

## 近十年来土壤化学分析方法的进展

陳家坊

(中国科学院土壤研究所)

近三十年来,由于生产实际的需要,以及物理化学等基础科学和现代技术的迅速发展,化学分析方法和技術也发生了巨大的改变。这表现在微量和超微量分析、仪器分析以及光谱分析技术的建立,也表现在有机试剂和同位素等的广泛应用上。从而使古典的容量分析和比色分析等也有了很大的改观。有人曾对 1953—1955 年三年中有关比色分析的大量文献进行了综述<sup>[67]</sup>,可以看出,现代的比色方法不仅在仪器设备上有了巨大改进,而且更重要的是大量有机试剂的应用。其中与土壤分析比较有关的如铁的显色剂有 24 种,铝的有 12 种,镍的有 11 种,钙镁硝酸盐等各有 6 种,钾的有 1 种,等等。在容量分析中络合试剂(主要是 EDTA)的广泛应用<sup>[31]</sup>,也表征了分析技术的巨大进步。此外,由于离子交换树脂、离心机、超速离心机等等的应用,也使分析技术中如浓缩、蒸干、过滤、萃取等冗长的操作逐渐被淘汰。重量分析的应用就日见减少<sup>[127]</sup>。显然,这些方面的发展,必然促进土壤化学分析的进步。

从化学分析的角度来看,土壤是一个极为复杂的“分析对象”。根据目前情况,土壤化学分析大体可分为四个方面:(1)土壤中矿质元素的测定,已建立了“初步的分析体系”<sup>[6]</sup>,除了在古典的土壤化学分析的基础上建立半微量和微量的分析技术以外,光谱化学和分光光谱的新技术也得到了较多的应用<sup>[122]</sup>。就一般情况看来,对土壤中大量和中量元素的测定,似乎仍以半微量或微量的容量分析和比色分析更受欢迎,而光谱技术特别是发射光谱技术则多用于微量元素或稀有元素的测定。至于深入探索矿物结构的化学分析则还需进一步的研究<sup>[6]</sup>。(2)土壤中有机物质组成的分析,虽然也利用了光谱、光谱等技术,但相对来说,“看来仍是需要进一步完善的”<sup>[6]</sup>。(3)土壤养分的贮量及其供应状况以及一些易溶性物质的测定,从众多的文献来看,可说是土壤化学分析中最为活跃的方面。由于运用了现代科学技术的

成就,特别是同位素技术和物理化学的某些基本原理,不仅阐明了许多过去难于探索的原理,并为土壤植物营养化学这一领域开阔了眼界。(4)土壤化学特性的测定,虽然文献的数量不少,研究面也涉及颇广,但多为一些专题的探讨,有些工作与其说靠近土壤不如说更靠近化学了。当然,不可否认这些问题的深入,将有利于对土壤本性的更进一步的认识。不过作为一个完善的成熟的测定项目来说,应用最为普遍的仍然是土壤的阳离子交换量、代换性盐基组成以及酸度等几项指标。

以上只是从土壤化学分析角度出发的分法。实际上,它们已成为土壤学中几个重要的学科分支,而研究手段已不仅限于化学方法了<sup>1)</sup>。基于以上的认识,并由于作者的水平 and 能力的限制,对于土壤化学分析的近况和发展趋势显然难作全面介绍。现仅就某些方面作一简述,以有助于对土壤化学分析现状的了解。

土壤的化学微量分析虽早在三十年代就被提出,但多属较为古典的方法。近二十多年来,不仅是被测定的土壤微量元素的数目增多,以及大量元素和中量元素的微量分析技术已初步建立,而且现代仪器和设备的应用亦日见增多。例如,极谱仪和 X 光、荧光分析等除了用来测定微量的金属元素外,还用来测定土壤中某些非金属元素<sup>[117,129,133]</sup>或大量元素<sup>[66]</sup>;而分光光谱的方法,在土壤全量分析以及土壤浸出液和植物组成的测定中应用更多<sup>[19,122,130]</sup>;1956 年第六届国际土壤学会会议第二组,对于微量元素的化学分析方法就给予了一天的时间进行讨论<sup>[131]</sup>;光谱分析除了用于土壤有机物质中某些组成成分的测定外,

1) 严格地说,并不只是化学的方法。例如发射光谱、极谱等已是物理的方法了,但现代的化学分析仍包括这些分析技术在內的。

也有用于某些微量元素的测定和分离<sup>[24,36]</sup>,以及用来测定土壤的气体组成<sup>[118]</sup>;利用反应中产生热量的原理的热滴定法,在土壤粘土的交换量和代换性氢铝的测定中,也得到了初步的应用<sup>[103]</sup>;测定土壤中的全钾含量,也成功地应用了闪烁 $\gamma$ 分光计<sup>[14,90]</sup>。此外,热天平在矿物分析中也得到了初步应用<sup>[113,128]</sup>。而同位素的应用,就相当普遍了。

