

# 土壤化学分析

M. L. 杰 克 逊 著

科学出版社

# 土壤化学分析

第三章 土壤酸碱性



土壤酸碱性

# 土壤化学分析

M. L. 杰克逊 著

蒋柏藩 刘光崧 邢光熹 等譯  
李庆達 魯如坤 朱兆良 等校

科学出版社

1964

M. L. Jackson  
Soil Chemical Analysis  
Prentice-Hall Inc., 1958

## 內 容 簡 介

本书內容共分十八章，包括實驗室及野外採取土壤標本的基本技術和大部分有關土壤農業化學、土壤化的常量元素及微量元素的化學分析和儀器分析。對於每一種測定，都有理論說明和測定步驟，并附有廣泛的參考文獻；不同方法，亦加以詳細比較，且指出其適用範圍，以便讀者根據不同的土壤和設備條件選擇應用。

本書可作為各級研究機關、高等院校及農業技術部門在農業化學或土壤化學分析方面的重要參考書，亦可作為高等院校土壤化學分析的教本。

## 土 壤 化 學 分 析

(美) M. L. 杰克遜 著

蔣柏藩 等譯

\*

科 學 出 版 社 出 版

北京朝陽門大街 117 号

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 号

中國科學院印刷廠印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店經售

\*

1964 年 11 月 第一版

开本：850×1168 1/32

1964 年 11 月第一次印刷

印張：18 1/4

精裝：0001—3,300

插頁：3

平裝：0001—2,800

字數：452,000

統一書號：13031·1984

本社書號：3054·13-4

定价：[科七] 精裝本 3.60 元  
平裝本 3.10 元

## 中譯本序

杰克逊(M. L. Jackson)著“土壤化学分析”一书，在1958年冬季出版，发行以来在国际上得到广泛的注意<sup>1)</sup>。

这本书主要是作为大学土壤系的教本而写的，但是它的內容却远远超过了大学教材的范畴。每个章节都有广泛的参考文献，把許多不同方法加以比較，說明理論依据、工作条件和采用的范围。

但是书中各章的內容，是不很平均的，有几章写得极为詳細，如磷(第七章)、鉀(第六章)、矿质元素的全量分析(第十一章)等，对于現有方法的归纳、分析和評論都十分完善，并且提出了极有价值的建議。有几章比較簡略，如氮(第八章)、有机质(第九章)、土壤和植物組織速測法(第十三章)等，仅仅把一般通行的方法加以介紹。至于最后几章的仪器分析(极譜、吸收光譜和发射光譜)，只是一般原理和仪器构造的說明，似乎未能达到作为分析手册的要求。

一般讲来，书中各章所介紹的分析方法都比較全面，但是許多分析步驟各有优点和缺点，选择标准主要是看工作条件、干部情况、土壤样品的性质以及分析目标来决定的。这篇序言的主要目的是扼要的介紹本书各章的內容，并且就我們的工作經驗，对认为在我国情况下可以采用的比較适宜的方法，加以推荐。此外也介紹一些必要的补充文献。

本书的主要目的原系供土壤系大学本科及研究生的土壤化学分析教材之用，內容供一学期的教程，并在卷首提出了十六个星期中的实验进度。

第一章是緒言，对于仪器、药品及一般化学分析中应当注意的

<sup>1)</sup> Hans Jenny: Reflection on soil acidity mary-go-pound. Proc. SSSA, Vol. 25: 428—32, 1961.

