

气相色谱—液相色谱—质谱—数据系统 联用仪及其应用

曹 亚 澄

(中国科学院南京土壤研究所 土壤圈物质循环开放研究实验室)

质谱仪器是建立在分子(原子)电离技术和离子光学理论上发展起来的一种大型精密分析仪器。根据质谱仪器的用途,可分为4类:1. 同位素质谱,主要用于原子质量的精确测量和同位素比值分析;2. 无机质谱,较多地用于金属元素和稀土元素分析,特别是痕量元素;3. 有机质谱,用于测定有机化合物的结构,获得化合物的分子量、元素组成以及官能团等结构信息;4. 稀有气体分析质谱,在地震、空间探索和电真空技术领域应用较广。

有机质谱是质谱学当前最活跃的方面,其应用规模居于首位。就有机质谱仪器本身来说,最显著的特点是在进样方式和数据处理上作横向的延伸与扩展。色谱(包括气相色谱、液相色谱)与质谱的联用,扩大了两种技术的应用。人们将色谱作为质谱的进样系统,利用色谱对混合物强有力的分离能力,在混合物进入质谱计的离子源以前,先经色谱柱分离,使各组分按保留时间顺序展开,然后色谱流洗物再依次进入质谱计,随进随测。联用时,质谱计是作为色谱的检测器来使用的。质谱测量极高的灵敏度弥补了色谱测量上的不足,使其成为当今较完善的分析手段之一。

借助于电子计算机与质谱计联机来进行数据的采集和处理,是质谱测量的一个重要发展。在有机质谱中,计算机除了完成峰位和峰强测量、校对零点、扣除本底、显示质谱图、打印、作图和造表以外,在质谱检索和解析上,也显示出很大的优越性。利用键盘和萤光屏实现人机对话,使计算机具有控制和调整仪器的功能,实现了仪器的智能化。

南京土壤研究所新近购置的一台由菲尼根——玛特(Finnigan MAT)质谱公司生产的SSQ-710型质谱计,就是一种中高水平的有机质谱计。它是气相色谱(Gas Chromatograph,简称GC)、高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatograph,简称HPLC)、四极质谱(Quadrupole Mass Spectrometer,简称MS)和数据系统(Data System,简称DS)技术的联用。现就我们目前掌握的知识,对该仪器作一介绍。

一、质谱系统

质谱计一般由质量分析器、离子源、离子检测器和真空系统4个基本部件组成。样品由进样系统进入质谱计,在离子源中中性分子以一定方式电离或进一步发生裂解,生成的各种离子在质量分析器中按质荷比(M/Z)被分离,由离子检测器测量各种离子的强度。整个电离和分离过程必须在高真空条件下工作。

(一)质量分析器 SSQ-710型质谱计采用的是双曲面四极杆质量分析器。与磁质谱的磁场偏转不同,它的质量分离系指选择性过滤,因此也称四极滤质器。它由两组平行对称的双曲面四极杆组成,极间的最小距离为 $2r_0$ 。如图1所示,在x方向的极杆上施加 $U+V_{cos\omega t}$ 的电压,

在 y 方向的极杆上加有 $-(U+V_{\text{cos}\omega t})$ 的电压。其中, U 是直流电压, $V_{\text{cos}\omega t}$ 是射频电压。当质量为 M 、电荷为 e 的离子从 Z 方向(四根杆中心距方向)进入四极电场中,将受到电场的作用而运动。即离子将围绕 Z 轴作有限振幅的运动,并沿着 Z 方向前进,最后到达离子检测器。当射频电压和直流电压的取值落在非稳定区时,运动振幅将不断增大,质量大于稳定运动离子 M 的其它离子,因振幅增大而碰到 y 方向的极杆上;质量小于 M 的其它离子,也因振幅增大而碰到 x 方向的极杆上被“过滤”掉。因此,根据离子轨迹稳定与否,可实现离子的质量分离和扫描。

