

# 土壤农业化学 常规分析方法

中国土壤学会农业化学专业委员会 编

科学出版社

# 土壤农业化学常规分析方法

中国土壤学会农业化学专业委员会 编

科学出版社

1983

## 内 容 简 介

本书是由中国土壤学会邀请四十位土壤农化分析专家编写的。内容有别于一般的土壤农业化学分析手册和教材，目的是为了逐步统一国内土壤农化分析方法，使分析资料便于相互参考、比较和数据的统计处理，所以编者对每一常规分析项目一般只推荐适用于指定条件下的一个分析方法。选定分析方法的原则是：方法原理和分析技术较成熟，结果的准确度和精密程度较好，操作较简单快速，所需设备和技术条件能适应于我国县级以上土化分析室的现状。对于少数常需测定但尚无十分成熟方法的项目，则推荐一个“试用”方法。全书分土壤分析、植物分析、肥料分析和分析数据的统计处理四部分，共三十三章，分别介绍土壤、植物、肥料样品的采集和制备，土壤主要物理性状、常量和微量养分、交换性能和水溶性盐类等的测定，植物近似组成、常量和微量元素、糖类和含氮化合物等的分析，各类化肥和有机肥料的成分分析，以及分析数据的统计处理。此外，附录一些土化分析常用资料和统计用表。

本书可供土壤、农业工作者，有关科研、技术部门和农林院校师生参考。

## 土壤农业化学常规分析方法

中国土壤学会农业化学专业委员会 编

责任编辑 陈培林

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

\*

1983年8月第一版 开本：850×1168 1/32

1983年8月第一次印刷 印张：15 1/2

印数：精 1—5,270 插页：精 2

平 1—5,000 字数：384,000

统一书号：13031·2308

本社书号：3161·13—12

# 中国土壤学会农业专业委员会

## 《土壤农业化学常规分析方法》编委会

**主 编** 李酉开

**副主编** 蒋柏藩 袁可能

**编 委** (以姓氏笔划为序)

王振权 王淑惠 李酉开 张连弟 张淑民

张粹雯 赵铁男 袁可能 蒋柏藩 鲍士旦

**审稿人** (以姓氏笔划为序)

于天仁 叶 炳 叶和才 史瑞和 刘孝义

朱祖祥 李庆逵 李酉开 李继云 陈家坊

宗世贤 青长乐 查如璧 钮季文 唐秀娟

袁可能 徐 凌 游植芬 鲁如坤 裴保义

## 五十年来我国土壤分析方法的进展(代序)

李 庆 逵

这篇短文叙述 1932—1982 年间土壤化学分析在我国的发展过程。同时也介绍了在这一个时期内国际上土壤化学分析的进展情况。

回顾过去五十年来,土壤分析最大的变化在于物理化学方法和物理方法逐步代替了化学方法,仪器分析逐步取代了重量分析、容量分析和目测的比色分析,操作和计算的步骤日趋自动化。可以预见这种趋势将会加速发展,四十年以前小型的激发光谱仪在我国才开始应用于土壤元素分析,现在已经成为落后的设备了。十几年以前属于先进的气相色谱、原子吸收光谱,今天已是土壤分析室中的通用装备。1978 年出版的《土壤理化分析法》<sup>[1]</sup>,是属于常规分析的工具书,已经把原子吸收光谱及选择性离子电极等作为一般的仪器。

这本《土壤农业化学常规分析方法》<sup>[2]</sup>,对于国内尚未普遍采用的昂贵仪器介绍得比较少。它的主旨在于逐步统一常用的土壤农化分析方法,这点在当前有非常迫切的需要。过去几十年来,在全国范围以内,我们也累积了不少有关土壤农化的分析结果。但是由于方法不一致,少数工作者对待分析数据不够认真和严肃,使得大量资料无法比较归纳统计和分析。土壤农业化学常规分析法的逐步统一,将在我国农业生产和农业科学研究上起一定的作用。当然在这个基础上,各个实验室可以根据具体条件和需要,逐步的替置一些必要仪器,那么几年以后,在重编这样一本书时,对于仪器分析方面,将有所补充。但是这篇短文还是从五十年前最基本的土壤化学分析说起,希望能够说明基本分析化学知识和现代仪器分析之间的密切联系。

