

吸引效应，致使土壤水分自由能发生变化。总之，这种势能的产生是由于土壤固相物质引起的。因此把“*matric potential*”一词译为“基质势”是能与土壤微形态中“土壤基质”一词相呼应的，并可避免再增添“基膜”或“间质”等新的词了。

二、建议“*osmotic potential*”统一译做“渗透势”为宜。*osmosis*一词传统上在植物生理学和化学中译为渗透，是指两种不同浓度的溶液中间以半透性膜隔开，溶液中的溶质分子不能通过半透性膜，而水分子（或其它溶剂分子）则可自由通过，因此溶液浓度低的一方水分子透过半透性膜流向溶液浓度高的一方，直至两边溶质浓度达到均衡的现象。在渗透时，水分子（或溶剂分子）通过半透性膜的压力称为渗透压，渗透压的大小与溶液的浓度成正比。在土壤水分势能概念中“渗透势——*osmotic potential*”是指土壤中的可溶性盐溶解于土壤水分（即土壤溶液），这些可溶性盐成为离子态或非离子态的溶质，它们吸引水分子，使土壤水分的自由能降低，这种由于溶质所产生的势能

其大小正等于土壤溶液的渗透压，只不过是以负值表示。因而译意上援用“渗透势”还是很容易被理解的，从词的涵义上来看也没有矛盾的地方，而另一方面，从科学习惯用语应用上则较利于初学者接受。

三、“*soil Water potential*”有“土壤水势值”、“土壤水分势能值”和“土壤水分势能”等译法。这几种译法字面上是比较相近的，一看都能明瞭，并没有多少差别之处，为了名词术语的统一起见，建议采用“土壤水分势能”。

“势能——*potential*”一词在物理学中已经惯用，系指物体因为位置、形状或体积发生变化时所具有的能量。在土壤中的水分由于受着不同性质的力（静电引力、分子引力、弯月面力、溶液渗透压等）吸持着，因而失掉一部分自由能，也就是与自由水相比，土壤水分的自由能通常是降低了。根据物理学的势能概念，土壤水分自由能的改变即是势能的变化，因此，“*soil Water potential*”译做“土壤水分势能”还是比较妥贴的。

测定方法

农业化学中磷素分析方法概述

顾益初 蒋柏藩

（中国科学院南京土壤研究所）

土壤、植物和磷肥中的磷素分析，是农化分析的主要项目之一。但目前各单位所用的方法都不统一，各种方法适用的条件也不够明确，现将这方面有关的问题作比较系统的说明和介绍，以利于工作的互相交流。

在农业化学范畴内，有关磷的分析项目是很多的。就土壤来说，有全磷、有机磷、无机磷、有效磷等。无机磷中又有各种不同形态的磷，包括Al-P（铝结合的磷酸盐）、Fe-P（铁结合的磷酸盐）、Ca-P（钙结合的磷酸盐）和O-P（闭蓄态磷酸盐）。有效磷的提取剂有几十种，常用的也有好多种。对于常规的土壤磷素分析项目，因方法比较成熟，本文仅作些说明和介绍有关文献。对于土壤无机磷中不同形态磷的测定，因为原来文献介绍的步骤在条件上有一定困难，后来，分析系统又有改动，所以我们想结合分级原理，作比较详细的介绍。植物分析一般主要测茎秆和籽实全磷。磷肥除测

全磷以外，还要测有效磷。从土壤到磷肥，由于磷的含量和组成差异很大，所以必须根据具体情况考虑采用不同的测定方法。对于土壤和植物来说， P_2O_5 测量范围在几个毫克至几个微克，现在常规应用的主要是比色法，但对于磷肥，由于含磷量远高于此范围，故以重量法或容量法为宜。

比色法中最为人熟悉的就是“钼蓝法”。这个方法已经应用有几十年的历史，并经过相当广泛和深入的研究，仅就形成钼蓝的还原剂就有很多种。近年来，大家趋向于用“钼锑抗”混合液进行还原显色。实践证明，它不仅有用 $SnCl_2$ 作还原剂时所具有的灵敏度高的优点，而且克服了 $SnCl_2$ 显色不稳定的缺点，更重要的是允许干扰离子的范围大大放宽。因此，它的适用范围更为广泛。我们除将原有钼蓝法的各体系有关因素简略说明外，准备重点介绍“钼锑抗”方法。