离子交换树脂在土壤化学分析中也得到了广泛的应用。它除了可以用来纯化试剂以外,还可以用来分离各种离子或除去待测液中的干扰离子,以及用来测定某些盐类<sup>[73]</sup>。例如,离子交换树脂可以用来分离土壤浸出液中的微量元素<sup>[21]</sup>;在测定土壤代换性盐基时,可用来使钙镁相互分离<sup>[65]</sup>;而在土壤可溶盐的阴离子总量及硫酸根的测定中,更得到了广泛的应用<sup>[15,29,95]</sup>。此外,由于不同离子交换树脂具有不同的吸附力,因此如使土壤与离子交换树脂接触,土壤中养分离子即可转入离子交换树脂中,从而提取出了土壤中的有效养分<sup>[27,77,109,121]</sup>,并且都能获得令人满意的结果。例如用阴离子交换树脂来测定土壤中磷的有效性("a"值)<sup>[115]</sup>。

其他如络合剂特别是 EDTA 以及有机试剂的广泛运用,也对土壤化学分析的改善起了很大的作用。

以上仅是简略地表明了土壤化学分析中应用新技术的某些方面而已,但是已可看到由于现代化学分析和新技术的进展,而大大地促进了土壤化学分析的进步。

但是,土壤化学分析首先是从土壤中分离出欲测定的物质;其次是把分离出来的物质定量。前者属于土壤化学的范畴,受到土壤特性的深刻的制约;后者虽然在一定程度上受到土壤性质的影响,但属于分析化学和化学分析的领域。由此可见,土壤化学分析的进展,不仅仅有赖于分析化学和化学分析以及现代科学技术的进展;还有赖于土壤本性的进一步揭露。可以认为,土壤化学(包括土壤生物化学及土壤-植物营养化学和土壤胶体化学等)的进展,将有助于对土壤认识的深化,从而有利于现代科学技术在土壤化学分析中的应用,以及新的科学指标的提出。例如现有的广为应用的交换量测定方法,是在土壤吸收性能逐渐认识清楚的基础上不断改进的;现在人们通过粘土体系电导度的研究,认识到粘土体系的等

电值与其阳离子交换量呈直线正比相关,而与电解质阳离子的价数无关,因而就有可能利用电导度的方法测定粘土的交换量<sup>[49]</sup>。再如植物根系吸收机制的揭露,在一定程度上启示了离子交换树脂在提取土壤有效养分中的应用。此外,由于土壤生物化学的进展,初步认识到土壤中有物质与某些多价金属离子会形成络合物,而影响它们的有效性。因此,在研究植物的微量元素营养时,土壤有机质的络合能力的测定也将成为一项新的农化指标<sup>[59]</sup>。土壤接触作用的被揭发及其与土壤灰化度呈反相关的确定<sup>[63]</sup>,可以预计在方法趋于完善以后,土壤的接触能力将成为土壤的生成发育研究中一个新的指标。

应当指出,并不能认为由于现代化学分析技术的进步,一些比较古典的分析方法就可以完全放弃而不采用。如果我们不把土壤只看作是化学分析的“标本”,不把土壤化学分析看作是以分析土壤为任务的化学分析,那么,一些现代的技术和方法是难以机械地搬用的;另一方面,某些现代分析技术在土壤分析中的运用即使比较成熟了,但由于土壤的复杂性,在某些条件下它并不能给人以满意的测定结果。例如有人指出,应用火焰比色计测定钾钠,对于某些土壤,其结果常较通常的化学分析方法偏低<sup>[101]</sup>;再如选用适当酸碱指示剂测定土壤 pH 值,对于大量非石灰性土壤都与 pH 计测定结果相一致,但较简便<sup>[112]</sup>。此外,检阅 1950 年以后国内外出版的土壤化学分析方法的专著,也可得以说明。

## 二

土壤全氮量的测定,几十年来虽在选择接触剂以缩短消化时间方面作出了很多的努力,但到目前为止,1883 年提出的“克氏法”仍然是分析土壤全氮的标准广为采用的化学方法,只是从大量改为半微量测定罢了。而这一些改进也不为某些人所赞赏的,他们仍认为过去采用的大量分析是最适宜的<sup>[44]</sup>。关于硼粉作为接触剂的问题,虽然有人认为会引起氮的损失<sup>[7,123]</sup>,但能与硫酸铜以 1:10 左右的比例混合使用时,看来是比较良好的<sup>[26,44]</sup>。至于应用氧化剂如高锰酸钾或重铬酸钾与硫酸混合液来进行消煮<sup>[3,11]</sup>,虽然应用不多,但对缩短消化时间,用在大批样本分析上,看来还是最适宜的方法。如何避免全氮测定中的蒸馏也引起了人们的注意,如改用氧化还原法以免去麻

煩的蒸餾步驟<sup>[39,67,78]</sup>,但在滴定中受到一些重金屬的干擾,都還不成熟。擴散吸收法看來是可以代替蒸餾法的。此外,Dumas的燃燒法仍有少數人沿用<sup>[94]</sup>。

土壤中全磷的測定方法,在消化土壤方面仍是目前國內所介紹的如鹼溶法酸解法等,無所改變。但在磷的定量上,比色法的应用日見普遍。關於顯色劑方面,從1953—1955年所發表的28篇磷的比色法中,9篇是鉬藍法以及8篇是釩鉬酸鉍法的情況就可見一斑了<sup>[87]</sup>。還原劑的選擇仍以氯化亞錫為最普遍,但也有人應用鉬粉或抗壞血酸<sup>[58]</sup>。此外,有人建議以變胺藍為氧化還原指示劑的硝酸鉍(三價)黃血鹽反滴定法來測定磷酸鹽<sup>[64]</sup>;極譜法測定易溶性磷酸鹽也曾被應用<sup>[133]</sup>,其誤差僅為1%,且不受有機物質的干擾,而鐵與氯離子即應用異丁醇予以分離;也有人曾嘗試應用超紫外分光分析來測土壤提取液中的磷,並獲得了尚稱滿意的結果<sup>[20]</sup>。顯然,上述方法尚待進一步完善。