要点,加以說明。

第二章是“土壤取样”。在我們工作过程中,往往尽了极大努力,来达到化学分析上高度的准确度和重复性,但是正如本章标题下所引用的一句話:“取样不正确时,任何良好的分析工作,也是无能为力的。”大地上的土壤受着自然条件(如地形、排水、沉积等)及耕作(如施肥、灌溉、耕翻等)的影响,局部性的变化很大,要在大面积的土地上,采取几斤样品,不是經過审慎的研究和根据一定的誤差控制理論来进行而希望其具有一定的代表性,无论其目的是为了檢定耕田土壤的肥力,或是为了研究主要土类的性质,都是很困难的。几年以来,就我們自身参加工作的体会来讲,感到在土壤地理、土壤发生分类的研究上,我們在野外觀測和选点上还是花了一定的功夫,但是通常只以一个剖面代表一个地区的主耍土类,同一地区內很少有适当的重复的样本。至于檢定土壤肥力的农田样品,由于耕作方法不一致,施肥不均匀,田块之間与条塊之間局部性的差异很大,在采样上更應該审慎。

本章对于如何通过混合样点的方法,来采取比較有代表性的土壤,做了詳細的介紹。虽然由于农业制度的不同,我們不一定机械地按照这个規定来进行,但是根据具体情况,参考这样一个原則,使所采取的样品能代表所研究农田的平均肥力,使得不同处理之間和不同田块之間能够有正确的比較,却还是必要的。

为了檢定土壤肥力均一性而进行的采样和分析,是布置一个正規田間試驗以前所必須做的工作,本章中所介紹的方法,可以根据小区面积和具体地形来参考采用。

对于實驗室样品的干燥、混和、过篩以及分样等要求,在本章中有了詳細的介紹,是應該严格遵循的。本章概括地說明了各項分析項目对于分析样本的不同要求,其理由在以后各章中有詳細的說明。

本章介紹了整段剖面标本的采取方法及整段标本上胶的方法。目下类似的乙烯基树脂在国内已有供应,整段标本如果能够

上胶，在展出时，易于保藏。

第三章是“土壤氢离子活度的测定”。在 pH 的电势测定法中，仅仅介绍玻璃电极法。当然这个方法具有很多优点，应该作为一个常规法。本章中就各种水土比例对于 pH 值的影响，加以简明叙述。

在比色法中，作者就主要指示剂在色调变化时的临界 pH 值做了扼要的总结，此外介绍了“酚酞”、“硝基苯酚”、“酞”等类型的有机染料，以及某些有机染料钠盐的溶液制备方法，并说明其原理。这些对于工作者都是极有帮助的。

作者总结了文献材料及试验结果，认为混合样品的 pH 值，可以用各个样品的 pH 值的数学平均数来代表，而且其误差范围在 0.02 pH 单位以内。这点在理论上当然不符合于 pH 值代表氢离子浓度的倒数的对数值原理，但是实验的结果说明了数学平均值是一个可以作为代表的近似值。

本章仅仅以一小段的篇幅，说明三种指示剂在氧化-还原滴定时的应用。作者似乎把土壤氧化-还原电位的测定完全忽略了。鉴于氧化还原过程是土壤重要物理化学性质之一，国内很多实验室中，在进行水稻土研究时，几乎当做一个常规的测定项目，而一般实验室中测 pH 的电势计及甘汞电极又都能通用于 Eh 的测定，因此我们建议参考 И. П. 谢尔多波里斯基的著作，以补本书的不足<sup>2)</sup>。

第四章是“土壤阳离子代换的测定”。在代换量测定方面，所介绍的方法极为广泛。我们建议把 NaOAc-CaCl<sub>2</sub> 法作为一种常规法(14-16)\*。用 EDTA 滴定土壤所吸附的 Ca<sup>++</sup> 离子以代表土壤代换量，这个方法较之过去国内习用的 NH<sub>4</sub>OAc 置换法，具有很大的优点。

<sup>2)</sup> И. П. 谢尔多波里斯基著(于天仁译):农业化学研究中 pH 及氧化还原电位的测定法。“土壤的农业化学研究法”，152—207，科学出版社，1957 年。

\* 指本书中的章节，下同。

在过去应用  $N\text{NH}_4\text{OAc}$  置換法来测定华南、华中紅壤的代換量时，总发现所得到的代換量远远超过  $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{H}^+$  代換性阳离子的总和。造成这个現象可能是由于一部分的  $\text{NH}_4\text{OAc}$  以分子状态为游离鐵和鋁所吸附。本书所介紹的  $\text{NaOAc}-\text{CaCl}_2$  置換法，解决了这个困难。当然在测定个别的代換性金属离子时，用  $\text{NH}_4\text{OAc}$  来置換，还是有許多方便的地方。

