

应用抗坏血酸和氯化亚锡 混合还原剂测定土壤全磷的比色法

湖南省土壤肥料研究所化验室

在土壤全磷的测定中,灵敏、简便的钼蓝比色法,几乎已经逐渐代替了磷的重量分析和容量分析方法。现今常用的钼蓝还原剂有氯化亚锡,1,2,4-氨基萘酚磺酸,抗坏血酸等。氯化亚锡作为还原剂,它具有灵敏度高、能在室温下迅速显色的优点,但其颜色稳定时间短(仅5—20分钟),易受 Fe^{+++} 的干扰。使用1,2,4-氨基萘酚磺酸还原剂^[1],其颜色较稳定,受 Fe^{+++} 干扰程度也较轻,但灵敏度显著降低。浙江农业科学院中心实验室曾对四种钼蓝比色法进行了研究^[2],提出了抗坏血酸还原法^[3],具有颜色稳定时间长、 Fe^{+++} 的干扰小等优点,但必须在沸水浴上加热进行,其操作手续仍不简便。

我们在试验中证明,磷的钼蓝比色,在加入氯化亚锡前,先加入少量抗坏血酸,这样不

土。碱化土壤的改良,除施用化学改良剂外,主要应采取深耕、压沙、施有机肥料和轮种绿肥等措施。不具备条件发展农业的地区,以畜牧业为主,应注意发展草场,避免过度放牧防止草场退化。同时应重视植树造林,防治水土流失和风沙的严重危害。

5. 甘新内流盐渍区 主要问题是极端干旱缺水,盐碱荒地面积很大,土壤盐渍化很重,戈壁、沙漠面积也大,风沙危害严重。本区首要问题是解决灌溉水源,为此,必须全面规划,开源节流,融冰化雪,挖掘地下水源,调节径流,计划用水,合理灌溉,有计划地开垦荒地。盐渍土改良应与土地利用规划结合起来,以水利措施为主,防治结合,排水洗盐,深排与浅排结合,同时采取多种农业技术措施和生物排水措施。排水困难的地区,可进行机械扬排,有条件的地区,可进行竖井排水。有水源的地区,可发展水稻。扇缘地区,地下水资源丰富而又比较稳定,发展井灌井排,以灌为主,灌排结合。大种绿肥,广辟肥源。普遍推行选育抗旱、耐盐的作物和品种。碱化和苏打盐渍化土壤的改良,除采取农业、生物措施外,还应采取化学改良措施。广泛开展植树造林和种草,绿化荒漠,减低风速,控制沙丘流动,进而逐步利用与改造戈壁和沙漠。

6. 青藏高寒盐渍区 本区地势高寒,以畜牧业为主,农业不甚发达,耕作粗放,盐渍荒地较多,盐矿资源丰富,耕地中常有盐斑。为此,应扩大草场,进一步发展畜牧业,并加强农业的精耕细作。对盐矿进行工业开采利用。盐渍土的改良利用,应集中在盐分含量较低且有水源的地区进行垦殖,规划灌排渠系,平整土地,冲洗盐分,种植耐盐作物,建立农业基地和基本农田,采取逐步扩大耕地面积与提高单位面积产量并举的方针。有地下水资源可供开采的地区应进行井灌井排。农耕地中盐斑的改良,主要是开沟排水,降低地下水位,平整土地,进行灌溉压盐,并重视土地培肥措施。

但可以消除大量 Fe^{+++} 的干扰,增加了钼蓝的稳定性,并能使显色在室温下迅速达到完全。这两种还原剂的混合使用,亦发挥了每种还原剂的优点,又克服了各自的缺点。且简化了操作手续,适用于大批试样的分析。现将结果综合如下。

一、仪器、试剂和测定手续

1. 仪器 光电比色计: 581-G型; 滤光片: 650毫微米; 比色皿厚度: 1厘米; 其它玻璃仪器。

2. 试剂

(1) 4%盐酸钼酸铵溶液: 称40克钼酸铵(分析纯),溶于400毫升水中,慢慢加入600毫升浓盐酸(比重: 1.19),摇匀。此液中盐酸浓度为7.2*N*。

(2) 2%抗坏血酸溶液: 称0.5克抗坏血酸(分析纯),溶于25毫升水中(每次使用前新配)。

(3) 0.5%氯化亚锡溶液: 称0.2克氯化亚锡(分析纯),溶于40毫升水中(每次使用前新配)。

(4) 标准磷溶液: 称取磷酸二氢钾(优级纯)0.4793克,溶于蒸馏水中,移入250毫升容量瓶中,稀至刻度摇匀。此液每毫升含 P_2O_5 1毫克。吸取上述标准磷液5毫升稀至250毫升,为20ppm P_2O_5 标准液。