土壤中全鉀的測定方法,關於溶提部分除了Smith法仍為標準法之外,酸溶法中看來以HF—HClO<sub>4</sub>的分解法最為優越<sup>[75]</sup>。Smith法最大缺點是處理樣本、焙熔及提取和分離等操作較為冗長,但近來已有改進,且得到了令人滿意的結果<sup>[5]</sup>。鉀的定量法中火焰光度計法的应用相當普遍,但在某些情況下,也可能得到偏低的結果<sup>[101]</sup>。光譜分析和極譜法的应用雖曾有人進行嘗試<sup>[14,50,90,123]</sup>,但要廣泛应用似乎還須一定努力。關於鉀離子的分離除了使之形成亞硝酸鉍鉀或亞硝酸鉍鉀沉澱以外<sup>[106]</sup>,看來用四苯基硼<sup>[47,54,107]</sup>最受人歡迎。這個方法不受鈉鈣鎂鋁等離子的干擾。使分離完善及避免某些離子的干擾的方法有二<sup>[47]</sup>:一是在pH6.5時用EDTA為掩蔽劑,可掩蔽15種陽離子的干擾;二是使待測液的pH值降低至2並在20°C左右進行。此外,也有应用陰離子交換樹脂以間接法測定鈉鉀总量的<sup>[110]</sup>。

土壤中養分有效性的測定方法,看來主要是在兩個方面有所改進:一是提取劑的選擇;二是有效性養分測定的元素種類的擴大。有效性氮磷鉀的測定方法除磷以外改變不大。例如,銨態氮和硝態氮的測定以擴散法应用較多<sup>[43,57]</sup>,比色法其次;鉀的測定仍多沿用比色法或比濁法;設備較好的實驗室火焰比色計应用也較廣泛。有效性磷的測定則除鉬藍法以外,放射性同位素的应用甚為

普遍<sup>[18,30,52,60,81]</sup>。較受人歡迎的方法有:測定“a”值<sup>[60]</sup>和“x”值<sup>[18]</sup>,該兩個方法所得結果有時可以十分吻合<sup>[6]</sup>。土壤中有有效性養分的提取方法,除了应用通常的化學試劑以及前面提到的離子交換樹脂等方法以外,也有人利用有機試劑來提取的,如用四苯基硼提取有效性鉀<sup>[114]</sup>,較為古老的電析法又在一定的程度上得到了較多的应用。例如電析法提取有效性鈣鎂<sup>[16]</sup>;電析法提取有效性磷能得到與盆栽試驗相一致的結果<sup>[56,99]</sup>。但是,電析法提取有效養分的原理與化學試劑的方法是沒有什麼區別的,看不出它具有突出的優點,可是它却有難以進行大批樣本分析的缺點。總之,有關養分提取的方法雖多,看來方便的仍是化學試劑和離子交換樹脂。而另一方面更重要的並且也是費時間的是測定結果與田間試驗相互驗證而據此提出分級問題。此外,微量營養元素有效性的測定項目日見增多。例如有效性硫<sup>[76,111]</sup>、硼<sup>[13,92]</sup>以及有效性錳的測定等等<sup>[93,37,132]</sup>。

研究土壤的養分供應狀況,應同時考慮到容量因素與強度因素二者。有時我們也可以把養分的全量作為容量因素,其有效性部分所占的百分數作為強度因素。但看來仍然不能反映土壤供應養分的歷程,例如供應強度的持續時間或者說某一供應水平能持續多久的問題。因此,近年來应用化學方法並利用反應動力學的理論,對這方面的問題進行了試探。例如,將土壤與N NaOH在27—30°C進行擴散,以NH<sub>3</sub>釋放的初速率、氮釋放的曲綫以及擴散時間無限延長時釋放氮的总量,分別作為土壤氮素供應強度及其變化趨勢和供應容量的相對指標<sup>[1]</sup>;或是利用反應動力學原理研究土壤中養分的供應狀況<sup>[91,104]</sup>。顯然,這些工作僅是一個開端,而且也存在著許多困難有待克服,但可以相信,研究土壤養分的供應容量、供應強度及其持續時間等問題的意義、實質及其指標,將成為土壤植物營養化學這一學科分支中極為重要的研究領域之一。

### 三

土壤溶液或土壤的水浸出液的研究,除了聯系到水溶性養分測定外,更多的是鹽鹼土的可溶鹽組成的測定。可溶鹽組成中鈣鎂鉀鈉等陽離子的測定多用EDTA或火焰比色計的方法。陰離子的測定除了CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>仍沿用酸滴定法外,其他如Cl<sup>-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的測定方法則研究較多,特別

是  $\text{SO}_4^{2-}$  的测定至今还没有一个一致公认的简便而能得到良好结果的方法。较为广义的水质分析, 文献更为大量, 也曾有人予以综述<sup>[83]</sup>, 其中许多是可以方便地引入土壤的化学分析中来的。