对于石灰性土壤的代換量分析，我們建議采用  $\text{NH}_4\text{OAc}$  置換法(¶4-25)。根据目下的分析技术来看， $\text{NH}_4^+$  的测定需要通过蒸餾和滴定，远远不如  $\text{Ca}^{++}$  的滴定法来得迅速。如果化驗室中已有火焰光度計的設備，可以用代換性 Na 来估計代換量，那么  $\text{NaOAc}$  代換法对于石灰性土壤可以获得迅速而滿意的結果(¶4-28)。

本章介紹了  $\text{HOAc}$  平衡法及  $\text{NH}_4\text{OAc}$  淋洗液蒸干，灰化后的滴定法来测定土壤代換性盐基总量。实际上这两个方法的应用都是只限于中性及酸性土壤。由于  $\text{HOAc}$  平衡法需要极精密的酸度测定（在 pH 2.3—2.8 之間，要求正确到 0.01—0.02 pH 单位），这点对于一般的實驗室来讲，是比较不容易做到的。我們建議用  $\text{NH}_4\text{OAc}$  淋洗法做常規法(¶4-37)。在测定某些紅壤标本时，由于淋洗液中帶入大量的  $\text{Fe}$  和  $\text{Al}$  离子，在溶解时也消耗盐酸当量，虽然这些离子在适当的指示剂下可以重行沉淀，在理論上不致影响測定結果，但是根据我們的經驗，在滴定时可以引起指示剂不清的困难。在分析紅壤时，我們通常把个别  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$  的測定結果加起来，作为代換性盐基的总量。

对于中性及微酸性土壤的代換性氢測定， $\text{Ba}(\text{OAc})_2$  淋洗法應該作为常規法(¶4-56 及 4-57)。

第五章讲到代換性  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$  ( $\text{Mn}$ ) 的个别測定。 $N\text{NH}_4\text{OAc}$  溶液无疑是最好的淋洗剂。在測定各个元素方面，作者詳細地介绍了經典的重量分析和容量分析法，而把火焰光度計法放在第十八章中。其实火焰光譜分析法在土壤研究中的应用，首先是在代換性盐基开始的，在沒有火焰光度計的實驗室中，我們建議

用 EDTA 来滴定代換性 Ca、Mg，其詳細步驟可以參考第十一章中的元素分析法来进行。

此外，我們接触到土壤分析中一个困难的問題，就是石灰性土壤中代換性 Ca（或代換性 Ca、Mg）的測定。关于这个問題，我們同意許多著名土壤化学工作者的看法，就是在石灰性土壤中測定代換性 Ca 是沒有意義的，代換性 Ca 和 Mg，可以从代換量中減去代換性 K、Na 来計算（或者从代換量中減去 Mg+K+Na 来計算 Ca）。当然本章中所介紹的 BaCl<sub>2</sub> 提取法，是一个測定石灰性土壤中代換性鈣的比較可行的方法。

第六章是“土壤中鉀的測定”。作者強調了应用火焰光度計測定鉀素的优越性，但是把這項光譜分析方法歸納于第十八章中。

在本章中作者把沉淀亚硝酸絡高鈷酸鉀盐的步驟作了十分詳尽的說明，叙述了产生各种  $K_nNa_{3-n}Co(NO_2)_6 \cdot xH_2O$  同晶体的不同沉淀条件，詳細的分析了使這項沉淀能有良好再現性所必要注意的化学条件。这一部分出色的總結了分析化学中亚硝酸絡高鈷酸鉀的沉淀理論和操作步驟。

作者分比色法、容量法及重量法三項來說明亚硝酸絡高鈷酸沉淀中鉀的測定，而将重点放在容量法，在滴定亚硝酸根以前，把洗滌沉淀的步驟，說得十分細致，这点是分析者所必須严格遵循的。我們建議把亚硝酸絡高鈷酸鉀的容量法，作为一般實驗室中的常規分析項目（¶6-39）。