由于种种原因,我没有机会自己参加现代仪器分析的操作,在编写这篇报告时,得到了南京土壤所很多中青年同志的帮助,并且参考了比较综合性的土壤仪器分析的专著<sup>[5,6]</sup>。

### 土壤样品的采集

在接触到具体的分析项目以前,有必要说明一下采样问题。在这个问题上,国内某些土壤分析手册,化了较多的篇幅介绍了国外的采样方法,很少说明研究工作的目的性及其与采集土样之间的关系。因为实验室工作者只能对来样的分析结果负责,如果送来的样品不符合要求,那么任何精密的仪器和审慎的操作都将毫无意义。分析结果之能否说明问题,首先在于采取土样时要有明确的目的,同时取决于土壤样品的代表性。土壤是一个群体,包括有机的和无机的,有生命的和无生命的,固相、液相和气相,同时土壤剖面组成是土壤的性质之一,因此土壤是一个极为复杂而且极不均一的群体。要采取几十克或几斤的样品,再在其中分出几克或几十毫克,而足以代表一定面积的土壤,似乎要比正确的化学分析还困难些。土壤学的研究范畴可以从宏观到微观,如果研究工作者事前没有一定的见解,要求说明什么问题,解决什么问题,那么要采取代表性的样品也就无从谈起,所进行的分析工作也往往造成浪费。许多分析结果所列的图表,只能成为报告中的点缀,这些情况,在国内杂志中还是经常可以看到的。

一般来讲,土壤常规分析主要有两个目的,第一侧重于地学方面的,是为了提供土壤发生、分类和编制土壤图的参考。第二是农学方面的,为了布置肥料试验,以及指导施肥和土壤管理提供依据。采集土样首先总是从观察“单个土体”(pedon)着手的。除了某些薄层土壤以外,总要观察一米或一米以上的剖面,区别土壤剖面中的各个诊断层(如表土层,粘盘层,各种淀积层等)。但是一个“单个土体”是不能作为分析的对象。土壤工作者应该以“单个土体”的剖面为中心,从东、西、南、北四方面来打土钻,寻找诊断层大体上相连续的土壤剖面,来明确“土体群”(polypedon)的范围。土

体群(土种或变种)才是一个研究土壤的基本单位,土体群的范围在很大的程度上是结合地形、植被、母质等来判断的。在土壤调查工作中,选择某一剖面来代表土体群。至于在一定面积内要分析多少剖面,是要根据所做土壤图的比例尺大小来决定的。

以下再谈一下为了布置肥料试验而进行的土壤分析。在这个问题上,首先是要求找到一个肥力比较均匀的土壤,使试验中的各个“处理”尽可能地少受土壤不均一性的干扰。因此肥料试验田,总要布置在一个“土体群”的范围以内。通常要求表土有一致的质地(同一“变种”)。肥料试验的目的是要明确推广的范围,因此我们必须知道试验是布置在什么性质的土壤上。因为作物生长是受土壤剖面性质影响的,不同的心土和底土都影响排水、灌溉以及作物根系的生长,只有把试验布置在一个土体群上,才能使试验区内的土壤剖面有相似的诊断层。在布置肥料试验时所采取的土壤样品,通常只采表土。

在施有肥料的耕地上,采样问题就更为复杂,因为肥料的施用很难是均一的,而土壤养分的分析结果,要作为施肥的参考。例如在当季施用磷肥的耕地上,便无法采取一个可以代表土壤的供磷水平的样品。在华南的橡胶树农场中,磷肥是围绕着胶树的主杆穴施的,所以只有测试树叶片中的含磷量,来判断磷素养分的丰缺,因此一般用植株营养诊断或植株分析来补助土壤分析的不足。这样,不同植物的采样部位,采样时的植物生长期,以及各种营养元素在植株中的临界值,便成为另外一种研究课题了。

