，标准酸如采用 H_2SO_4 ，则滴定后的溶液可以继续测定 Cl^- 的含量。对于质地粘重、碱度较高或有色的土壤浸出液或水样，终点很难确定，可采用电位滴定法。

7.3.2 试剂：

(1) 0.02N H_2SO_4 标准溶液：28ml浓 H_2SO_4 （三级，比重1.84）加入1L去 CO_2 水中，此溶液约为0.1N H_2SO_4 。标定后将此溶液准确稀释5倍（如水质不纯，稀释后必须标定）。

(2) 0.5%酚酞指示剂：0.5g酚酞溶于50ml 95%乙醇中，再加50ml水，滴加0.01N NaOH至指示剂呈现淡红色。

7.3.3 操作步骤：吸取土壤浸出液25.00ml放入150ml三角瓶中，加酚酞指示剂2滴，如待测液不显红色，表示没有 CO_3^{2-} 离子存在，如溶液呈红色，用 H_2SO_4 标准溶液滴定至不明显的浅红色为终点，记录所用 H_2SO_4 溶液的毫升数（ V_1 ）。

在上一步滴定过的溶液中再加甲基橙指示剂1—2滴，溶液即呈橙黄色。继续用 H_2SO_4 标准液滴定至由黄色转变成明显的桔红色为止，记录加甲基橙后滴定时所用的 H_2SO_4 溶液的毫升数（ V_2 ）。

7.3.4 结果计算：

$$\text{土壤 } \text{CO}_3^{2-} \text{ (me / 100 g)} = \frac{2V_1 \times N}{W} \times 100 \quad (16)$$

$$\text{CO}_3^{2-} \text{ (\%)} = \text{CO}_3^{2-} \text{ (me/100g)} \times 0.0300 \quad (17)$$

$$\text{土壤 } \text{HCO}_3^- \text{ (me/100g)} = \frac{(V_2 - V_1)}{W} \times 100 \quad (18)$$

$$\text{HCO}_3^- \text{ (\%)} = \text{HCO}_3^- \text{ (me/100g)} \times 0.0610 \quad (19)$$

式中： V_1 和 V_2 —分步滴定时消耗的 H_2SO_4 标准液毫升数，

N— H_2SO_4 标准液的当量浓度，

W—与吸取待测液相当的样品重（g）

0.0300和0.0610— CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的毫克当量（g）。

7.4 土壤中氯离子的测定

7.4.1 方法选择的依据：硝酸汞滴定法和以 K_2CrO_4 为指示剂的硝酸银直接滴定法，都是测定 Cl^- 的好方法。前者的滴定终点明显，灵敏度较高，但需调节溶液酸度，手续较繁。后者应用较广，方法简单，滴定在中性或微碱性介质中进行，尤其适用于盐渍化土壤的 Cl^- 测定，有色溶液可用电位滴定法。这里主要介绍 AgNO_3 滴定法。

7.4.2 方法要点：根据分别沉淀的原理，在pH 6.5—10.5的溶液，用 AgNO_3 标准液滴定 Cl^- ，以 K_2CrO_4 作指示剂。等当点前地 AgNO_3 曾先与 Cl^- 生成出色 AgCl 沉淀。等当点后 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 作用生成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀，指示到达终点。由消耗的 AgNO_3 用量，计算出 Cl^- 的含量。

7.4.3 试剂：

(1) 5% K_2CrO_4 ：指示剂：5g K_2CrO_4 （三级）溶于少量水中，滴加1 N AgNO_3 ，至有红色沉淀生成，摇匀后过滤，滤液稀释至100ml。

(2) 0.02N AgNO_3 标准溶液：3.398g AgNO_3 （经105℃烘干半小时，二级）溶于水中，移入1L容量瓶定容，贮于棕色瓶中。必要时可用 NaCl 标准溶液标定。

7.4.4 操作步骤：吸取土壤浸出液25.00ml放入三角瓶中（或用滴定过CO₃²⁻和HCO₃⁻的溶液），加K₂CrO₄指示剂5滴，在不断搅动下，用AgNO₃标准溶液滴到出现的砖红色不再褪色为止，记录AgNO₃溶液的用量（V）。

7.4.5 结果计算：

$$\text{土壤 Cl}^- (\text{me} / 100\text{g}) = \frac{N \times V}{W} \times 100 \quad (20)$$

$$\text{Cl}^- (\%) = \text{Cl}^- (\text{me} / 100\text{g}) \times 0.0355 \quad (21)$$

