

从不同浸提剂所浸出的磷酸盐形态 探討几种速效磷測定方法的意义

黎耀輝

(西北农学院土壤农化系)

在前一报告^[1]中,作者通过室内化学分析及生物試驗証明,在所試的六种測定土壤有效磷的方法中,以 Olsen 的 0.5M NaHCO₃ 法与生物反应的相关性最好,馬乞金的 1% (NH₄)₂CO₃ 法和 Radet 的 3.5% 柠檬酸鈉法次之, Egner-Rim 的乳酸鈣法、Burriel-Hernando 的混合浸提液法和 Joret-Herbert 的草酸鈣法又次之。另外,从浸提出的磷量看,碳酸氫鈉法、馬乞金法和柠檬酸鈉法相当接近,可以列为同一数量級。乳酸鈣法、混合浸提液法和草酸鈣法浸出的磷量也很接近,可以列为另一較高的数量級。

但是相关分析,只能从数量上說明事物之間外在联系的密切程度,而要从本質上說明为什么不同方法浸出的磷量有所不同,并解释为什么不同方法与生物反应的相关性存在着差异,就必須首先对不同方法浸出的磷酸盐形态以及它們对植物的有效性有所了解。

在上述各方法的作者中,馬乞金認為 1% 碳酸鈣法在石灰性土壤中浸出的磷主要是鉄鋁磷酸盐和一些有机磷化物^[2]。Radet 認為柠檬酸鈉法能自土壤中浸出一半左右的磷酸二鈣^[3]。Olsen 認為 0.5M NaHCO₃ 法所浸出的磷来自土壤中磷酸鈣和磷酸鉄鋁的顆粒表面^[4]。至于乳酸鈣法、混合浸提液法和草酸鈣法,都沒有見到其作者談及所浸出的磷的形态。

本文根据溶度积原理,运用了 Lindsay^[5] 的計算法,对上述各种浸提剂可能浸出的磷酸盐形态进行了系統的推算,推算結果又以回收試驗重点地加以驗證,以便更好地将前文^[1]中所得的結果提高到理論上来分析它的意义。

一、速效磷浸出液所浸提的磷酸盐形态

本文計算所依据的各项常数見表 1。凡平衡溶液(浸提液)中有关离子乘积小于相应磷酸化合物的溶度积常数时,該化合物就可溶解而被浸提出来,反之就不能浸出。表 2 列出了这一計算的各项結果。

表 2 中的結果只是根据浸提剂对土壤磷酸盐的主要影响推算出来的,为了簡化計算工作和使推算成为可能,我們略去了一些次要因素,例如用浓度代替活度进行計算;浸提剂与土壤作用后,其本身变化不大的,我們便近似地將它看作沒有变化。所以,表 2 只是大致的估算。

回收試驗是将化学純的 CaHPO₄、Ca₃(PO₄)₂ 和 FePO₄·4H₂O 按每百克土 10 毫克 P₂O₅ (相当于 P 4.35 毫克)的用量施于前文^[1]中的两种土壤中,混勻后立即用各种浸提方法測定其有效磷含量,結果列于表 3。可以設想:如果推論是正确的,那么通过推算,飡