四极杆结构的几何尺寸、离子源的工作特性,以及射频电压的各个参数,决定着仪器的最大质量范围和分辨率。SSQ-710 型质谱计的质量分析器质量范围为 $4\text{--}2000u$ (质量单位),以三—全氟壬基—S—三氮杂苯为样品,在质荷比(M/Z)1466 处的分辨率(最大峰高处的 $M/\Delta M$)达 3000。有机定性分析的基础是精确地直接测定被分析物质的分子量。在确定仪器的电离条件下,必须得到可重现的特征质谱图,它是结构分析的基础。根据一个按质荷比排列起来的完整“家谱”,通过与标准谱对比,并

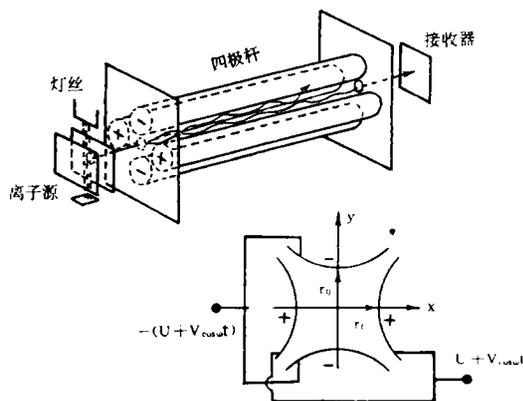


图 1 四极滤质器原理图

运用各类分子裂解规律的知识追踪溯代,以再现原来的分子结构。因此,有机质谱质量位的稳定度是十分重要的。该仪器的质谱系统的稳定度在 8 小时内能保持 $\pm 0.05u$ 。在近 10 个小时内,4 个不同时间测得的全氟三丁胺质谱图,根据 M/Z 69、131、219 和 501.9 四个峰质量数计算,系统稳定性测试结果优于 $0.05u/8$ 小时。

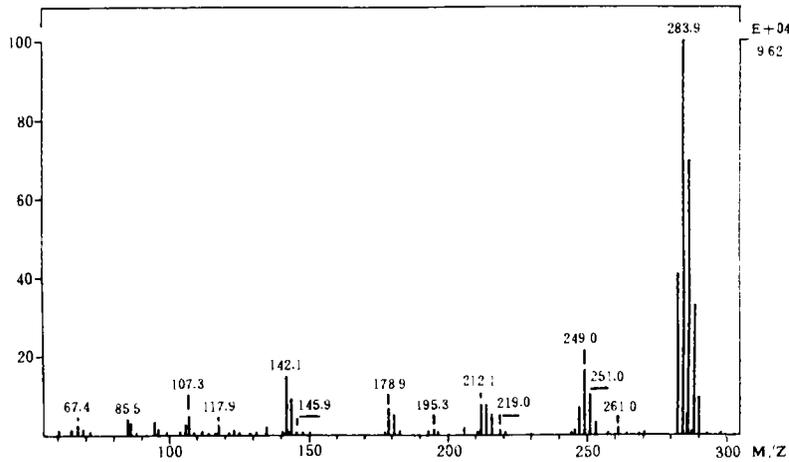
另外,SSQ-710 型质谱计虽然是一台优良的单级四极仪器,但它可被改装成三级四极质谱计,即串联质谱仪(MS/MS)。

(二)离子源 在质谱仪器中,离子源的作用是使被分析的物质电离为正离子或负离子,并把离子汇聚成具有一定几何形状和一定能量的离子束。SSQ-710 型质谱计采用 3 种电离技术:电子轰击电离、化学电离以及负离子化学电离。