式中：V—滴定时消耗的AgNO₃标准溶液体积（ml），

N—AgNO₃标准溶液的当量浓度，

W—与吸取待测液毫升数相当的样品重（g），

0.0355—Cl⁻的毫克当量（g）。

7.4.6 原位测定：

如需在开挖现场原位测定土壤中的氯离子含量，可参见《土壤》，12（6），216（1980）。

7.5 土壤中硫酸根离子的测定

7.5.1 方法选择的依据：SO₄²⁻的分析是水溶性盐分析中比较麻烦的一个项目。测定它的经典力法是BaSO₄重量法，但由于手续繁琐而限制了它的广泛使用。近几年来容量法的发展，特别是EDTA间接滴定法的出现有取代BaSO₄重量法之势。

这里我们主要介绍EDTA间接滴定法。EDTA滴定法测定待测液中SO₄²⁻浓度的适宜范围约为20-300ppm SO₄²⁻。如果其它主要阴离子的含量均已测定，可以用计算方法求得SO₄²⁻的含量（差减法）。

7.5.2 EDTA间接滴定法方法要点

先用过量的BaCl₂将土壤浸出液中的SO₄²⁻完全沉淀，为了防止BaCO₃沉淀的产生，在加入BaCl₂溶液之前，待测液必须酸化，同时加热至沸以赶走CO₂趁热加入BaCl₂溶液，以促进BaSO₄形成较大颗粒。过量的Ba²⁺连同待测液中原有的Ca²⁺和Mg²⁺，在PH10时，加K-B混合指示剂，用EDTA标准溶液滴定。为了使终点明显，应添加一定量镁。从加入钡、镁所耗EDTA的用量（用空白标定求得）中，减去沉淀SO₄²⁻后剩余钡、镁所耗EDTA量和土壤浸出液中原有钙、镁所耗EDTA量，即为消耗于沉淀SO₄²⁻的Ba²⁺量，从而可求得SO₄²⁻量。

如果待测溶液中SO₄²⁻浓度过大，则应减少浸出液的用量。

7.5.3 EDTA间接滴定法试剂：

(1) 1:1HCl：浓HCl（三级）与等体积水混合。

(2) 钡镁混合剂：2.44g BaCl₂·2H₂O（三级）和2.04g MgCl₂·6H₂O（三级）溶于水，稀释至1L，此溶液中Ba²⁺和Mg²⁺的浓度各为0.01mol/L，每ml约可沉淀SO₄²⁻1mg。

(3) pH10的氨缓冲溶液：67.5gNH₄Cl（三级）溶于无CO₂水中，加入新开瓶浓氨水（三级，比重0.9，含NH₃25%）570ml，用水稀释1L，贮于塑料瓶中，并注意防止吸收空气中CO₂。

也可用下列无臭而又稳定的氨缓冲溶液：55ml浓HCl与水混合后，边搅拌边加入310ml 2-氨基乙醇（NH₂CH₂CH₂OH），用水稀释至1L。

(4) K-B指示剂：0.5g酸性铬蓝K和0.1g萘酚绿B与100g105℃烘过的NaCl一同研细磨匀，越细越好，贮于棕色瓶中。

(5) 铬黑T指示剂：0.58g铬黑T与100g烘干的NaCl（三级）共研至极细，贮于棕色瓶中。

(6) 0.01mol/L EDTA标准溶液：准确称取经80℃烘过2小时左右的3.720g EDTA二钠盐，在稍微加热的条件下溶解于无二氧化碳的蒸馏水中，冷却后定容到1L。

7.5.4 EDTA间接滴定法操作步骤

(1) 吸取土壤浸出液25.00ml于150ml三角瓶中，加1:1HCl 2滴，加热煮沸，趁热用移液管缓缓地准确加入过量25-100%的钡镁混合液（约5—10ml），并继续微热约5分钟，放置2小时以上或过夜后，加入氨缓冲液5ml摇匀，再加入K-B指示剂或铬黑T指示剂1小勺（约0.1g左右），摇匀后立即用EDTA标准液滴定至溶液由酒红色突变成纯蓝色，终点前如颜色太浅，可稍添加一点指示剂，记录EDTA溶液的毫升数（V₃）。

(7) 酚二磺试剂: 25.0g白色苯酚(C₆H₅OH, 二级)在500ml三角瓶中加入225ml浓H₂SO₄ (二级, 比重1.84), 混匀, 瓶口松松地加塞, 置于沸水浴中加热6小时。试剂冷却后可能析出结晶, 用时须重新加热溶解但不加水。试剂必须贮于密闭的玻塞棕色瓶中, 严防吸湿。

