

# 土壤有效态成分标准物质研制中的几个问题

史学正 韦启璠 黄铨 张连弟 徐俊祥 鄢明才 王春书 顾铁新 迟清华

(中国科学院南京土壤研究所)

(地质矿产部物探化研究所)

**摘要** 本文重点探讨了土壤有效态成分标准物质研制过程中所遇到的3个问题,即制样粒度和不同烘干温度对土壤有效态成分量值的影响以及土壤有效态成分的稳定性。试验结果表明,过60目筛的粒度已符合标准物质的均匀度要求,样品在105℃烘干不影响其量值的参比性能。经过3年5次的抽样检测表明土壤有效态成分的量值是稳定的。

**关键词** 土壤有效态成分;制样粒度;烘干温度;稳定性

随着社会经济的发展、科学技术的进步和国际交流的频繁,分析测量值的准确性和可比性日益为人们所关注。标准物质是一种或多种特性已经被很好确定了物料或物质,应用于测量仪器的校准、测试方法的评价、测试人员的考核、实验室认证、产品论证、质量管理与保证以及技术仲裁等方面<sup>[1]</sup>。我国土壤标准物质研制起步较晚,于80年代中至90年代初先后研制出2批土壤标准物质,地质矿产部物化探研究所于80年代中期研制了土壤化学全量成分标准物质。1992年,中国林业科学院林业研究所研制了3个包括化学全量成分和部有效态成分的森林土壤标准物质。我们从1991年起历时数年研制出适用于全国主要土壤类型、定值项目较多使用较广的6个土壤有效态成分标准物质,并已经国家技术监督局审定批准为国家一级标准物质(GBW07412~BGW07417)。本文将着重探讨在土壤有效态成分标准物质研制过程中所遇到的3个问题,即制样粒度和不同烘干温度对土壤有效态成分量值的影响以及土壤有效态成分随存放时间推移的稳定性。所采集的6个土壤样品除湖北黄梅县为水稻田以外,其余都为旱耕地,其土壤类型分别为辽宁开源的筒育湿润淋溶土(棕壤)、河南安阳的淡色潮湿雏形土(潮土)、四川简阳的紫色湿润雏形土(紫色土)、湖北黄梅的铁渗水耕人为土(水稻土)、江西余江的粘化湿润富铁土(红壤)、广东花县的筒育湿润铁铝土(赤红壤)。这些土壤类型既包括了我国典型的酸性、中性和石灰性土壤,又覆盖了我国主要农业区的土壤类型<sup>[2]</sup>。定值分析方法均采用国家标准方法<sup>[3]</sup>或国内外通用的常规分析方法<sup>[4]</sup>。

## 1 制样粒度对有效态成分量值的影响

为确保标准物质的均匀性,不致在研制、搬运过程中发生颗粒分层分异导致成分量值的变化,研制过程中多采用充分研磨的方法,一般要求过200目筛。然而在土壤有效态成分常规分析中,为使其量值更能反映“自然状态”的客观实际,尽可能少破坏原来的土壤颗粒,而统一规定pH和有效态成分测定用过10目或20目筛的土样;有机质、氮素和交换性离子等测定用过60目筛的土样<sup>[4,5]</sup>。在土壤有效态成分标准物质样品制备过程中,如果采用过10目的土样,那么由于土样颗粒过粗,就会发生不同粒径的颗粒产生分层分离现象,很难保证标准物质的均匀性;相反如果土壤制样粒度过细,就无法保证土样尽可能接近“自然状态”的

客观实际。为了兼顾这两个方面,我们选择了 4 个土样,按过 10 目、40 目、60 目和 100 目 4 个粒级分别分析可能因制样粒度不同而量值有较大变化的 5 个项目(表 1)。从表中可以看