重量法或容量法过去通常应用 $Mg_2P_2O_7$, 或磷钼酸核法, 前者分析过程相当烦琐, 后者准确度不高。六十年代以后, 国内化工系统逐步推广钼酸喹啉法, 这一方法的最大优点是准确度高, 操作也很简易, 现在是化工部测定磷肥中磷的部颁标准方法。实际应用表明, 这一方法不仅可以作为仲裁性的标准方法, 而且由于操作简便, 在重量法和容量法的常规分析方法中, 也是值得推荐的。

一、土壤和植物的磷素分析

土壤全磷的测定, 一般有碱熔法和酸溶法两类。在碱熔法中以 Na_2CO_3 熔融分解最为完全, 准确度比较高, 一般作为经典的仲裁方法。但这种方法需要贵重的铂坩埚, 因此, 不宜于用作大量标本的常规分析。 $NaOH$ 半熔法($720^{\circ}C$)^[1]或 Na_2CO_3 半熔法($825^{\circ}C$), 由于熔融温度较低, 可以用银坩埚代替铂坩埚使用, 但温度掌握比较困难, 常使结果不够稳定。在酸溶法中以 $H_2SO_4-HClO_4$ 法较好, 浙江农科院认为^[2], 此法对钙质土壤分解率最高, 但在红壤中由于磷酸铁含量较高, 不易分解完全, 所以结果稍有偏低。

土壤有效磷的测定方法, 在目前使用较广的几种提取剂中, 一般认为以 $0.03\text{N } NH_4F-0.1\text{N } HCl$ 和 $0.03\text{N } NH_4F-0.025\text{N } HCl$ 作提取剂^[3]比较适合于风化程度较高的酸性土壤。对于这类土壤, 国外还介绍用 $0.025\text{N } NH_4SO_4-0.05\text{N } HCl$ 作为提取剂^[4]。石灰性土壤通常用 $0.5\text{M } NaHCO_3$ ($pH 8.5$)提取^[5]比较满意, 对于中性土壤和酸性水稻土, $NaHCO_3$ 和 NH_4F-HCl 都有应用^[6]。这里必须强调的是, 土壤有效磷含量只是一个相对指标, 而且只有在同一方法相同条件下的测定值才可相对比较。同一标本应用不同提取剂, 所得结果有时可以相差几倍, 即使同一方法, 也必须控制相同条件, 如温度、振荡强度等因子。所以在应用有效磷数据时, 必须注明所用的提取方法, 否则就很难比较。

土壤有机磷的测定, 目前还没有一个满意的方法, 我们采用标本在 $550^{\circ}C$ 灼烧前后, 分别用 $0.2\text{N } NH_4SO_4$ 溶液在沸水浴上浸提1小时测得的差值, 作为有机磷的含量。

植物体内的磷除了一部分无机磷酸盐以外, 还有一部分为有机态磷, 对于这部分磷必须转化成无机态的正磷酸盐才能测定。这个转化过程一般用湿法灰化来完成, 通常采用硫酸、过氯酸、硝酸以 $1:2:7$ 的比例的混合液进行消化。消化过程实际上是有机质逐步分解, 有机磷转化为无机磷的过程。在整个消化过程中必须掌握逐步升温的原则。在开始低温阶段时, 当出现大

量棕色气体时, 表明硝酸开始分解, 其放出的新生氧具有强烈的氧化能力, 将大部分有机质氧化成二氧化碳和水, 磷转化成正磷酸盐。这一阶段的温度大约为 $80-90^{\circ}C$ 。当棕色气体开始减少时, 继续升高温度, 大约在 $130^{\circ}C$ 时 $HClO_4$ 开始分解, 产生白色烟雾, 此时未被硝酸氧化的有机质继续被氧化, 同时硅酸盐脱水成二氧化硅。硫酸分解的温度在 $330^{\circ}C$ 以上, 在高温下将所有的有机质全部氧化, 并使过氯酸完全分解, 最后出现 SO_3 在瓶中回流, 即消化完成。分解液一般用钼锑抗法或 $1,2,4$ -氨基萘酚磷酸法^[1]比色测定。如果磷素含量较高, 也可以用钒钼黄法测定。

二、土壤无机磷形态的分级测定

土壤无机磷形态的系统分级是由张守敬和Jackson于1957年首先提出来的^[7]。此后, 对于该法又作了很多修正, 1966年在分级系统上又有一些变动。总的看来, 张守敬的方法比过去人们对土壤磷的分级技术有了很大的推进, 尽管这方法客观上还存在较多的问题, 但仍有一定的应用价值, 至少到现在为止还没有更完善的方法可以代替。