表 1 推算所依据的有关常数

化合物名称	分子式	计算公式	pK 值	文献依据
二水磷酸二钙	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pK} = \text{pCa} + \text{pHPO}_4$	6.56	[5]
无水磷酸二钙	CaHPO_4	$\text{pK} = \text{pCa} + \text{pHPO}_4$	6.66	[5]
八钙磷酸盐	$\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pK} = 4\text{pCa} + \text{pH} + 3\text{pPO}_4$	46.91	[5]
磷酸三钙	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{pK} = 3\text{pCa} + 2\text{pPO}_4$	32.5	[6]
氢氧磷灰石	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{pK} = 10\text{pCa} + 6\text{pPO}_4 + 2\text{pOH}$	113.7	[5]
碳酸钙	CaCO_3	$\text{pK} = \text{pCa} + \text{pCO}_3$	7.8	[6]
草酸钙	CaC_2O_4	$\text{pK} = \text{pCa} + \text{pC}_2\text{O}_4$	8.4	[6]
三水铝石	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{pK} = \text{pAl} + 3\text{pPO}_4$	33.8	[5]
磷铝石	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{pK} = \text{pAl} + 2\text{pOH} + \text{pH}_2\text{PO}_4$	30.5	[5]
氢氧化铁	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{pK} = \text{pFe} + 3\text{pOH}$	38.1	[5]
粉紅磷鉄矿	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{pK} = \text{pFe} + 2\text{pOH} + \text{pH}_2\text{PO}_4$	33.6	[5]
碳酸	H_2CO_3	$\text{pK}_1 = \text{pH} + \text{pHCO}_3 - \text{pH}_2\text{CO}_3$	6.47	[7]
		$\text{pK}_2 = \text{pH} + \text{pCO}_3 - \text{pHCO}_3$	10.32	[7]
磷酸	H_3PO_4	$\text{pK}_1 = \text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4 - \text{pH}_3\text{PO}_4$	2.12	[5]
		$\text{pK}_2 = \text{pH} + \text{pHPO}_4 - \text{pH}_2\text{PO}_4$	7.2	[5]
		$\text{pK}_3 = \text{pH} + \text{pPO}_4 - \text{pHPO}_4$	12.32	[5]
草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{pK}_1 = \text{pH} + \text{pHC}_2\text{O}_4 - \text{pH}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1.23	[7]
		$\text{pK}_2 = \text{pH} + \text{pC}_2\text{O}_4 - \text{pHC}_2\text{O}_4$	4.2	[7]
檸檬酸	HCit^-	$\text{pK}_3 = \text{pH} + \text{pCit} - \text{pHCit}$	5.4	[7]
檸檬酸鈣絡合物	CaCit^-	$\text{pK} = \text{pCa} + \text{pCit} - \text{pCaCit}$	3.17	[8]
硫酸鈣	CaSO_4	$\text{pK} = \text{pCa} + \text{pSO}_4$	4.22	[6]
水	H_2O	$\text{pK} = \text{pH} + \text{pOH}$	14.0	

表 2 六种方法可能浸出的磷酸盐形态

磷酸盐形态 \ 方法	碳酸鈉法	碳酸鈣法	檸檬酸鈉法	乳酸鈣法	混合浸提液法	草酸鈉法
水溶性磷酸盐*	+	+	+	+	+	+
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 二水磷酸二钙	+	+	+	+	+	+
CaHPO_4 无水磷酸二钙	+	+	+	+	+	+
$\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_8$ 八钙磷酸盐	+	+	-	+	+	+
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 磷酸三钙	±	±	-	+	+	+
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}$ 氢氧磷灰石	±	±	-	+	+	+
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 磷铝石	+	+	+	-	-	+
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 粉紅磷鉄矿	+	+	+	-	-	+
碱溶有机磷*(少量)	+	-**	+	-	-	+

* “+”表示能浸出，“-”表示不能浸出，“±”表示或许能浸出少量。

** 这两項不需推算即可判断能否被某种浸提剂浸出，为了便于說明問題列入此表。

** 碱溶性有机磷被加入的活性炭所吸附。

表3 各种浸提剂对土壤中不同磷酸盐的回收效果 (P_2O_5 毫克/100 克土)

土 样	浸 提 剂	不施磷				施 $CaHPO_4^*$			施 $Ca_3(PO_4)_2^*$			施 $FePO_4 \cdot 4H_2O^*$		
		有效磷	有效磷	增加量	回收率	有效磷	增加量	回收率	有效磷	增加量	回收率	有效磷	增加量	回收率
62003a	$(NH_4)_2CO_3$	1.5	7.4	5.9	59%	2.2	0.7	7%	7.2	5.7	57%			
	$NaHCO_3$	1.7	5.6	3.9	39%	1.9	0.2	2%	2.3	0.6	6%			
	檸檬酸鈉	2.5	5.3	2.8	28%	2.4	-0.1	-1%	3.6	1.1	11%			
	混合浸提液	17.5	27.0	9.5	95%	26.5	9.0	90%	15.0	-2.5	-25%			
	草酸鈹	18.5	24.0	5.5	55%	24.0	5.5	55%	22.5	4.0	40%			
62005a	$(NH_4)_2CO_3$	4.4	10.3	5.9	59%	5.0	0.6	6%	9.7	5.3	53%			
	$NaHCO_3$	4.5	8.6	4.1	41%	4.8	0.3	3%	5.5	1.0	10%			

* 每百克土壤施磷 P_2O_5 10 毫克。

为某种磷酸盐能够被某种浸提剂浸出,就应该在施有该磷酸盐的土壤处理中测得的有效磷含量大为增高;而根据推算认为某种磷酸盐不能被某种浸提剂浸出,则即使在施有该磷酸盐的处理中,测得的有效磷含量也不应有明显的变化。