在钙镁测定中 EDTA 的应用是十分普遍的, 很多文献着重解决于干扰离子的除去和指示剂的选择。干扰离子的除去方面除了应用化学试剂如氰化钾等作为掩蔽剂以外, 离子交换树脂也得到较多的应用。指示剂的选择方面较为满意的除通常所用的以外, 对钙离子的有铋铬 R<sup>[82]</sup> 及萤光素络合物<sup>[120]</sup> 等, 而应用萘酚绿 B 与羊毛铬蓝 SE 的混合指示剂, 可以在大量钡镁离子存在情况下测定微量的钙<sup>[46]</sup>。此外, 也曾有人尝试电滴定法的应用, 例如以铋-磷酸铋为指示电极用碱金属的磷酸盐来滴定钙镁的含量<sup>[72]</sup>。看来这方面是大有希望的。钛黄和喹啉黄的比色法定镁虽为较老的方法, 但至今仍有人应用<sup>[124]</sup>, 且作为标准法以检验其他方法<sup>[62]</sup>。

可溶性中氯离子的测定方法中, 以铬酸钾为指示剂硝酸银滴定的方法, 已逐渐为其它方法所代替。这些较为先进的方法有: (1) 仍以硝酸银滴定, 而以银-氯化银作为指示电极直接在土壤水悬液中进行<sup>[34]</sup>, 或以醋酸银进行高频滴定<sup>[35]</sup>; (2) 以汞盐代替银盐, 以二苯吡唑为络合指示剂的方法应用十分普遍; (3) 利用  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$  与氯化物作用并水解产生 NaOH 的原理, 用酸滴定法测定氯离子的含量<sup>[29]</sup>。微量氯离子的测定方法较为希望的有: (1) 使氯离子呈 AgCl 胶体, 而后用 0.01N KI 滴定。此法可测定每升中小于 0.5 毫克的氯离子<sup>[74, 100]</sup>; (2) 让氯化物通过碘酸银代换柱, 碘酸根则被置换而进入溶液, 使其与淀粉形成蓝色络合物而进行比色, 此法可测定小于 180ppm 的氯离子<sup>[80]</sup>; (3) 使氯化物与硫氰化汞作用而游离出  $\text{SCN}^-$ , 让其与高铁形成红色络合物而进行比色<sup>[51]</sup>。此外, 也曾有人尝试以 Ag-AgCl 电极直接测定氯离子并以  $\text{P}^{\text{Cl}}$  表示之<sup>[79]</sup>。

可溶性盐中硫酸根的测定,  $\text{BaSO}_4$  重量法虽仍被认为是标准法, 但实际上多为其它方法所代替。这些方法除了应用离子交换树脂的以外, 概括起来可分为三类: (1) 间接法, 多用 EDTA 滴定<sup>[25, 28, 97]</sup>, 例如, 除常用的加过量  $\text{BaCl}_2$ 、多余的钡离子用 EDTA 滴定以外, 还有使  $\text{SO}_4^{2-}$  成为  $\text{PbSO}_4$  沉淀, 让其溶于过量的 EDTA 滴液中, 多余的 EDTA 再用  $\text{ZnCl}_2$  滴定以羊毛铬黑 T 为指示

剂<sup>[25]</sup>。(2) 直接法, 例如以双硫脲为指示剂直接以硝酸铅滴定之<sup>[97]</sup>; 或以茜素红 S 为指示剂用  $\text{BaCl}_2$  直接滴定,  $\text{NO}_3^-$  对该法有显著影响, 氯离子浓度超过 0.23 克分子时才有 1.5% 的正影响<sup>[61]</sup>。(3) 电滴定法, 有以  $\text{Mo}|\text{MoO}_3||\text{BaSO}_4$  为指示电极<sup>[89]</sup>或以高铁-低铁氧化物为电极<sup>[10]</sup>, 但都不成熟, 应用不广。此外, 还有应用还原法<sup>[116]</sup>或高频滴定法<sup>[35]</sup>以测定硫酸根的, 则更处于尝试阶段。

此外, 对于水溶性硝酸盐的测定, 除应用还原剂使转变为铵盐而后进行测定外, 一些并不令人满意的比色法仍在沿用。一些新的尝试也在努力中。例如, 加入过量低铁的盐类, 剩余的用  $\text{KMnO}_4$  滴定<sup>[55]</sup>; 或者以  $\text{ZnOCl}_2$  为协助电解物用极谱仪来进行测定<sup>[117, 129]</sup>; 也曾有人企图以铋棒和氯化铋制成测定硝酸盐的可逆电极<sup>[32]</sup>。

水溶性磷酸盐除应用钼蓝法外, 当含量较高时, 可让其通过 H 质离子交换树脂, 用 NaOH 滴定, 使磷酸转变为磷酸氢二钠, 再加硝酸银, 此时每一克分子的磷酸即有一克分子的硝酸游离出来, 这可用碱滴定法测定之<sup>[29]</sup>。

应当指出, 以上所介绍的某些方法, 虽有助于土壤溶液或土壤水浸出液的化学分析方法的改进, 但多数方法的研究者都缺少土壤学的知识, 因此, 具体运用到土壤分析中来, 尚须根据土壤性质, 确定不同土壤可能出现干扰离子及消除其干扰的方法。

