

土壤分析化学

于天仁 王振权 主编

科学出版社

土壤分析化学

于天仁 王振权 主编

科学出版社

1988

内 容 简 介

本书讲述土壤化学分析的原理。内容包括有机碳、氮、磷、钾、微量元素、交换性阳离子容量和组成、pH、水溶性盐和碱化度、矿质全量分析、氧化铁等方面。每章介绍分析的意义、各种方法的原理、优缺点及其适用条件以及分析数据的土壤学意义，目的是使读者具有较好的理论基础。此外，还对近代土壤化学分析中的几种主要仪器分析方法包括原子吸收光谱法、分光光度法、火焰光度法和离子选择性电极法的有关问题分别做了介绍。

本书系由中国土壤学会土壤化学专业委员会约请有关的学者写成，内容反映了近代土壤分析化学的国际现状，也总结了我国的有关经验，可作为土壤学以及环境科学、地质学、地理学、海洋学、湖沼学等专业的科技人员和教师的参考书。

土 壤 分 析 化 学

于天仁 王振权 主编

责任编辑 洪庆文

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1988年4月第一版 开本：787×1092 1/32

1988年4月第一次印刷 印张：17 1/4

印数：0001—3,839 字数：387,000

ISBN 7-03-000252-0/S·6

定价：4.40 元

序

土壤分析化学的任务，是研究土壤化学分析的原理和方法。它是土壤化学和分析化学相结合而产生的一个学科分支。现代土壤学的发展，在很大程度上是依赖于对土壤的化学组成的分析。但土壤的化学分析不同于简单金属的分析，甚至也不同于矿物岩石的分析。这是由于，不仅土壤的元素组成甚为复杂，而且各种元素可以以不同的形态存在，其对植物的有效性也甚为不同。所以在土壤学发展史上，新的分析项目的建立和已有方法的改进虽受分析化学的进展的影响，但更重要的，是决定于土壤化学本身的发展。直到现在，在国外，化学原理和分析技术是土壤化学中紧密相联的、互相促进的两个方面。

我国在 30 年代初建立现代土壤学的时候，主要的工作是土壤调查和肥料试验。根据这两方面的需要，也开始进行土壤的化学分析。但是，由于当时我国土壤科学的基础甚为薄弱，土壤化学基本上是空白的，因而逐渐形成了一个传统，即赋予土壤化学分析者的任务仅仅是提供分析数据。这个传统在近三十多年来甚至还有所发展。虽然近年来也强调“新技术”在土壤分析中的应用，但是所做的努力主要是引用一些大型的分析仪器。这样，虽然在分析的灵敏度和速度等某些具体技术方面有所改进，但是这个基本传统并没有改变。这种把土壤分析技术与土壤化学原理相分离的传统所造成的一个重要后果是，由于许多土壤分析工作者对有关分析项目的意义、原理、问题以及分析结果所代表的意义等了解不多，所以

只能机械地按照某本土壤分析书籍中所介绍的方法（其中有的是已经不合适的）去做，而不能根据具体情况合理运用，并难于解决在分析过程中出现的问题。特别是对于分析结果中是否有异常现象，无力做出判断。如果应用分析结果的科技人员对有关数据是否合理缺乏判断能力，这两种因素碰到一起，就可能根据假象得出不确切的结论。

中国土壤学会土壤化学专业委员会有鉴于此，在1985年组织了一次土壤分析化学研讨会。本书就是在这个研讨会的讲义的基础上修改而成的。如果本书能够提高读者的理论基础，从而有助于解决上述存在的问题，减少一些分析工作中的盲目性，就达到编写本书的目的了。

于 天 仁

1986. 6. 14

前 言

本书是根据土壤分析化学的发展,为了适应我国土壤分析工作者的需要,在中国土壤学会土壤化学专业委员会的主持下,约请了中国科学院南京土壤研究所、中国科学院林业土壤研究所和华中农业大学土壤农化系等单位的十五位学者共同编写而成的。

本书各章一般不介绍具体的操作步骤,而是着重介绍有关项目的分析意义、方法的原理和选择、干扰的排除、分析中的注意事项和结果的应用等。此外,也介绍了国内外的有关发展趋势。这样编写的目的,是使读者能有较好的理论基础,以便在工作中灵活运用。

