

从事土壤化学分析工作的回顾

李 庆 远

(中国科学院院士)

我从1932年起就在前地质调查所土壤研究室从事土壤化学分析工作,迄今已有60余年。在这期间,我目睹了我国土壤化学分析事业的演变与发展;体会了土壤化学分析工作对指导我国土地利用与农业生产的有益作用,但也经历了推进土壤化学分析工作的艰辛。

本文根据个人从事土壤化学分析工作经历,对与土壤化学分析方法有关的问题作一简要的回顾,供读者参考。

一、关于土壤试样

60余年来,有关土壤试样分析前处理方法没有明显的变化。由田间采回的土样在经过风干、过2毫米筛、挑除柄枝落叶及作物根茬等有机物质、磨碎、直至全部土样通过40目筛后装瓶备用。

这里需要指出的是,为了使土壤化学分析工作者对自己所分析的土壤有一定的感性认识,分析工作者必须适当地参与野外调查工作、采集土样和观察并记录土壤剖面性状,包括挖掘土壤剖面,划分剖面层次;观察并记录各土层的颜色;剖面各层有无铁子、锰结核及钙结核,它们的大小及分布状况;测试各土层的pH及泡沫反应(盐酸反应);探测各土层土壤的坚实度、孔隙及物理构造等。这些工作对于分析工作者全面认识土壤,确定土壤化学分析项目、选择适宜的分析方法乃至对分析结果的应用与解释都是有所帮助的。直至今日我仍然认为,这些做法对于培养土壤化学分析人员有积极作用,值得坚持下去。

二、关于对土壤胶体的认识

现代科学研究表明,土壤胶体(土壤中 $<1\mu\text{m}$ 的固体颗粒)是土壤许多物理化学性质的基础,是土壤性质最活跃的组成成分。它的含量及其自身的化学组成对土壤肥力具有特别重要的意义。

过去,我们对化学胶体部分的认识是不足的。起初,我们只将供试土样中 >2 毫米的石砾分离后,即对土壤试样进行全量分析。1934—1937年间,美国著名土壤学家J.梭颇(J. Thorp)受聘出任地质调查所土壤研究室的主任技师,他强调了土壤胶体对土壤的重要性。他指出,人们要了解钟表,不能仅简单地把钟表研磨成粉进行全量分析,如果是这样,人们就不可能认识钟表;如果人们把钟表的各个另部件拆卸下来,研究各部件的构造及功能,这样人们对钟表的本质就有了全面的了解。而土壤胶体就是土壤的一个重要的“部件”。这样,我

们开始重视对土壤胶体性质的研究。

研究表明,土壤胶体的 $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值,能反映成土过程的特点,因此,它常作为区分土类的指标之一。

要研究土壤胶体必须先分离出土壤胶体,而要分离土壤胶体又须先去除土壤中碳酸盐。在30年代,由于我们忽视了这一点,因而分离出来的土壤胶体总是含有一定数量的碳酸盐。现在,分离土壤胶体时,土壤必须先用 0.05mol/L 或 0.1mol/L 盐酸处理数次,以去除土壤中的 CaCO_3 。但是,如果土壤用盐酸处理次数过多,将会影响土壤胶体表面特性。

三、关于土壤的交换吸附性能

土壤的交换吸附性能主要取决于土壤胶体的数量和性质。有人认为,土壤的交换吸附性能在农业生产上的作用仅次于光合作用。因为,如果土壤不具备对作物养分吸附和交换的能力,作物就犹如生长在砂介质中一样,是难以获得高产的。