#### 四

土壤阳离子交换量, 是在实验室条件极端不同的情况下都可以获得的判断土壤特性的重要指标。它的测定方法, 在很大程度上决定于用来饱和土壤的阳离子的特性及其测试技术。因而几十年来提出的方法极多, 除通常以某一个碱金属或碱土金属离子饱和土壤而后测定其数量外, 还有应用重金属离子来饱和土壤的。例如用锰离子<sup>[2, 40, 41]</sup>、铜离子<sup>[48]</sup>及银离子<sup>[69]</sup>, 而后应用比色法<sup>[2, 40, 41, 48]</sup>或安培滴定法<sup>[69]</sup>或极谱法<sup>[70]</sup>测其含量。这些方法宜于微量, 但因土壤中有有机质对多价离子具有络合能力<sup>[45, 59]</sup>或者由于离子水化造成不等当量的吸附<sup>[81]</sup>, 故应用仍不广泛。利用碱性有机染料测定土壤交换量也曾盛行一时, 为所有方法中最简便的, 但因染料的分子较大易受“体形效应”<sup>[93]</sup>的影响, 而产生不等当量的代换, 如钙质蒙脱土与几种碱性有机染料交换吸附后,

解吸的钙离子仅为有机染料吸附量的 30—60%<sup>[53]</sup>, 同时还受土壤盐基饱和度的影响。因此, 这类方法似乎也处在被淘汰的地位。应用最为广泛的仍为醋酸铵法。但是该法中应用酒精等洗去游离电解质的操作仍为一个大累赘, 而更重要的是当土壤含有无定形物质、特别是无定形三氧化铁时, 常会发生对醋酸铵分子吸附的现象<sup>[4,36]</sup>, 或因对醋酸的吸持较大而使结果偏高。另一方面, 在有机质较多的土壤中, 又因腐殖酸铵易成溶胶进入溶液而使结果偏低。因此, 最近有人建议<sup>[96,105]</sup>: 以氯化钙溶液处理土壤使达钙饱和, 而后用硝酸钠提取, 分别测定钙与氯离子, 根据其差数计算土壤的交换量。这样, 不仅可以避免上述的偏差, 还可以省去麻烦的蒸馏手续。就目前情况来看是值得推广应用的。但是, 如考虑到高岭土对氯化钙溶液中的氯离子具有正吸附<sup>[102]</sup>, 以及在离子对为钙-钠的交换吸附反应中的滞后现象<sup>[119]</sup>, 那么仍有进一步改进的必要。将土壤用银离子饱和而后与一定量的硫酸作用, 根据硫酸消耗量来测定的方法<sup>[7]</sup>, 对于交换量高的土壤特别是 2:1 型粘土矿物等是较为简便的方法, 但是对于交换量低的土壤, 却有难以避免的较大的误差。此外, 应用放射性同位素 (如  $\text{Ca}^{45}$ ) 来测定土壤交换量<sup>[17]</sup>, 看来将随着实验室的放射性元素测试设备和技术的逐渐建立而受到注意。石灰性土壤的交换量测定, 以稀酸脱钙制成氢质土, 而后通过代换性氢的测定求出代换量的方法<sup>[12,86]</sup>, 看来是受到欢迎的。

代换性盐基组成的测定, 在提取剂上仍以醋酸铵或醋酸应用最广, 这是由于它们易于分解, 而可以减少进一步测定中的困难之故。对于石灰性土壤代换性盐基组成的测定, 则至今仍无一个完善的方法, 也不大被人注意, 看来与石灰性土壤代换性盐基组成的研究并不重要这原因有关。

盐碱土中代换性钠是代换性盐基组成测定中最受人重视的一项。但到目前为止, 还没有一个完善的可供广泛应用的方法。这不仅因为自然条件下代换性钠与可溶盐中的其他离子处于动平衡状态, 其含量受到土壤含水量的影响; 而且还因提取过程中大的水土比例引起自然状态的破坏, 而难以得到与实际情况极为一致的结果<sup>[84]</sup>。因此, 并不完善的盖德罗依茨法仍在沿用。但与此同时, 也有人企图利用交换吸附平衡的原理间接测定代换性钠的含量, 初步研究表明, 平衡时液相中钠离

子浓度与代换性钠的关系是符合 Langmuir 方程式的<sup>[42]</sup>。此外, 测定钠离子活度的钠玻璃电极看来将会象测 pH 的玻璃电极一样受到广泛的欢迎。

此外, 以氯化银-三乙醇胺缓冲液测定代换性氢的方法<sup>[86]</sup>, 通过测定大量不同性质的土壤与其它方法比较, 认为是最好的方法<sup>[71]</sup>, 最近的研究又证明该法不仅简便准确而且与碳酸钙残存法所得的结果十分吻合<sup>[98]</sup>。其它如氯化钾平衡法<sup>[7]</sup>根据我们的实验结果仅为淋洗法的 45—81%, 显然 1.75 的改正值不能适用于所有土壤。对于一些富含三氧化物的土壤, 水解性酸常较低于代换性酸, 这与这些土壤易于吸附醋酸有关, 所以, 其与代换性酸的比值可作为土壤特性的一个指标。

土壤代换性离子是植物养分的主要来源, 因此除了测定其含量以外, 进而测定其活度具有十分重要意义。过去一些土壤化学工作者曾作出很大的努力, 企图利用各类性质<sup>[85,108]</sup>的电极以直接测定各种养分离子的活度, 虽然到目前为止, 这些方法仅能在较简单的体系中获得令人满意的结果, 而且也是最有争论的方法。但是可以预期, 测定各种养分的离子活度如同目前测定土壤 pH 一样简便的日子是会到来的。