在国外以检定土壤肥力,布置肥料试验或绘制农场土壤详图为目的的土壤分析,其采样方法几十年来很少变化。土壤分析的书上一般根据早期 Cline 的原理<sup>[5]</sup>,但在应用时各地按照实际情况而有所不同。例如在美国的中西部,地形平坦,一个农场的面积大约从3000—6000亩以上。他们田间试验的小区面积通常约300平方米(约半亩),1个小区在几年以后,往往分成2—3个不同处理的裂区,每区为0.15—0.30亩。在已知的一个“土体群”(变种)的范围内分析土壤肥力时,他们是每300亩采11个土样(每个土样

是由 5 个土孔混合起来的), 大约每 30 亩采一个由 5 个点样混合起来的土壤样品。我们必须按自己的农业条件和自己的要求来决定采样方法。地形、田块面积、试验地的小区面积等等都是决定采样方法所要考虑的因子。当土体群(变种)决定以后, 一般只采表土来测定土壤养分。国外所介绍的方法只能作为参考。

当然这里是就指导农业生产或进行田间试验时的土壤分析而言。至于代表土壤发生分类的土壤图, 是根据土种、土属、亚类或土类来采样, 那么要根据研究的目的, 以及土壤图比例尺的大小来决定了。土地利用图和土壤图是有密切关系, 但是也有很大不同, 在下面的分析项目中, 还要介绍一下国外对于绘制土地利用图的测定项目。

### 土壤元素的化学分析

在我国早期的土壤研究是从土壤调查着手, 从地学的角度来进行土壤化学分析。首先注意到的是土壤矿质组成的全量分析, 包括 Si、Ti、Fe、Al、Ca、Mg、K、Na、P、Mn、S 等氧化物。三十年代时是采用美国地质局所遵循的“岩石的化学分析”一书<sup>[6]</sup>。土壤先用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  来溶解, 代替了十九世纪初期美国农业部通用的混合酸消煮法。当时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是从  $\text{R}_2\text{O}_3$  总量中减去  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  而计算出来, 今天回顾一下在三十年代我国土壤分析中, Al 的正确性比较差。K 和 Na 是用  $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  来溶解, 用重量法分别测定。Mn 和 P 要另外称样品用目测的比色法测定。做一组(包括 8 个样品次)土壤全量分析, 通常是需要 10 天的时间。各种激发光谱和原子吸收光谱的应用, 很自然地取代了这种冗长的化学分析程序。但是直到今天, 仪器分析还只是着重于土壤微量元素, 大量元素的分析仍然以化学方法为主。

土壤全量分析的正确度的要求也是据根岩石分析法的。除了水分、有机质和  $\text{CO}_2$  等以外, 上述各元素的氧化物总和需在 99.5—100.75%。当时对于分析结果精密度的要求不高, 但是早期的分析工作者对于正确性要求很严, 实验室中大都保持有各种分析项



目的标准试样，要求分析工作者不时与标准试样相对照。严格地讲，化学分析结果首先要求正确，也只有在正确的基础上才能谈得上精密。现在某些情况，实在不能容忍的。如用 0.5 克试样来分析土壤有机质，以 0.2N(或 0.1N)硫酸亚铁的标准液来滴定 C 的还原量，Schollenbeger 在他原著中<sup>[7]</sup>的结果，也只用一位小数来表达(如 15.0%，1.3%等)，即使这样，今天看来也是比较勉强了，但是我们某些同志却用二或三位小数来表示。又如用参比电极在土壤水悬浊液中测定 pH，第二位小数也是没有多大意义的，因为用标准缓冲溶液来检查时，仪器的性能完全可以达到 0.01pH 单位，但是测定土壤悬浊液时，由于平衡时间，电极位置，水土比例等影响，情况就不同了。其实数据贵在正确，应用土壤信息系统的方法来编制计算模式，对土壤酸度、水分、养分、质地、表土深度等的大量结果，最重要是数据的正确性。今天国内对于分析结果的表达不很确切的现象，是由于对基本的分析化学知识不够重视所造成的。