在叙述了化学測定法以后，討論到土壤化学中的鉀素問題。在单独的測定代換性鉀时，作者建議采用  $N\ NH_4OAc$  溶液淋洗，对于土壤全鉀的分析，建議采用 HF 分解法。有关“中效性”鉀的分析方法，文献上有許多不同建議，但是早期所提出的  $N\ HNO_3$  消煮法，似乎还是最簡便而有效的方法（¶6-84）。

本章的最后一部分，从土壤鉀素的釋放和固定两方面來討論鉀素平衡問題。明白了这一方面的理論，对于測定代換性鉀的土壤标本采取时间，以及标本的干燥条件，便可以按照分析目的来做

适当的安排。

第七章是“土壤中磷的测定”。这一章可以分为两部分，第一部分詳尽的总结磷的测定方法，实际上是一个單純的分析化学問題。第二部分是土壤全磷及土壤中不同状态磷酸盐的分离方法，是一个土壤化学的問題。由于作者本人在这个問題上做过很多的研究工作，这一章可以說是全书最完美的部分。在磷的测定方法中，作者全面的总结了各种鉬藍显色法的化学条件，例如  $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HClO_4$  溶液的合宜濃度，不同还原剂的显色时间和显色范围，溶液 pH 值的控制及調節方法。鉬藍比色法是現代化学分析中最灵敏方法之一(除了同位素法以外)，但是在操作过程中，由于初学者忽略了化学条件的严格性，往往得到了极不正确的結果。因此把这一段的理論依据和操作技术加以彻底的理解，对于以后的工作可以有极大的帮助。

这一章詳細总结了土壤中磷素存在的状态，以及测定土壤速效性磷的各种方法。作者认为土壤磷素的分級已經进入了系統分析的阶段，他把自己所研究的“土壤磷素分級系統分析法”加以全面的介紹。在这个方法中他把土壤矿质部分的磷素分为  $Al-PO_4$ 、 $Fe-PO_4$ 、 $Ca-PO_4$  盐，以及被氧化鐵所包蔽而在还原条件下能釋放的磷酸盐。国内外的分析結果也証明了磷酸鋁、磷酸鐵和磷酸鈣的数量，和作物生长期中所能吸收的磷量，有一定的相关性。

作者认为  $NH_4F$  溶液所能提取的磷是  $Al-PO_4$ 。在他本人的原著中，也說明了被  $NH_4F$  溶提的磷包括了少量的  $Fe-PO_4$ 。其实这一級磷素，應該也代表表面吸附的代換性磷，是土壤速效性磷的一部分。但是，由于  $NH_4F$  絡合  $Al^{+++}$  的能力很强，对晶形較好的  $Al-PO_4$  同样能溶提出来，因此这一部分不一定全是速效性的。在整个分析体系中，比較最成为問題的是“还原条件下可溶性磷”，由于这一級磷素是在磷酸鈣提取以后再测定，而对磷酸鈣的提取，作者采用了  $0.5 N H_2SO_4$ 。这样强的酸液，不可避免的溶解了部分的氧化鐵，从而釋放了一部分被氧化鐵所包蔽的磷(还原条件下

可溶性磷)。由于这本书在 1958 年出版，沒有根据 1959—1961 年間的有关这方面文献加以討論<sup>3)</sup>。总的讲来，作者把土壤无机磷的系統分析推进了一大步，但是还有許多留待改进的問題。特別應該指出的，应用这个方法所得到的結果是“經驗性”的，温度、振蕩時間和其他工作条件，都影响所得的結果，因此前后重复的誤差往往可达 10%。

在土壤速效性磷的测定方面，我們认为 HCl-NH<sub>4</sub>F 法 (F7-82 至 7-93) 及 NaHCO<sub>3</sub> 法 (F7-94) 是比較好的常用法。

