

FJA-1 工作站与分光光度计联用测定土壤中磷

张连第

(中科院南京土壤研究所)

一、土壤全磷的测定

1. 分析意义及方法选择

土壤全磷含量即磷的总贮量，大部分以迟效态存在，土壤有效磷与全磷含量并不相关，全磷含量高时并不显示磷素供应充足，而土壤全磷量低于某一水平(P_2O_5 在 0.05—0.10% 以下)时，则往往意味着磷素供应不足。

土壤全磷测定，首先要求把土壤中无机磷全部溶解，同时把有机磷氧化成无机磷，使均成正磷酸盐进入溶液，然后对溶液中磷进行定量测定。所以土壤中全磷的分析一般分为样品分解和溶液中磷的测定两步。

土壤全磷样品分解方法较多，一般分为碱熔和酸溶两大类，碱熔又有 Na_2CO_3 和 $NaOH$ 两种， Na_2CO_3 融熔温度高 (920℃) 分解完全，是全磷分解的经典标准方法，可以作为仲裁方法，但融熔时需铂坩埚，一般不适于常规分析， $NaOH$ 融熔法分解亦较完全，接近 Na_2CO_3 法，不需很高的温度 (720℃)，可在银或镍质坩埚中融熔，所得溶液可同时测定全磷和全钾。酸溶法也有 $H_2SO_4-HClO_4$ 法和 $HF-HClO_4$ 法， $H_2SO_4-HClO_4$ 法对钙质上分解率较高，对酸性土分解不易完全，分解率在 97% 左右， $HF-HClO_4$ 法亦称酸的全分解法，可在铂或聚四氟乙烯坩埚中进行，其特点是溶液中引入其他盐类元素较少，溶液组成成分简单，适于全磷全钾及其他元素的系统分析。以上分解方法各有利弊，可根据要求及条件选用。

溶液中磷的测定方法也较多，一般有重量法，容量法和比色法，随着仪器分析发展，目前一般多用比色法，比色法又有钼黄法和钼蓝法，钼钼黄法适应浓度高范围广，灵敏度较低，多用于植物、肥料等含磷较高的样品分析。钼蓝法根据还原剂不同又可分为氯化亚锡还原、抗坏血酸还原及 1、2、4 有机酸还原法等。氯化亚锡还原法虽然灵敏度较高，但对显色酸度、温度、时间等要求都较严格，1、2、4 酸法也很少有人应用，现在多采用钼酸铵酒石酸锑钾抗坏血酸法测定磷，简称钼锑抗比色法。

为了与土壤全磷前处理相一致这里介绍的是，用 $HF-HClO_4$ 酸溶、钼锑抗显色，应用 FJA-1 型常规分析仪器工作站与分光光度计联用，比色法测定土壤全磷。

2. 方法要点

在高温条件下，土壤中含磷矿物及有机磷化合物，经 HF 和 $HClO_4$ 分解，然后用过量的酸溶解，溶液中磷酸盐在适宜的条件下，经钼锑抗显色成磷钼蓝，用分光光度计比色，由溶液的透光度计算磷的含量。

$$P\% = \frac{\rho \times V \times ts}{m \times 10^6} \times 100$$

式中， ρ 为根据透光度在标准曲线上查得的溶液中 P 的浓度； V 为显色后定容体积 (mL)； ts 为分取倍数是样品制备体积与显色时吸取体积之比； 10^6 为将微克换算成克；100 为换算成百分数； m 为样品的质量 (g)。

以往通常都是将显色后的溶液用手工倒入分光光度计的比色槽中逐个比色，读取透光度或消光度，在标准曲线上查出浓度，再计算成百分含量。

这里采用一流动比色皿代替 721 型或 722 型等分光光度计的比色槽，使显色后的溶液在流经流动比色皿中进行比色 FJA-1 型工作站采入透光度读数后，自动计算并打印出样品含磷百分数。这样不但减轻繁杂的比色手续，大大提高分析速度 (比原手工分析提高十多倍)，又避免由于各比色管之间的差异以及人工划曲线查曲线带来的分析误差，

提高了分析精度，也可避免因操作不慎溶液溅洒污染比色计。

3 试剂及仪器设备

- (1) HF (GB620—77) 分析纯试剂；
- (2) HClO_4 (GB623—77) 分析纯试剂；
钼锑贮存液：浓 H_2SO_4 (GB625—77) 153mL 缓缓倒入约 400mL 蒸馏水中搅匀冷却，10g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 300mL 60℃ 蒸馏水中，然后将 H_2SO_4 溶液倒入钼酸铵溶液中，再加 100mL 0.5% 酒石酸锑钾溶液，最后稀释到一升。
- (3) 钼锑抗显色剂：1.5g 抗坏血酸溶于 100mL 钼锑贮存液中，随用随配。
- (4) 二硝酚指示剂：0.2g 2, 6—二硝基酚或 2, 4—二硝基酚溶于 100mL 蒸馏水中；
- (5) 磷标准溶液：准确称取 105℃ 烘干的分析纯磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 0.4390g，溶于 200mL 蒸馏水中加浓 H_2SO_4 5mL，移入 1000mL 容量瓶中用蒸馏水定容，此为 100mg/L P 溶液，再稀释 20 倍为 5mg/L P 标准溶液。
- (6) 聚四氟乙烯坩埚；
- (7) 电炉；
- (8) 721 型分光光度计，1cm 流动比色皿及简易阀。
- (9) FJA-1 型常规分析仪器工作站（中科院南京土壤所技术服务中心研制）。
- (10) 分光光度法应用程序（中科院南京土壤所技术服务中心提供）