今天，元素的重量分析法，容量分析法，以及目测比色法，已经用得很少了。毫无疑问，随着科学技术的发展，以物理和物理化学原理建立起来的仪器分析，将逐步代替化学方法。但是，回想一下土壤元素系统分析的程序，特别是每一种化学处理的细节，正如化学系学生学习“分析化学”一样，是基本的化学知识，对于理解和掌握仪器分析都有很大的帮助。就全量分析来讲，在原体分析(nondestructive method)还没有应用于土壤元素测定时，样品的预处理仍然是一个化学问题。

到目前为止，无论是吸收光谱或激发光谱，在应用于土壤或植株分析时，它的功效总是受到化学预处理的限制。土壤样品的分解及进入溶液，有时需要一定程度的净化或稀释，往往有冗长的操作过程。现在已经应用原状土体进行元素测定的，是 X-衍射线的荧光测定。在文献上中子活化分析在七十年代初期，已经应用于原状土体的元素分析，可以测定 70 多种元素，是很灵敏而有一定精密度的方法。这些方法在土壤样品的磨研、混合和压片等方面还是需要精细的物理处理。估计在国内引用还要有一段时间。

土壤工作者认识到土体是一种不同固相的机械组成，全量分析的意义是有一定的局限性。在三十年代初期，我们已经开始进行土壤胶体分析，在很长的一段时间内，土壤胶体( $<2\mu$  或  $<1\mu$ )的  $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  是作为成土过程的主要指标。在我国直到五十年代才应用差热分析法和 X-衍射线的测定，为粘土矿物的检定开创了新的局面。

### 土壤元素的仪器分析——光谱法(吸收光谱和激发光谱)

首先应用于土壤化学分析的是光谱法，包括吸收光谱和发射光谱，我国在 1934—1937 年间就用杜氏 (Dubosque) 双管比色计，以目测法分析土壤中的 P、K、 $\text{TiO}_2$ 、Mn 等元素。在 1937—1945 年间的战争年代，我国科学发展很慢。吸收光谱在土壤分析上的应用是在 1948 年，最初的吸收光谱仪是用灵敏度很差的 Barrier 光电池。六十年代以后我们都改用分光光度计，今天国内已能自制性能很好的这种仪器了。

电弧或火花激发光谱，早在三十年代就应用于金属微量元素的定性和定量分析，但是直到五十年代初期，在国内才使用于土壤和植物分析，并且是用中型的石英光谱仪和目测的手摇黑度计，因此局限于测定部分微量元素。当时刘铮等在中国土壤样品的预处理上，化了不少精力，使 Mo、Mg、Cu、B、Zn 等元素分析能够顺利进行<sup>[8]</sup>。

我们应用激发光谱的时间并不长，七十年代中期，原子吸收光谱便代换了激发光谱。现在土壤研究室中大都用原子吸收分光光度计来分析无机元素组成，它具有共存元素的干扰少，灵敏度高等优点。最近十年来，稀土元素分析已开始在我国进行，主要是研究对于作物生长的影响，也用以测定土壤本底的组成。最近二十年来由于环境化学及土壤地球化学的发展，对于土壤微量元素，提出了更为广泛和精密的要求。用氧化二氮来改进光源，使原子吸收光谱的性能大为提高。但是旧的仪器也不一定都要报废，在海南岛农垦系统的土壤分析室中，我们很高兴地看到东欧生产的中型