分级方法的基本原理是利用不同化学提取剂的特性, 将土壤中几种主要类型的磷酸盐加以区分。土壤先用 $1\text{N } NH_4Cl$ 浸提, 提出部分水溶性磷和破键的、结合松弛的磷, 在一般自然土壤中, 这类磷含量很少, 浸提液可以不必测定, 但对于新施磷肥的土壤则必须测定。美国罗杰斯大学徐拔和教授来华讲学中, 提出改用 $0.01\text{N } NH_4Cl$ 提取, 这可能是合适的。第二级用 $0.5\text{N } NH_4F$ 提取, 此浸提液在 $pH 8.2$ 的条件下, F与Al形成络合物, 而与Fe的络合能力很弱, 这样使Al-P基本上可以与Fe-P分离。对于这一步骤, 尽管经过多次修改, 现在仍然存在一些问题, 但到目前为止还没有新的进展。第三级用 $0.1\text{N } NaOH$ 提取, 由于Fe-P与氢氧化铁的重新平衡, 而使Fe-P中的磷酸根活化而释放出来。继而用 $0.3\text{M } 柠檬酸钠$ 和连二亚硫酸钠(保险粉)溶液提取闭蓄态磷。这部分磷是被氧化铁胶膜所包被, 因此, 必须在连二亚硫酸钠的还原条件下浸提, 由于连二亚硫酸钠是一种强还原剂, 它能使包被的氧化铁还原, 同时以柠檬酸钠络合被还原的铁, 这样, 氧化铁包膜不断剥离, 从而使磷溶提出来。以上Al-P, Fe-P和O-P的提取均是在碱性条件下进行的, Ca-P不能溶解出来。此时, 土壤再用 $0.5\text{N } NH_4SO_4$ 溶液提取, 在这一强酸溶液中, 氟磷灰石绝大部分可溶解出来。当然, 最后残留物中还可能包含有少量难溶性磷。

分析方法

(一) 主要试剂

1. 1 N NH_4Cl 溶液：称取53.5克 NH_4Cl 溶于约800毫升水中，稀释至1000毫升。

2. 0.5 N NH_4F 溶液：称取18.5克 NH_4F 溶于约800毫升水中，稀释至接近1000毫升。用4 N NH_4OH 溶液调至pH 8.2，最后定容至1000毫升。

3. 0.1 N NaOH 溶液：称取4.1克 NaOH 溶于约800毫升水中，冷却后，稀释至1000毫升（标定精确到0.01 N）。

4. 0.3 M 柠檬酸钠溶液：称取88.2克结晶柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于约900毫升热水中，冷却后，稀释至1000毫升。

5. 0.5 N NaOH 溶液：称取20.5克 NaOH 溶于约800毫升水中，冷却后，稀释至1000毫升。

6. 0.5 N H_2SO_4 溶液：量取浓 H_2SO_4 15毫升溶于约800毫升水中，稀释至1000毫升（标定精确到0.01 N）。

(二) 操作步骤

1. A1-P 的测定：称取通过100目筛孔的风干土壤标本1克，于100毫升离心管中，加入1 N NH_4Cl 溶液50毫升，振荡30分钟，离心，弃去上层清液（必要时可以测定）。再在 NH_4Cl 提取过的土壤中加入0.5 N NH_4F 溶液50毫升，振荡1小时，离心，上层清液倾入三角瓶中，随即在溶液中加入0.5克固体硼酸。待硼酸全部溶解后，吸取适量溶液，用盐酸钼酸铵—氯化亚锡法比色测定。为了使标准系列和待测液具有相同的显色条件，必须在标准系列溶液中加入与待测液中含量相同的 NH_4F 和 H_3BO_3 的量。

2. Fe-P 的测定：提取过A1-P的土壤，用饱和 NaCl 溶液洗两次（每次25毫升离心后弃去，下同），然后加入0.1 N NaOH 溶液50毫升，振荡2小时，静置16小时，再振荡2小时，离心，倾出上层清液于三角瓶中，在提取液中加入1.5毫升浓硫酸（在结果计算时应考虑加入硫酸的体积），摇匀后放置过夜，过滤，以除去凝聚的有机质，吸取适量滤液，用钼锑抗法比色测定。