(8) 10ppmNO₃—N标准溶液: 0.722g干燥的KNO₃, (二级)溶于水, 定容1L, 此为100ppmNO₃—N溶液。将此液准确稀释10倍, 即为10ppmNO₃—N标准溶液。

7.6.5 操作步骤: 50.0g新鲜土样放在500ml三角瓶中, 加0.5gCaSO₄·2H₂O和250ml水, 塞后振荡10分钟。放置几分钟后, 将悬浮的上部清液用干滤纸过滤, 澄清的滤液用干燥洁净的瓶收集。

吸取清液25—50ml含NO₃—N 20—150μg于蒸发皿中, 加约0.05g CaCO₃在水浴上蒸干(如有腐殖质, 可用水湿润后加10%H₂O₂氧化消除), 到达干燥时不应继续加热。冷却, 迅速加入2ml酚二磺酸试剂, 将皿旋转, 使试剂接触到所有的蒸干物。静止10分钟使充分作用后, 加水20ml, 用玻璃棒搅拌直到蒸干物完全溶解。冷却后缓缓加入1:1NH₃·H₂O, 并不断搅拌, 至溶液呈微碱性(溶液显黄色), 再多加2ml, 以保证NH₃·H₂O试剂过量。然后将溶液定量地移入100ml容量瓶中, 加水定容。在分光光度计上用光径1cm比色槽在波长420nm处进行比色, 以空白溶液为参比液, 调节仪器零点。

NO₃—N工作曲线绘制: 分别取10ppm NO₃-N标准液0、1、2、5、10、15、20ml于蒸发皿中, 在水浴上蒸干与待测液相同操作, 进行显色和比色, 绘制成工作曲线。

7.6.6 结果计算:

$$\text{NO}_3^- \text{—N (ppm)} = \text{显色液 ppm} \times \text{液土比} \times \text{浸出液稀释倍数} \quad (24)$$

式中: 显色液ppm——从工作线查得显色液的NO₃—Nppm数,

液土比——土壤浸提时的液土比为5,

浸出液稀释倍数——100ml吸取浸出液毫升数。

$$\text{土壤中 NO}_3^- \text{含量 (\%)} = \text{NO}_3^- \text{—N, ppm} \times 0.0001\% \times 4.4266 \quad (25)$$

式中: 0.0001%——由ppm换算成百分率的系数,

4.4266——由NO₃—N换算成NO₃-的系数。

7.7 土壤有机质含量的测定

7.7.1 仪器用品: 硬质试管(18×180mm), 油浴锅铁丝笼架, 0-360℃温度计, 分析天平, 5ml注射器, 25ml滴定管, 5ml吸管, 250ml三角瓶。

7.7.2 测定: 在分析天平上准确称取通过0.25mm筛孔的风干土样0.1-0.5g(精确到0.0001g), 放入干的硬质试管中, 用吸管加入0.8000N重铬酸钾标准溶液5ml, 再用注射器注入5ml浓硫酸, 小心摇匀。将试管插入铁丝笼架上, 试管连同铁丝笼架一起放入温度升到185-190℃的油浴锅中加热, 此时温度应控制在170-180℃, 使溶液保持沸腾5分钟。然后取出铁丝笼架, 待试管稍冷后用草纸擦净外部油液, 冷却后将试管内容物洗入250ml三角瓶中, 使瓶内总体积在60-80ml(溶液酸度为2-3N), 然后加邻啡罗琳指示剂3-5滴, 用0.2N的硫酸亚铁溶液滴定, 溶液由黄色经过绿色突变到棕红色即为终点。在测定样品的同时, 必须做两个空白试验, 取其平均值, 可用纯砂或灼烧土代替样品, 以免溢出溶液。其他手续同上。

7.7.3 土壤有机质含量的计算

$$\text{土壤有机质 (\%)} = \frac{0.8000 \times 5 / V_0 \times 0.003 \times 1.724 \times 1.1}{W} \times 100 \quad (26)$$

式中: V₀——5ml0.8000标准铬酸钾空白滴定用去的硫酸亚铁毫升数;