石英光谱仪,该区的地质队用以检定大批岩矿中的金属元素,地质工作者凭着丰富的经验,用目测来判别底片上黑度的深浅,记录元素的半定量数据。

在激发光谱方面,我们不能忽视火焰光度计的功用。五十年代国内已经使用老式火焰光度计,把待测溶液喷入简单的雾化玻璃管中,用乙炔或煤气为激发光源,用单色玻璃作滤光片,在电流计上读出 K、Na、Ca 的百分数。直到今天国内还有一些土壤分析室,成功地用这些老的装置来进行土壤和植株分析。虽然今天已经有了安装紧凑、使用方便的封闭式火焰光度计,但是我们也要看到由于某些原因,有一些价格比较高昂的火焰光度计却没有很好发挥作用,其中包括国内国外生产的某些仪器还没有定型,性能不稳定。这里以火焰光度计为例,希望大家从简单装置着手,熟悉仪器中每一个部件的作用,等新的产品成熟以后再购买,这样不仅为了节约,也可以使工作人员易于使用仪器和维护仪器。1968—1970年间, Pickett 等在火焰光度计上采用氧化二氮-乙炔火焰,从测定 K、Na、Ca 的简单仪器,发展成为足以与原子吸收光谱相比拟的,能测定多元素的激发光谱仪<sup>[1]</sup>。这样的改进工作,应当对我们有所启发。

### 土壤有效养分的测定

本世纪的二十年代,土壤养分的测定有所突破。农业化学工作者认识到 N、P、K 等全量分析结果,不能代表土壤供应植物养分的水平。因为只有在土壤溶液中或土壤浸出液中的 N、P、K 等离子,是为当季作物所能利用的主要养分。当时设想根系分泌碳酸,其分泌液的氢离子浓度约为 pH3。因此,在本世纪的四十年代以前,类似乳酸、柠檬酸、醋酸以及稀无机酸溶液,多用以提取土壤的有效养分。1940年以前在国内用醋酸-醋酸钠缓冲溶液作为浸提剂较为普遍。在1940—1950年间人们发现以弱酸提出来的各种土壤有效养分和田间肥料试验的相关性并不很好。当时便注意到营养元素在土壤中所存在的状态,首先注意到的是交换性盐基。

交换性钾作为土壤钾素营养的指标，今天还在习用。把 1N HNO<sub>3</sub> 沸煮液所能分解的钾素作为缓效性钾，是四十年以前 De-Turk 所提出来的方法。由于它比较简便，并且和土壤中水化云母含量有一定的相关性。在国内今天还是用以测定土壤有效钾的贮量。

应用电渗析方法来测定土壤交换性盐基（也测定其他吸附性阳离子和阴离子）在本世纪三十年代初期已经开始了<sup>[10]</sup>。早期设计的电渗析仪，是把三段锯开的硬质玻璃瓶，用羊皮纸或绸作为渗透膜，按照试验的要求，加上不同的电压。这种设施在今天的土壤分析室中还在应用。当然，国外生产的“电超滤仪”，样品用量比较少，操作也很方便<sup>[11]</sup>。

在土壤有效磷方面，经过三十年的反复比较，对于浸提剂的意见也比较一致了。目前通用的是 Olsen 的 0.5 M NaHCO<sub>3</sub> 溶液和 Bray P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> 溶液以及美国北卡罗林大学所提出的混合酸液。在国内今天采用最广的是 Olsen 法，为了避免提取时温度干扰，在英国某些实验室中采用一个附有恒温装置的小箱来提取。迅速过滤，在同一温度下和标准溶液比色。

植物生理工作者早已明确土壤的速效性氮是以铵态和硝态的形式存在，但是用耕层土壤中铵态氮和硝态氮的分析数据来表示氮素营养的水平是不切合实际情况的。因为能持结在土壤中的 NO<sub>3</sub>-N 和 NH<sub>4</sub>-H 有限，而作物对氮素吸收比较快。早在本世纪三十年代，土壤农化工作者已指出，除极少数有机质土壤以外，土壤的速效态氮是随着作物生长季节而变异的。一般来讲，土壤有机质含量，全氮含量，是用以代表土壤氮素贮量的水平。即使在 Neubauer 的幼苗试验和 Mitscherlich 的盆栽试验中，也不用以测定土壤氮素营养。