3. O-P 的测定：提取过Fe-P的土壤，用饱和 NaCl 溶液洗两次，然后，加0.3 M 柠檬酸钠溶液40毫升，充分搅碎土块，再加入1克连二亚硫酸钠，放入80—90℃的水浴中，待与离心管内溶液温度平衡后，搅拌15分钟，再加入10毫升0.5 N NaOH 溶液，继续搅拌10分钟，冷却，离心。上层清液倾入100毫升容量瓶中，土壤用饱和 NaCl 溶液洗两次（每次20毫升），一并倒入提取液中，用水稀释至刻度，摇匀。吸取上述提取液10毫升于100毫升三角瓶中，加入1:2:7的硫酸、过氯

酸、硝酸混合液10毫升，在电炉上消化，先低温后高温，待硝酸、过氯酸完全分解，瓶壁有硫酸回流，即可取下，冷却后成白色固体状，加入50毫升水，煮沸，使全部溶解后，用0.1 N NH_4SO_4 溶液洗入100毫升容量瓶中，稀释至刻度、摇匀。吸取30毫升溶液于50毫升容量瓶中，用钼锑抗法比色测定。

4. Ca-P 的测定：提取过O-P的土壤加入50毫升0.5 N NH_4SO_4 溶液，振荡1小时，离心，倾出上层清液于三角瓶中，吸取适量提取液，用钼锑抗法比色测定。

根据经验，一般自然土壤各级磷比色时的吸取量（毫升）大致如下（供参考）：

	A1-P	Fe-P	O-P	Ca-P
红壤	30	5—10	30	10—20
中性土壤	20—30	5	30	10—15
石灰性土壤	20	30	30	1—5

三、磷肥中磷素的分析

对于磷肥，通常主要测定其全磷和有效磷。各类磷肥中的全磷，一般都可用硝酸、盐酸分解，再用钼酸喹啉重量法或容量法测定，当然也可以用比色法测定，但由于稀释倍数过大，所以准确度不如钼酸喹啉法。磷肥中有效磷的测定，要根据磷肥的性质而定，目前生产的磷肥品种，按其可溶性程度可分为三类，即水溶性磷肥、枸溶性磷肥和难溶性磷肥。水溶性磷肥，如过磷酸钙、重过磷酸钙、磷酸铵等，这类磷肥中的有效磷，其中绝大部分易溶于水，所以可先用水提取后再用柠檬酸铵提取，然后将两部分提取液合并测定，即得有效磷总量。如果这类磷肥直接用柠檬酸铵（或柠檬酸）一次提取，那末，有部分水溶性磷由于在提取过程中与某些阳离子发生次生反应，反而引起结果偏低。枸溶性磷肥，如钙镁磷肥、钢渣磷肥、脱氯磷肥等。这类磷肥基本上不溶于水而绝大部分能溶于2% 柠檬酸溶液中，因此通常以2% 柠檬酸溶性磷作为有效磷的指标。难溶性磷肥，这类肥料主要是磷矿粉，它们所含的磷一般只有少部分能溶解于2% 柠檬酸溶液中，生物试验证明，除了一部分碳酸盐含量较高的磷矿粉以外，我国大部分磷矿粉用2% 柠檬酸法[8]提出的 P_2O_5 含量与作物吸收磷量有显著相关。因此，该法被作为目前评价磷矿粉中有效磷的主要测定方法。

关于以2% 柠檬酸溶性磷作为枸溶性磷肥和难溶性磷肥有效磷的指标，由于测定方法较简便，可参考有关文献，这里不另介绍。下面仅以过磷酸钙为例，简要介绍水溶性磷肥的分析方法。

过磷酸钙中有效磷的分析方法

1. 碱性柠檬酸铵提取剂的配制 1升溶液中含有173克结晶柠檬酸和42克以氨形态存在的氮(相当于51克氮)。所用氨水的浓度用容量法标定之。溶液配好后静置两昼夜再使用(此液在20℃时比重为1.082—1.083)。

2. 操作步骤 称取2.5克过磷酸钙样品，置于75毫升蒸发皿中，用平头玻璃棒将小块研碎，加25毫升水，重新研磨，将清液倾注过滤于预先加入5毫升1:1硝酸的250毫升容量瓶中，继续处理沉淀三次，每次用水25毫升。然后将沉淀冲入滤纸上，并用水洗涤沉淀，到容量瓶注满200毫升滤液为止，用水稀释至刻度，混匀，即为试液1。