(5) 2,4-二硝基酚: 饱和水溶液。

(6) 1:1氨水。 (7) 1:1盐酸。

(8) 6*N*硫酸。 (9) 浓硫酸: 比重1.84。

(10) 70—72%高氯酸。

3. 测定手续 吸取20ppm P_2O_5 标准溶液5毫升于50毫升容量瓶中,加入25毫升蒸馏水,再加入10滴2%抗坏血酸和5毫升4%盐酸钼酸铵(此时溶液的体积应保持在35毫升,如盐酸钼酸铵用量变化,则可调节加入蒸馏水量,以保持在上述体积)。放置5分钟,加入5滴0.5%氯化亚锡,摇匀,稀至刻度,摇匀。在光电比色计上,用红色滤光片(650毫微米),1厘米厚的比色皿,以蒸馏水作对照,进行比色测定。

二、结果和讨论

1. 显色酸度 钼蓝的显色必须选择合适的酸度。我们对酸度的控制办法是: (1) 控制盐酸钼酸铵的加入量; (2) 控制显色时试液的体积。

(1) 盐酸钼酸铵的用量: 为了操作简便,我们利用上述的4%盐酸钼酸铵溶液来调节酸度。按测定手续,加入不同量的盐酸钼酸铵,并控制显色时体积在35毫升。测定不同用量对显色的影响(表1)。

结果表明: 过高和过低的酸度都是不适宜的。而盐酸钼酸铵用量在5—6毫升时(即显色酸度在1—1.2*N*时),钼蓝不但颜色稳定,而且酸度变化对钼蓝显色深度没有影响。因此钼蓝显色时的酸度,应控制在1—1.2*N*范围内。

(2) 显色时的体积: 在一定的盐酸钼酸铵用量的情况下,显色时酸度的大小就完全决定于显色时的体积。为此按测定手续,在盐酸钼酸铵用量为5毫升的情况下,加入不同量的蒸馏水,调至不同的显色体积,观察其对钼蓝显色的影响(表2)。

表1 盐酸钼酸铵的用量对钼蓝显色的影响

透 光 率 用量 (毫升)	透 光 率 (%)						显色时 酸 度*	定容后 酸 度	备 注
	15分	30分	1小时	2小时	3小时	6小时	(N)	(N)	
1	21.5	20.0	19.0	19.0	19.0	18.0	0.21	0.14	空白显色深
2	31.0	31.0	31.0	30.5	30.0	31.0	0.41	0.29	
3	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	36.0	0.62	0.43	
4	36.0	36.0	36.5	36.5	36.5	38.0	0.82	0.58	
4.5	37.0	37.0	37.0	37.0	38.0	39.0	0.93	0.65	
5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	40.0	1.03	0.72	
5.5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.5	40.5	1.13	0.79	
6	38.0	38.0	38.0	38.0	39.0	41.0	1.23	0.86	
6.5	38.5	38.5	38.5	39.0	39.5	42.0	1.34	0.94	
7	39.0	39.0	39.0	40.0	40.0	42.5	1.44	1.01	
8	41.5	41.5	41.5	42.0	42.0	44.5	1.65	1.15	
9	45.0	45.0	44.5	44.5	44.5	46.0	1.85	1.30	
10	48.0	48.0	47.0	47.0	47.5	49.5	2.06	1.44	

* 指加氯化亚锡还原时, 溶液体积为 35 毫升的酸度。

表2 显色时体积对钼蓝显色的影响

加入蒸馏水量 (毫升)	显色时体积* (毫升)	透 光 率 (%)				显色时酸度 (N)
		放置15分	放置30分	放置1小时	放置2小时	
10	20	50.0	48.0	48.0	45.0	1.80
15	25	39.0	39.5	39.5	39.5	1.44
20	30	38.0	38.0	38.0	38.0	1.20
25	35	38.0	38.0	38.0	38.0	1.03
30	40	37.0	37.0	37.5	38.0	0.90
35	45	36.0	36.0	36.0	37.0	0.80

* 指加氯化亚锡还原时试液的体积

结果表明: 在盐酸钼酸铵用量相同的情况下, 显色体积不同造成的酸度差异, 明显地影响钼蓝颜色的深浅。而在显色体积为30—35毫升时, 即显色时酸度为1.03—1.2N范围内, 对钼蓝显色没有影响。这和上述的钼蓝对酸度稳定范围的结果完全一致。因此, 在钼酸铵用量为 5 毫升时, 显色时体积应控制在30—35毫升之间。