在这里附带地说明一下“农化图”和“土地利用图”对于分析的要求问题。速效性养分（包括大量的和微量的营养元素）的测定，一般是推广站根据农民的需要，用以作为施肥的依据。在某些国家，如朝鲜及日本，也编制农田土壤的农化图，但都是详图，并且每

隔几年重新复核一次。因为土壤有效养分是动态的，农田在利用了一定时间以后，肥力总有消长。

在土地利用图中，土壤只是主要因子之一，此外地形、交通和其他经济因子也同样受到重视，并且土地利用设计，相对来讲有一定的长期性。因此在土地利用图中所考虑的土壤性质，总是比较稳定的。在英国的土地利用中，所考虑的是土壤质地，剖面深度，表土有机质含量，表土酸度及坡度等。英国的农场面积一般在五千亩上下，他们在全国普查中的土地利用图是二万五千分之一。

### 土壤全氮量和土壤有机质

在土壤化学分析上，也有一些进步很慢的现象，例如测定土壤氮素的 Kjeldahl 方法是 1883 年提出来的，一百年过去了，今天所根据的实际上还是同一原理，用浓硫酸消煮来分解有机态氮，蒸馏后滴定吸收液中氨的氮素含量。一百年来，主要的改进只是从大量分析改成半微量分析，并在消煮蒸馏和滴定方面做些修改。现在西欧出产的定氮仪，用试管来代替克氏消化瓶，用 20 个(或 40 个)的试管插在一个有孔的铝锭中，在控制温度下消煮，同时用密闭排气装置，省去了烟橱。这些改进都加速了分析进程<sup>[12]</sup>。此外，也可以把氮和磷在一个消煮液中分别用比色法来测定。

这里我顺便提出一个问题，就是这些定氮装置(例如瑞典 Tecator 公司 DS-20 型定氮仪)国内完全可以制造，在密封的磨口玻璃技术上，我们并不比外国差，何必化几万美元从欧洲购买这项仪器。主要的问题是由于专门用于土壤、植物分析的仪器设备需要量还不是太多，在批量生产时利润比较低。类似的情况还很多，例如南京土壤研究所制造一些土壤、植物样品磨研机，几种离子选择性电极等，原来只是供自己用的，往往不足以满足兄弟单位的需要。情况在不断地发展，我想国内不久就会有某工厂能生产一些土壤分析的专用仪器。像电烘箱、光电比色计等，现在国内都有很好的产品，不必再向国外进口。在五十年代以前，连硬质玻璃器皿，如 Pyrex, Jena 等都是向欧美购买的。

土壤有机质的分析方法，进展也是很慢的(指有机碳)。在本世纪初，土壤有机质是用干法或湿法烧灼，来测定它的  $\text{CO}_2$ 。首先提出应用氧化剂，以有机碳的还原量来测定土壤有机质的是 Schollenberger<sup>[7]</sup>，他于 1927 年建议应用  $0.35N$  的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$  氧化液来氧化有机碳，再用  $0.2N$  硫酸亚铁来滴定。今天国内所通用的方法，是根据 1935 年 Turin 的建议<sup>[13]</sup>。原理和步骤基本上是和 Schollenberger 相同的。我回想 1945 年在美国时和美国的师友讲到土壤有机质分析方法，当时 Schollenberger 和 Melsted 等，对于 Turin，1935 年的报告很有意见。我想当时苏联土壤学者是很少注意到美国的土壤杂志，因此忽略了前人的工作。现在“Chemical Abstracts”和“Soils and Fertilizers”等总结性文摘，在很多图书馆中都有了。因此希望年青的同志们在进行研究工作以前，认真的查阅一下近十年或近二十年以来的文献。不仅可以启发自己的思路，也可以避免许多不必要的重复工作。