(1) 电子轰击电离(Electron Ionization,简称 EI)。使用热阴极发射电子,通过一个透镜系统将电子加速到一定的能量,形成电子束。然后用电子束轰击样品气体或蒸气。当电子的能量大于样品分子(或原子)的电离电位时,分子因失去电子被电离成正离子。这种方法能电离全部气体、挥发性化合物和金属蒸气。由于阴极发射的电子能量有一定分布,其中一些电子的能量超过分子的电离电位。因此在轰击复杂分子时,分子常解离成碎片离子。又由于 EI 电离是在高真空下进行的,离子—分子碰撞被排除。在 SSQ-710 质谱计上,由 EI 源得到的质谱图可以进行计算机检索。EI 源的灵敏度为:以 50×10^{-12} 克六氯苯为样品,产生的 M/Z 284 离子峰,其信噪比(S/N) $\geq 100:1$ (图 2)。

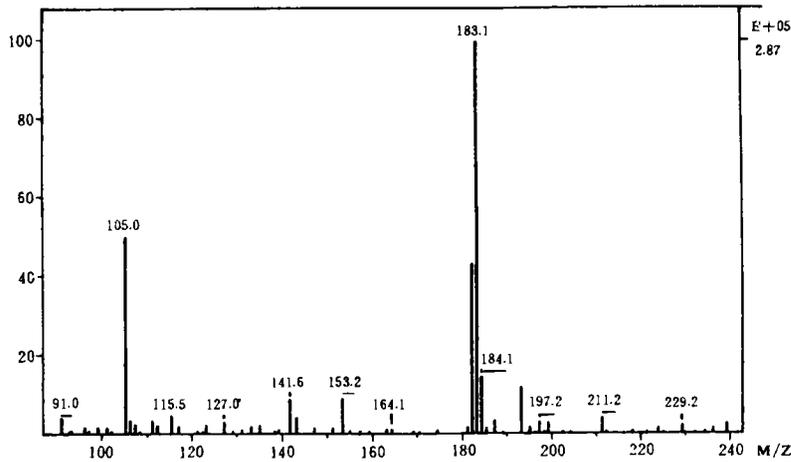
(2) 化学电离(Chemical Ionization,简称 CI)。在化学电离源中,先用能量为 $100\text{--}500eV$ 的电子轰击反应气体,产生反应离子。然后样品以常用的方法导入,此时被 EI 所电离的只是反应气体,而被分析样品的离子是由离子—分子反应产生的。最常用的反应气体为甲烷(CH_4)和异丁烷。化学电离已由用来研究离子—分子反应,发展为一种非常有用的分析技术。因为化学电离得到的是质子化的分子离子,谱图简单,提高了检测灵敏度。特别对有些复杂化合物,用色

谱不能把它们完全分开,而在用 CI 源进行分析时,由于减少了其它化合物碎片峰干扰的可能性,化合物就比较容易鉴别。由同一样品的 EI 和 CI 谱图所得到的结构信息,常常可以互相补充。图 3 是在仪器上采用 CI 电离技术分析 100×10^{-12} 克二苯酮的质谱图,在 M/Z 183.1 离子峰处的信噪比为 50 : 1。图中 M/Z 183.1 强峰就是 $[M+1]^-$ 的准分子离子峰。



样品: 10×10^{-12} 克六苯苯

图 2 仪器 EI 源的灵敏度



(样品: 100×10^{-12} 克二苯酮)

图 3 仪器 CI 源的灵敏度

(3) 负离子化学电离(Negative Chemical Ionization,简称 N-CI)。菲尼根—玛特质谱公司的四极质谱仪,可以同时记录正负离子 CI 质谱图。四极质谱计与磁质谱不同, M/Z 值相同而极性相反的离子,将以相同的速度通过四极场,并且于同一点走出四极杆。采用转换透镜及打拿极的极性,就能记录负离子。对有机分子的稳定负离子来说,其结构特征通常不同于稳定正离子,因此负离子谱图就为正离子谱图提供补充结构信息。负离子电离技术最主要之处,在于对很多化合物而言,在化学离子源中进行电离,其灵敏度要比正离子方法高出 100—1000 倍。这就可能使负离子化学电离质谱技术在不久将成为复杂混合物中许多有机物的定量分析方法。