影响离子活度的土壤对离子的吸持力, 看来将成为看土施肥和植物根系营养研究上的重要指标之一, 但苦于没有一个完善的方法。例如计算吸附能量的数据来源, 主要是离子活度和平衡常数。离子活度的测定上面已经谈到, 平衡常数则常常表现出不是常数而受到离子饱和度的影响<sup>[68]</sup>; 同时计算方法不同, 所得的 K 值也不一样, 其对离子强度的关系甚至可以完全相反<sup>[23]</sup>。显然, 这都还处于尝试阶段。至于自盖德罗依茨以来所建立和充实起来的吸附性能的理论, 现在也有一些迹象表明是不完善和不符合实际情况的。例如达到代换吸附平衡的时间并不都是迅速的<sup>[9]</sup>; 如果固、液相中离子浓度极稀, 并且是连续参与代换吸附反应的, 那么与通常的研究方法比较, 吸附松紧不同的离子的解吸难易程度更是向两端分化<sup>[126]</sup>。此外, 根据前人材料<sup>[22]</sup>的计算结果表明, 代换吸附处于低水土比 (接近自然含水量) 是符合直线方程式的, 但水土比比较宽时则符合指数方程式, 说明田间情况下所发生的代换吸附反应与盖德罗依茨以来采用宽水土比的是极为不同的。因而, 吸收性能虽然是研究植物根系营

养和施肥等问题的极为重要的指标之一,但它的测定方法仍有待大力研究,而且这无疑是在曲折和艰难的。

\* \* \* \*

今天,我们正处在土壤科学研究走上更好地为农业生产服务的道路,为了完成农业技术改革,实现农业生产现代化的目标,土壤科学工作者肩负着艰巨的任务。我们必须充分利用现代科学成就,掌握新技术的基础上,来革新我们土壤科学研究的面貌,而创造和改进测试技术以及分析方法是十分重要的一个方面。

自十九世纪末一直至二十世纪五十年代所肯定下来的方法和技术,显然已不能满足我们目前的需要。例如土壤中  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  等的测定,在大多数情况下不足以反映实际的土壤营养状况;另一方面作物的生长发育可以明显地反应出来的如氮的供应状况,而我们还无法从土壤中进行测定。至于一些可以引起作物生长发生变化的施肥以外的农业技术措施(如对水稻土的烤田),我们都无法从土壤中获得能切实反映引起作物变化的土壤条件的科学指标。农民长期积累下来的对土壤“肥瘦”“好坏”的鉴别经验等,我们则更缺乏良好的指标和完善的测定方法。因此,我们应在原有的基础上努力学习现代科学技术的理论和知识,深入总结农民的经验,勇于提出新指标及其测试技术,创立微量及超微量的测定方法。

当然,一个好的指标和测定技术的创立或改进,一方面有赖于分析化学和化学分析及现代科学技术的进展,另一方面也有赖于对土壤认识的进一步深入。这样,我们强调改进和创立测试技术分析方法的同时,还应强调土壤物化、生化及农业化学的深入研究。实质上它们是相互依存相互促进的。

#### 参 考 文 献

- [1] 朱兆良: 1962. 土壤学报, 10:55—72.  
 [2] 许冀泉等: 1955. 土壤学报, 3:31—37.  
 [3] 陈家坊等: 1955. 土壤学报, 3:125—128.  
 [4] 陈家坊: 1957. 土壤学报, 5:331—344.  
 [5] 周维珍等: 1962. 土壤学报, 10:98—101.  
 [6] 管如坤等: 1962. 土壤学报, 10:177.  
 [7] A. B. 彼坚布夫斯基: 农业化学分析. 1955年中译本, 63, 182, 193 页.  
 [8] M. L. 杰克逊: “土壤化学分析”.  
 [9] Антипов-Каратаев, И. Н.: 1947. Колл. Жур. 9 “2” 81—96.  
 [10] Галкин, Д. Е. и д.т.: 1960. Почв. № 2, стр. 97—100.  
 [11] Голубев, Л. Ф.: 1937. Почв. № 10, стр. 1489.  
 [12] Захарчук, П. В.: 1953. Почв. № 7, стр. 65—68.  
 [13] Каталымов, М. В. и д.т.: 1958. Почв. № 8, стр. 53—58.  
 [14] Коган, Р. М. и д.т.: 1961. Почв. № 8, стр. 92—98.  
 [15] Крюков, П. А. и д.т.: 自然水的现代化学分析法(1955年俄文版).  
 [16] Орлова, Л. П.: 1961. Почв. № 12, стр. 110—113.  
 [17] Рыдий, С. Г. и д.т.: 1955. Почв. № 7, стр. 37—43.  
 [18] Соколов, А. В.: 1955. Биология и с.—х. 328, Изд. АН СССР.  
 [19] Цап, М. Л. и д.т.: 1961. Почв. № 1, стр. 92—98.  
 [20] Цап, М. Л. и Ш. М. Юник.: 1959. Почв. № 10, стр. 92—100.  
 [21] Цитович, И. К.: 1961. Почв. № 4, стр. 107—110.  
 [22] Цюрупа, И. Г.: 1950. Тр. Почв. Ин-та. АН СССР. Том. 31, стр. 1—72.  
 [23] Чернов, В. А.: 1939. Проб. Сов. Почв. Сб. 9: 12—29.  
 [24] Agrinier, H.: 1959. C. R. Acad. Sci. Paris. 249, p. 2365. cf. Soils & Fert., 1960 [570].  
 [25] Allan W. Ashbrook, et al.: 1961. The Analyst, 86:740—744.  
 [26] Allen, H. R.: 1955. J. A. O. A. C., 38: 185.  
 [27] Amer, F.: 1955. Plant & Soil, 6:391—408.  
 [28] Asghar, A. G. et al.: 1957. Soil Sci., 83: 239—241.  
 [29] Banks, J. et al.: 1958. The Analyst, 83: 98—102.  
 [30] Barbier, G. et al.: 1954. Ann. Agron. Paris, 18:462—466. cf. Soils & Fert., 1955 [1448].  
 [31] Beanish, F. E. et al.: 1956. Anal. Chem., 28:694—705.  
 [32] Becketl, P. H. T.: 1960. Nature Lond., 186: 879.  
 [33] Beckwith, R. S.: 1955. Austr. J. Agric. Res., 6:299—307.  
 [34] Best, R. J.: 1950. Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci., 3:162—164.  
 [35] Bien, G. S.: 1954. Anal. Chem., 26:909—911.  
 [36] Birrell, K. S. et al.: 1956. J. Soil Sci., 7: 130—143.  
 [37] Bolas, B. D. et al.: 1948. Nature, Lond., 162, No. 4123, p. 737.  
 [38] Bönig, G.: 1954. Landw. Forsch., 6:177—179.