土壤有机质组成的分析，在各国也是用以作为研究土壤发育的一个指标。在美国、西欧和日本的早期农业化学分析法上，还是根据醣、半纤维、纤维、蛋白质、木素等成分来进行土壤有机质的分组。1955 年以后，在我国的实验室中大都采用 Kononova 的建议，以富啡酸、胡敏酸、胡敏素等来分组，并且用富啡酸和胡敏酸的比例来说明土壤发生过程。现在国内也已经应用红外光谱仪来检定土壤有机质的功能团，以及某些有机组成。少数研究室有了氨基酸测定仪。在日本筑波研究中心也应用  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  的核磁共振仪来检定土壤有机质的结构。但是这些工作，已经属于土壤生物化学的研究范畴了。

### 土壤酸度的测定及膜电极的进展

土壤酸度的测定，最初是一个单纯的化学方法。邓植仪所领导的广东省土壤调查所的早期土壤报告(1931)<sup>[14]</sup>中，土壤酸度是用  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{ZnS}$  和土壤的悬浮液相混合，挥发出来的  $\text{H}_2\text{S}$ ，用醋酸铅蘸湿的滤纸显色，按黑度来判别土壤中的氢离子浓度，他们把广

东省的土壤分为强酸、酸、弱酸和中性四级。王正 (1932)<sup>[45]</sup> 在地质调查所用混合指示剂测定华北土壤的 pH, 这是目测的比色法。以后, 彭谦、朱祖祥等 1944 年提出的混合指示剂, 今天有时还在采用<sup>[46]</sup>。1933—1934 年间, 氢醌电极, 氢电极在国内已经自行装置了。1946 年以后开始使用玻璃 pH 电极。六十年代以后开始使用玻璃电极测定 Na 离子, 其他各种膜电极及气敏电极等也逐步地发展成为电化学研究的一个方面。但是首先用膜电极进行土壤表面化学研究的是 Marshall(1940)<sup>[46]</sup>。我国土壤电化学的发展还是比较快的, 南京土壤研究所电化学研究室于六十年代就研制了各种膜电极。于天仁等编《电化学方法及其在土壤研究中的应用》<sup>[48]</sup>总结了国内外这方面的工作。微电极的发展, 更能使土壤电化学方法应用于土壤-植物-水分体系中离子动态的研究。当然某些离子选择电极在土壤悬浊液中的应用, 由于平衡时间、悬液浓度、测定时的电极位置等等的影响条件太多, 看来还有待于进一步的完善。在土壤分析中比较常用, 现在国内也有成品出售的离子选择性电极, 有  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , 以及氨气敏电极, 当然  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  也可以间接地用电极法测定。

### 自动反应分析仪和流动注射分析仪

自动反应分析仪和流动注射分析仪, 都是可以作为常规分析室的设备。当成百上千的土壤或植株的提取溶液需要测定时, 这项仪器能迅速地完成。这些仪器通常附带有温度、搅拌、稀释、加液、反应时间等条件的控制设备, 以及显示结果的计算程序等的自动装置, 因此也可以避免由于操作者主观上所造成的偏差。

自动反应分析仪的基本检测方法还是吸收光谱, 因此凡是经过分光镜在光电比色计上所能测定的元素 (包括有机化合物), 大都可以在自动反应分析仪上操作。但是通常用于土壤和植株分析的似乎以 N 和 P 最为普遍, 因为这两个元素在土壤全量分析上可以经过消煮来分解, 进入同一溶液。此外, 在土壤有效养分的测定中, P、K、Mg 也有用自动分析仪测定的。马来西亚橡胶研究所

分析橡胶树叶片时,每年有数以万计的样品要测定多种元素,是用自动分析仪进行的。现在国内某些土壤分析室中已经添置了自动反应分析仪,就我所知道,还没有充分地发挥仪器的作用,因为土壤和植株的样品都要经过消煮或浸提才能进入溶液,而提取土壤中各个营养元素的溶液的程序限制了自动分析仪的性能。因此各个实验室也应该考虑自己的任务来考虑是否在当前就需要购置这种昂贵的仪器。