4 分析过程

(1) 样品前处理

称取通过 100 号筛孔土壤 0.2 克左右，放入聚四氟乙稀（或铂坩埚）坩埚中，加少量蒸馏水润湿土样，加 3mL HClO_4 试剂，再加 HF 5mL，在电炉上低温消化，至 HClO_4 大量发烟时取下稍冷，如溶液没有变清可补加 HF 5mL 继续消化，直至溶液清亮，将 HClO_4 蒸干，再沿坩埚壁加 1mL HClO_4 蒸干以赶走 HF，整个消化过程在通风橱中进行，最后用 1:1HCl 1mL 溶解残渣并用蒸馏水洗入 50mL 容量瓶中，定容摇匀（此溶液也可以供测全钾用）。

吸取清液 5mL 于 50mL 容量瓶中，加蒸馏水至 30mL 左右，加二硝基酚指示剂 1 滴，用氢氧化钠溶液及稀 H_2SO_4 反复调节至溶液显微黄色，加入 5mL 钼锑抗显色剂定容摇匀，同样方法做含 P 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6mg/L 标准系列溶液。

(2) FJA-1 型工作站与分光光度计联用的操作

显色好的溶液 30 分钟后，溶液流经流动比色皿（2cm 流动比色皿或 1cm 流动比色皿）进行比色（选用波长 700nm）。分光光度法程序启动后，首先进行人机对话，输入必要的参数、测量方式和比色条件。在作样品分析时，不再输入上述参数。然后逐个测定标准系列溶液，FJA-1 型工作站采集相应的读数，然后用线性回归或二次多项式拟合求出标准曲线方程的截距、斜率及相关系数。完成仪器标准化以后，启动样品测定程序，逐个输入样品号并流动测定样品，读数稳定后采入计算机，随即打印出样品号与溶液的浓度值，所有样品溶液浓度测定完毕后，再启动计算程序输入换算因数及每个样品重量，计算并打印出样品含磷百分数分析结果。

5 结果与讨论

表 1 的结果是用 FJA-1 型工作站与分光光度计联用流动比色和手工比色法分别对同一显色溶液各作 10 次测定的结果，表 2 是用 FJA-1 型工作站与分光光度计联用流动比色法和手工比色法，对土壤全磷同一消化液分别测定分析结果，根据实验结果表明，本法具有较高的测定精度和较好的重现性，在溶液含 P 0.3mg/L 时本法测定变异系数为 0.57，小于手工法的 3.76。从表 2 中也可看出，两种方法测定结果在允许误差（0.005%）范围以内。完全适用于土壤全磷的常规分析。

由于采用二次多项式拟合标准曲线，在一定范围内避免了由于化学或物理因素造成的误差。

表 1. 分光光度计与 FJA-1 型工作站联用法和人工法对磷显色液测定比较

次数	分光光度计与 FJA-1 型工作站联用法		人工测定法	
	读数 (T)	mg/L	读数 (T)	mg/L
1	365.0	0.289	36.5	0.28
2	362.8	0.2912	36.0	0.29
3	363.2	0.2909	37.0	0.27
4	361.0	0.2927	36.0	0.29
5	366.9	0.288	37.0	0.27
6	360	0.2936	35.5	0.30
7	362.9	0.2912	36.5	0.28
8	363.8	0.2906	37.0	0.27
9	361.3	0.2924	36.5	0.28
10	363.8	0.2905	37.0	0.27
平均值 X		0.291		0.280
标准差 S _x		0.0017		0.0105
变异系数 CV%		0.57		3.76

表 2 FJA-1 型工作站法与人工法测定土壤全磷比较

样品号	FJA-1 型工作站法	人工法
1	0.058	0.057
2	0.105	0.103
3	0.088	0.090

二 土壤有效磷的测定:

土壤有效磷是指能被作物当季吸收利用的磷素，测定土壤有效磷是合理施用磷肥的重要依据。也和全磷一样，分为提取和测定两步，提取剂的选择根据土壤性质而定，现在一般多用 0.5 mol/L NaHCO₃ 法，它特别适用于石灰性土壤，也可用于中性及酸性水稻土。对于强酸性土壤，也有用 0.03 mol/L NH₄F—0.025M HCl 提取法及 0.025 mol/L H₂SO₄—0.05 mol/L HCL 提取法的，不同提取剂各有特点，提取量也不相同，对各自测定结果的评价和应用也不同。只有用同一方法在相同条件下测定的结果才有相对比较的意义。因此，在报告有效磷分析结果时必须同时注明所用方法及测定条件（如提取温度、振荡或浸提时间，液土比例等）。可以根据土壤性质，测定目的要求，及实验室条件。选用浸提方法。浸提液中的磷的测定，同全磷测定一样，用钼锑抗法显色，用 FJA-1 型工作站与分光光度计联用流动比色法进行测定。

参考文献

- 【1】中国科学院南京土壤所，土壤理化分析，上海科技出版社，1978
- 【2】方建安，王教生，杨坤奎分析仪器（2）（26）1989
- 【3】中国土壤学会农化分析专业委员会，土壤农业化学常规分析方法，科学出版社，1983。