

# 应用连续流动分析仪测定土壤有效磷测定方法及精度试验\*

李爱华 刘春哲 陈能荣

(吉林省土壤肥料总站)

土壤速效磷的常规测定方法通常采用Olsen法。匈牙利产TVG—8型连续流动分析仪的原设计没有速效磷这一测试项目,系我方建议增加的项目之一,测定方法经我们调试成功。3万余个样本的测试结果表明,此方法稳定、可靠。我们做的主要工作介绍如下:

1. 确定了硫酸铝铈试剂硫酸的适宜酸度。
2. 选定了抗坏血酸浓度,零标准的适宜酸度和待测液的适宜加酸量,使最终比色酸度达到0.62N。
3. 选用十二烷基磺酸钠〔 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ 〕为洗液。
4. 选用8ml的大试管接取待测液,使待测液有静置沉淀条件。
5. 测试方法基本定型后用吉林省主要耕地白浆土、灰棕壤、黑土、黑钙土、草甸土、冲积土的土样进行了测试精度试验。

## 一、测试方法

### (一) 方法原理

0.5M  $\text{NaHCO}_3$ 可以抑制 $\text{Ca}^{++}$ 的活性,使土壤中活性较大的Ca—P(磷酸钙盐)被浸提出来;同时也可使部分Fe—P(磷酸铁盐)和Al—P(磷酸铝盐)起水解作用而浸出。待测液在适量的还原剂作用下,黄色的铈磷钼杂多酸还原成磷钼兰,比色测定。

### (二) 试剂与标准系列配制

1. 0.5M  $\text{NaHCO}_3$ (pH8.5)浸提剂 84.000g  $\text{NaHCO}_3$ (三级)溶于水后,稀释至2升。每次可配10升。

2. 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液 139ml浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (二级),缓慢地倒入约800ml水中,搅拌,冷却,稀释至1升。

3. 硫酸铝铈试剂 107ml浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (二级)缓慢地倒入约800ml水中,搅拌,冷却。20g钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (二级)加水(60℃)溶解冷却后,将 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中,再加入100ml 0.75%酒石酸铈钾( $\text{K}_2\text{SbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (二级),再加3g十二烷基磺酸钠〔 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ 〕(二级),溶解后用水定容至3升,避光贮存。此溶液含1.283N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

\* 本文蒙南京土壤所鲁如坤研究员、土肥总站高级农艺师刘焯、吉林农大刘兆荣教授审阅并修改,在此一并致谢。

4. 系列标准溶液配制 0.1917g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (二级,  $105^\circ\text{C}$  烘过 2 小时), 用调好酸的 0.5M  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{pH} = 2$ ) 定容至 1 升, 即为 100ppm ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 标准母液, 再按下表吸取不同数量母液, 并用调好酸的 0.5M  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{pH} = 2$ ) 定容至 1000 毫升, 配成系列标准溶液。

5. 2% 洗液配制 10g 十二烷基磺酸钠 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$ ] (二级), 溶于 400ml 水和 100ml 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中。

6. 稀释水溶液 32ml 洗液用水定容至 1000ml。

7. 0.16% 抗坏血酸 0.8g 抗坏血酸 [ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ] (二级), 用稀释水溶液定容至 500ml, 现用现配。

### (三) 待测液的制备

土壤待测液的制备是在前处理室完成。前处理室备有 12 个系列化的加液、振荡和过滤装置。

称土样 2.500g ( $40^\circ\text{C}$  烘 6—8 小时, 粉碎后过 2 毫米筛) 置于封闭量器瓶中, 加 50ml 0.5M  $\text{NaHCO}_3$  浸提液, 安装盖夹, 置回旋式振荡机内振荡 30 分钟 (45 转/分), 用无磷滤纸过滤, 再用 50ml 量筒取滤液中段 20ml, 缓慢加入 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.5ml, 振荡排除  $\text{CO}_2$ , 用水定容至 30ml (硫酸浓度为 0.083 当量), 然后充分振荡排除  $\text{CO}_2$ , 静置 3 小时, 倒入 8ml 系列试管中, 放入冰箱, 待第二天测试。

### (四) 测试

连续流动土壤测试是用已知磷含量的标准溶液作为对照的比较法, 可测范围为 2.50—60.00ppm ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )。比色波长为 670nm, 测试速度为 40 个样/小时。

仪器定位所需标准样为: 零标准溶液定为基线, 是 0.5M  $\text{NaHCO}_3$  用 5N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调至  $\text{pH} = 2$ 。标准样中间浓度定为土壤含 30ppm ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), 最高浓度定为 60ppm。