2. 抗坏血酸和氯化亚锡的用量 按测定手续, 分别进行抗坏血酸和氯化亚锡用量试验。

表3 结果表明: 钼蓝的稳定性随抗坏血酸用量增加而增加, 用量在10—15滴时, 稳定时间达 2 小时。而用量在3—15滴范围内, 对显色深度没有影响。考虑到钼蓝的稳定性及可能遇到的Fe⁺⁺⁺干扰, 用量以15滴为宜。

用量增至20滴时, 溶液带浅绿色, 其稳定性也变差, 加入过多的抗坏血酸是不必要的。

从表4 结果可知, 氯化亚锡用量在1—2滴时, 钼蓝显色不足, 表明用量不够。用量在 3 滴以上显色已经完全。3—8滴范围内对显色深度无影响。而用量在10滴以上, 可能由于钼被还原成更低价的状态, 使溶液呈浅绿色〔4〕, 表明加入过量的氯化亚锡是有害的, 我们选择 5 滴为最宜用量。

表3 抗坏血酸的用量

透 光 率 放 置 时 间 用 量 (滴)	透 光 率 (%)					
	15分	30分	1小时	2小时	3小时	6小时
0	40.5	42.0	44.5	49.0	58.0	69.0
1	39.0	39.0	40.0	41.0	46.0	59.0
2	38.5	38.5	39.0	40.0	43.0	52.0
3	38.0	38.0	38.5	39.0	41.0	46.0
5	38.0	38.0	38.5	39.0	40.0	44.0
8	38.0	38.0	38.0	38.5	40.0	42.0
10	38.0	38.0	38.0	38.0	39.5	41.5
12	38.0	38.0	38.0	38.0	39.5	41.0
15	38.0	38.0	38.0	38.0	39.0	41.0
20	38.0	38.0	39.0	40.5	42.0	43.0

表4 氯化亚锡的用量

透 光 率 放 置 时 间 用 量 (滴)	透 光 率 (%)					
	15分	30分	1小时	2小时	3小时	6小时
1	46.0	45.0	45.0	45.0	44.0	45.0
2	39.0	39.0	39.0	39.0	39.5	42.0
3	38.0	38.0	38.0	38.0	38.5	41.0
4	38.0	37.5	38.0	38.0	38.0	40.5
5	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	41.0
6	38.0	38.0	38.0	38.0	38.5	40.5
8	38.0	38.0	38.0	38.0	38.5	40.5
10	38.0	37.5	38.0	38.0	39.0	40.5
15	37.5	37.5	38.0	38.0	38.5	40.5
20	37.0	37.0	38.0	38.0	38.5	40.5

3. 显色时间 为了查明两种还原剂所需还原时间,按测定手续分别在加入抗坏血酸及钼酸铵后放置不同时间再加入氯化亚锡,观察抗坏血酸所需还原时间。另按测定手续在氯化亚锡加入后,放置不同时间再稀释定容,观察氯化亚锡所需显色时间。

从表5可知,抗坏血酸的还原作用在3分钟后就已完全,最终颜色并不因放置时间延长而加深。相反,时间不够(少于3分钟)则由于前期抗坏血酸还原作用不足,而造成即使在氯化亚锡加入后,显色仍不完全。因此,在加入抗坏血酸及钼酸铵后,宜放置5分钟,如立即加入氯化亚锡将会造成显色不足。

从表6可知,加氯化亚锡后立即稀释定容和放置5—20分钟后定容,颜色深度没有差异,表明氯化亚锡的还原作用是迅速完成的。

表5 抗坏血酸显色时间

显 色 时 间 (分)	透 光 率 (%)	
	放置15分	放置2小时
0*	40.0	40.0
1	39.0	39.0
3	38.0	38.0
5	38.0	38.0
10	38.0	38.0
20	38.0	38.0

表6 氯化亚锡显色时间

显 色 时 间 (分)	透 光 率 (%)	
	放置15分	放置2小时
立即稀释	38.0	38.0
5	38.0	38.0
10	38.0	38.0
20	38.0	38.0

