

对连续流动土壤分析仪测定土壤全磷测试条件的改进及其精度试验

李爱华 陆克玲 刘春哲 陈能荣

(吉林省土肥总站)

用匈牙利产TVG—8型连续流动分析仪,测定土壤全磷,原方法是用过10目筛的土样,全量磷、全量氮采用同一消煮液,钒钼黄自动比色。

设备引进后,经过我们大量测试结果表明,土样过10目筛,细度不够,测试结果的重现性差,影响测试精度。

本试验通过不同细度土样的对比试验,选择了适宜的样本细度,同时减掉了洗液,降低了标准母液的配制浓度,改进了测试条件,完善了测试方法。报告如下:

供试土样为吉林省的白浆土、灰棕壤、黑土、黑钙土、草甸土和冲积土等主要耕地土壤的耕层样。

一、仪器性能,测试方法简介

(一) 仪器的线性测量范围

土壤浓度标准液:相当于土壤含 P_2O_5 0.05—0.500%

比色波长:420nm

(二) 方法原理

待测液中的正磷酸盐能与偏钒酸盐和钼酸盐在酸性条件下形成黄色络合物。在一定范围内,黄色溶液的深浅与含磷量成正比关系。用光电比色计比色。

(三) 试剂及配制

1. 1.8N H_2SO_4 贮备液(二级)。

2. 钒钼酸铵溶液 15g钼酸铵 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (二级); 1g偏钒酸铵 NH_4VO_3 (二级);100ml高氯酸 $HClO_4$ (二级)70—72%或100ml硝酸 HNO_3 (二级)。将三种药品分别用蒸馏水溶解冷却后,混合定容到1升。

3. 0.6%焦亚硫酸钠 $Na_2S_2O_5$ (二级),现用现配。

4. 含硒(Se)硫酸 2g硒用沙浴消煮,溶于1000ml浓 H_2SO_4 中,冷却后取出200ml,用浓 H_2SO_4 定容到1000ml备用。

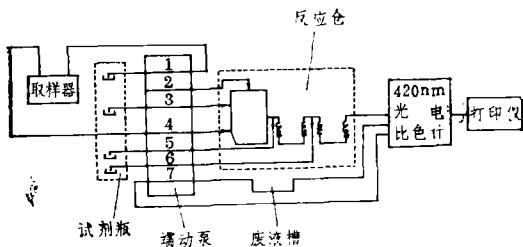
5. 标准溶液系列的配制 0.3834g磷酸二氢钾 KH_2PO_4 (二级,105℃烘过2小时),用1.8N H_2SO_4 定容到2000ml即为100ppm P_2O_5 标准母液。分别吸取母液50、100、200、300、400和500ml用1.8N H_2SO_4 定容到1000ml即为相当于土壤含 P_2O_5 0.050、0.100、0.200、0.300、0.400和0.500%的土壤浓度系列标准溶液。

(四) 待测液制备

称土1.000g (40—60℃, 烘6—8小时, 过60目筛), 用送样器放入试管底部, 加双氧水1ml, 再加含硒浓 H_2SO_4 5ml, 盖好胶塞后, 在密闭的消煮室里加热消煮, 先加到100℃, 保持30分钟, 再升至170℃, 保持90分钟, 冷却后加蒸馏水至100ml, 通气振荡搅拌均匀, 静置备用。第二天用自动吸样器取澄清液于待测试管中待测。

(五) 测试

用蒸馏水定零标准基线。用相当于土壤含 P_2O_5 0.200% 的标准样定为中间浓度值, 用相当于土壤含 P_2O_5 0.500% 的标准样定为最高浓度值。连续流动分析仪测定土壤全磷流程图见图1。



- | | |
|----------|--------------|
| 1. 绿—绿 | 水 |
| 2. 黑—黑 | 空气管 |
| 3. 桔红—桔红 | 水 |
| 4. 黑—黑 | 待测液 |
| 5. 黑—黑 | $Na_2S_2O_8$ |
| 6. 白—白 | 铝酸铵 |
| 7. 灰—灰 | 比色回管 |

图1 连续流动分析仪测定土壤全磷流程图示意图

取样器以每小时60个样本的速度自动取样, 通过蠕动泵将试样、试剂按比例吸入管道中, 进入反应仓充分混合后光电比色, 自动打印, 记录。

(六) 仪器精度检验

经6个不同土壤浓度含 P_2O_5 量的标准样33个样本测试值与理论值比较, 变异系数都在1.6%以下, 准确度和精密度都达到了要求。

(七) 仪器飘移度检验

将3个测值0.518%、0.519%、0.514%经2个小时测试, 飘移度小于1%, 仪器精度可靠。

二、测试条件的改进

(一) 降低标准母液浓度

匈牙利原方法配制标准母液含 P_2O_5 为5000ppm, 由于浓度高, 配制系列标准液时, 不易掌握。我们在测试中改为100ppm, 使配制系列标准液时, 操作方便准确。

(二) 去掉洗液

原方法在测试过程中, 用2%十二烷基硫酸钠溶液做洗液。经试验, 不加洗液不影响测试结果, 故我们在测试中去掉洗液。对6个不同土壤浓度的标准样33个样本, 不加洗液与加洗液测试对比结果见表1。