在流动注射分析中,被注入于细管中的试样在流动的载流与试剂之间产生受控制的分散过程。由于混合状态及反应时间的高度重复性,便允许分析样品与试剂之间的化学反应在未达到平衡状态下进行测定。这样使测定的时间大为缩短。应用离子选择电极于流动注射仪上,能使溶液化学分析的自动程序大为简化。这个方法局限于溶液的分析,样品用量少,测定程序迅速,目前在医学上应用比较多。流动注射法进行化学分析还不到十年时间,方肇伦在应用于土壤和植株方面做了不少工作<sup>[9]</sup>。

### 同位素方法

对于研究土壤、植物营养问题,同位素技术应该说是土壤农化研究上的一个重大突破,但是在国内直到五十年代中期才应用<sup>32</sup>P来进行作物对于磷肥的吸收以及土壤有效磷的测定。以后<sup>35</sup>S,<sup>45</sup>Ca,<sup>86</sup>Rb等陆续用于土壤研究。至于<sup>14</sup>C,国外在四十年代已用于探测土壤的年龄,现在国内地理工作者也已在土壤发生学上应用。

当质谱逐渐普及,特别是小型质谱仪生产以后(如国产的ZHT-1303),<sup>15</sup>N技术在土壤肥料研究方面起了极大作用,使我国土壤-植物的氮素循环研究能迅速开展。今天我国生产的各种标记氮肥,质量不亚于任何国家,价格也远远低于外国,给我们研究工作以很大的方便。

目前,在我国土壤有机质的研究还是用放射性<sup>14</sup>C,在这方面估计稳定性的<sup>13</sup>C将迅速取代<sup>14</sup>C。<sup>15</sup>N和<sup>13</sup>C双标记的土壤有



机质及植物体，已为土壤农业化学及土壤生物化学研究上开拓了新的途径<sup>[20]</sup>。

## 结 束 语

在扼述了五十年来国内外土壤分析方法的进展以后，不禁令人提出这样一个问题，土壤科学的发展是否和仪器设备的改进相适应呢？F. G. Viets 在美国土壤学会纪念美利坚合众国成立二百周年专刊中，当谈到“土壤肥力和植物营养科学的进展”时，有这样一段话“……放射性同位素和稳定性同位素已作为示踪使用。在电子理论基础发展起来的许多新仪器，诸如火焰光度计和原子吸收光谱仪、发射光谱仪和质谱仪、X-射线衍射仪和荧光分析仪、光电比色计、光谱仪、柱状和气相色谱仪以及电子计算机等相继提供使用。一个现代土壤肥力研究工作者，在李比西的实验室里能干什么呢？而李比西在我们的实验室里又将会有多大的成就？”<sup>[21]</sup>。十九世纪中叶在 Giessen 大学简陋的实验室中，李比西通过严格的化学分析，奠定了土壤-植物矿质营养的理论，培养出一大批当代农业化学家，使李比西的学说左右了欧洲及美国的土壤肥料和植物营养科学近一百年<sup>[22]</sup>。在这里我们可以看到，仪器设备是有效的工具，但是首要的还是干部培养。

回顾一下国际上的土壤学文献以后，有不少土壤学家指出，大约有 75% 或更多的研究课题，在一百年(甚至一百五十年)以前已经认识到了，并且也不断的研究过了。在这样一段长时期中，问题似乎没有很大的变化，但是研究方法以及对于问题的观念却截然不同了。例如，氮、磷、钾还是有关土壤肥力的三个主要营养元素。今天在我国几亿亩的农田上，我们每年施入 1100 万吨左右的化学氮肥，通过同位素的方法，才认识到有一半左右的氮是挥发或流失了。因此，现在才重视提高氮肥利用率以及氮素循环和环境污染等问题的研究。我们每年施用 200 多万吨的  $P_2O_5$ ，估计有 150 万吨以上残留在农田中，它的活度在逐渐降低。这样以土壤表面化学为基础的磷素转化及其有效条件的研究受到了注意。电子显微