将带沉淀的滤纸移入另一个250毫升容量瓶中，加入100毫升碱性柠檬酸铵溶液，盖上瓶塞，振荡到滤纸分裂为纤维状为止。将容量瓶置于水浴中，于60±1℃下保温1小时，每15分钟摇动一次容量瓶，然后冷却至室温，用水稀释到刻度，混匀。用干燥器皿和滤纸过滤，弃去最初混浊滤液，所得滤液为试液2。

分别将试液1和试液2按钼酸喹啉重量法或容量法测定。将所得结果相加，即为有效磷含量。

四、比色法的原理和应用

目前采用的磷的比色方法很多，根据所形成的杂多络合物的种类和颜色，可归纳为钼蓝法和钼黄法两大系统。钼蓝法又根据溶液的不同还原剂和介质，还可分成各种体系。比较常用的还原剂和介质体系有 $\text{SnCl}_2-\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 SnCl_2-HCl 、1,2,4-氨基蔡酚磷酸— H_2SO_4 、 $(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ 、抗坏血酸— H_2SO_4 以及在此基础上发展起来的“钼锑抗”法。

钼蓝的形成是在一定的酸度条件下，加入适量的钼酸铵溶液后，磷酸根中的氧原子被缩合的钼酸根代替，形成一种 $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ 的磷钼杂多酸络合物，当加入还原剂后，就使 $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ 中的 Mo^{6+} 还原成 Mo^{3+} 或 Mo^{5+} ，从而产生一种特殊的蓝色，即称为“钼蓝”。一般认为，钼蓝是由于其中未配对电子的光带的共振作用所产生，所以颜色的深度，随着溶液中磷钼杂多酸络合物的增加而加深，且在一定范围内服从贝尔定律。钼蓝的吸收光谱，在波长660nm和830nm处有二个代表性的吸收峰，如果用消光系数E表示，则在660nm的灵敏度仅为红外光谱830nm的三分之一。在钼锑抗法中所形成的“锑钼蓝”的吸收峰波长为882nm。 $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ 是一种黄色络合物，在硝酸—偏钒酸溶液中，当磷的浓度较高时，这种黄

色就会大大加深，以致不需要还原成钼蓝就可以直接比色测定，这就是钼黄法的基本原理。

根据报导[9]，认为磷钼杂多酸络合物的生成条件和下述因素有关：第一，试液中的磷必须以正磷酸形式存在，不能呈聚合状态或以其它价态存在。第二，在溶液中必须有过量的钼酸盐存在，才能使磷钼杂多酸的增长量和 H_3PO_4 的含量成正比。第三，磷钼杂多酸的形成和溶液的酸度有关，形成 $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$ 适宜的酸度为pH 1左右。如果pH较高时(pH>7)，则形成的 $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$ 就会全部分解。而当pH过低时也会使 $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$ 分解。

磷的比色测定所用的显色方法甚多，如何选择一个合适的方法，必须考虑到待测液的酸液体系、磷素含量、干扰离子等因素。有关几种常用比色法的灵敏度、干扰离子、颜色稳定程度和适用范围，已经有很多资料[1,10]可以参考。下面就目前使用较广的钼锑抗法作些介绍，另外，考虑到在试液中若 F^- 或柠檬酸根含量较高以及磷的浓度较高时，就不宜使用钼锑抗法显色，所以将 SnCl_2-HCl 法和钼黄法的简要操作步骤也一并介绍。

钼锑抗法最早是由 Murpny与Riley于1962年首先提出[11]，之后 Watanabe和Olson于1965年又作了改进[12]，John于1970年对具体应用于土壤磷素测定方面作了较全面的研究[13]。事实上，在硫酸介质中应用抗坏血酸还原磷钼酸很早已被采用，但在室温条件下反应速度极慢，一般须用加热显色，这样在使用时很不方便。而当溶液中有一定量的三价锑存在时，则可大大加速抗坏血酸的还原反应。“钼锑抗”法就是在硫酸介质中，加入钼酸铵、酒石酸锑钾和抗坏血酸的混合液，使待测液在常温下能迅速产生钼蓝反应。

