



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103592248 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201310643783. 0

(22) 申请日 2013. 12. 05

(71) 申请人 河南农大迅捷测试技术有限公司  
地址 450002 河南省郑州市金水区农业路  
63 号

(72) 发明人 杨张青 胡小宁 段铁城

(51) Int. Cl.

G01N 21/31 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

土壤含水率的比色测定方法

(57) 摘要

本发明涉及一种土壤含水率的比色测定方法。以 0.1 ~ 30g/L 六水氯化钴的有机溶液为显色剂浸提待测土壤样品, 去除固体物质, 得待测溶液, 在 380 ~ 680nm 的波长下, 测定上述待测溶液的吸光度; 根据上步所得吸光度在已建立的吸光度 - 土壤含水率标准曲线上查找对应的土壤含水率; 或者将上步所得吸光度代入到已建立的吸光度 - 土壤含水率标准曲线方程, 求得对应的土壤含水率。本发明的测水分方法不受土壤种类、成分、容重、扰动等的影响, 误差可控制在 2% 以下, 是一种普适性土壤墒情检测方法; 既适用于在野外现场速测, 也适用于实验室快速测定土样水分。

1. 一种土壤含水率的比色测定方法,包括如下步骤:

(1) 比色液配制:取六水氯化钴溶于有机溶剂配制成浓度为 0.1 ~ 30g/L 的有机溶液,即为显色剂;

(2) 液土混合:取所述显色剂与待测土壤样品按 1g:8 ~ 12mL 的液土比混合;

(3) 土液分离:分离将上步所得混合物,去除固体物质,得待测溶液;

(4) 吸光度检测:在 380 ~ 680nm 的波长下,测定上述待测溶液的吸光度;

(5) 结果计算:根据上步所得吸光度在已建立的吸光度 - 土壤含水率标准曲线上查找对应的土壤含水率;或者将上步所得吸光度代入到已建立的吸光度 - 土壤含水率标准曲线方程,求得对应的土壤含水率。

2. 根据权利要求 1 所述的土壤含水率的比色测定方法,其特征在于,在所述步骤 (1) 中,所述有机溶剂为丙酮、乙醇、乙醚中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的土壤含水率的比色测定方法,其特征在于,在所述步骤 (4) 中,在以光电比色仪器测定所述待测溶液的吸光度前,先以配制所述比色液的溶剂调整光电比色仪器的透光度至零。

4. 根据权利要求 3 所述的土壤含水率的比色测定方法,其特征在于,以已知含水率的显色剂为标准液,测定其吸光度并与该标准液的标准曲线的吸光度比较计算校正系数,对仪器和药剂进行校正。

5. 根据权利要求 1 所述的土壤含水率的比色测定方法,其特征在于,所述标准曲线的建立方法如下:

(1) 取一定样本数量的不同的已知含水率的土壤样品 Mg;

(2) 按照权利要求 1 所述的比色测定方法测定各已知含水率的土壤样品所对应的吸光度;

(3) 根据土壤样品的已知含水率及其上步所得的对应的吸光度拟合回归出曲线方程  $C=f(Ax_0)$ ,即为标准曲线方程。

## 土壤含水率的比色测定方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及土壤含水量的测定方法,具体涉及一种土壤含水率的比色测定方法。

### 背景技术

[0002] “建立节水型社会,发展节水型农业”是国家的重大战略部署。监测农田墒情变化,开展节水灌溉对保障我国粮食安全有重要意义。目前田间土壤水分检测方式有分布式埋入监测,和便携式水分检测两类。绝大多数采用介电原理的频域反射或时域反射式水分仪。其检测速度快,操作简单,但检测精度受土壤种类、成分、容重、土壤扰动等的影响,对于埋入式应用该误差可以通过与实验室方法对比就地校准加以解决,而对于便携式应用,则常常造成甚至 10 ~ 20% 的巨大误差。

[0003] 土壤水分快速测量技术的研究,国外学者研究起步较早。1922 年,Gardner 就开始从事张力计快速测定非饱和土壤张力的研究;1939 年 Shawbauer 开始利用埋入土壤的热电线电阻变化进行土壤水分快速测定的研究;1950 年,中子衰减法开始被应用于快速测量土壤含水量;1976 年, Topp 和 Davis 首先将时域反射法引入土壤水分快速测量的研究;1983 年, Hainsworth 试验利用 X 射线快速测量土壤湿度;1991 年, Walley 利用近红外方法快速测量土壤含水量取得了一定的研究成果。