表 1 制样粒度对土壤有效态分量值的影响

土壤类型 1	制样粒度 (目)	有效磷 (mg/kg)		速效钾 (mg/kg)		有效铁 (mg/kg)		有效铜 (mg/kg)		阳离子交换量 (cmol(+)/kg)	
		均值	变幅(%)	均值	变幅(%)	均值	变幅(%)	均值	变幅(%)	均值	变幅(%)
潜育水耕 人为土 (江苏南京)	10	2.53	—	80.0	—	45.6	—	4.88	—	19.2	—
	40	2.62	3.6	99.0	23.8	47.6	4.4	4.95	1.4	19.6	2.1
	60	2.73	7.9	99.9	24.9	48.7	6.8	4.91	0.6	19.4	1.0
	100	2.64	4.3	11.4	42.5	50.4	10.5	4.95	1.4	19.7	2.6
筒育湿润 铁铝土 (广东花县)	10	19.1	—	50.7	—	131	—	0.42	—	5.29	—
	40	19.9	4.2	54.6	7.7	132	0.8	0.46	9.5	5.28	-0.2
	60	20.0	4.7	62.4	23.1	135	3.1	0.48	14.3	5.23	-1.1
	100	20.0	4.7	70.2	38.5	136	3.8	0.48	14.3	5.39	1.9
淡色潮湿 锥形土 (河南安阳)	10	12.5	—	197	—	2.68	—	0.67	—	12.2	—
	40	13.6	8.8	203	3.0	3.30	23.1	0.75	11.9	12.3	0.8
	60	14.2	13.6	204	3.6	3.76	40.3	0.73	9.0	12.3	0.8
	100	15.7	25.6	210	6.6	4.72	76.1	0.77	14.9	12.3	0.8
粒化湿润 富铁土 (江苏西余江)	10	14.9	—	97.5	—	27.8	—	2.85	—	9.91	—
	40	15.3	2.7	99.7	2.3	29.9	7.6	2.84	-0.4	9.88	-0.3
	60	15.6	4.7	107	9.7	32.9	18.3	3.20	12.3	9.69	-2.2
	100	17.0	14.1	127	30.3	48.2	73.4	3.71	30.2	10.0	0.9

- 1) 制样粒度供试样是在标准物质样品采集的同时单独采集的,其中水耕人为土则采自南京市郊。
- 2) 变幅是指相对于过 10 目样的变幅,如求过 60 目样的变幅为(60 目样品测定值-10 目样品测定值)/10 目样品测定值×100%。

出,除个别有效态分量值外,绝大多数量值都随制样粒度减小而有不同程度的增高,阳离子交换量随制样粒度减少其变幅不大,相对来说速效钾和有效铁的变幅要大一些,尤其是淡色潮湿锥形土和粘化湿润富铁土的有效铁变幅最大。从其变幅较大的速效钾,淡色潮湿锥形土的有效磷、有效铁和有效铜,以及粘化湿润富铁土的有效磷、有效铁和有效铜的量值来看,过 60 目样的量值较过 100 目样的量值变幅小得多,因此,为尽可能符合常规分析对土壤粒度的要求,又能确保标准物质的均匀度,最后确定标准物质样的制样粒度为 60 目。6 个标准物质样经过 60 目筛的加工处理,对其均匀性进行了检测,结果显示,除 GBW0716 号样有效锰 F 值为 2.04,比临界值 2.02 略高外,其它各项均小于临界值,这表明过 60 目筛的样品能达到标准物质均匀度要求。

## 2 不同烘干温度对有效态分量值的影响

分析测定土壤有效态含量时常采用风干土样,一般认为风干土样随着存放时间的推移,其量值可能会有变化,但变幅多大尚未发现有文献报道。要研制土壤有效态成分标准物质,就必须确保有效态分量值随存放时间的推移控制在允许范围之内。普遍认为风干土样随存放时间的推移会引起土壤有效态分量值变化的主要原因是土样进一步缓慢失水、有关

土壤微生物活动以及某些易变矿物的老化。在分析测试工作中,所选择标准物质的特性量值接近待测物量值,或者说基本上在待测物可能含量范围内,但并不要求土壤有效态成分标准物质的状态一定要与室内风干土的“自然状态”完全一样,而确保其量值的稳定性则是研制土壤有效态标准物质的关键。为了使土壤有效态成分标准物质在长期保存中具有良好的稳定性,就必须把土壤标准物质样烘干去除水分和灭菌,那么多高的烘干温度才能满足标准物质稳定性的要求,又能使土壤标准物质样尽量少受到影响呢?为此,我们选取了4种土壤样品,分室温、60℃、80℃以及105℃四种不同烘干温度处理,然后检测其有效态成分量值的变化(表2)。结果表明,随烘干温度升高,有效态成分量值有增高的也有降低的,其中河南