V——滴定待测液中过剩的0.8000N标准滴定重铬酸钾用去的硫酸亚铁毫升数,

0.003——1毫克当量碳的克数,

1.724——由土壤有机碳换算成有机质的经验常数,

1.1——校正常数,

100——换算成百分数。

7.8 土壤全氮含量的测定

7.8.1 方法选择的依据: 测定土壤全氮的含量, 通常用开氏(J.Kjedahl)消煮法。由于原有的开氏法消煮时间长, 近百年来, 科学工作者对此进行了很多改进, 其中有加入K₂Cr₂O₇、HClO₄等强氧化

剂来缩短时间的。但这类方法较难掌握，在高温条件下易引起铵的氧化损失。用K₂SO₄-CuSO₄-Se为加速剂的消煮法的消煮时间虽仍较长，但只要控制好加速剂用量，不易导致氮素损失，消化程度容易掌握，测定结果稳定，准确度较高，适用于常规分析，因而我们只介绍这一方法。

7.8.2 方法要点：样品中的含氮有机化合物在加速剂的参与下，经浓H₂SO₄消煮分解，有机氮转化为铵态氮，碱化后即可把NH₃蒸馏出来用H₃BO₃吸收，以标准酸滴定，求出全氮含量。

K₂SO₄在消煮过程中起提高H₂SO₄溶液沸点的作用，其浓度一般应控制在0.35-0.45g / ml。

CuSO₄在消煮过程中起催化作用；加速有机氮的转化。有机质全部消化完毕后，消煮液呈清澈的蓝绿色。硒粉是一种高效催化剂，但用量不宜过多，否则会引起氮素损失。

7.8.3 主要仪器：开氏瓶（50ml），半微量定氮蒸馏器（图2），半微量滴定管（10ml）。

7.8.4 试剂：

(1) H₂SO₄：三级，无氮，比重1.84。

(2) 10N NaOH溶液：200克工业用NaOH放入500ml硬质烧杯中，加入约200ml水，不断搅动，溶解后转入塑料试剂瓶，加塞，防止吸收空气中CO₂。放置几天，待Na₂CO₃沉降后，将清液虹吸入盛有约80ml无CO₂水的塑料试剂瓶中，加水至500ml。此液浓度约10N或40%（W / V）NaOH，瓶口装一碱石棉管，以防吸收空气中的CO₂。

(3) 混合加速剂：实验用100gK₂SO₄（三级）、10gCu SO₄·5H₂O（三级）和1g硒粉，在研钵中研细混匀，使其通过80目筛，贮于瓶中。

(4) 2% H₃BO₃-指示剂溶液：20gH₃BO₃（三级）溶于1L水中。每升H₃BO₃溶液中加入甲基红-溴甲酚绿混合指示剂20ml，并用稀酸或稀碱调节至紫红色（葡萄酒色），此时溶液的pH为4.5。

(5) 甲基红—溴甲酚绿混合指示剂：0.099g溴甲酚绿和0.066g甲基红于玛瑙研钵中，加少量95%乙醇，研磨至指示剂完全溶解为止，最后加95%乙醇到100ml。

(6) 0.02或0.01N H₂SO₄标准液：先配制0.1N

7.8.5 操作步骤：

(1) 土样的消煮：称取风干土样（过0.25mm筛孔）约1.0×××g（含N约1mg左右），放入干燥的50ml开氏瓶中，加混合加速剂约1.8g，加2ml水，使其湿润，再加浓H₂SO₄5ml摇匀后，盖上小漏斗，放在电炉上，开始用小火加热，注意防止作用过猛，然后微消煮，当消煮液呈灰白色时，可加高温度，待完全变为灰白稍带绿色后，再继续消煮1小时，消煮时的温度以H₂SO₄在瓶内回流的高度约在瓶颈上部的三分之一处为好。消煮完毕前，需仔细观察消煮液中及瓶壁是否还存在黑色炭粒，如有，应适当延长消煮时间，待炭粒全部消失为止，取下开氏瓶，冷却。

(2) 氮的测定：小心地将开氏瓶中全部消煮液转入半微量定氮蒸馏器的蒸馏室中，并用少量水洗涤开氏瓶4-5次，每次3-5ml，总用量不超过20ml（如样品含N较高，也可将消煮液定容一定体积，吸取一份溶液进行蒸馏）。另备100ml三角瓶，内加2% H₃BO₃指示剂溶液5ml，将三角瓶置于冷凝器的承接管下，管口插入至距硼酸液面2-3cm处。然后向蒸馏室中加入10N NaOH 20ml，立即关闭蒸馏室。以8ml / min速度进行蒸汽蒸馏，待馏出液达30-40ml时，停止蒸馏。用少量水冲洗冷凝管，取下三角瓶，用0.02或0.01NH₂SO₄标准溶液滴定至紫红色。同时进行空白实验，校正试剂和滴定误差。