对照表3与表2可以看出,凡根据理论推算认为能被某种浸提法浸出的磷酸盐,其回收率都较高,反之,则回收率很低甚至出现负值。由此可见,推算是基本正确的。

表3中的数据还有一些值得注意的地方。首先,所有应被浸出的磷酸盐回收都不完全。这是因为浸提是一个缓慢的溶解过程,在有限的时间內难以将沉淀完全溶解。另外,磷的固定或再沉淀也可能使回收不完全。

其次是磷酸铁的浸出量问题,碳酸氢钠法回收率有点偏低,这可能是因为磷酸铁在碱性不太强的情况下,溶解速度极慢^[9],在短短的半小时内,浸提量当然不会太多。然而草酸鈹的碱性也不强,浸提时间也只不过两小时,但浸出的磷量却较大,这或许是因为草酸根对铁离子有较强的络合能力^[8]所致。至于柠檬酸鈉法,浸提时间较长(20小时),碱性也较大(pH = 9.2),但回收量也不太高,这是不是由于磷的再沉淀引起或者还有其它原因,有待进一步研究。

另外,混合浸提液法对施磷酸铁的处理,其回收竟出现了较大的负值。这也許是在弱酸性条件下,不能被溶解的 $FePO_4 \cdot 4H_2O$ 对溶液中已被浸出的磷酸离子产生吸附作用的结果(定电位离子的吸附作用)。

二、各种方法的生物反应相关性与其所浸出的磷酸盐形态的关系

根据前文^[1]六种浸提方法与生物反应的相关程度的大致顺序是:碳酸氢钠法 > 碳酸鈹法 > 柠檬酸鈉法 > 乳酸鈣法 > 混合浸提液法 > 草酸鈹法。这顺序是和各该浸提剂所浸出的磷酸盐形态对植物的有效度有关。根据文献报告,在石灰性土壤上,水溶性磷酸盐、磷酸二鈣和磷酸八鈣等都是植物的良好磷源^[10],而磷酸三鈣、氢氧磷灰石和氟磷灰石等则很难有效^[10,11]。至于磷酸铁铝,其中某些种类虽在石灰性土壤上也有一定效果^[12-14],但毕竟数量有限,对植物营养的实际意义不会太大。

我們曾在陝西关中石灰性土壤上,用化学純的磷酸一鈣、磷酸二鈣和磷酸三鈣,以小麦为指示植物进行盆栽試驗^[15],試驗結果与一般文献論述十分一致(表4)。

表 4 石灰性土壤不同形态磷肥的肥效比較

处 理	不 施 磷	磷 酸 一 鈣	磷 酸 二 鈣	磷 酸 三 鈣
小麦幼苗期体内水溶性磷含量(ppm)	80—160	320—600	320—600	160
籽粒产量(克/盆)	21.08	58.91	51.22	21.97

根据上述各种磷酸盐对植物有效度的差异,并参看表 2、表 3 所列各种浸提剂所能浸出的磷酸盐形态,不难判断:草酸鈉法、混合浸提液法及乳酸鈣法与生物反应的相关性不可能很大,因为它们所浸出的磷酸盐中,有大量对植物无效的磷酸三鈣及氫氧磷灰石;柠檬酸鈉法由于对这一部分磷无浸出能力,故相关性較好,但另一方面,又因为它没有将对植物有效的八鈣磷酸盐浸提出来,故此方法与生物反应的相关性毕竟还不及碳酸氫鈉法和碳酸鈉法好。从表 2 和表 3 可知,碳酸氫鈉法和碳酸鈉法所能浸出的磷酸盐主要为磷酸一鈣、磷酸二鈣和磷酸八鈣(磷酸鉄鋁也能浸出,但在石灰性土壤中含本来就可能不多,故不重要),而这些磷酸盐在石灰性土壤上正好都是对植物有效的形态,所以它們与生物反应的相关性最高。

三、各种方法之間的相关性及浸出磷量差異原因的理論解釋

前一报告^[1]曾經指出,某些方法浸出的磷量相近,彼此之間的相关性也很高;另一些方法浸出的磷量彼此相差甚远,其方法間的相关性也較差。这些現象也可由表 2 所列各种方法浸出的磷酸盐形态的异同来加以解釋。