对于土壤有机磷的测定方法，作者引用了氧化法及濃酸-碱液提取法。在这两个方法中，有机磷都是从全磷和无机磷的差数上来求得的。今天看来土壤有机磷的测定方法，还没有完全解决。許多試驗都指出在稀酸提取的过程中，有一部分有机磷易于水解；这样使无机磷的結果偏大，氧化法中所应用的 0.5 N HCl 提取无机磷便存在着这样的缺点。Mehta 等的濃酸-濃碱提取法是針對这个缺点來設計的，对于某些土壤获得了滿意的結果。Anderson (1960) 指出，磷酸甘油、磷酸葡萄糖、核酸类及部分的磷酸环己六醇也易受濃酸的水解，因此他建議，在含有这些碱溶性磷酸脂的土壤中，在先用 0.3 N NaOH 提取以后，再用濃酸处理<sup>4)</sup>。

第八章是“土壤和植物中氮的測定”。今天克氏 (Kjeldahl) 消化系統依然是分析有机态氮的基本原理。Kjeldahl 在 80 年前 (1883) 所提出的方法，我們只在催化剂選擇、消化条件以及仪器裝置上予以某些改进。自从 Lawrence Smith 的冗长的定鉀步驟为 HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分解和火焰光度計測定所代替以后，克氏定氮法便成为土壤分析中所引用的最古老的科学技术。

近十年来在氮素測定上的最大改进，在于半微量和微量分析

<sup>3)</sup> Aung Khin and G. W. Leeper: 1960 Modification in Chang and Jackson's procedure for fractionating soil phosphorus. *Agrochimica* Vol. 4: 246, 1960.

<sup>4)</sup> Anderson, G.: Factors affecting the estimation of phosphate esters in soils. *Jour. Sci. Food and Agri.* Vol. 11: 497—503, 1960.

法逐漸的代替了常量法。但是本章所采用的还是只限于后者（土壤标本用量为1克有机质土至20克砂土，植物标本用量大約为0.5克）。在我們的實驗室中，多年以来对于一般例行分析都采用半微量法，标本的用量大約为常量法的1/10，当然，試剂和仪器，都要符合于半微量法的要求。

在本章中所介紹的催化剂、指示剂、吸收溶液和工作条件，都总结了現有方法的优点，无疑的應該严格的遵守。

除了克氏消化法的全氮分析以外，本章还介绍了  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的測定分析，这些方法都是一般通用的。对于  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的測定（特別是  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ），我們认为 Conway 氏扩散法<sup>5)</sup>應該予以介紹。几年以来我們把这个方法应用于植株、土壤和有机肥料中銨的測定<sup>6)</sup>，得到了迅速而有相对准确性的結果。

本章介绍了土壤硝化率的測定，是通过培养过程来分析土壤中的硝态氮和銨态氮。我們必須注意到這項方法是有极大的条件性，只有在一定的控制条件之下，始有相对的比較价值<sup>7)</sup>，而由培养法所获得的硝化率，由于温度、酸度及水分等均处于最适宜于腐解的条件，其結果远远的高出于田間情况（有时可以高出10倍）<sup>8)</sup>。

在第九章中关于土壤有机质测定方面，作者引用了某些通用的常規法。但近年来在这方面所做的改进似乎很少。有机质的分析方法可以归納为三个类型：(1)  $\text{CO}_2$  测定法；(2) 氧化法（测定有机质的还原值）；(3) 分解法（测定失重）。

$\text{CO}_2$  测定法，包括干燒法和湿燒法，應該是有机碳分析中的标

<sup>5)</sup> Bremner, J. M. and Shaw, K.: Determination of ammonia and nitrate in soil. *Jour. Agr. Sci.* Vol. 46: 320—328, 1955.

<sup>6)</sup> 莫淑助、俞金洲：有机肥料中銨态氮的測定——微量扩散法，土壤学报。10: 305—307, 1962.

<sup>7)</sup> 朱兆良：土壤氮素供应状况的研究 I. 土壤学报, 10: 55—73, 1962.

<sup>8)</sup> Harnissen, G. W. and van Shreven, D. A.: Mineralization of organic nitrogen in soil. *Advance in Agronomy* Vol. 7: 299—398, 1955.