(三) 不同细度土壤样本的对比试验

我们通过10目、60目和100目不同细度土样的对比试验, 试验统计分析结果由表2可见, 土样细度与测试精度呈直接相关。10目土样两次测值相对平均偏差在5.01%以

室内编号	100目	60目	室内编号	100目	60目	室内编号	100目	60目
2	0.105	0.092	13	0.104	0.097	96	0.079	0.084
2	0.104	0.092	13	0.101	0.096	105	0.107	0.102
2	0.106	0.095	13	0.099	0.093	106	0.102	0.101
2	0.100	0.093	26	0.154	0.140	105	0.106	0.098
2	0.103	0.099	26	0.147	0.143	105	0.106	0.098
5	0.092	0.087	26	0.145	0.142	105	0.107	0.100
5	0.085	0.088	26	0.142	0.143	112	0.092	0.080
5	0.084	0.086	25	0.141	0.144	112	0.089	0.088
5	0.085	0.081	87	0.085	0.083	112	0.092	0.086
5	0.085	0.086	87	0.091	0.084	112	0.091	0.093
11	0.290	0.243	87	0.086	0.083	112	0.092	0.089
11	0.282	0.248	87	0.086	0.085	139	0.123	0.117
11	0.273	0.254	87	0.086	0.084	139	0.122	0.107
11	0.280	0.253	96	0.083	0.084	139	0.124	0.109
11	0.274	0.266	96	0.078	0.081	139	0.124	0.121
13	0.084	0.099	96	0.079	0.083	139	0.123	0.116
13	0.102	0.096	96	0.077	0.086			

表3 60目和100目土样对比试验结果 (P₂O₅%)

为了进一步研究100目和60目土样差异显著性,我们做了对比试验(见表3)。

目别	相对平均误差区 (%)	
	0—2.50	2.51—5.00
100目	80	20
60目	54	22
10目	26	14
	—	12
	—	18
	—	42

表2 100目、60目、10目土样对比试验结果

上的为60%,测定结果不可靠;60目、100目土样的测试结果均达到了精度要求。

项目	(I) 不加洗液测值P ₂ O ₅ %		(II) 加洗液测值P ₂ O ₅ %	
	0.050	0.100	0.050	0.100
0.050	0.050	0.049	0.052	0.050
0.100	0.099	0.101	0.104	0.104
0.200	0.212	0.204	0.209	0.209
0.300	0.306	0.305	0.300	0.304
0.400	0.411	0.409	0.409	0.416
0.500	0.502	0.502	0.503	0.510
0.600	0.600	0.600	0.604	0.603
0.700	0.700	0.700	0.701	0.701
0.800	0.800	0.800	0.801	0.801
0.900	0.900	0.900	0.901	0.901
1.000	1.000	1.000	1.003	1.003
1.100	1.100	1.100	1.103	1.103
1.200	1.200	1.200	1.203	1.203
1.300	1.300	1.300	1.301	1.301
1.400	1.400	1.400	1.404	1.403
1.500	1.500	1.500	1.503	1.510
1.600	1.600	1.600	1.604	1.603
1.700	1.700	1.700	1.701	1.701
1.800	1.800	1.800	1.801	1.801
1.900	1.900	1.900	1.903	1.903
2.000	2.000	2.000	2.004	2.003
2.100	2.100	2.100	2.103	2.103
2.200	2.200	2.200	2.203	2.203
2.300	2.300	2.300	2.301	2.301
2.400	2.400	2.400	2.404	2.403
2.500	2.500	2.500	2.503	2.510
2.600	2.600	2.600	2.604	2.603
2.700	2.700	2.700	2.701	2.701
2.800	2.800	2.800	2.801	2.801
2.900	2.900	2.900	2.903	2.903
3.000	3.000	3.000	3.004	3.003
3.100	3.100	3.100	3.103	3.103
3.200	3.200	3.200	3.203	3.203
3.300	3.300	3.300	3.301	3.301
3.400	3.400	3.400	3.404	3.403
3.500	3.500	3.500	3.503	3.510
3.600	3.600	3.600	3.604	3.603
3.700	3.700	3.700	3.701	3.701
3.800	3.800	3.800	3.801	3.801
3.900	3.900	3.900	3.903	3.903
4.000	4.000	4.000	4.004	4.003
4.100	4.100	4.100	4.103	4.103
4.200	4.200	4.200	4.203	4.203
4.300	4.300	4.300	4.301	4.301
4.400	4.400	4.400	4.404	4.403
4.500	4.500	4.500	4.503	4.510
4.600	4.600	4.600	4.604	4.603
4.700	4.700	4.700	4.701	4.701
4.800	4.800	4.800	4.801	4.801
4.900	4.900	4.900	4.903	4.903
5.000	5.000	5.000	5.004	5.003

表1 不同浓度标准样不加洗液与加洗液测试对比

100目和60目土样测值比较如下:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - nd^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{0.0064 - 50(0.000062)}{50 \times 49}} = 0.0011$$