表2 不同烘干温度对土壤有效态成分量值的影响

土壤类型	干燥温度	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	有效铁 (mg/kg)	有效锰 (mg/kg)	有效铜 (mg/kg)	有机质 (g/kg)	全氮 (g/kg)
淡色潮湿 锥形土 (河南安阳)	室温	18.0	203	5.89	165	0.96	14.2	0.82
	60℃	18.1	193	8.37	161	1.06	14.2	0.80
	80℃	19.6	195	10.7	160	1.13	14.2	0.78
	105℃	19.7	206	14.0	154	1.28	14.4	0.79
	c. v. (%)	4.9	3.1	35.3	2.8	12.1	0.7	2.1
	变幅(%)	9.5	1.5	137	-6.7	33.3	1.4	-3.6
潜育水耕 人为土 (江苏南京)	室温	3.68	101	59.1	99.5	5.85	26.2	1.72
	60℃	3.68	111	61.3	100	5.68	25.8	1.68
	80℃	3.92	144	57.0	93.7	5.43	25.6	1.62
	105℃	4.92	164	56.4	90.7	5.37	25.8	1.58
	c. v. (%)	3.6	22.4	3.8	4.7	4.0	0.97	3.8
	变幅(%)	33.7	62.4	-4.6	-8.8	-8.2	-1.5	-8.1
粘化湿润 富铁土 (江西余江)	室温	20.6	108	37.3	19.5	2.94	1.40	0.72
	60℃	20.4	102	39.9	20.4	2.98	1.43	0.77
	80℃	20.5	98.8	45.4	20.0	2.89	1.42	0.72
	105℃	20.6	95.5	51.4	18.0	2.90	1.42	0.73
	c. v. (%)	0.5	5.3	14.4	5.4	1.4	0.9	3.2
	变幅(%)	0.0	-11.6	37.8	-7.7	-1.4	1.4	1.3
筒育湿润 铁铝土 (广东花县)	室温	28.1	62.5	168	5.08	0.60	13.7	0.80
	60℃	27.4	58.0	167	4.57	0.44	13.4	0.70
	80℃	28.0	57.8	172	5.03	0.56	13.6	0.70
	105℃	28.6	59.4	175	5.26	0.49	13.2	0.68
	c. v. (%)	1.8	3.7	2.2	5.9	13.7	1.7	7.5
	变幅(%)	1.8	-4.9	4.2	3.5	-18.3	-3.6	-15.0

1) 变幅=(105℃干燥样的测定值-室温风干样的测定值)/室温风干样的测定值×100%。

安阳淡色潮湿锥形土的有效铁和有效铜,江苏南京潜育水耕人为土的有效磷和速效钾,江西余江粘化湿润富铁土的有效铁等都随烘干温度升高,其量值有不同程度的增加。但大多数项目增减不明显,随烘干温度增加绝大部分量值的变幅小于10%。通过105℃与室温处理测定值比较分析,淡色潮湿锥形土的有效铁(+137%)和潜育水耕人为土的速效钾(62%)变化最大,但就总体而言大部分项目变化不大(<20%),因此,为了确保标准物质的稳定性,我们在研制过程中采用了105℃24h的干燥处理。