在 SSQ-710 质谱计上备有 EI 源和 CI 源的电离盒。在不破坏分析室真空的条件下,更换十分方便。离子源的工作参数(离子源的温度、电子能量和灯丝发射电流)都连续可调,并能选择最佳参数值。

(三)离子检测器 在质谱仪器中,离子源所产生的离子经过质量分离器分离后,到达接收、检测器,然后根据检测到的离子类型和数量进行质谱分析。与高灵敏度的有机质谱相匹配的是电子倍增器的运用。电子倍增器的工作原理如图 4 所示。一定能量的离子或电子打击固体表面时,有的被反射回去,有些则把固体中的电子打出来,产生二次电子发射效应,使被打出来的二次电子增殖,构成了放大倍数很高的电子倍增器。利用电子倍增器可以实现高灵敏度和快速的测定。

SSQ-710 质谱计备有可操作的离轴性打拿极电子倍增器。为了检测正或负离子,可分别变动杆加速电压和从 +3kV—+20kV 或 -3kV—-20kV 转换打拿极电压。当离子源的气压由于加进气相色谱载气(氮)而增高时,严重影响样品的检测范围,使仪器无法分析 10×10^{-12} 克的样品。为此,Finnigan MAT 质谱公司将“准直”式电子倍增器变更成“偏轴”式倍增器。它既不会造成灵敏度下降或质量歧视,又大大降低了本底噪声,扩大了检测动态范围。

(四)真空系统 SSQ-710 质谱计的真空系统采用二只高速涡轮分子泵进行差动式抽气,避免了扩散泵油污染离子源的现象。在与气相色谱联机、有载气流存在的条件下,系统的真空度仍可达 2×10^{-6} Torr。仪器离子源的上方是一个玻璃大窗口,可直接观察到灯丝的工作状态以及不同电离盒的更换情况。

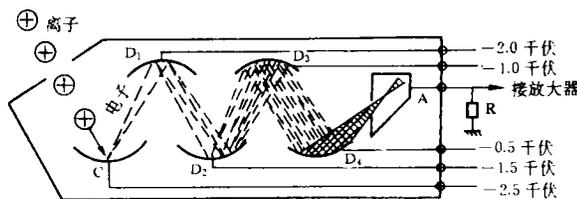


图 1 静电式电子倍增器结构示意图

二、进样系统

进行质谱分析时,先要将被分析的样品送入离子源中。由于样品本身的多样化(气态、液态、热不稳定性、挥发性、极性强弱和分子量的大小等),以及分析方法的不同,对进样方式和进样系统的选择也不一致。SSQ-710 型质谱计配有 3 种进样方式:气相色谱、高效液相色谱和固体直接进样杆。

(一)气相色谱 气相色谱与质谱联用已是一种很成熟的技术。样品与载气同时由注样口进入色谱柱,色谱柱把样品分离成单一组份,然后各组份依次进入质谱,由质谱得出每道色谱峰相应的质谱图。

在 SSQ-710 质谱计上,气相色谱与质谱的联接采用的是直接耦合法。为了解决沿连接管路产生一个从 760Torr 到 10^{-3} Torr(或更好的真空度)的气压降,采取了以下几种措施:

(1) 在采用敞开式电离室、增大其流导的同时,采用大抽速的真空系统。既保证了电离室的工作压强,又尽可能地提高允许的流量值;

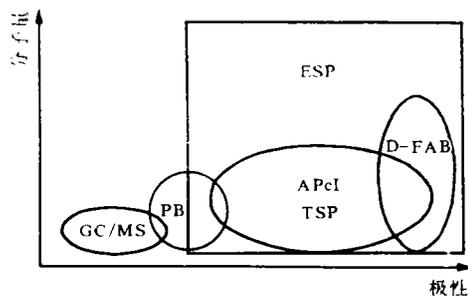
(2) 采用氢、氦等轻质量气体作色谱载气,使载气易于抽除;