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_d} = \frac{|0.12068 - 0.11406|}{0.0011} = 6.01$$

自由度 $n-1 = 49$

查 $t_{0.01} = 2.68$

100目土样测值和60目土样测值比较, 差异极显著。经计算100目土比60目土测值平均大约高0.007%。试验结果表明样本的细度, 直接影响测试结果的准确程度。100目变异系数为2.63%, 60目变异系数为2.77%, 均可达到精度要求。考虑操作条件和样本处理方便程度, 以60目样本为好。

三、测试条件改进后的精度试验

(一) 待测液重复测定

对30个60目土样处理后, 取二组待测液做重复测定, 测定结果见表4。

表4 全磷60目土样待测液重复测定

室内编号	第一次P ₂ O ₅ %	第二次	相对平均偏差 (%)	室内编号	第一次P ₂ O ₅ %	第二次	相对平均偏差 %
1	0.084	0.084	0	16	0.280	0.283	0.53
2	0.090	0.088	1.12	17	0.274	0.277	0.54
3	0.082	0.085	1.79	18	0.092	0.094	1.07
4	0.085	0.083	1.19	19	0.093	0.096	1.58
5	0.075	0.075	0	20	0.248	0.250	0.40
6	0.082	0.079	1.86	21	0.254	0.254	0
7	0.081	0.080	0.62	22	0.253	0.254	0.19
8	0.082	0.080	1.23	23	0.266	0.262	0.75
9	0.081	0.078	1.88	24	0.079	0.080	0.62
10	0.084	0.080	2.43	25	0.091	0.092	0.54
11	0.105	0.109	1.86	26	0.092	0.091	0.54
12	0.106	0.108	0.93	27	0.211	0.210	0.23
13	0.100	0.102	0.99	28	0.133	0.134	0.37
14	0.282	0.283	1.76	29	0.111	0.112	0.44
15	0.273	0.275	0.36	30	0.117	0.116	0.43

表4可见, 30个土样, 待测液重复测定结果, 相对平均偏差都在2.5%以内, 表明重复性好。

(二) 60目土样重复试验

对3个土类的100个土样, 粉碎后过60目筛, 每个土样进行两次称土、处理、正常测试, 测试结果进行数学统计分析列于表5。

(下转第95页)

长,积极的做法是在农艺措施上寻找出路。就育种工作而言,应选育耐低温品种,我省早春从播种至出苗需要20—30天,而耐低温的材料可以在较低的温度下发芽,提早出苗。另一种耐低温类型为后期灌浆快,如果遇早霜不会有大的减产。就栽培技术而言,可通过适时早播提早出苗,低洼地播种晚可考虑催芽种,抢回苗期可利用的有效积温,增施磷肥也可促进玉米早熟。总之,采取一系列得当的栽培措施可以保证低产田的有效积温被充分利用,使晚熟品种正常成熟,夺得高产。通过调查分析表明,土质肥沃气候条件好的地点适宜种丹玉13(公主岭刘房子乡)、铁单4和吉单131(伊通伊丹乡、双阳石溪乡)。土质不好的地区适宜种吉单101和四单8(农安低产田)。西部一些地区易种白单9、四单8(洮南洮东乡)和中单2(长岭县光明乡和扶余县永平乡)。

目前现有品种密度要求比较一致,以大穗型为主。4.0—5.0万株/公顷就可以发挥出品种的产量优势,密度超出这个范围就容易减产。中部地区种植密度基本适宜,不能继续增加。而西部地区密度偏低,传统的密度为3—4万株/公顷,调查发现有些地方不足3万株/公顷。这些地区在增施肥料的同时应加大密度。由于西部干旱少雨,抓不住苗,因此要提高播种密度,密度过小发挥不了品种本身的潜力。但高密度需要高水肥条件。西部地区土壤肥力低,气候干旱,密度以4万株/公顷为宜。要使中部单产有突破性的提高,则需要有新的适于密植的品种。这就要求科研部门尽快育出密植型新品种。

为使我省玉米中低产田产量提高,必须根据实际条件,抓好以上三项主要增产措施,并把防治玉米螟做为一项重要措施来抓。政府要制定适宜的农业政策,鼓励农民向土地增加投入,种好田,养好田,实现粮食产量的持续稳定增长。

(上接第85页)

表5

60目细度土样测定结果统计

相对平均偏差 (%)	0—2.5	2.51—5.00	5.01—7.50	7.51以上	计
次 数	49	31	6	14	100
频 率	49	31	6	14	100

从土样重复测试结果可见,相对平均偏差在5.0%以下的占80%,表明土样间重复性较好,结果比较可靠。

四、结 语

应用连续流动分析仪测定土壤全磷,洗液对测试结果无明显影响,可以去掉。测试结果与土样细度呈直接相关。60目土样和100目土样测定结果的变异系数均小于2.77%,均可达到精度要求,考虑操作条件和样本处理方便程度,以60目土样为好。应用本设备测试条件改进后,测得结果精确可靠,每1小时可测60个样本,具有快速、准确等优点,适于做大量分析使用。