本书共分十五章。第一章概括地论述了土壤分析化学在土壤科学中的地位,并指出了要使土壤分析化学得到发展,关键在于对土壤的性质的认识不断深入。第二章至第六章讨论碳、氮、磷、钾等大量元素和铜、钴、锌、钼、硼等微量元素在土壤中的存在形态、有效性及其与土壤肥力的关系。第七章和第八章的内容为交换性阳离子容量及组成和 pH 。这些土壤物理化学性质的指标常作为土壤性质的综合指标来应用。第九章中的水溶性盐和碱化度是滨海和干旱地区盐碱土的常规分析项目,对于利用农业措施消除这些障碍因素有指导意义。第十章和第十一章论证了矿质全量分析和粘粒中的氧化铁。有关的分析结果对于了解土壤的化学组成、确定土壤的基本类型有重要的参考价值。第十二章至十五章讨论了某些仪器分析在土壤分析化学中的作用,对原子吸收光谱法、分光光

度法、火焰光度法和离子选择性电极法等原理、仪器及测定条件的选择等作了介绍。这是因为考虑到，随着仪器分析的进展及其在土壤研究中的应用，作为土壤分析工作者，有必要具有这些方面的基本知识。

这十五章的内容涉及到土壤化学分析中的主要方面。因限于篇幅，某些较为专门的分析项目没有论及。

本书中的插图由中国科学院南京土壤研究所绘图室绘制。

对于书中可能出现的缺点和错误，希望读者批评指正。

王振权

目 录

序.....	xv
前言.....	xvii
第一章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 土壤化学分析发展的特点	2
1.3 土壤分析中的前处理与土壤化学	3
1.4 新分析项目的提出与土壤化学	6
1.5 结束语	7
第二章 土壤有机碳.....	9
2.1 引言	9
2.2 土壤有机碳的全量分析	10
2.2.1 样品的采集和制备	10
2.2.2 方法的选择	10
2.2.3 干烧法	12
2.2.4 湿烧法	12
2.2.5 重铬酸钾容量法(外加热法)	15
2.2.6 重铬酸钾容量法(稀释热法)	17
2.2.7 有机碳全量分析结果的应用	18
2.3 土壤腐殖质的分组	21
2.3.1 意义	21
2.3.2 腐殖质的分组——丘林法	22
2.3.3 分析结果的应用	27
2.4 腐殖酸的絮凝极限和光密度的测定	29
2.4.1 絮凝极限的测定	29

2.4.2	光密度的测定	30
2.5	土壤碳水化合物的分析	33
2.5.1	意义	33
2.5.2	提取方法	34
2.5.3	提取液中糖的化学法测定	39
2.5.4	糖的气相色谱分析法	45
2.6	腐殖酸的官能团的测定	48
2.6.1	概述	48
2.6.2	化学分析法	49
2.6.3	官能团含量的变异范围	55
2.6.4	红外光谱法	56
第三章	土壤氮	62
3.1	引言	62
3.2	土壤氮的形态和含量	62
3.2.1	全氮	62
3.2.2	无机氮	66
3.2.3	有机氮	69
3.3	土壤全氮的分析	71
3.3.1	杜马法	71
3.3.2	克氏法	72
3.4	土壤无机氮的分析	78
3.4.1	固定态铵的测定	78
3.4.2	交换性铵、硝态氮和亚硝态氮的提取	80
3.4.3	提取液中无机氮的测定	82
3.5	土壤氮素有效性的化学指标	89
第四章	土壤磷	95
4.1	土壤磷的形态	95
4.2	土壤全磷	96
4.2.1	全磷含量	96
4.2.2	土壤全磷与磷肥肥效	97

4.2.3	土壤全磷的分析	98
4.3	土壤无机磷	100
4.3.1	土壤无机磷的区分	100
4.3.2	张守敬的分级系统	101
4.3.3	主要土壤中无机磷的组成	104
4.4	土壤有效磷	105
4.4.1	土壤有效磷的概念	105
4.4.2	水溶性磷	107
4.4.3	有效磷的提取	107
4.5	有机磷	113
4.6	土壤磷的测定	115
4.6.1	重量法	115
4.6.2	容量法	116
4.6.3	比色法	117
第五章	土壤钾	125
5.1	引言	125
5.2	土壤中钾的形态	126
5.2.1	概述	126
5.2.2	矿物钾	130
5.2.3	缓效性钾	132
5.2.4	速效性钾	134
5.3	土壤钾的测定	136
5.3.1	全钾	136
5.3.2	缓效性钾	138
5.3.3	速效性钾	139
5.3.4	电超滤法 (EUF)	141
5.4	分析结果的应用	144
5.4.1	全钾	144
5.4.2	缓效性钾	147
5.4.3	速效性钾	148