(3) 一般采用毛细管柱。对于填充柱,多采用分流阀,取载气与色谱流洗物的一部分送进离子源。

仪器所用的气相色谱是瓦里安 (Varian) 公司生产的 3400 型色谱仪。有多路程序升温能

力,柱加热室温度范围在-99 C—400 C,当低于环境温度时可用液氮作冷却剂。备有分流/无分流毛细管进样器。通过数据系统工作站能控制和读出气相色谱上所有的温度和时间参数。

(二)液相色谱 随着液相色谱在有机分离中应用的增多,便提出了高效液相色谱与质谱联用技术。HPLC/MS 的联用,其接口的要求比 GC/MS 困难得多,主要原因有两点:一是 HPLC 分离的样品大多是极性大、热稳定性低、不易汽化的化合物;二是 HPLC/MS 的联用,样品取自于液体流动相,其样量比一般质谱计真空系统所能处理的样量要大得多。虽然高效液相色谱和质谱相结合的技术已为分析化学家提供了分离、检测和鉴定复杂混合物中成分的方法,但选择何种类型的 LC/MS 接口却是联用技术的关键。世界上一些仪器生产厂家已开发出多种类型的接口,包括热喷雾(Thermospray,简称 TSP)、快原子轰击(Fast Atom Bombardment,简称 FAB)和粒子束(Particle Beam,简称 PB)。这几种接口都有其优缺点,每项技术的应用范围也都受到限制(图 5)。在认真比较的基础上,我们为 SSQ-710 质谱计选择的 LC/MS 接口是 1989 年才推出的电喷雾(Electrospray Ionization,简称 ESI)和大气压化学电离(Atmospheric Pressure Chemical Ionization,简称 APcI)两者的组合称大气压电离源(Atmospheric Pressure Ionization,简称 API),它是新一代最理想的 HPLC/MS 接口,在国内尚未见装备和应用。



ESP:电喷雾;APcI:大气压化学电离;TSP:热喷雾;
PB:粒子束;D-FAB:动态快原子轰击

图 5 LC/MS 接口及适用范围

图 6 和 7 分别是 ESI 和 APcI 源的结构示意图。

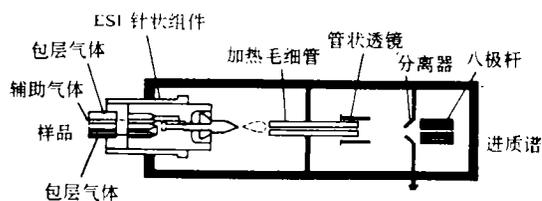


图 6 电喷雾(ESI)结构示意图

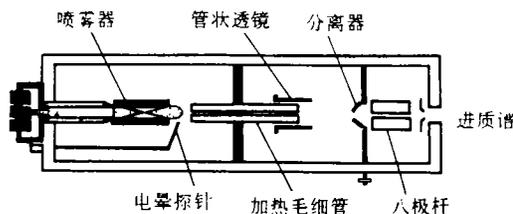


图 7 大气压化学电离(APcI)结构示意图

电喷雾是利用质谱法进行高质量分析技术的重大突破。以极高的灵敏度可准确测定高于 100000d(道尔顿)的蛋白质分子量。另外,对非常低浓度的肽、药物和其它类有机分子,也可提供有益的结构信息。APcI 则主要用于小分子($\leq 500d$)、非极性分子分析。APcI 的工作压强比普通 CI 高,即使对不稳定的分子,亦有更高的离子化效率和产生较少的碎片。图 8 是用 API 分析肌红蛋白(Myoglobin)-MRFA 所得的质谱图。带 API 接口的液相色谱/质谱联用使许多极为困难的有机分析问题迎刃而解。