* 加钼酸铵后立即加入 SnCl_2 。

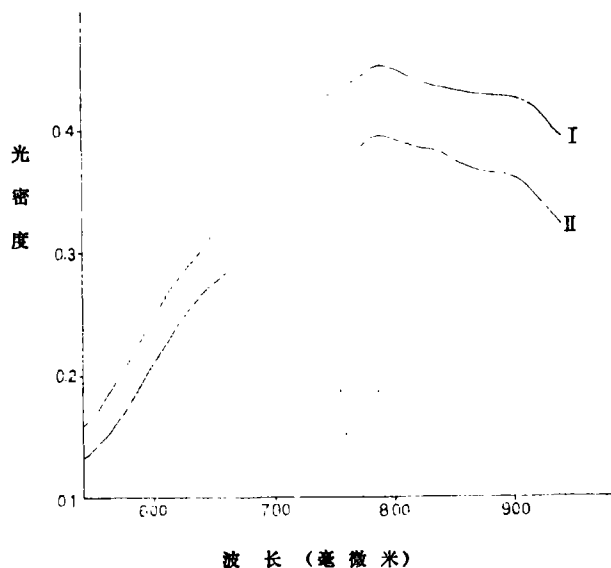
4. 显色温度 按测定手续在不同温度下显色测定,观察温度对显色的影响(表7)。结果表明:在室温20—40°C范围内,显色能迅速达到完全,温度对显色深度没有影

表7 温度对显色的影响

显 色 温 度 °C	40	30	20	15	10	5	0
透 光 率 %	38.0	38.0	38.0	42.0	48.0	52.0	57.0

响。但在室温低于20°C时,显色作用缓慢而不足,显色深度随温度降低而减弱。我们在低于20°C的不同气温下(0—15°C),于测定手续中,把加入的20毫升蒸馏水改为加入20毫升50—60°C热蒸馏水,保证显色温度在20°C以上,显色亦能同样迅速达到完全。所以在室温低于20°C时,应改用热蒸馏水,以保证显色时温度在20°C以上。

5. **光吸收曲线** 为比较两种还原方法所生成的还原产物的性质,按测定手续,分别用抗坏血酸和氯化亚锡混合还原及仅加氯化亚锡单独还原。在SP—500型分光光度计上测定其光吸收曲线(见图)。



钼蓝的光吸收曲线图

I—抗坏血酸和氯化亚锡混合还原。
II—氯化亚锡单独还原。

从上图可知,两种还原方法所得还原产物钼蓝,其最大吸收波长都位于780—800毫微米处,且吸收曲线的形状也大致相同,表明两种还原方法所得钼蓝的性质相似,仅因抗坏血酸的加入钼蓝颜色加深,从而提高了方法的灵敏度。

6. 磷的测定范围及钼蓝的稳定性

吸取不同含磷量的标准液,按测定手续显色测定。观察不同含磷量的情况下,颜色深度和磷的浓度之间的关系及钼蓝的稳定性(表8)。

结果表明: P_2O_5 的浓度在200微克/50毫升范围内,即比色溶液 P_2O_5 浓度在4ppm范围内,符合比尔定律。钼蓝的稳定时间达2小时。

表8 不同磷的含量与透光率

透光率 放置时间 P_2O_5 微克/50毫升	透 光 率 (%)			
	15分	1小时	2小时	3小时
试剂空白	98.0	99.0	99.0	99.0
50(1ppm)	62.0	62.0	62.5	63.0
100(2ppm)	38.0	38.0	38.0	38.5
150(3ppm)	23.5	23.5	23.5	24.0
200(4ppm)	14.5	14.5	14.5	15.0

三、土壤全磷的测定

1. **测定手续** 我们根据上述条件试验结果,拟定土壤全磷的测定手续如下:

准确称取通过0.25毫米筛孔的风干土样1克,于100毫升凯氏瓶中,加1毫升蒸馏水湿润土样。按 $H_2SO_4-HClO_4$ 法分解土样的手续^[3](加8毫升浓 H_2SO_4 和10滴70—72%高氯酸)进行消煮。消煮完毕后,移入100毫升量瓶中,冷却后稀至刻度,摇匀,静置过夜澄清。

吸取澄清试液5毫升于50毫升量瓶中,加入2滴2,4-二硝基酚,用1:1氨水中和过剩的酸至溶液呈淡黄色,再用1:1盐酸滴加至黄色刚好消失并过量1滴。加入20毫升蒸馏水(室温低于20°C时,改用20毫升50—60°C热蒸馏水,保证显色温度在20°C以上)。加入15滴2%抗坏血酸,摇匀,放置2—3分钟。再加入5毫升4%盐酸钼酸铵,放置5分钟后,滴加0.5%氯化亚锡5滴,摇匀,稀至刻度,摇匀,用红色滤光片(650毫微米),1厘米厚的比色皿,以蒸馏水作对照,进行比色测定。按计算公式计算试样中 P_2O_5 的含量。

标准曲线的绘制:取含 P_2O_5 1毫克/毫升标准液,用蒸馏水稀释配制含 P_2O_5 10,20,30,40ppm之标准液。分别吸取上述不同浓度之标准液各5毫升于50毫升量瓶中。分别加入2毫升6N硫酸(相当于5毫升试液中含酸量)。按上述试样手续测定。并在半对数座标纸上绘制标准曲线。