根据试验证明，钼锑抗法所形成的杂多酸，其 $\text{P}:\text{Sb}:\text{Mo}$ 的组成比为1:2:12，说明锑在反应中不是作为催化剂，而是参与了杂多酸的组成，成为锑磷钼杂多酸，由于锑磷钼杂多酸在室温下易为抗坏血酸所还原，因此，大大加速了显色速度。此外，该法还具有灵敏度高，干扰离子允许量大，颜色稳定和操作简便等优点，所以目前在土壤、植物的磷素分析中广泛采用。然而，该法也受到下述某些因子的影响和干扰。

据有关资料[13]证明，溶液显色速度与酸度有关。在一般的温度下，溶液酸度为0.35—0.45N，则10分钟即可显色完全，在0.55—0.65N，则30分钟显色完全。酸度小虽然显色快，但颜色稳定性差。目前各单位采用的酸度范围不很统一，根据我们的试验认为酸度范围以0.45—0.65N为宜。

钼锑抗法需要在15—60℃的温度条件下显色，如果室温低于15℃，则应在所需温度条件下，保温30分

钟，再冷却至室温进行比色。

由于抗坏血酸不但能将钼杂多酸还原成钼蓝，而且也能使 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 而被掩蔽，因此，钼锑抗法对 Fe^{3+} 允许量可达600ppm而不受干扰。如果 Fe^{3+} 的含量>600 ppm，可以适当增加抗坏血酸的浓度，以达到消除干扰的目的。所以，在一般土壤磷素测定中，不存在铁的干扰问题。

对于磷矿粉或某些枸溶性磷肥有效磷的测定，通常以柠檬酸或柠檬酸铵作为提取剂，由于柠檬酸根和钼酸根的络合作用，当柠檬酸根含量超过300ppm时，就会引起干扰而使溶液不显色，或显色不完全。柠檬酸和钼酸根形成稳定的络合物，其克分子比是1:1，如果计算出待测液中柠檬酸根的克分子量，再按1:1增加钼酸铵用量，在理论上即可消除干扰，但在实际应用上却显色极慢。据试验结果，如果以1:1.5—2.0克分子比适当增加钼酸铵用量后，再按常规加入钼锑抗试剂，就能正常显色。

钼锑抗法对 F^- 的最大允许量为100ppm，在2% H_3BO_3 溶液中， F^- 的最大允许量为800ppm。在土壤无机磷的分级测定中，用0.5 N NH_4F 提取A1-P时，比色溶液中 F^- 浓度远远超过最大允许量，因此，这一级磷必须用 SnCl_2-HCl 钼蓝法测定（参看盐酸钼酸铵—氯化亚锡法简要操作步骤）。如下：

钼锑抗法对其他一些离子的允许量： Cl^- 130000 ppm, ClO_4^- 55000ppm, NO_3^- 100ppm, Fe^{++} 800 ppm。

三种比色法的简要操作步骤如下：

(一) 钼锑抗法

1. 试剂配制

(1) 钼锑贮存液：取浓 H_2SO_4 153毫升倒入约400毫升水中，冷却。另称取钼酸铵10克，溶解在大约300毫升水中，然后边搅拌边将 H_2SO_4 溶液缓缓加入钼酸铵溶液中，再加入0.5%酒石酸锑钾溶液100毫升，最后稀释至1000毫升。避光贮存。此贮存液为1%钼酸铵，5.5 N H_2SO_4 。

(2) 钼锑抗显色剂：称取抗坏血酸(左旋，旋光度+21~+22°)1.5克，加入100毫升钼锑贮存液中。此液有效期一天，宜随用随配。

(3) 2,6-二硝基酚指示剂：称取0.2克2,6-二硝基酚溶于100毫升水中。

2. 标准线的制备

吸取10ppm P_2O_5 标准液0,1,2,3,4,5,6,7毫升，分别放入50毫升容量瓶中，稀释至约25毫升，准确加入钼锑抗试剂5毫升，定容摇匀，即得0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4ppm P_2O_5 ，放置30分钟以

后，用波长700nm*进行比色，24小时内颜色保持稳定。然后在半对数纸上以透光度为纵坐标， P_2O_5 ppm为横坐标，绘成标准线。

3. 测定步骤

吸取适量待测液于50毫升容量瓶中，加水稀释至约25毫升，根据待测液酸度，事先估算出最后显色时的溶液酸度，若不在0.45—0.65 N范围内，则必须在加入钼锑抗试剂以前，在溶液中加入2,6-二硝基酚指示剂2滴，用2 N NH_2SO_4 或2 N NaOH 调pH至微黄，然后按标准线同样方法显色测定。