(三)直接进样杆(Direct Insertion Probe) 为了分析难挥发和热不稳定样品,配备了一种将直接进样探头插进电离室中的进样技术。通过发射(ballistic)加热,以及计算机控制的多道程序,使杆端的金属坩埚从室温迅速加热到 350 C。由于杆端反应器的热容量很小,可在数秒钟内加热至所需要的温度。这类装置的样品利用率很高。用乙二醇和水(1:1)作为冷却液,杆

端温度可急速冷却,从而获得样品的高产率。在SSQ-710质谱计上采用直接进样杆进样时,不破坏离子源的真空度,因此能大大缩短分析时间,使每个工作日可分析数十个样品。

三、数据系统

南京土壤研究所这台联用仪实现了仪器智能化。智能化系指仪器具有随外界条件变化确定应有的正确行为的能力(拟人应变能力)。以计算机、键盘、萤光屏、打印机取代了带各种旋钮的仪器面板,达到了“任何非熟练人员一按键盘”就可获得最佳检测结果的目标。

SSQ-710质谱计的数据系统,基本配置如下:

1. 数据系统为工业标准化的DEC Station工作站,硬件采用5000/25型计算机;
2. 工作站是32位机,有16兆内存,665兆硬盘外存,和95兆磁带机;
3. 带一台激光打印机和一台17吋的高分辨率的彩色显示器;
4. 操作系统为ULTRIX-32 仪器控制软件为ICL(Instrument Control Language),操作和数据分析软件为ICIS-II(Interactive Chemical Information System);
5. 系统备有28个可使用的“窗口”,“窗口”的调出和进入十分方便和快速;
6. 系统内贮存有72000张NIST(National of Standarde and Technologies)提供的标准质谱图。

仪器在数据系统支持下,具有以下功能:

1. 能自动确定仪器的最佳工作参数,如离子源的温度、电离电压、灯丝电流、四极杆的直流和射频电压;以及电子倍增器的电压。在仪器进行质量扫描时,质量范围和扫描速度都可以通过数据系统选定;
2. 能自动控制多种进样系统,包括气相色谱、液相色谱,和直接进样杆。控制和显示其工作温度、时间以及工作状态;
3. 可以自动进行巡检仪器工作状态,自动校准,自动故障诊断。如有异常,能自动寻找并显示出故障点,还可给出适用的故障提示;
4. 自动控制着仪器的抽气系统,显示出全部阀门的开关状态和抽气系统各部分的真空度,也能自动控制校准化合物的引入和CI反应气体的导入;
5. 按照用户设立的程序,自动进行样品的检测,自动采集数据并贮存,可自动进行数据的删减(本底扣除),最后能根据质量和强度的数据进行图谱检索。

在上述功能中,由电子计算机来帮助处理数据和解释质谱图是质谱计与计算机联用中最优势之点,为此还发展了许多新技术,包括谱图库检索、模式识别和人工智能解释等。为了鉴定未知化合物的结构,可将其质谱图与已知化合物的质谱图相对比,此技术称谱图库检索。SSQ-710质谱计的数据系统具备了进行谱图库检索的3个基本要求:(1)有一个容纳了72000个化合物数据的谱图库;(2)有一种快速而准确的检索程序;(3)有一种合理评价相似性的算法。

电子计算机由采集到的数据,计算未知化合物的谱和标准物质谱的纯度(Purity)拟合度

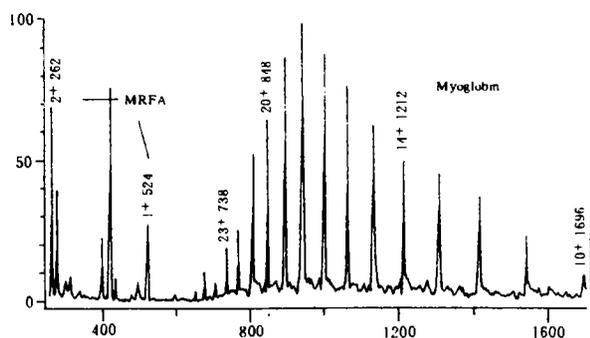


图8 API分析肌红蛋白-MRFA的谱图

(Fit)和反拟合度(Rfit)等3个数据。纯度值表示两谱图相符合的程度;拟合度表示库文件谱的峰包含在未知峰中的符合程度;反拟合度表示未知谱的峰在库文件谱中的符合程度。根据它们的相似性指标,计算机给出10种较相似化合物的名称、分子量、分子式和相似性指数的计算值,供分析者解释时参考。