准方法。特别是在經常进行有机肥料和植株的含碳量分析的實驗中,  $\text{CO}_2$  吸收装置, 應該属于經常性的設備。因为在分析有机体时由于标本的含碳量过高, 通过标准氧化剂来滴定的容量法是不适用的。当然, 对于石灰性土壤来讲, 在应用  $\text{CO}_2$  吸收法以前, 碳酸盐中的  $\text{CO}_2$  必需事前去除。

在氧化法中, 本书選擇了  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{SO}_4$  消化法, 他是根据 1927 年 Scholleuberger 的原著为基础 (19-49 至 9-56), 其原理和步驟大体上和国内所习用的 Turin 法相同<sup>9)</sup>。这个方法可以作为一般實驗室中的例行分析項目。

我們很少用  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解失重法来測定土壤有机质, 虽然从理論上讲来这个方法是測定整个有机物质, 而不是測定有机碳。由于  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH}$  及其他揮发性物质的影响, 失重法可以引起較为严重的誤差。因此, 我們仅仅应用  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解法来去除其他分析步驟中的土壤有机质, 而不作为測定有机质的方法。

現代土壤有机质的研究向两方面进展, 第一方面是有机质結構, 特別是功能团的測定(包括羧基、酚基、乙酰基、甲氧基等)、土壤有机质代換量的測定、含磷有机化合物(包括植酸鈣鎂、磷酸鹽、磷脂等)以及含氮有机化合物(包括酰胺、氨基酸、多肽类化合物等)的測定。第二方面是有机质的分組, 包括胡敏酸、富啡酸、胡敏素等的分离及其化学特性的測定, 主要是苏联土壤学者的工作。这些工作的发展, 当然使土壤有机质分析在全碳的基础上推进了一步, 但是本书的作者, 并沒有把这两方面工作介紹于一般大学土壤化学分析的教程中。

测定土壤水饱和情况下的电阻, 再根据土壤质地、主要盐分的組成(如  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )等来校正电阻讀數与土壤可溶盐含量的关系, 这个方法已約有六十年的历史。在第十章“土壤及水中可溶盐的分析”这一章中, 首先介紹的电阻法, 其基本內容与半世紀以前的方法沒有多大出入。

<sup>9)</sup> 李庆達等編: 土壤分析法(二版)。99 頁, 科学出版社, 1958 年。

本章的重点，放在应用“比电导”来测定土壤可溶盐的方法，对于不同水分条件下（凋萎系数、田间持水量、饱和水量以及不同水土比例的提取液）所测得的电导值与土壤可溶盐含量的关系，做了详细的比较。在一般的盐土实验中，大量标本的总盐量测定，建议可以把“比电导法”作为常用法。至于可溶盐中个别阳离子与阴离子的测定，大体都在其他各章中介绍过，但是下面两点，是值得注意的。

对于  $\text{SO}_4^{\pm}$  盐的测定，作者介绍了 EDTA 滴定法，以过量的标准  $\text{BaCl}_2$  沉淀  $\text{SO}_4^{\pm}$ ，而把剩余的  $\text{Ba}^{++}$  用 EDTA 来滴定（¶10-102）。这个方法，较冗长的  $\text{BaSO}_4$  重量法方便迅速。此外，作者也介绍了阳离子树脂交换法，但是引用的文献很老（还是用沸石作为交换剂）。我们认为“土壤分析法”中<sup>10)</sup>所介绍的 Крюков 和 Проценко 用氢离子交换树脂来测定  $\text{SO}_4^{\pm}$  的方法<sup>11)</sup>，是可以采用的。

土壤中石膏的测定，通常是在充分稀释的水土比例提出液中分别测定  $\text{Ca}^{++}$  和  $\text{SO}_4^{\pm}$  两离子的含量，这个方法是比较费时的。本章中所介绍的比电导法，是将水提取液中的石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 用丙酮沉淀，再制成水溶液来测其比电导。这个方法虽然我们没有经验，看来是比较简速的（¶10-114）。