[0004] 近年来,我国的土壤水分快速测量技术也陆续取得了一些进展,从传统的烘干法逐步发展到快速测量技术,很多学者和专家力图寻找一种适合中国国情、价廉物美、简洁方便的土壤水分快速测量方法。20 世纪 70 年代末期,西安电子科技大学开发了 SVJ-3 型微波水分测定仪;1960 年我国也开始在实验室利用  $\gamma$  射线透视法测量土壤含水量;1982 年,阻抗方法测量土壤含水量也得到了应用;20 世纪末期,出现了基于驻波率原理的快速土壤测量技术,如时域反射仪、频域反射仪等。但这些方法及所用设备复杂(微波法、 $\gamma$  射线、中子法、近红外法)或者对土壤种类的适应性受限,而且使用前的校准工作繁复(时域法、频域法、驻波率法)。众所周知,土壤是一种由惰性固体、活性固体、溶质、气体和水组成的非均匀、多相、分散和颗粒化的多孔系统。由于其物理特性复杂,空间变异性大,造成了利用上述物理法测量水分的困难。

[0005] 1963 年黄希陶使用无水硫酸铜比色法测定煤油中的水分(化学世界 1963. 4),在我国首次提出以比色法进行水分测定,1980 年陆文林使用无水氯化钴比色法测定土壤水分(农业机械学报 1980. 12),首次把比色法用于土壤水分测定,其原理是无水氯化钴遇水变成粉红色,其反应为: $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ,随着水与溶剂丙酮的比例加大,比色溶液颜色由蓝色向粉红转化。

[0006] 比色法测定土壤水分精度高、量程大、基本不受土壤类型、容重、比重和化学成分等的影响,但是 30 多年并未得到有效推广,其主要原因在于:氯化钴的水合形态有多种且相互转变( $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (蓝紫色) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (紫红色) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (粉红色) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (蓝色));氯化钴脱除结晶水的制备过程需要 220℃ 烘干 21 小时,制作麻烦,且脱水后保存过程中易于吸潮;不同含水率的比色剂颜色发生改变,最大吸收波长发生变化;土壤对比色剂

有吸附作用,土壤含水率与比色剂的吸光度不成线性关系;采用消色剂和离心方法,也限制了该方法的使用场合和快速性等。或许正是由于  $\text{CoCl}_2$  的显色影响因素过多,属于可逆平衡反应,技术远未成熟,导致了 30 多年间鲜见有相关研究报道。

### 发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种不受土壤种类、成分、容重、扰动等因素影响的土壤含水率的比色测定方法。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

[0009] 设计一种土壤含水率的比色测定方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 比色液配制:取六水氯化钴溶于有机溶剂配制成浓度为  $0.1 \sim 30\text{g/L}$  的有机溶液,即为显色剂;

[0011] (2) 液土混合:取所述显色剂与待测土壤样品按  $1\text{g}:8 \sim 12\text{mL}$  的液土比混合;

[0012] (3) 土液分离:分离将上步所得混合物,去除固体物质,得待测溶液;

[0013] (4) 吸光度检测:在  $380 \sim 680\text{nm}$  的波长下,测定上述待测溶液的吸光度;

[0014] (5) 结果计算:根据上步所得吸光度在已建立的吸光度-土壤含水率标准曲线上查找对应的土壤含水率;或者将上步所得吸光度代入到已建立的吸光度-土壤含水率标准曲线方程,求得对应的土壤含水率。

[0015] 本发明中以六水合氯化钴  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  的蓝色有机溶液作为显色剂,不进行干燥脱水,可使比色剂的制备时间减少数十倍,以  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  的有机溶液建立的反应机制与陆文林提出的  $\text{CoCl}_2+6\text{H}_2\text{O}=\text{【Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{】Cl}_2$  不同,但同样满足水分测定要求:

[0016] 六水合氯化钴遇水可能存在两种可逆反应平衡体系:

[0017]  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  (橘红色) +  $2\text{EtOH}=\text{Co}(\text{EtOH})_2\text{Cl}_2$  (蓝色) +  $6\text{H}_2\text{O}$ ,

[0018] 当土壤中有  $\text{Cl}^-$  存在时,其平衡体系为

[0019]  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}+4\text{Cl}^-$  (橘红色) =  $[\text{CoCl}_4]^{2-}+6\text{H}_2\text{O}$  (蓝色)

[0020] 当水分增加时平衡式向左进行,颜色由蓝色向淡红色转变,使比色剂蓝色变浅,在一定波长下其吸光度与含水率呈负相关的函数关系。

[0021] 在所述步骤 (1) 中,所述有机溶剂为丙酮、乙醇、乙醚中的至少一种。

[0022] 在所述步骤 (4) 中,在以光电比色仪器测定所述待测溶液的吸光度前,先以配制所述比色液的溶剂调整光电比色仪器的透光度至零。

[0023] 以已知含水率的显色剂为标准液,测定其吸光度并与该标准液的标准曲线的吸光度比较计算校正系数,对仪器和药剂进行校正。

[0024] 所述标准曲线的建立方法如下:

[0025] (1) 取一定样本数量的不同的已知含水率的土壤样品  $M\text{g}$ ;