表 3 土壤有效态成分标准样的稳定性检验

检测项目	检测日期	GBW07412 筒育湿润 淋溶土 (辽宁开源)	BGW07413 淡色潮湿 锥形土 (河南安阳)	BGW07414 紫色湿润 锥型土 (四川简阳)	BGW07415 铁渗水耕 人为土 (湖北黄梅)	BGW07416 粘化湿润 富铁土 (江西余江)	BGW07417 筒育湿润 铁铝土 (广东花县)
有机质 OM (g/kg)	1993.10	17.6±0.4	13.9±0.2	11.7±0.3	37.8±0.4	15.9±0.2	14.2±0.2
	1994.07	17.8±0.2	14.1±0.1	11.9±0.3	39.2±0.5	15.9±0.2	14.8±0.3
	1995.01	17.9±0.3	14.8±0.3	12.1±0.8	38.8±0.6	17.0±0.2	15.1±0.1
	1995.10	18.3±0.2	14.6±0.4	12.0±0.3	38.3±0.1	16.3±0.1	14.8±0.1
	1996.05	18.0±0.1	14.4±0.1	12.0±0.3	38.3±0.5	16.3±0.1	14.6±0.2
	c.v.(%)	1.4	2.6	1.3	1.5	2.8	2.3
全氮 N (g/kg)	1993.10	1.09±0.01	0.84±0.02	0.94±0.03	2.22±0.03	0.78±0.02	0.76±0.02
	1994.07	1.09±0.01	0.84±0.03	0.93±0.02	2.20±0.04	0.79±0.03	0.78±0.03
	1995.01	1.04±0.02	0.84±0.02	0.88±0.03	2.12±0.02	0.75±0.01	0.76±0.01
	1995.10	1.11±0.02	0.82±0.02	1.01±0.06	2.18±0.01	0.77±0.02	0.77±0.02
	1996.05	1.09±0.03	0.87±0.02	0.94±0.02	2.18±0.04	0.78±0.02	0.81±0.01
	c.v.(%)	2.4	2.2	5.0	1.8	2.0	2.7
速效钾 K <sup>+</sup> (mg/kg)	1993.10	177±8	243±2	268±7	172±2	154±2	194±1
	1994.07	173±3	242±2	293±2	162±3	157±3	197±1
	1995.01	173±1	245±3	299±5	157±1	155±2	196±3
	1995.10	178±1	254±2	299±4	161±2	160±3	196±1
	1996.05	171±2	251±1	279±2	157±1	157±2	199±2
	c.v.(%)	1.7	2.2	3.0	3.8	1.5	1.0
有效铁 Fe (mg/kg)	1993.10	96.8±0.3	34.0±0.4	25.1±0.1	252±1	32.7±0.2	82.7±0.3
	1994.07	87.1±2.7	33.6±0.9	24.9±0.4	228±4	25.0±1.0	73.7±0.6
	1995.01	90.7±3.1	34.3±0.6	25.7±0.3	233±6	27.3±3.8	78.6±0.8
	1995.10	86.8±0.6	32.3±0.3	24.3±0.3	228±2	24.4±0.1	77.2±0.6
	1996.05	87.3±13	31.9±0.5	25.0±0.2	244±1	30.2±0.9	78.3±0.7
	c.v.(%)	4.8	3.2	2.0	4.5	12.6	4.2
有效锰 Mn (mg/kg)	1993.10	208±2	150±1	195±1	50.5±0.6	16.0±0.5	10.0±0.1
	1994.07	190±1	137±1	179±1	48.9±0.2	15.9±0.2	11.3±0.3
	1995.01	203±5	145±1	190±1	47.0±1.5	15.8±0.6	10.0±0.3
	1995.10	190±1	150±1	191±2	52.7±0.9	17.7±0.3	11.7±0.1
	1996.05	198±1	141±3	189±4	49.1±0.9	16.3±0.9	10.7±0.5
	c.v.(%)	4.1	4.0	3.2	4.3	4.8	7.1
有效铜 Cu (mg/kg)	1993.10	1.98±0.02	1.12±0.02	0.80±0.02	7.26±0.07	2.72±0.03	0.50±0.05
	1994.07	2.02±0.09	1.16±0.02	0.93±0.02	7.25±0.15	3.03±0.07	0.65±0.05
	1995.01	2.02±0.15	1.11±0.06	0.87±0.06	6.99±0.09	2.78±0.13	0.53±0.05
	1995.10	2.07±0.03	1.16±0.02	0.87±0.01	7.11±0.03	3.00±0.05	0.62±0.03
	1996.05	2.13±0.06	1.21±0.03	0.88±0.04	7.33±0.12	2.88±0.03	0.63±0.03
	c.v.(%)	2.08±0.03	1.17±0.03	0.86±0.02	7.23±0.06	2.93±0.03	0.63±0.03
		2.6	3.2	4.8	1.8	4.3	10.5
阳离子 交换量 CEC (mol <sup>+</sup> /kg)	1993.10	14.96±0.17	13.16±0.03	22.99±0.39	18.20±0.34	10.24±0.18	5.69±0.16
	1994.07	15.47±0.36	13.08±0.49	23.98±0.39	17.86±0.40	11.44±0.54	6.08±0.13
	1995.01	15.83±0.01	13.22±0.24	23.68±0.05	18.49±0.10	10.38±0.08	5.94±0.18
	1995.10	15.99±0.11	13.14±0.12	22.92±0.15	18.55±0.01	10.08±0.06	6.01±0.05
	1996.05	15.61±0.11	13.32±0.24	22.90±0.25	18.44±0.28	10.34±0.05	6.02±0.07
	c.v.(%)	2.6	0.7	2.2	1.6	5.2	2.6

### 3 土壤有效态成分样的稳定性检测

人们普遍认为土壤有效态成分量值是不稳定的,随着土样存放时间的推移会有变化,对能否研制出土壤有效态成分标准物质表示疑虑,因此,土壤有效态成分标准物质的稳定性始终是人们所关心的焦点。诚然,在田间自然状态下,土壤有效态成分受诸多因素的制约<sup>2</sup>,所测得的量值仅仅是采样时期某种前处理条件下的含量。但样品经过 105℃ 24h 烘干灭菌,在密封、避光、室温< 28℃的条件下保存是否会发生量值变化?为此,我们在土壤有效态成分样制备完成后的 3 年间,每隔半年或一年对 6 个样品先后进行了 5 次(有效铜 6 次)检测,每个项目每次均重复 3~4 次,其结果列于表 3。表中 6 个项目 5 次(或 6 次)测定数据表明个别样品有效铁和有效铜虽有较大波动,但都不是有规律性的变化,在参加检测的 6 个样