土壤阳离子交换量(CEC)是土壤胶体的主要属性之一,是由土壤胶体的表面积所决定的。 $2:1$ 型的粘土矿物,其CEC为 $60-100\text{Cmol/kg}$;而 $1:1$ 型的粘土矿物,其CEC为 $10-15\text{Cmol/kg}$ 。土壤阳离子交换是代表土壤性质的一个参数。例如东北黑土为 $30-50\text{Cmol/kg}$;红壤为 10Cmol/kg 。石灰性土壤多呈盐基饱和状态,其阳离子的组成以 Ca^{2+} 为主,土壤盐基交换量通常是一个常数,只有在特殊条件下,例如在根际土壤里,由于受作物选择性吸收养分的影响,土壤盐基交换是才显示出一点变化。

四、关于土壤酸度

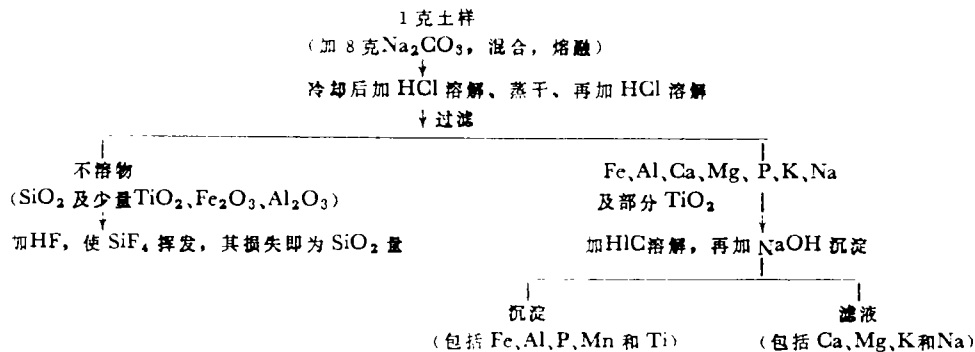
1932年我们开始用氢发生器测定标准的 pH 值,随后,改用汞电甘极为参比电极,以铂金电极(加醌氢醌)为指示电极。目前则用玻璃电极测定土壤悬浊液的酸度,并注意到此法受电极在土壤悬浊液中的位置、水土比例、平衡时间和温度等诸多因素的影响,这些将在一定程度上影响测定结果。因此,在测定土壤酸度时,应对方法作些明确的规定,以增加分析结果的可比性。

在野外,土壤 pH 指示剂和试纸仍是速测土壤 pH 的主要方法。但是,由于土壤胶体对指示剂的吸收,因而常常干扰了测定结果。因此,我们采用了不同 pH 范围的指示液,以适用于不同的土类。

土壤酸度不仅是由土壤溶液中 H^+ 引起的,对灰化土和黄壤而言,其胶体所吸附的 H^+ 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 等在用中性盐(一般用 KCl 溶液)淋洗时,将分别产生 HCl 、 AlCl_3 和 CaCl_2 。其中 HCl 当然是酸性的,而 AlCl_3 则因水解而形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀及 3 个分子的 HCl ,后者可用 NaOH 滴定,其测得数值是为“交换性酸度”。

五、关于土壤全量分析

在1932—1934年间,测定土壤矿物元素采用熔融法,即将土样与 Na_2CO_3 在铂金坩埚中熔融,然后进行 Si、Ti、Al、Fe、Ca、Mg、K 和 Na 等元素的系统分析。其分析流程表解如下:



上述土壤矿质元素的分析流程, 是一个较完善的定量分析方法, 它和当今的仪器分析法相比, 虽分析程序冗长, 但它以可使分析工作者学习到分析化学的基本知识, 有助于对仪器分析方法的掌握。

对土壤中的K、Na、Ca和Mg的分析, 早期是用火焰光度计测定的。它以乙炔为能源, 在雾化室内将待测液中的元素进行低温激发。但此法不能分析Mg元素。

目前, 市售的火焰光度计较我们当时自行装置的设备要先进得多, 但用于测定Mg, 其准确度仍不高。

六、关于土壤有机质

测定土壤有机质含量有两种方法, 一种是干烧法, 另一种是湿烧法。

干烧法的基本方法是, 将有机质经高温处理分解成 CO_2 , 再将其吸收入苏打石灰管中, 管子的增重, 即为 CO_2 重, 然后换算为有机质的量。当然, 在 CO_2 被苏打石灰管吸收前, 要通过一系列的气体净化装置。