7.8.6 结果计算：

$$\text{全 N (\%)} = \frac{(V - V_0)N \times 0.014}{W} \times 100 \quad (27)$$

式中：N—H₂SO₄标准溶液的当量浓度，

V—土样测定时消耗的H₂SO₄标准溶液体积（ml），

V₀—空白测定时消耗的H₂SO₄标准溶液体积（ml），

0.014—氮的毫克当量（g）；

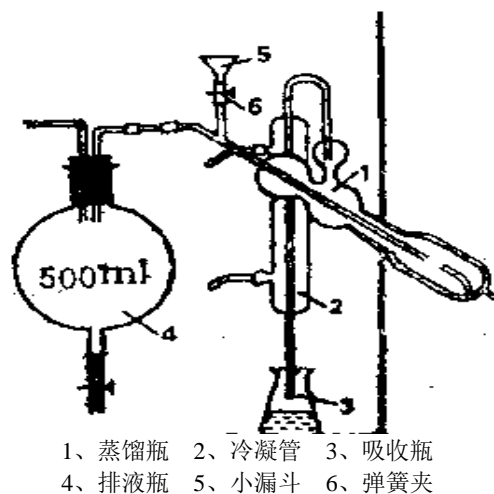


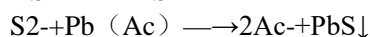
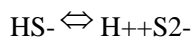
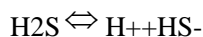
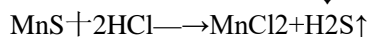
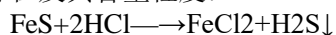
图2 半微量定氮蒸馏器

W—烘干土样重（g）。

两次平行测定结果允许误差为0.005%。

7.9 土壤中硫化物的检测

7.9.1 方法依据：土壤中的硫化物在盐酸的作用下产生气体，解离后生成硫离子，与醋酸铅作用生成褐色至黑色的沉淀硫化铅。根据有无硫化铅生成及形成的沉淀的颜色深浅，来判断土壤中是否有硫化物存在及其含量程度：



（褐黑色沉淀）

土壤中硫化物在空气中不稳定，所以宜采用未处理的鲜土样进行检测，并最好在野外现场进行。

7.9.2 试剂及用品：带软木塞的硬质试管（16×100mm），3N HCl醋酸铅试纸（12×40mm）。

7.9.3 检测操作：

取新鲜待测土壤约1-2g，置于试管底部，加3N HCl数滴，迅速将湿润的醋酸铅试纸置于试管颈部，用软木塞松松塞住，留出一细缝，摇动试管，观察几分钟，土壤中如含硫化物，则试纸上会出现褐色至黑色的斑团，量多时黑斑上还会有金属光泽。

7.10 土壤盐分的原位测定

7.10.1 测定方法

（1）仪器与探头，盐分传感器1支，Sy-3型电导测定仪一台。

（2）操作步骤：把盐分传感器埋入欲测定土层深度处，按原状回填，引出导线，测定时，把导线连接到电导测定仪上，打开电源开关，经校正后选定适当的量程读数，即可得到欲测土层处土壤溶液在25℃的电导值，根据传感器的有关常数及工作曲线，就可推算出该处土壤的含盐量。

7.10.2 工作曲线的制作

工作曲线可以根据土壤类型用人工配制的土壤溶液来测得，亦可以用待测地区的土壤溶液经过稀释与浓缩使成4—5个盐分等级，然后用与埋入的传感器同样电极常数的盐分传感器进行测定，将电导值对含盐量作图，得到相应的工作曲线。即可用来计算原位测定电导值对应的含盐量。

8 腐蚀微生物分析方法

8.1 腐蚀微生物分析样品的采集

8.1.1 埋藏时采样，系指新埋藏点首次埋设试件或旧埋藏点补埋试件时的采样。

（1）记录埋藏点的气候、雨量、地下水位、地表生态、周围污染源等情况。

（2）埋件种类、数量、埋藏深度、挖掘次数、埋藏时间的记载。

（3）地表土样：在埋坑上部离地表10cm处用四分法采土样90-100g。

（4）埋件深处土样：在埋件深度处用四分法取土样90-100g。

8.1.2 挖掘时采样

（1）记录气候、而且、地表状态、周围污染源等情况。

（2）埋件种类、数量、埋藏深度、挖掘次数，埋藏时间记载。

（3）地表土样：被挖掘埋坑上部离地表10cm处，用四分法采土样90-100g左右。

（4）埋件深度处土样：在埋藏试件深度并距离试件10-15cm处取土样90-100g。

（5）裸钢管周围土样：采取紧贴腐蚀较严重裸露钢管周围1cm内土样50-60g。

（6）裸钢管（板）腐蚀产物：较严重腐蚀钢管（板）除去表面土层后，用清洁并经乙醇消毒过的小刀刮下腐蚀产物，直至露出金属表面，并尽可能使腐蚀产物保持原来结构，不受太大扰动，取30—40g。