5.4.4 容量和强度关系	148
第六章 土壤微量元素	155
6.1 引言	155
6.2 实验设备	157
6.2.1 实验室	157
6.2.2 器皿	157
6.2.3 试剂的纯化	159
6.3 标本的采集和处理	160
6.3.1 土壤	160
6.3.2 植物	161
6.4 分析样品的制备	162
6.4.1 微量元素的形态	162
6.4.2 有效态微量元素的提取	163
6.4.3 全量分析样品的制备	164
6.4.4 植物的分解	165
6.4.5 分离和浓缩	165
6.5 微量元素的测定方法	167
6.6 元素的分析	168
6.6.1 硼	168
6.6.2 钼	172
6.6.3 锌	176
6.6.4 锰	179
6.6.5 铜	182
6.7 测定结果的评价	184
6.7.1 概述	184
6.7.2 硼	186
6.7.3 钼	187
6.7.4 锌	188
6.7.5 锰	189
6.7.6 铜	190

第七章 土壤的阳离子交换容量和组成	192
7.1 引言	192
7.2 阳离子交换性吸附的发生及其容量	193
7.2.1 负电荷的来源	193
7.2.2 影响土壤负电荷数量的因素	196
7.2.3 CEC 和 ECEC	200
7.3 交换性阳离子的组成及其影响	203
7.3.1 概述	203
7.3.2 交换性氢和铝	204
7.3.3 交换性镁	207
7.3.4 交换性钠	208
7.4 CEC 的测定	210
7.4.1 醋酸盐法(常规法)的误差来源	210
7.4.2 校正法	212
7.4.3 $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ 快速法	216
7.4.4 各种方法测得的 CEC 值的应用	216
7.5 土壤中交换性阳离子的提取	218
7.5.1 交换性氢和铝的提取	218
7.5.2 交换性盐基的提取	220
第八章 土壤 pH	224
8.1 引言	224
8.2 影响土壤 pH 的因素	225
8.2.1 定义	225
8.2.2 氢、铝离子的数量	226
8.2.3 盐基性离子饱和度	226
8.2.4 盐基性离子的种类	229
8.3 影响测定结果的因素	230
8.3.1 水土比例	230
8.3.2 中性盐	232
8.3.3 二氧化碳	234

8.4	玻璃电极	235
8.4.1	电极玻璃的组成	236
8.4.2	氢功能和钠误差	238
8.4.3	电阻	240
8.5	玻璃电极-土壤界面	243
8.5.1	水分不饱和的土壤	243
8.5.2	与土壤缓冲性能的关系	245
8.6	悬液效应	246
8.6.1	意义	246
8.6.2	溶液中的液接电位	247
8.6.3	土壤中的液接电位	248
8.6.4	对液接电位的长距离影响	249
8.6.5	对液接电位的一些补救办法	250
8.7	土壤 pH 测定中常见的问题	251
8.7.1	电极检查	251
8.7.2	读数时的问题	252
8.7.3	电位功能系数问题	255
8.8	测定结果的解释	256
8.8.1	土壤 pH 的不均一性	256
8.8.2	土壤 pH 的季节性变化	257
8.8.3	土壤发育	258
8.8.4	剖面中的变异	259
8.9	土壤 pH 的分级	261
第九章	土壤水溶性盐和碱化度	263
9.1	引言	263
9.2	水溶性盐的提取	264
9.2.1	代表性土样的采取	264
9.2.2	水土比的选择	265
9.2.3	饱和土浆浸出液的制备	265
9.2.4	浸出液的提取	267

9.2.5 影响因素	268
9.3 pH	269
9.4 土壤总盐量	269
9.4.1 重量法	269
9.4.2 电导法	270
9.4.3 结果的应用	271
9.5 阴离子 (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-)	275
9.5.1 CO_3^{2-} 和 HCO_3^-	275
9.5.2 Cl^-	277
9.5.3 SO_4^{2-}	279
9.5.4 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的电位滴定法	282
9.6 阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+	289
9.6.1 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}	289
9.6.2 Na^+	291
9.7 石膏和碱土金属碳酸盐	293
9.7.1 石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	294
9.7.2 碳酸钙(镁)	294
9.8 碱化度	295
9.8.1 意义	295
9.8.2 土壤中 Na_2CO_3 的来源和形成	296
9.8.3 灌溉水质对土壤次生碱化的影响	297
9.8.4 碱化度的测定	298
9.8.5 结果的应用	301
9.9 土壤盐分与作物生长	301
第十章 土壤矿质全量分析	307
10.1 引言	307
10.2 样品的前处理及方法的选择	307
10.2.1 概述	307
10.2.2 碳酸钠熔融分解法	308
10.2.3 偏硼酸锂熔融分解法	310