- [39] Bosch, F. de A. et al.: 1950. *cf. C. A.*, Vol. 44:10982—d.
- [40] Bower, C. A. et al.: 1940. *Ind. & Eng. Chem. Anal.*, 12:411—413.
- [41] Bower, C. A. et al.: 1940. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 5:86—89.
- [42] Bower, C. A. et al.: 1958. *Ibid.*, 22:33—35.
- [43] Bremner, J. M. et al.: 1955. *J. Agric. Sci.*, 46:320—328.
- [44] Bremner, J. M.: 1960. *Ibid.*, 55:11—33.
- [45] Broadbent, F. E. et al.: 1957. *Soil Sci.*, 83:419—427.
- [46] Bullock, J. S. et al.: 1959. *Anal. Chim. Acta*, 20:419—422.
- [47] Cluley, H. J.: 1955. *The Analyst*, 80:354—364.
- [48] Cornfield, A. H.: 1952. *J. Sci. Food & Agric.*, 3:388.
- [49] Dakshinamurti, C.: 1960. *Soil Sci.*, 90:302—305.
- [50] David, D. J.: 1960. *The Analyst*, 85:495—503.
- [51] David M. Zall et al.: 1956. *Anal. Chem.*, 28:1665—1668.
- [52] Dean, L. A.: 1954. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 18:462—466.
- [53] Emodl, B. S.: 1949. *Clay Min. Bull.*, No. 3, pp. 76—79.
- [54] Englebrect, R. M.: 1956. *Anal. Chem.*, 28:1172—1173.
- [55] Englebrect, R. M. et al.: 1956. *Ibid.*, 28:1619—1621.
- [56] Eschena, T.: 1957. *Agrochimica*, 1:168—189. *cf. Soil & Fert.*, 1957 [1198].
- [57] Ferry, P.: 1957. *Ann. Agron. Paris*, 8:111—118. *cf. Soil and Fert.*, 1957 [1584].
- [58] Fogg, D. N. et al.: 1958. *The Analyst*, 83:406—414.
- [59] Frank, L. Himes et al.: 1957. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21:368—373.
- [60] Fried, M. et al.: 1952. *Soil Sci.*, 73:263—271.
- [61] Fritz, J. S. et al.: 1954. *Anal. Chem.*, 26:1593—1595.
- [62] Garrido, M. L.: 1963. *Agrochimica*, 7:131—141.
- [63] Gracanic, M.: 1957. *Ibid.*, 1:152—167.
- [64] Gregorowicz, Z. et al.: 1961. *Anal. Chim. Acta*, 24:546—547.
- [65] Hajime Iri, et al.: 1960. *J. Soil Sci., Tokyo*, 31:12—16.
- [66] Handy, R. L. et al.: 1959. *Proc. Iowa Acad. Sci.*, 66:237. *cf. Soil & Fert.*, 1960 [1560].
- [67] Harvly, H. W.: 1951. *The Analyst*, 76:657.
- [68] Harward, M. E. et al.: 1953. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 17:339—342.
- [69] Holt, R. P.: 1956. *Soil Sci.*, 81:121—124.
- [70] Holtzinger, K. R. et al.: 1954. *Soil Sci.*, 77:137—142.
- [71] Innes, R. F.: 1945. *J. Agric. Sci.*, 35:236—238.
- [72] Ivanova, Z. I. et al.: 1960. *cf. Anal. Abst. Vol. 7, No. 4*, 1280.
- [73] Jones, G. B.: 1953. *Austr. Conf. Soil Sci. Sum. paper*, Vol. 1, 2:5:1.
- [74] Kainz, G. et al.: 1952. *Mikro. Chim. Acta* 39:292.
- [75] Kallmann, S.: 1946. *Ind. & Eng. Chem. Anal.*, 18:678.
- [76] Kilmer, V. J. et al.: 1960. *Soils Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24:337—340.
- [77] Knickmann, E. et al.: 1960. *Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci.*, 2:45—52.
- [78] Koszegi, D. et al.: 1954. *Z. Anal. Chim.* 143:423—424. *cf. C. A.* 1955—2944-h.
- [79] LaBlanc, R. B. et al.: 1961. *J. Electro. Chem.*, 2, A-179.
- [80] Lambert, J. L. et al.: 1955. *Anal. Chem.*, 27:444—446.
- [81] Larsen, S.: 1952. *Plant & Soil*, 4:1—10.
- [82] Lott, P. F. et al.: 1957. *Chemist-Analyst*, 46:30—31.
- [83] Love, S. K. et al.: 1955. *Anal. Chem.*, 27:680—690.
- [84] Magistad, O. C. et al.: 1945. *Soil Sci.*, 59:65—75.
- [85] Marshall, C. E.: 1950. *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, 1:71—82.
- [86] Mehlich, A.: 1942. *Soil Sci.*, 53:1—14.
- [87] Mellon, M. G. et al.: 1956. *Anal. Chem.*, 28:566—570.
- [88] Menzel, R. G. et al.: 1951. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 15:122—124.
- [89] Miller, A. D.: 1956. *The Anal. Chem.*, (U. S. S. R.) 11:655—660.
- [90] Mortansen, J. L.: 1962. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26:137—140.
- [91] Mortland, M. M.: 1958. *Ibid.*, 22:503—508.
- [92] Müller, F. W.: 1957. *Landw. Forsch.*, 10:32—35.
- [93] Myers, H. E.: 1937. *Soil Sci.*, 44:331—359.
- [94] Ogg, C. L.: 1955. *J. A. O. A. C.*, 37:450—458.
- [95] Ohlweiler, O. A. et al.: 1961. *Anal. Chim. Acta*, 25:233—237.
- [96] Ollat, C. et al.: 1960. *Sols Afric.*, 5:373—380.
- [97] Ollat, C. et al.: 1962. *Sols Afric.*, 6:93—96.