四、应用举例

有机质谱的主要特点是灵敏度高,信息量多。通常只需 10^{-6} 克,甚至 10^{-9} 克的样品即可获得质谱图,并进而得到化合物的分子量、分子式和它的结构信息。因此,它已在许多科学技术领域倍受重视,而且其应用范围仍日趋扩大。现简略地介绍有机质谱应用于以下几个领域的部分实例。

(一)在环境科学中的应用 随着生产的发展和科学技术的进步,一方面人类生产和使用化学物质的种类和数量与日俱增,另一方面人们对于有机污染的严重性开始有所了解,并日益重视生态环境与人类健康的问题。近十多年来,有机质谱技术在环境科学中的应用十分普遍。环境样品的特点是:(1)污染物种类复杂,既有人工合成化学品,也有天然存在于自然界的有机物。每个样品中可能包含有几十种,甚至几百种化合物,其含量也可能相差几个量级;(2)环境介质不同,样品的性质各异。其中包括有水、大气、土壤和固体废物等。而水样中,又可分半挥发物质、挥发性物质和溶解态有机污染物。

1977年,美国首先将GC/MS法应用于环境污染物的分析,并已规定水中优先监测污染物129种的114种为有机物;“清洁空气法”1990年修正案中规定空气中189种受管理的化学污染物。前苏联、日本、德国等均对水和大气提出了各自的控制监测对象。中国近些年来随着分析测试手段的进展,也在进行这方面的探索。“中国优先监测物研究”已经提出中国水中污染物名单。一些学者已对四川沱江和武汉东湖内的污染物进行分析,其中有些是美国环保局规定的重点污染物。对兰州市区大气飘尘中的47种多环芳烃也进行了定性鉴定。在讨论环境保护时,农药和污染常被人们相提并论。美国“农药与污染物的质谱法”专著中列举了上百个利用有机质谱分析和研究农药及其残留量的实例。

(二)在食品科学上的应用 有机质谱法应用于食品科学着重在分析易挥发气味食品的营养成分与味道,以及监测食品中的有害污染物两个方面。例如,研究了咖啡的气味、香菇的风味和香榧果浸膏、精油的成分;鉴定了香水、香料、饮料中的复杂混合物;特别对多种国产和进口名酒的特征组份和香味进行了色谱—质谱联用法的鉴定。质谱法为名、特、优食品的监测提供了崭新的分析技术。在食品质量控制中,曾对熏鱼、烤牛肉以及某食道癌高发区的发霉食物与酸菜中的挥发性亚硝胺的含量进行了研究;测定了牛乳、黄油、植物油、香料油和绿茶中所含农药残留量。

(三)在药理学中的应用 有机质谱在药理学中的应用一般包括:(1)天然药物化学成分的结构研究;(2)药物代谢的研究;(3)指导药物合成等3方面。由于药物化学所涉及的化合物品种很多,而且不少药物具有高极性和热不稳定性,所以除了采用常规的GC/MS分析法外,较多地需要使用HPLC/MS联用仪。

近20多年来,中国在利用有机质谱法进行药物研究方面开展了许多工作,并取得了一些成果:(1)发现中国大蒜中的某种成分是一种广谱抗菌药物;(2)进行了当归中4种新化学成分的质谱研究;(3)进行了人参挥发油的化学成分研究;(4)测定了中国特有的喜树和喜树果中分