(二) 盐酸钼酸铵—氯化亚锡法

1. 试剂配制

(1) 盐酸钼酸铵溶液：称取15克钼酸铵溶于约300毫升蒸馏水中，加热至50°C，使之溶解，冷却后慢慢加入350毫升10 N HCl ，冷却，稀释至1000毫升，贮于棕色瓶中。

(2) 氯化亚锡溶液：称取2.5克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于10毫升浓盐酸中，加水稀释至100毫升。随配随用。

(3) 2,6-二硝基酚指示剂：(同钼锑抗法)

2. 标准线的制备

吸取10ppm P_2O_5 标准液0,1,2,3,4,5,6毫升，分别放入50毫升容量瓶中，用水稀释至约30毫升，加入10毫升盐酸钼酸铵溶液，摇匀，再加入5滴氯化亚锡溶液，定容摇匀，即得0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, ppm P_2O_5 ，5—20分钟内，用波长660nm比色测定，在半对数纸上以透光度为纵坐标， P_2O_5 ppm为横坐标，绘成标准线。

3. 测定步骤

吸取适量待测液于50毫升容量瓶中，用水稀释至约30毫升，加入2滴2,6-二硝基酚指示剂，用2 N NaOH 或2 N NH_2SO_4 调pH至微黄，和标准线同样显色，测定。

(三) 钼钼黄法

1. 试剂配制

钒钼酸铵溶液：将下述三项溶液按顺序混合（缓慢地边加边拌），保存于棕色瓶中。

硝酸：1:2,1000毫升。

0.25% 钒酸铵：溶解 NH_4VO_3 2.5克于500毫升沸水中，冷却后加浓硝酸20毫升，稀释至1000毫升。

5% 钼酸铵溶液：溶解钼酸铵50克于800毫升温水中(约50°C)，冷却后稀释至1000毫升。

* 据有关资料介绍，本法的最大吸收峰为波长882nm，但我们所用721型分光光度计不能达到这个要求。

2. 标准线的制备

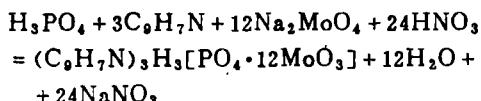
吸取100ppm P₂O₅标准液0, 2, 4, 6, 8, 10, 12毫升于50毫升容量瓶中，稀释至约25毫升，准确加入氯钼酸铵溶液15毫升，定容摇匀，即得0, 4, 8, 12, 16, 20, 24 ppm P₂O₅，放置30分钟以后，用波长420nm比色测定，24小时内颜色保持稳定。在半对数纸上以透光度为纵坐标，P₂O₅ ppm为横坐标，绘成标准线。

3. 测定步骤

吸取适量待测液于50毫升容量瓶中，和标准线同样显色测定。如果用于测定2%柠檬酸溶性磷，则最大吸取量不应超过5毫升，否则，由于过量柠檬酸根的干扰而使显色不完全。

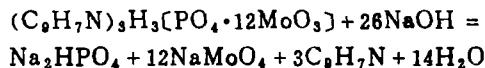
五、钼酸喹啉重量法和容量法

钼酸喹啉法是以钼酸钠、喹啉、柠檬酸、丙酮、硝酸混合试剂作为沉淀剂，与试液中的磷酸盐生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀：



由于生成的磷钼酸喹啉分子量很大，为2212.89，而其中P₂O₅的重量百分数甚小，仅为3.207%，故方法的准确度和精密度都很高。试剂中加入柠檬酸可避免试液中硅酸盐生成硅钼酸喹啉沉淀析出，同时也避免试液在煮沸时由于钼酸析出而产生干扰。柠檬酸量宜适当，过多则沉淀不完全，过少则沉淀物理性能不好，不易过滤和洗涤。试剂中的丙酮可使磷钼酸喹啉沉淀物理性能良好，颗粒粗细适宜，易于转移和洗涤，同时可避免铵离子生成磷钼酸铵沉淀而产生干扰，另外，可以将一些易溶于丙酮的杂质分离。