10.2.4	氢氧化钠熔融分解法	311
10.2.5	焦硫酸盐熔融分解法	312
10.2.6	常压湿式分解法	313
10.2.7	封闭增压湿式分解法	314
10.3	测定方法的原理及方法的选择	314
10.3.1	硅	314
10.3.2	铁	316
10.3.3	钛	317
10.3.4	铝	319
10.3.5	锰	319
10.3.6	钙和镁	321
10.3.7	钾和钠	323
10.3.8	硫	324
10.3.9	全磷	325
10.3.10	烧失量	326
10.4	分析结果的应用	327
10.4.1	土体和粘粒部分硅铝率和硅铝铁率	327
10.4.2	其它元素的意义	329
10.4.3	化学元素的迁移率	330
10.4.4	淋溶系数和风化指数	330
10.4.5	SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 三角表	330
10.4.6	矿质全量结果的应用	333
10.4.7	烧失量的应用	335
第十一章	土壤中的氧化铁	337
11.1	引言	337
11.2	氧化铁的形态及其区分	338
11.2.1	形态	339
11.2.2	氧化铁的游离度	341
11.2.3	氧化铁的活化度	344
11.2.4	络合态铁	347

11.3 游离氧化铁的分离	348
11.3.1 概述	348
11.3.2 DCB 法的原理	350
11.3.3 DCB 法的步骤	351
11.3.4 其它方法	352
11.4 无定形氧化铁的区分	353
11.4.1 方法的原理	353
11.4.2 提取的条件	355
11.4.3 提取步骤	356
11.5 络合态铁的分离	357
11.5.1 原理	357
11.5.2 提取条件和步骤	359
11.5.3 其它方法	361
第十二章 原子吸收光谱分析	364
12.1 引言	364
12.2 基本原理	365
12.2.1 原子吸收光谱的产生及定量分析原理	365
12.2.2 谱线变宽及其对定量分析的影响	369
12.3 原子吸收分光光度计	369
12.3.1 原子吸收分光光度计的主要构件	369
12.3.2 原子吸收分光光度计的类型及仪器装置的进 展	372
12.3.3 原子吸收分光光度计的使用	373
12.4 火焰原子吸收光谱分析	374
12.4.1 火焰原子化	374
12.4.2 火焰参数的选择	375
12.4.3 火焰原子吸收中的干扰及其消除方法	375
12.5 石墨炉原子吸收光谱分析	378
12.5.1 电热原子化	378
12.5.2 石墨炉升温参数的选择	378

12.5.3	石墨炉原子吸收中的干扰及其消除方法	379
12.5.4	石墨炉原子化与火焰原子化的比较	384
12.6	氢化物发生及汞蒸气发生-原子吸收光谱分析	385
12.6.1	基本原理及原子化手段	385
12.6.2	氢化物发生及汞蒸气发生中的干扰及其消除方法	386
12.7	定量测定技术	386
12.7.1	定量测定方式	386
12.7.2	灵敏度、检出限、精密度和准确度	389
12.8	在土壤分析中的应用	390
12.8.1	土壤中全量成分的测定	390
12.8.2	土壤浸出液的测定	391
12.9	原子吸收光谱分析的若干新进展和发展趋势	392
12.9.1	色谱-原子吸收光谱联用技术	392
12.9.2	流动注射分析与原子吸收光谱的联用技术	393
第十三章	分光光度法	396
13.1	引言	396
13.2	吸收定律 (Lambert-Beer 定律)	398
13.2.1	Lambert 定律	398
13.2.2	Beer 定律	399
13.2.3	吸光度的测量	400
13.2.4	吸收定律的适用范围	405
13.3	分光光度计	408
13.3.1	分光光度计的组成	408
13.3.2	分光光度计的种类	413
13.3.3	常见的紫外-可见光分光光度计	413
13.3.4	分光光度计的一些新进展	422
13.4	分光光度测定方法	426