此外，本章中还介绍了检定盐分浓度对种子发芽毒害性的方法，也引用了美国农业部根据离子组成、比电导值来检定水分等级的规格，这些都值得我们参考。

第十一章是“矿物胶体、土壤矿物和岩石的元素分析”。全章是以硅酸盐分析法为基础，作者根据土壤分析的目的，以及土壤的组成在分析步骤上加以必要调整。

<sup>10)</sup> 李庆達等編：土壤分析法（二版）。172—174 頁，科学出版社，1958 年。

<sup>11)</sup> Крюков, П. А. и Г. П. Проценко: Применение ионитов для определения общей минерализации вод. В сб. “Современные методы химического анализа природной воды”. Щд-во АН. СССР, 1955.

在土壤的全量分析中，元素分离和测定的基本体系是承继 W. F. Hillebrand<sup>12)</sup> 和 H. S. Washington<sup>13)</sup> 的岩石分析而来的。这个早期的經典方法，由于仪器分析的发展以及有机試剂的应用，在 I. M. Kolthoff 的总结性論著中，已經有大大的改进。本书所采用的方法大体上是按照 Kolthoff 的著作<sup>14)</sup>。

在这一章中，作者把全量分析的操作步驟，分为“半微量法”和“常用法”两部分。第一部分是半微量法，在设备良好的实验室中，如果有性能較好的离心机，供半微量分析用的精密容器，自己能吹制玻璃仪器，那么包括硅、鋁、鉄、鈣、鎂、錳、鉱、鉀、鈉九个元素的土壤全量分析，通过  $\text{Na}_2\text{O}_3$  及 HF 分解的两个样本，可以在 2—3 天时间內完成。在一般情况下，应用“常用法”(¶11-100 至 11-200) 来进行土壤全量分析，是比较容易获得可靠的结果。常用法与火焰光度計結合，一般可以达到正确而比較迅速的要求。

在土壤全量分析的元素測定中，有几点在某些方面和国内一般实验室中所通用的方法有所不同，是應該注意的。第一，作者強調了应用火焰光度計进行 Ca、Mg、K、Na 的測定，就我們今天所了解的情况，国内能有測镁的火焰光度計，在土壤实验室中是很有限的。但是有一部分实验室，有可供 Ca、Na、K 分析用的火焰光度計，就这批仪器来讲，对于 K、Na 的灵敏度比較高(1ppm 以上的濃度都可以測定，由于 Ca 譜線的感光度較低，Ca 的濃度一般要在 30ppm 以上)，因此在进行含鉀較高、含鈣很低的大部分华南紅壤分析中，我們不可能在一个溶液中測定 Ca、K、Na 三个元素；而在测定代換性盐基时，待測液中 Ca、K、Na 的比例，便很符合于仪器性能的要求。

12) W. F. Hillebrand: The analysis of silicate and carbonate rocks. Bull. U. S. Geol. Survey. No. 700, 1919.

13) H. S. Washington: The chemical analysis of rock. 4th Ed. John Wiley and Sons, N. Y. 1930.

14) J. M. Kolthoff and E. B. Sandell: Textbook of quantitative inorganic analysis. 3rd Ed. 699—727, MacMillan Co. N. Y. 1952.

第二方面的重大改革，是在 Ca、Mg 的測定上，EDTA 滴定法实际上已經代替了  $\text{CaO}_2\text{O}_4$  和  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  的分离步驟。应用 EDTA 測定 Ca、Mg 总量，在技术上大多沒有困难，在应用 Murexide 指示剂定 Ca 时，由于酸度、盐分濃度及干扰离子的不能严格控制，初学者往往发生困难，但是在比較熟练以后，审慎的工作是可以克服这些困难的。