连续流动分析仪, 系由取样器、蠕动泵、反应仓、光电比色计、记录仪和打印仪等六大部分组成。工作流程见图 1。

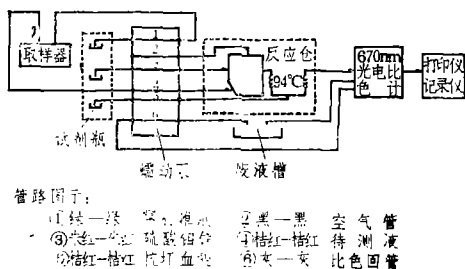


图 1 连续流动分析仪测定土壤有效磷  
流程示意图

表 1 系列标准溶液配制

项目 序号	吸取母液ml数 /1000ml	化学浓度 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ppm)	相当于土样中 含( $\text{P}_2\text{O}_5$ ppm) 理论值
1	1.25	0.125	3.75
2	2.50	0.25	7.50
3	5.00	0.50	15.00
4	10.00	1.00	30.00
5	15.00	1.50	45.00
6	20.00	2.00	60.00

### 操作方法:

1. 打开电源总开关, 稳压 220 伏, 开仪器电源开关, 再分别打开光电比色计、预热器电源, 压好泵盖。

2. 清洗仪器 40 分钟左右, 待反应仓温度达  $94^\circ\text{C}$  恒温。将各试剂管分别插在试剂瓶里。

3. 在取样器上先放 20 个标准样, 以后每 30 个待测样放 10 个标准样, 放好定时盘。

4. 通过记录仪调**比色计光路**，关闭光阀A、B，转换开关至1调基线，至2，至3，打开光阀A调最高值，然后转换开关至4，打开光阀B调最高值，转换开关至5，打开取样器调试20个标准样，调好后进行测试。

5. 测定结果通过记录图检验自动打印。

6. 关闭仪器、电源。

## 二、精度试验

### (一) 仪器准确度和精密度检验

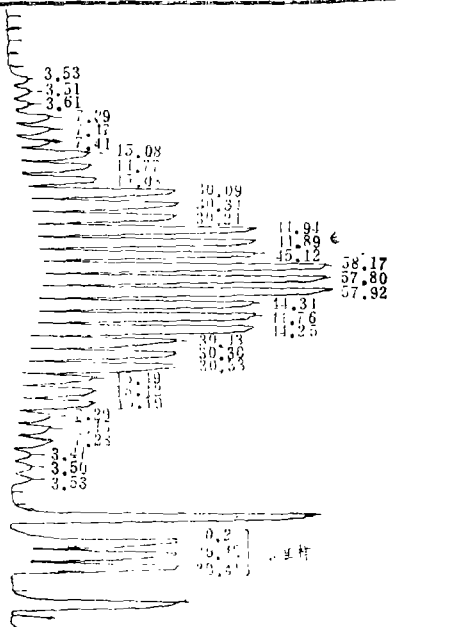
对3.75ppm、7.50ppm、15.00ppm、30.00ppm、45.00ppm、60.00ppm 6个不同浓度标准样进行分别测试，经3—6次测试结果见表2和图2。

表2

标准溶液打印值与理论值比较

理论值 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ppm)	(打印值P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ppm)			$\bar{x}$	S	S $\bar{x}$	C.V.(%)
3.75	3.53 3.61	3.50 3.51	3.41 3.53	3.52	0.064	0.0263	1.83
7.50	7.28 7.41	7.15 7.47	7.39 7.29	7.33	0.115	0.047	1.57
15.00	15.19 15.08	15.12 14.77	15.40 15.08	15.12	0.231	0.094	1.53
30.00	30.33 30.24	30.30 30.34	30.43 30.09	30.29	0.115	0.047	0.38
45.00	44.25 45.12	44.76 44.89	44.34 44.94	44.72	0.348	0.142	0.78
60.00	57.92	57.80	58.17	57.96	0.189	0.109	0.33

图2  
6个不同浓度标准样测试记录  
(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ppm)



### (二) 测试土样精度试验

选取247个土样分别测试。每一个土样两次重复，每次重复又接取两次待测液，待测液重复测试见表3。

表3 247个土样及待测液重复测定结果统计

相对相差 区间(%)	0—2.51— 2.505.00	5.01— 7.50	7.51— 10.00	10.00 以上	n
待测液重复 频率(%)	89.7	7.5	1.8	1.0	— 513
土样液重复 频率(%)	47	27	15	10	1 247

从表3可见：待测液重复的相对相差在0—2.50%范围内频率为89.7%，2.51—

5.00%范围内为7.5%，表明重复性良好，测试结果稳定。土样重复的相对相差在0—2.50%范围内频率为47%，2.51—5.00%范围内频率为27%，表明土样间重复性较好，测试结果比较可靠。

### (三) 测试土壤样本再现性试验

对1—20号土样2月28日浸提后，分别在2月29日和31日相隔2日进行测试，测试结果见表4。测试结果可见，虽然相隔2日，测值平均相差仅为0.23ppm ( $P_2O_5$ )，可以认为测值稳定可靠。