（7）裸铅、其它裸金属或合金材料的周围土：取紧贴腐蚀严重埋件周围的土样（包括腐蚀产物）50—60g。

（8）沥青护层周围土：取紧贴沥青护层周围的土样50—60克。

(9) 油麻或油麻沥青周围土：取以油麻或油麻沥青为外护层的埋件周围的土样50—60g。

(10) 塑料样品：取PVC, PE等埋件周围的土样50-60g。

(11) 钢筋混凝土：取钢筋混凝土埋件周围的土样50-60g。

(12) 裸钢埋件：取回一个带有腐蚀产物及周围土壤的钢铁埋件（这项工作是在补埋试件挖掘时进行）。

8.2 取样时现场观察及测试

8.2.1 埋件所处土壤介质均匀性，埋件腐蚀产物厚度，色泽。

8.2.2 埋件深度、土壤PH、Eh及电阻率

8.2.3 钢铁埋件腐蚀产物中硫化物定性测定：选择腐蚀较严重的钢管或钢板埋件，首先除去埋件表面土壤及黄褐色的氧化高铁层后，取紧贴钢件带灰黑色腐蚀产物2—3g于厌氧管中，盖以挂有醋酸铅滤纸条的橡皮塞盖，用注射器注入5% HCl 2-3ml，静置10-20分钟，若纸条变黑即表示硫化物的存在（注意：注射HCl时，切勿接触纸条）。

8.2.4 土壤中硫化物测定：取远离钢铁试件10-15cm处土壤2-3g，按3.3节方法测定硫化物的存在。

8.2.5 各种试件腐蚀形貌记录照象：对所挖掘出各种金属试件，如钢管，钢板，电缆，钢筋混凝土，塑料制品及各种护层，分门别类进行外观描述及照象。

8.2.6 其它内容：按表4所列内容记录。

表4 土壤网站壤生物采样记录表

样号	站名	挖掘日期 天气	土壤类型埋 件周围介质 均一性	地下 水位	地表 生态	样品 来源 说明	土质、 腐蚀产 物色泽	FeS 测 定	土 壤 pH	土 壤 Eh	土壤 电阻 率	埋件（包括护 层）外观腐蚀 破坏变质情况

8.3 采样及样品运输的注意事项

8.3.1 微生物对阳光紫外线特别敏感，所以采微生物样品内时，要尽量减少在阳光下暴露时间。

8.3.2 采集埋件周围土或腐蚀产物时，可在同类埋件周围取样混合，为避免厌氧死亡及腐蚀产物的氧化，尽可能缩短土样在空气中暴露时间，尽快置于可封闭塑料袋中保存。

8.3.3 装好样品的袋要标明样品编号，来源，置低温瓶（4-5℃）中保存，并尽快和样品说明及记录表格一起用快件航邮到分析单位

8.4 腐蚀微生物分析

不同腐蚀微生物对不同材料有其不同的侵蚀性，所以根据地下实验的种类，针对性地分析有关微生物是至关重要的。我们根据所埋材料，分析了硫酸盐还原菌，中性硫化菌，嗜酸性硫化菌，好氧有机化能菌及真菌。

8.4.1 硫酸盐还原菌的定量分析

8.4.1.1 培养基的制备

培养基组成为：K₂HPO₄ 0.5g, NH₄Cl 1.0g, Na₂SO₄ 0.5g, CaCl₂·6H₂O 0.1g, MgSO₄·7H₂O 0.2g, 乳酸钠 3.5g, 酵母汁 1.0g, 维生素C 0.1g, 保险粉 0.1g, 硫酸亚铁铵微量，蒸馏水 1000ml, pH 7.2-7.5。