另一点应当注意的是有机試剂 Aluminon、Tiron 对于 Al、Fe 和 Ti 的显色。估計这些方法在土壤溶液、地表徑流水等的分析方面会有帮助的。

本章是全书中比較出色的一章，对于元素的分离和測定上的条件控制，叙述得非常明确。

第十二章是“植物体中矿质成分的分析”。对于绝大部分矿质元素来讲，湿灰化法实际上已經代替了干灰化法。本章中所引用的 10:1:4 的  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$  是一般實驗室中所常用的比例。为了避免消化过程中  $\text{HClO}_4$  与有机质可能引起的爆炸，作者強調了預先用  $\text{HNO}_3$  处理的步驟。

在湿灰化法中，最易引起錯誤的是可能形成的  $\text{CaSO}_4$  及  $\text{KClO}_4$  对于 Ca 和 K 結果的影响，因此在制备試样溶液时本章中所強調的化学条件是必須严格遵循的。

威斯康辛大学土壤分析室中，在自来水龙头上接装一抽气管，将三酸消煮过程中的濃烟通过自来水的抽气，排入水槽中，以代替烟柜，這項設備确实較带有抽气风扇的烟柜为簡便，并且在  $\text{HClO}_4$  的消煮中，减少  $\text{HClO}_4$  气体在烟柜橱中累积而引起爆炸的危險，可以用于氮素消化。我們建議在國內試用。

第十三章实际上分为两部分：植物組織速測法和土壤速測法。在植物組織速測法中，介紹了硝态氮、正磷酸盐和鉀离子三种分析方法。作者对測定不同作物中氮、磷、鉀三元素的适宜部位和适当时间，就美国材料加以說明，但是很不完全。

在硝态氮的速測中，二苯胺 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ ) 还是最通用的試剂

(13-9 至 13-18)，由于二苯胺需要在濃硫酸的溶液中显色，在田間携带时便有困难。因此在硝态氮的还原条件下，测定  $\text{NO}_2^-$  的  $\alpha$ -氨基萘 ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ ) 法更适宜于田間的速測(13-19 至 13-26)。

在植物組織速測中，磷的測定是比較成功的方法，本章中所介紹的用錫棒或  $\text{SnO}_2\text{O}_4$  都能获得滿意的半定量結果。在速測植體內的鉀量時，我們認為应用六硝基二苯胺法 (13-44 至 13-55) 所獲得的結果要比亚硝酸絡高鈷酸鈉法來得明确。

如果希望从一个简单的植物組織速測結果來說明土壤中某一个营养元素的肥力水平和植物营养条件是不可能的。土壤中不同营养元素之間的相互关系、植物生长阶段、植物部位、生物气候条件等等因素，都直接影响于植株組織測定的結果，在这方面本书所引用的材料比較貧乏，苏联的某些长期研究材料是值得参考的<sup>15), 16), 17)</sup>。

在整个土壤化学的領域中，土壤速測方法是进展最少的一部分。本书所介紹的各种方法几乎全部都建立在 1950 年以前。我們以為土壤速測是一种补助工具，除了酸度以外，磷、鉀的速測也只能提供半定量的指标，至于  $\text{NO}_3^-$  及  $\text{NH}_4^+$  則只能表示这些元素在不同季节中的变化。在不同的农业技术措施及生物气候条件下，很难有一个統一的指标來說明土壤肥力状况。因此，希望各省农业科学研究所，能按照土壤和植物組織的速測数据，对照田間肥料試驗結果，来選擇这一区域的測定方法，并且說明分析数据、植物生长情况与土壤肥力間的相互关系，从而制定土壤及植物速測中氮、磷、鉀的等級範圍，應該是当前农业化学研究中的一个項目。

在微量元素分析中，硼的分析单独的列成一章，即第十四章。

<sup>15)</sup> Церлинг, В. В.: Новый прибор для диагностики питания растений, Удобрение и Урожай, 1958, № 7: 23—28.

<sup>16)</sup> Биторов, Л. И.: Ускоренный метод оценки обеспеченности растений пшеницы азотным и фосфорным питанием. Удобрение и Урожай, 1958, № 7: 29—35.

<sup>17)</sup> 李庆達、王美珠：植物体的硝态氮、全氮、磷、鉀速測法。1962，土壤，1期，1—8。