湿烧法即常用的容量法。在有土壤试样的试管内加入 0.2mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{—H}_2\text{SO}_4$ 混合液, 在 $170\text{—}180^\circ\text{C}$ 的油浴中氧化分解, 再以 0.05mol/L 的 FeSO_4 溶液滴定碳(C)对于 $\text{K}_2\text{Cl}_2\text{O}_7$ 的还原量, 最后计算出碳量。此法在本世纪30年代几乎同时由美国的 Schollenbery 和前苏联的 Tyulin 提出的。至今此法已沿用了半个多世纪, 但它仍不失为一个简便而又较准确的方法。

碳是有机质的基本组成元素, 按土壤有机的平均含碳量为58%计, 则测得的碳量乘以1.724系数($100/58$)即为土壤有机质量。

七、关于土壤氮

1883年J. Kjeldahl 提出测定氮素方法以来, 迄今已沿用了100多年。其间, 除对催化剂及蒸馏方法有所改进外, 其基本方法仍保持不变。但随着仪器分析方法的问世和不断地发展, Kjeldahl 方法受到了挑战。目前, 碳—氮联合分析仪在我国已有所应用。但由于该仪器需要氮气作载体及较严格的恒温条件, 加之其测定结果的精度不够理想, 所以在土壤化学分析中尚未能广泛的使用。

八、关于土壤磷

从早期所积累的分析资料来看,我国红壤荒地的含磷(P_2O_5)量一般 <1 克/千克土,东北黑土及江淮平原的潮土(次生黄土)为1.3克/千克土。因此,除了已经施有大量磷肥的太湖流域的高产水稻土外,我国大部分土壤仍需施用磷肥。

土壤中的有机磷以磷脂和核酸为主,约占有机磷量的50%上下。在石灰性土壤中无机磷以磷酸钙为主,在红黄壤中则以磷酸铁和磷酸铝为主。

在30年代,测定土壤磷一般用容量法,即将土样与 $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ 熔融。磷酸盐的溶液用钼酸铵沉淀,形成黄色 $(NH_4)_3 \cdot PO_4 \cdot 12MoO_3$ 沉淀物,经0.1mol/L的NaOH溶解后,再用0.1mol/L HCl滴定多余的NaOH,从碱液的消耗量,计算出 P_2O_5 的含量。在比色法替代容量法后,即用光电比色计与标准磷溶液比色,最后计算出含磷量。

土壤中能为弱酸提取的磷,是易为植物利用的速效磷。它们包括 $Ca_5(PO_4)_2$ 、 $Ca_4(PO_4)_2$ 、CaF(磷灰石类)、 $AlPO_4$ 和 $FePO_4$ 等。高度风化的砖红壤含磷量(P_2O_5)虽高达2克/千克,但施用仍有明显效应。

1945年,Bray及Kurtz提出了应用 $NH_4F + HCl$ 液(Bray P_1 及Bray P_2)测定土壤中的速效磷。在操作过程中我们发现 F^- 极易腐蚀玻璃器皿。1947年,我提出用0.1mol/L NaOH作为提取土壤中交换性磷的提取剂,但土壤溶液呈悬浊态,为此,再加入5毫升0.3mol/L HCl,使提取液最终成为10毫升的0.1mol/L HCl,此时土壤溶液出现沉淀而易于过滤。测得的磷即为“交换性磷”及“酸溶性磷”。此改进方法曾得到美国伊利诺大学土壤肥力实验室的赞同。

早在本世纪中期,契利可夫(Чуриков)将土壤中的磷分为以下5个等级:

1. 为饱和 CO_2 水(pH3.8)所能提取的磷。它包括 $CaHPO_4$ 和 $MgHPO_4$ 等,是植物能吸收利用的磷。

2. 为0.5mol/L醋酸所能溶解的磷。它们是磷酸钙和一部分易于分解的磷灰石、磷酸铝及有机态磷,在酸性及弱酸性土壤中能为植物所利用。

3. 为0.5mol/L HCl所能溶解的磷。它包括磷灰石、磷酸铁、碱性磷酸铁以及一部分有机态磷。在施用石灰的酸性土壤中,它们可为多年生牧草吸收,还可供后作利用。

4. 为3 mol/L NH_4OH 所能提取的磷。包括有核心构造和无核心构造的有机磷,经微生物分解后可供植物利用。

5. 不能被上述4种试剂所能提取的磷。属于对植物无效的磷,尤其是在石灰性土壤中,即使种植绿肥牧草,也不能增进这部分磷的活性。

表2 土壤有效性磷含量分级

含磷量(P,克/亩)	等级
<2.5	极低
2.5—4.5	低
4.5—5.5	中
5.5—6.9	高
<6.9	极高

提取土壤中有效性磷的Olsen法(0.5mol/L $NaHCO_3$ 溶液)适用于中性及微酸性水稻土。但测定条件必须保持一致,所测结果才有可比性。

根据国内外的资料,土壤有效性磷含量可分为5个等级(表2)。

九、关于土壤钾

土壤中的钾主要以无机态存在。按其对应作物的有效性可分为速效性钾(包括水溶性及交换性钾)、缓效钾和矿物态钾3类。三者之间处于动态平衡之中。

1932年,我们用L.smith的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCO}_3$ 碱熔融法测定土壤中的钾量。后来改用 NaOH 在镍(或铝)坩埚中进行熔融(温度为 321°C),无需铂坩埚及通风橱等设施。

土壤速效钾以交换性钾为主。通常用 $1\text{mol/L NH}_4\text{OAc}$ 提取,只要提取3次,即可将土壤中绝大部分速效性钾提取出来。

本世纪中叶,美国伊利诺大学农学系的E.E.Detrick提出用 1mol/L HNO_3 在煮沸(10分钟)的条件下提取缓效性钾。这个方法经南京土壤研究所在玉米、高粱等作物上的试验,证明土壤中缓效性钾的提取量与作物的含钾量有良好的正相关性。

已有近百年历史的电超滤(EUF)法用于测定土壤供钾能力上具有一定的意义。但由于该方法要有较稳定的实验条件(如 pH 、温度及电压等),并且在一定的间隔时间内要多次采样分析,因而在实际应用上受到一定的限制。

十、关于土壤微量元素

土壤中的微量元素含量一般在万分之几到十万分之几($n \times 10^{-4} - n \times 10^{-5}$)。土壤中与植物生长有关的微量元素有硼、铜、锌、铁、钼、氯、钴和钒等。

土壤微量元素含量受成土母质影响极大,而速效性微量元素含量又要受土壤 pH 、水分、电位及通气性和作物习性的影响。

在进行土壤分析时,一般仅分析硼、钼和锌的全量及其速效性量。

近50年来,土壤分析方法有了极大的发展,已从单纯的化学分析发展到物理化学分析。目前,仪器分析已逐渐占主导地位。这对提高分析速度和分析结果重现性都是十分有利。

但是,我们认为,化学分析方法是土壤化学分析的基础,系统地掌握和熟悉这些方法,对土壤化学分析工作者是必不可少的。从我国的具体国情出发,在今后相当一段时间内,土壤化学分析方法依然是我们研究土壤,认识土壤的主要手段之一。因而这方面的工作不应受到忽视。

参 考 文 献

- [1] 李庆远、鲁如坤、陈家坊,土壤分析法(第2版),科学出版社,1958。
- [2] 南京农业大学主编,土壤农化分析(第2版),农业出版社,1989。
- [3] Soil testing and plant analysis (3rd ed), Soil Sci. Soc., America, Madison, U. S. A., 1990.