离出的抗癌成分的结构等。

(四)在分子生物学研究中的应用 在近代生物工程及生命科学分析领域中,蛋白质分子中肽图示、肽结构信息及肽分布序列分析十分重要。利用 LC/MS 的大气压电离技术分析某些生物样品,只需 1.5×10^{-13} 克试样。高灵敏度的液相色谱与质谱联用法对糖、肽、氨基酸、核苷、核苷酸等非挥发性的生物样品分析具有明显的优越性。

(五)在毒理学中的应用 在当今体坛上,常出现某些运动员滥用药物及体育运动兴奋剂的事件。当运动员服用外源性激素类药物以后,使正常的生理状态失去平衡。用 GC/MS 方法对运动员的尿液中几种激素代谢末端产物进行检测,即可判断是否服用激素类药物。另外,有一些人工合成的雌性激素对畜禽有明显的生长和催化作用。但由于具有致癌活性,许多国家和地区规定在畜禽类的肉食品中不得检出其残留物。因此,这类样品的有机质谱分析在进出口商品检验中占有一定的比例。有机质谱法分析人体血和体液中的氰化物、微量毒物的应用,国外早已有过报道,并作过详细的综述。

(上接第 66 页) 田,小麦亩产平均数,后 3 年比前 3 年较高,中产田每亩多 51 公斤,低产田每亩多 30 公斤。说明中产田上升幅度大,低产田上升幅度小。也反映出低产田种植小麦时受制约因素较多,产量上升幅度必定小。

中产田中经实行深耕(25cm),合理灌溉,组合施肥,引用良种,适时种植,精细管理后,有部分地块产量较高,上升到高产田的产量。1993 年春小麦收获期,我们在田里测定 41 个点,小麦平均亩产 374 公斤。1994 年同样在地里测定 14 个点,小麦平均亩产 362 公斤。证实中产田的小麦产量能上升到高产田的指数。关键在于培肥地力和合理配套技术。

表 7 1992—1994 年间小麦产量(公斤/亩,联丰二社)

地 力	1992		1993		1994		3 年均值	二者差数
	测产数 (个)	籽实量 (kg/亩)	测产数 (个)	籽实量 (kg/亩)	测产数 (个)	籽实量 (kg/亩)		
中产田	17	260	50	297	44	289	282	125
低产田	5	141	50	176	25	153	157	

中低产田的产量分级,以小麦为标准,沿用巴盟通常说法:亩产小麦低于 200 公斤为低产田,200—300 公斤为中产田。

总之,低产田坷垃大,而且多,土壤容重和坚实度大,总孔隙度低、有效水少、保水性差、渗水缓慢、结构性不良;地表有盐霜、耕层土壤含盐量大于 3gkg^{-1} 、pH 大于 9、 Na^+ 大于 $7\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$,碱化度大于 13%;土壤有机质小于 10gkg^{-1} ,全 N 为 0.5gkg^{-1} 左右;土壤的酶活性差;亩产小麦低于 200 公斤。中产田坷垃较小而少,土壤容重和坚实度较小,总孔隙度较高,有效水较多,保水性稍好,渗水性稍快,结构性稍好;地表罕见盐霜,耕层土壤含盐量小于 3gkg^{-1} ,pH 小于 9, Na^+ 小于 $1\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$,碱化度小于 5%;土壤有机质大于 10gkg^{-1} ,全 N 大于 0.7gkg^{-1} ;土壤的酶活性较好;亩产小麦 200—300 公斤。

参 考 文 献

- [1] 内蒙古临河市农牧业区划委员会办公室,临河市土壤志,1984。
- [2] 辛建军等,山西省中低产田的成因类型与改造途径,山西省农业科技,第 9 期,8—10 页,1991。
- [3] 常直海等,中低产土壤评价标准问题探讨,新疆农业科技,第 2 期,51—55 页,1991。
- [4] 乌力更等,盐渍土发生中盐渍地球化学过程的探讨,土壤地质,116—119,1994。
- [5] 周礼恺等,黑土的酶活性,土壤学报,第 18 卷,第 2 期,158—164 页,1981