计算公式:

$$P_2O_5\% = \frac{ppm}{10^6} \times \frac{V}{\text{风干土重} \times X} \times \frac{V_2}{V_1} \times 100$$

式中 ppm—从标准曲线上查出所取试液含 P_2O_5 的浓度(ppm数);

V—试样消煮后定容的体积(毫升);

X—水分系数 $X = \frac{\text{烘干土重(克)}}{\text{风干土重(克)}}$;

V_1 —吸取澄清试液的毫升数;

V_2 —显色后定容的体积(毫升)。

2. 方法的准确性 我们对不同类型及不同含磷量的土样,用本法和抗坏血酸还原法^[3],1,2,4-氨基萘酚磺酸还原法^[1],进行了比较测定(表9)。

表9 不同方法比较测定结果

土壤名称	土壤母质	$P_2O_5\%$		
		抗坏血酸和氯化亚锡混合还原法	抗坏血酸还原法	1,2,4-氨基萘酚磺酸还原法
鸭屎泥	石灰岩	0.132	0.136	0.132
黄壤	石灰岩	0.115	0.116	0.106
青夹泥	第四纪红土	0.176	0.180	0.168
黄夹泥	第四纪红土	0.097	0.096	0.090
白砂泥	花岗岩	0.124	0.126	0.120
砂泥	花岗岩	0.068	0.068	0.062
猪血泥	紫色砂页岩	0.092	0.092	0.082
大眼泥	紫色砂页岩	0.120	0.122	0.126
湖砂泥	湖积物	0.084	0.082	0.080
湖砂土	湖积物	0.095	0.096	0.090
砂夹泥	河流冲积物	0.090	0.088	0.086
砂土	河流冲积物	0.138	0.140	0.132

比较测定的结果表明,本法测定结果和抗坏血酸还原法的结果十分一致。
我们还应用上述土样试液,往里加入不同量的 P_2O_5 ,测定其回收率(表10)。

表 10 P_2O_5 加入不同土壤试液中的回收率

土壤名称	土壤母质	加入 P_2O_5 (微克)	测得 P_2O_5 (微克)	回收 P_2O_5 (微克)	回收率 (%)	土壤名称	土壤母质	加入 P_2O_5 (微克)	测得 P_2O_5 (微克)	回收 P_2O_5 (微克)	回收率 (%)
鸭尿泥	石灰岩	0	64.0			砂夹泥	河流冲积物	0	43.5		
		20	85.0	21.0	105.0			20	64.0	20.5	102.5
		40	103.0	39.0	97.5			40	84.0	40.5	101.3
		60	124.0	60.0	100.0			60	103.0	59.5	99.2
		80	144.5	80.5	100.6			80	124.0	80.5	100.6
青夹泥	第四纪红土	0	88.0			砂泥	花岗岩	0	33.0		
		20	108.0	20.0	100.0			20	53.0	20.0	100.0
		40	128.0	40.0	100.0			40	72.0	39.0	97.5
		60	148.5	60.5	100.8			60	93.0	60.0	100.0
		80	168.5	80.5	100.6			80	113.0	80.0	100.0
湖沙土	湖积物	0	47.0			大眼泥	紫色沙页岩	0	59.0		
		20	67.0	20.0	100.0			20	79.0	20.0	100.0
		40	86.5	39.5	98.8			40	98.0	39.0	97.5
		60	106.5	59.5	99.2			60	118.0	59.0	98.3
		80	125.0	78.0	97.6			80	138.0	79.0	98.8

回收率的试验结果表明,本法对加入试液中的 P_2O_5 的回收率,大多在98%以上。

四、摘 要

本文对应用抗坏血酸和氯化亚锡混合还原磷的钼蓝比色测定的条件(显色酸度,试剂用量,显色时间)进行了研究。拟定了具体的操作方法,提高了工作效率,可适宜于大批土壤试样的分析。

比较了本法和抗坏血酸还原法对土壤全磷的测定,获得了十分一致的结果。试液中磷的回收率一般都在98%以上。

参 考 文 献

- (1) 叶柄等,土壤理化分析法,117页,科学出版社,1963。
- (2) 浙江农业科学院中心实验室,土壤全磷分析方法的比较,土壤学报,13(3),303—306,1965。
- (3) 浙江农业科学院,土壤全磷的测定,土壤通报,2,22—23,1965。
- (4) Бобко А. К. и Пилипенко А. Т. (施绍银等译),比色分析,222页,化学工业出版社,1960。