表4 同一土壤浸提液间隔两天测值比较 ( $P_2O_5$ ppm) 1月28日浸提

日期 \ 土号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
29日	33.43	33.23	22.95	21.60	9.26	9.47	39.02	37.79	33.17	33.51
31日	33.01	33.09	22.71	21.26	9.30	9.13	39.49	37.56	33.11	33.91
绝对相差	0.42	0.14	0.24	0.34	0.04	0.34	0.47	0.23	0.06	0.40

日期 \ 土号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
29日	30.93	32.21	22.08	23.45	26.15	26.17	27.52	26.64	32.91	31.02
31日	31.16	32.68	22.17	23.67	26.43	26.23	27.66	26.77	32.49	31.31
绝对相差	0.23	0.13	0.09	0.22	0.28	0.06	0.14	0.13	0.42	0.29

### (四) 仪器飘移检验

对已知标准样45.00ppm ( $P_2O_5$ ) 进行50次正常测试，测试结果见表5和图3。其结果可见，工作2小时，仪器飘移小于1%，达到测定要求。

表5 标准溶液(含45ppm  $P_2O_5$ ) 50次测定结果的统计分析

n	$\bar{x}$	S	$S_x$	C.V. (%)	$\bar{x} \pm S$
50	44.76	0.3246	0.0459	0.72	44.76 ± 0.3246

### (五) 综合精度试验

为验证方法稳定性和测试酸度条件的可靠性，对71—80号10个土壤样本进行两个重复试验的三次测定，测试结果见表6和图4。从列表数值和图4可见，相对平均偏差除74号土为1.10%外，其余都在0.82%以下，表明测定结果稳定可靠。

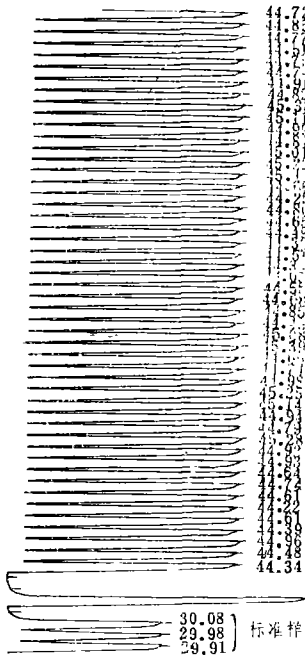


图3 45ppm标准溶液50次测定结果

表6

71—80号土壤样本两个重复三次测定结果

(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ppm)

次数	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
第一次	14.30	13.51	57.80	34.10	21.39	40.35	35.51	14.32	25.88	33.52
第二次	14.01	13.46	57.45	34.27	21.53	39.71	35.60	14.50	25.92	33.76
第三次	14.12	13.33	57.31	33.27	21.18	39.50	35.30	14.50	26.18	33.83
相对平均偏差 (%)	0.73	0.52	0.32	1.10	0.57	0.82	0.32	0.55	0.47	0.36

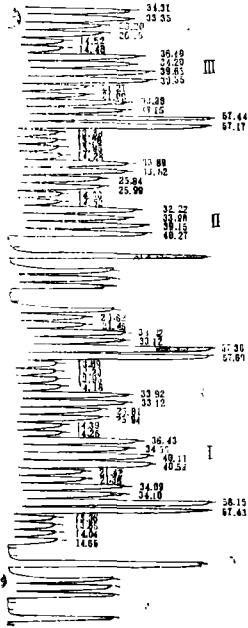


图4 71—80号土样两个重复三次测定结果 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ppm)

### 三、结 论

(一) 通过对6个不同浓度标准样测试, 此方法的准确度和精密度基本符合要求。

(二) 测试记录图中可见零点基本趋于一条直线。标准溶液与峰高之间有良好的线性关系,  $r=0.9998$  (见图2)。

(三) 通过对247个土样正常测试, 其土样重复相对相差在0—5.0%的频率为74%; 待测液间重复相对相差在0—5.0%的频率为97.2%, 可见仪器的稳定性是较高的, 误差主要来源于取样误差和样本本身的均匀程度。

上述试验充分说明土壤有效磷的连续流动测定结果可靠, 以土壤有效磷含量在3.75—50.00ppm范围内更为适合。

### 参 考 文 献

- (1) 中国土壤学会农业化学专业委员会编: 《土壤农业化学常规分析方法》, 1984, 97—101, 科学出版社。
- (2) 中国科学院南京土壤研究所: 《土壤理化分析》, 1978, 105—107, 上海科学技术出版社。

(上接第82页)

### 参 考 文 献

- (1) 中国科学院南京土壤研究所: 《土壤理化分析》, 1978。
- (2) 中国农业科学院科技情报研究所: 《农业分析方法》, 国外标准译文集, 1983。
- (3) 中国光学学会光谱专业委员会: 《AOAC分析方法手册》, 1986。
- (4) 美L·M沃尔什J·D比坦主编, 周鸣铮译: 《土壤测定与植物分析》, 1982, 农业出版社。
- (5) 中国土壤学会、农业化学专业委员会: 《土壤农业化学常规分析方法》, 1983。