其中抗坏血酸、保险粉、硫酸亚铁铵需要单独溶解在500mL水中，过滤灭菌，其余的药品溶解在500mL水中121℃高压蒸汽灭菌20分钟。

8.4.1.2 菌定量测定

称10g土样于装有90ml无菌生理盐水（0.85%）及玻璃珠的三角瓶（250ml）中充分振荡，做成均匀土壤悬液，用无菌生理盐水连续稀释法做成10⁻²-10⁻⁶或更高稀释梯度，然后取每个稀释度1ml接入1.4×14cm小试管中，同样做3—5个平行管，然后加入上述培养基至满管，盖上橡皮塞，于30℃

下培养7—10天。鉴于它能还原硫酸盐成硫化氢，随后同亚铁离子反应生成黑色的硫化铁当观察到有黑色沉淀时，表示有菌生长。再按表5到7查出指数来计算菌量[3]。

8.4.2 中性硫化菌分析

这是一类在中性环境下生长，能把硫化物氧化成硫酸盐的菌。

8.4.2.1 培养基的制备

培养基均成分为：Na₂S₂O₃ 5g, NaHCO₃ 1g, Na₂HPO₄ 0.2g, NH₄Cl 0.1g, MgCl₂·6H₂O 0.1g, 水1000ml, pH7.0—7.2。

以上培养基可分装于1.4×14cm试管中，每管装6-8ml，加棉塞，121℃高压蒸汽灭菌20分钟，备用。

8.4.2.2 定量分析

采用计量硫酸盐还原菌的相同方法（7.1.2），把土壤样品做成一系列稀释液10-1-10-8。从每个稀释液中分别取1ml接于装有灭菌培养基试管中，每种稀释度做3-5个平行管，做成相

表 5 三个平行管最大可能的菌数

指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml
000	0.0	102	1.1	122	1.8	222	3.5	311	7.5
001	0.3	110	0.7	123	2.2	223	4.0	312	11.5
003	0.8	111	1.1	133	2.4	230	3.0	313	16.0
010	0.3	112	1.4	201	1.4	231	3.5	320	0.5
011	0.6	113	1.7	202	2.0	232	4.0	321	15.0
012	0.8	120	1.1	210	1.5	233	-	322	20.0
020	0.6	121	1.5	211	2.0	300	2.5	323	30.0
021	0.8	130	1.6	212	3.0	301	4.0	330	25.0
022	1.0	131	1.9	213	3.4-4.0	302	6.5	331	45.0
100	0.4	132	2.1	220	2.0	303	10.0	332	110.0
101	0.7	200	0.9	221	3.0	310	4.5	333	140.0

表 6 四个平行管最大可能的菌数

指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml
000	0.0	110	0.5	211	1.3	320	2.0	420	6.0
001	0.2	111	0.8	212	1.6	321	3.0	421	9.5
002	0.5	112	1.0	213	2.0	322	3.5	422	13.0
003	0.7	113	1.3	220	1.3	330	3.0	423	17.0
010	0.2	120	0.8	221	1.6	331	3.5	424	20.0
011	0.5	121	1.1	222	2.0	332	4.0	430	11.5
012	0.7	122	1.3	230	1.7	333	5.0	431	16.5
013	0.9	123	1.6	231	2.0	340	3.5	432	20.0
020	0.5	130	1.1	240	2.0	341	4.5	434	35.0
021	0.7	131	1.4	241	3.0	400	2.5	440	25.0
022	0.9	132	1.6	300	1.1	401	3.5	441	40.0
030	0.7	140	1.4	301	1.6	402	5.0	442	70.0
031	0.90	141	1.7	302	2.0	403	7.0	443	140.0
040	0.9	200	0.6	303	2.5	410	3.5	444	160.0
100	0.3	201	0.9	310	1.6	411	5.5		
101	0.5	202	1.2	311	2.0	412	3.0		
102	0.8	203	1.6	312	3.0	413	11.0		
103	1.0	210	0.9	313	3.5	414	14.0		

表 7 五个平行管最大可能的菌数

指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml	指 数	菌数/ml
000	0.0	131	1.0	312	1.7	431	3.0	525	17.5
001	0.2	140	1.1	313	2.0	432	4.0	530	8.0
002	0.4	200	0.5	320	1.4	440	3.5	531	11.0
010	0.2	201	0.7	322	2.0	441	4.9	532	14.0
011	0.4	202	0.9	330	1.7	450	4.0	533	17.5
012	0.6	203	1.2	331	2.0	451	5.0	534	20.0
020	0.4	210	0.7	340	2.0	500	2.5	535	25.0