例如,碳酸氫鈉法与碳酸鈉法浸出的磷量十分接近,方法間的相关性极高($r=0.985$),这是因为这两种浸提剂性質相近,所浸出的磷酸盐种类基本相同(表 2),不同的只是由于在碳酸氫鈉法中加入了活性炭,故在其滤液中除去了碱溶性有机磷,由于被浸出的这部分有机磷一般含量很少,故此二法最后所测得的磷量很相一致。碳酸鈉法与柠檬酸鈉法浸出磷量較为接近,方法間的相关性也高($r=0.959$),这是因为它們浸出的磷酸盐形态大致相仿,所不同的主要只是柠檬酸鈉法没有能够自土壤中浸出八鈣磷酸盐。

乳酸鈣法和混合浸提液法由于它們所能浸出的磷酸盐形态基本相同,故不仅相关性較高($r=0.881$),而且浸出磷量也相差不多。它們的浸提物中都包括了大量磷酸三鈣和氫氧磷灰石,因而浸提磷量远比前三种方法大。

草酸鈉法能自土壤中浸出前述所有形态的磷酸盐,因而在六种方法中,所浸提出的磷量最大。

参 考 文 献

- [1] 黎耀輝: 几种測定石灰性土壤有效磷的方法的比較。土壤学报, 第 11 卷第 2 期, 215—219 頁, 1963 年。
- [2] 彼坚布尔斯基著(陈家坊等譯): 农业化学分析。第 230 頁, 科学出版社, 1955 年。
- [3] Joret, G. and Herbert, J.: The determination of phosphate requirements of soils. In: Soils and Fertilizers, Vol. 18, No. 4 (1506), 1955.
- [4] Jackson, M. L.: Soil Chemical Analysis. 1958.
- [5] Lindersay, W. L.: Phosphate phase equilibria in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol. 24, No. 3, 177—199, 1960.

- [6] Крешков, А. П.: Основы аналитической химии II. 1961.
- [7] 安得松著(周文譯): 化学計算. 上海科学技术出版社, 1961年。
- [8] 雅齐米尔斯基著(王慶等譯): 絡合物的不穩定常数. 1960年。
- [9] Huffman, E. O. et al.: Rates and mechanisms of dissolution of some ferric phosphates. *Soil Sci.*, Vol. 90, No. 1, 8—15, 1960.
- [10] Terman, G. L. et al.: Calcium phosphate fertilizers: I. Availability to plants and solubility in soils varying in pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 22, No. 1, 25—32, 1958.
- [11] Rogers, H. T. et al.: Efficiency of various phosphate fertilizers. In: *Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition*. edited by Pierre, W. H. et al. pp. 189—197, 1953.
- [12] Lindsay, W. L. et al.: Effectiveness of some iron phosphates as sources of phosphorus for plants. *Plant and Soil*, Vol. 14, No. 2, 118, 1961.
- [13] Marais, J. S.: The comparative agricultural value of insoluble mineral phosphates of aluminium, iron and calcium. *Soil Sci.*, Vol. 13, 355—410, 1922.
- [14] Taylor, A. M.: An evaluation of some iron and aluminum phosphates as sources of phosphates for plants. *Soil Sci.* Vol. 90, No. 1, 25—31, 1960.
- [15] 黎耀輝、杜忠誠等: 陝西关中石灰性土壤上磷肥形态比較試驗. 1959。(未发表)

APPRAISAL OF THE METHODS OF DETERMINING AVAILABLE FORMS OF PHOSPHATE EXTRACTED FROM SOILS

LI YAO-HUI

(North-western College of Agriculture)

(SUMMARY)

The forms of phosphate extracted from soils by various methods were established by calculation according to the law of solubility product. Ammonium carbonate solution may extract water soluble phosphates, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aluminum and iron phosphates, a little organic phosphorus and probably a little $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, similarly sodium carbonate solution may extract the same phosphates except those in organic forms. Sodium citrate solution extracts water soluble phosphates, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaHPO_4 , aluminum and iron phosphates, and a little organic phosphorus. Lactate solution and Burriel-Hernando's extractant extract all forms of calcium phosphates in soils, but not aluminum and iron phosphates as well as organic phosphorus. Ammonium oxalate solution extracts all the above forms of phosphate from soils.

Recovery test made on CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ confirmed the results from calculation.

The difference in the degree of correlation between the available phosphorus content as determined by the various methods and the response of crops to phosphorus fertilization was explained by the forms of phosphate extracted and the present knowledge of their availability.