[0026] (2) 按照权利要求 1 所述的比色测定方法测定各已知含水率的土壤样品所对应的吸光度;

[0027] (3) 根据土壤样品的已知含水率及其上步所得的对应的吸光度,拟合回归出曲线方程  $C=f(Ax_0)$ ,即为标准曲线方程。

[0028] 本发明具有积极有益的效果:

[0029] 1. 本发明的显色剂浓度范围很宽 ( $0.5 \sim 30\text{g/L}$ ) 在重量含水率  $0 \sim 40\%$  之间,远

超过土壤持水率 30 ~ 35%)，可以把水分测定范围延伸到水田土样的速测；本发明所用比色剂浓度范围在 0 ~ 60℃环境温度下蓝色基色稳定；红色对吸光度的影响在允许范围内；

[0030] 2. 本发明的测水分方法不受土壤种类、成分、容重、扰动等的影响，误差可控制在 2% 以下，是一种普适性土壤墒情检测方法；既适用于在野外现场速测，也适用于实验室快速测定土样水分。

[0031] 3. 本发明方法检测精度高、能测定低含水率的土样，而这正是常规介电法难以做到的；目前实验室最快又不受土类、容重影响的测水方法是微波加热方法，但测定前后都要精密天平的配合，效率受限，且不具便携性；本发明方法在低含水量区间的绝对误差不超过 1%，速度快、效率高，与离心法结合可在 3 ~ 5 分钟内完成测试；可以单独制成水分速测仪，也可以作为土壤养分速测仪的附加功能。

[0032] 4. 本发明的工作曲线建模可以直接用土液分离后的滤液，可以不经消色处理，也可不用分析级试剂配制的标准液建工作曲线，既减少了消色处理的工序和成本，又基本排除了土样对比色剂吸附带来的误差。

[0033] 5. 本发明提出一个用显色剂做标准液修正仪器与药剂误差的方法，以消除仪器内置工作曲线与使用条件下真实工作曲线不一致带来的误差；在制定工作曲线的同时测定已知水分含量的标准液吸光度，在实测中测定该标准液吸光度的变化，计算出校准系数，用于修正测试数据；本发明可以使标准曲线通用化，使用户免除标准曲线建模过程，提高操作过程效率和测试精度。

### 具体实施方式

[0034] 以下结合具体实施例进一步阐述本发明。

[0035] 实例 1 一种土壤含水率的比色测定方法，包括如下步骤：

[0036] (1) 显色剂：称取 10.000g 氯化钴于 1L 容量瓶中，用乙醇溶解并定容至 1L，摇匀备用，测其吸光度；

[0037] (2) 工作曲线：分别配制含水量为 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30% 的显色后的标液，并在分光光度计上测试其吸光度，以吸光度为横坐标，以含水量为纵坐标，绘制工作曲线，工作曲线方程式为： $y=0.2348x^2-0.6706x+0.5018$ ；

[0038] (3) 称取约 1.00g 新鲜土样于比色管中，吸取显色剂 10mL 于比色管中，用力摇匀，使土壤分散开来，用滤纸将该土样待测液过滤于比色皿中，备用；

[0039] (4) 用测土时已知含水率的显色剂做标准液测得的吸光度，与制工作曲线时的同一含水率标准液的吸光度值之比，校正该工作曲线。本次试验校正系数为 1，校正后工作曲线方程未变。

[0040] (5) 测定待测液的吸光度值，将土样的吸光度值自动代入校正后工作曲线的方程式，得到  $y=0.643$  (mL)

[0041] (6) 土样的含水量为 16.8%。

[0042] 实例 2：一种土壤含水率的比色测定方法，包括如下步骤：

[0043] (1) 显色剂：称取 3.200g 氯化钴于 1L 容量瓶中，用丙酮溶解并定容至 1L，摇匀备用。

[0044] (2) 工作曲线：分别配制含水量为 0%、2%、4%、6%、8%、10%、15%、20% 的显色

后的标液,并在分光光度计上测试其吸光度,以吸光度为横坐标,以含水量为纵坐标,绘制工作曲线,工作曲线方程式为: $y=24.38x^2-48.374x+23.586$ 。

[0045] (3) 称取约 2.000g 新鲜土样于比色管中,吸取显色剂 20mL 于比色管中,用力摇匀,使土壤分散开来,用滤纸将该土样待测液过滤于比色皿中,备用。

[0046] (4) 用测土时已知含水率的显色剂做标准液测得的吸光度,与制工作曲线时的同一含水率标准液的吸光度值之比,校正该工作曲线。本次试验校正系数为 1. 校正后工作曲线方程未变。

[0047] (5) 在分光光度计上测试以上土样的吸光度值,吸光度值为 0.25。将土样的吸光度值 0.25 代入工作曲线的方程式,求得该土样的含水量为 0.130 (mL)

[0048] (6) 土样的含水量为 6.95%。

[0049] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。