021	0.6	211	0.9	341	2.5	501	3.0	540	13.0
030	0.6	212	1.2	350	2.5	502	4.0	541	17.0
100	0.2	220	0.9	400	1.3	503	6.0	542	25.0
101	0.4	221	1.2	401	1.7	504	7.5	543	30.0
102	0.6	222	1.4	402	2.0	510	3.5	544	35.0
103	0.8	230	1.2	403	2.5	511	4.5	545	45.0
110	0.4	231	1.4	410	1.7	512	6.0	550	25.0
111	0.6	240	1.4	411	2.0	513	8.5	551	35.0
112	0.8	300	0.8	412	2.5	520	5.0	552	60.0
120	0.4	301	1.1	420	2.0	521	7.0	553	90.0
121	0.8	302	1.4	421	2.5	522	9.5	554	160.0
122	1.0	310	1.1	422	3.0	523	12.0	555	180.0
130	0.8	311	1.4	430	2.5	524	15.0		

当于稀释梯度10-1-10-8培养管系列，置于28-30℃下培养2周，然后加2滴1%BaCl₂溶液，凡产生白色沉淀者证明有此菌生长。

8.4.3 嗜酸性硫化菌

该菌为酸性环境下氧化元素硫和硫代硫酸盐取得能量的自养菌。

8.4.3.1 培养基的制备

培养基组成为 (NH₄)₂SO₄0.2-0.4g, KH₂PO₄3.0-4.0g, CaCl₂·2H₂O 0.25g, MgSO₄·7H₂O 0.5g, FeSO₄·7H₂O 0.5g, FeSO₄·7 H₂O 0.01g, 蒸馏水1000ml, 硫粉10g, pH3.5-4.0。

硫粉需用滤纸单独包好装入小烧杯，100℃常压蒸汽灭菌三次，其它都可以在121℃高压蒸汽灭菌20分钟。除硫粉外的液体培养基以5-6ml量分装于1.4×14cm试管中，灭菌后再以无菌操作添加灭菌硫粉。

8.4.3.2 菌的定量测定

如同本章7.1.2方法制成10-1-10-5不同稀释度的土壤悬浮液作接种物，接于装有5-6ml灭菌培养液的试管中（1.4×14cm），28-30℃下培养7-10天左右检查。凡有菌生长的，培养液出现乳白色混浊，培养液pH明显下降。生长后培养液pH一般下降到3.0以下。菌的计数同8.4.1.2描述的方法。

8.4.4 好氧有机化能菌测定

指好氧并能从有机氧化中取得能源和碳源的细菌。

8.4.4.1 培养基的制备

培养基采用肉汁蛋白培养基，其组成为：蛋白胨10g, NaCl5g, 牛肉汁1000ml（或用牛肉膏3.0g1000ml蒸馏水代替牛肉汁），琼脂15-20g（肉汁液体培养基可免去此成分），pH 7.2-7.4，121℃高压蒸汽灭菌20分钟。

8.4.4.2 菌量的测定

该菌的定量测定可以用下两种方法。

（1）用肉汁琼脂平板计数：即把土壤样品做成10-2-10-6 稀释梯度的土壤悬浮液，并将其分别接入灭菌的培养皿中，然后倒入融化并冷却至42-45℃的上述培养基，摇匀。待培养基凝固后，置30℃恒温箱中培养3天，用菌落计数器进行计数，

（2）用肉汁液体培养基进行最大可能菌量稀释计数法，凡肉汁基中出现混浊者，即证明有菌生长，具体计数方法同硫化菌所描述的过程。

8.4.5 真菌的分析

8.4.5.1 真菌测定

采用合成培养基（马丁培养基），其组成为：蛋白胨5g, 葡萄糖10g, KH₂PO₄1g, MgSO₄·7H₂O 0.5g, 琼脂15g, 孟加拉红水溶液（1/30000）100ml, 蒸馏水1000ml。使用时每升培养基加30mg链霉素。

称取链霉素于称量纸上，在紫外线下灭菌30分钟，待用。以上成分中除链霉素在使用时加入外，其它成分配成培养基后分装于试管或三角瓶中加棉塞，121℃高压蒸汽灭菌20分钟。

土样做成10-1-10-5不同稀释液。把不同稀释梯度的土壤悬液接入灭菌培养皿中，每皿接入1ml，平行试验3个，再倒入溶化后冷却到42-45℃的上述马丁固体基15ml，迅速摇匀，凝固后置28-36℃

恒温箱中培养3—5天后取出，进行真菌菌落计数，把所得菌落数乘以稀释倍数，即可得每克土中真菌量。