- [98] Peech, M. et al.: 1962. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26:37—40.
- [99] Petrosini, G.: 1958. Agronchmica, 3:66—82. cf. Soil and Fert., 1959 [1025].
- [100] Pilz, W.: 1957. Z. Anal. Chim., 155(6): 423—428.
- [101] Puffeles, M. et al.: 1957. The Analyst, 82: 467—474.
- [102] Quirk, J. P.: 1960. Nature, Lond., 188: 253—254.
- [103] Ragland, J. L.: 1962. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26:133—136.
- [104] Read, M. G. et al.: 1962. Ibid., 26:437—440.
- [105] Rich, C. I.: 1962. Soil Sci., 93:87—94.
- [106] Robinson, R. J. et al.: 1936. Ind. & Eng. Chem. Anal., 8:211.
- [107] RuDorff, W. et al.: 1953. Z. Anal. Chim., 140:1—5.
- [108] Russell, E. W.: 1950. Trans 4th Intern Congr. Soil Sci., 1:138—144.
- [109] Salomon, M. et al.: 1957. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21:222—225.
- [110] Samnelson, O. et al.: 1954. Anal. Chem., 26:1908—1910.
- [111] Sanford, J. O. et al.: 1962. Soil sci. Soc. Amer. Proc., 26:63—65.
- [112] Seth, S. P. et al.: 1957. J. Indain. Soc. Soil Sci., 5:123—129.
- [113] Schnitzer, M.: 1959. Anal. Chem, 31:440—444.
- [114] Scott, A. D. et al.: 1962. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26:41—47.
- [115] Sheard, R. W. et al.: 1955. Canda. J. Agric., 35:36—41.
- [116] Shigeru Ohashi.: 1955. Bull. Chem. Soc., Japan, 28:645—648.
- [117] Skyring, G. W. et al.: 1961. Soil Sci. 91: 388—392. cf. Soil and Fert., 1961 [2984].
- [118] Smith, D. H.: 1960. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24:111—115.
- [119] Tabikh, A. A. et al.: 1960. Soil Sci., 90: 214—218.
- [120] Tucken, B. M.: 1957. The Analyst, 82: 284—285.
- [121] Vaidyanathan, L. V. et al.: 1962. Nature, Lond., 194, 897.
- [122] Wang, M. S. et al.: 1962. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26:19—23.
- [123] Weaver, J. R.: 1947. Anal. Chem., 19:372.
- [124] Wesemael, J. Ch.: 1961. Anal. Chim. Acta, 25:238—247.
- [125] Wicamger, F. M.: 1951. Z. Anal. Chim., 134:248—252.
- [126] Wiklander, L.: 1952. Acta Agri. Scand., 2: 179—189.
- [127] Wilson, H. N.: 1960. The Analyst, 85:540.
- [128] Wright, J. R. et al.: 1960. J. Sci. Food Agric., 11:163—167. Ibid., 11:167—172.
- [129] Udobr. Urozh. No. 7, 20—24. cf. Soil and Fert., 22:85 (1959).
- [130] cf. Soil Sci. 83:1—13; 51—64; 15—32; 75—83 (1957).
- [131] cf. Soil and Fert. Vol. 19, No. 6, pp. 463—465 (1956).
- [132] cf. Ibid., 22:100—561 (1959).
- [133] 1960年乌克兰农业科学院院报(俄文摘要)。1期, 21—23页。