钼酸喹啉容量法其试液与试剂的作用和反应条件和重量法完全相同，只是将所得磷酸喹啉沉淀过滤，洗去所吸附的酸液后，用过量标准碱液溶解，再以标准酸液回滴，其反应式如下：



反应终点为pH8.6，根据所消耗的HCl标准液及NaOH标准液浓度和体积，计算出磷的含量。

利用钼酸喹啉重量法或容量法，测定P₂O₅含量在20毫克以上的试液，相对误差小于0.3%，其精确度很高，因此可作为磷肥分析的仲裁方法。

钼酸喹啉法简要分析步骤如下：

(一) 重量法

1. 试剂配制

溶液1：溶解70克钼酸钠于150毫升水中。

溶液2：溶解60克柠檬酸于85毫升硝酸和150毫升水的混合液中，冷却。

溶液3：在不断搅拌下，缓慢地将溶液1加到溶液2中。

溶液4：溶解5毫升喹啉于35毫升硝酸和100毫升水的混合液中。

缓慢地将溶液4加入溶液3中，混合后放量24小时，过滤，滤液加入280毫升丙酮，用水稀释至1000毫升，混匀，贮存于聚乙烯瓶中。

2. 测定步骤

用移液管吸取待测液10—20毫升(约含20—35毫克P₂O₅)，注入500毫升三角瓶(或250毫升烧杯)中，加入10毫升1:1 HNO₃溶液，用水稀释至100毫升，加入50毫升喹钼柠酮试剂，用小漏斗盖上三角瓶(或用表面皿盖上烧杯)，温和地加热煮沸一分钟，冷却至室温，冷却时转动三角瓶(或烧杯)3—4次。用预先干燥至恒重的4号玻璃坩埚过滤，先将上层清液滤完，然后用倾泻法洗涤，将沉淀全部移入坩埚中，用水继续淋洗数次，总用水量125—150毫升，将坩埚连同沉淀在180℃干燥约45分钟，放于干燥器中冷却，称重。按上述手续同时作空白试验。

结果计算

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(G_1 - G_2) \times 0.03207}{G \times \frac{V_1}{V}} \times 100$$

式中：G₁——磷钼酸喹啉沉淀的重量(克)

G₂——试剂空白试验所得磷钼酸喹啉沉淀的重量(克)

G——称取试样重量(克)

V₁——吸取试液的体积(毫升)

V——提取液总体积(毫升)

0.03207——磷钼酸喹啉重量换算为P₂O₅重量的系数

(二) 容量法

1. 混合指示剂配制

取3份体积0.1%百里香酚蓝溶液(溶解0.1克百里香酚蓝于2.2毫升0.1N NaOH溶液中，用50%乙醇溶液稀释至100毫升)和2份体积0.1%酚酞溶液(溶解0.1克酚酞于100毫升60%乙醇溶液中)，混匀。

2. 测定步骤

按重量法操作至沉淀洗入坩埚(可先在坩埚内垫上滤纸和纸浆)，用水洗涤沉淀3—4次以后，取最后滤液约20毫升，加1滴混合指示剂和1滴0.25 N NaOH标准溶液，至呈紫色为止。将沉淀和坩埚移入250毫升

烧杯中，先加100毫升水，然后加0.5N NaOH 标准溶液至沉淀完全溶解，再过量约10毫升，将坩埚用水洗涤后取出。加1毫升混合指示剂，用0.25N HCl标准溶液滴定至溶液从紫色经灰色转为黄色，即为终点。同时按上述手续进行空白试验。

结果计算

$P_2O_5\% =$

$$\frac{[N_1(V_1 - V_1') - N_2(V_2 - V_2')]}{G \times \frac{V_3}{V}} \times 0.002730 \times 100$$

式中：
 N_1 ——氢氧化钠标准溶液的当量浓度
 N_2 ——盐酸标准溶液的当量浓度
 V_1 ——用去氢氧化钠标准溶液的体积(毫升)
 V_1' ——空白试验所用氢氧化钠标准溶液的体积(毫升)
 V_2 ——滴定用去盐酸标准溶液的体积(毫升)
 V_2' ——空白试验用去盐酸标准溶液的体积(毫升)
0.002730——每毫克当量 P_2O_5 的克数
 G ——试样重量(克)
 V^3 ——吸取试样溶液的体积(毫升)
 V ——提取液总体积(毫升)

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所，土壤理化分析，97—101页，科学出版社，1968年。
- [2] 浙江农业科学院中心实验室，土壤全磷方法的比较。土壤学报，13卷3期，300页，1965。
- [3] Bray, R. H. & Kurtz, L. T., Soil Sci., 59:39, 1945.
- [4] Welch, L. F., Ensminger, L. E. & Wilson, C. M., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 21:618—620, 1957.
- [5] Olsen, S. R., et al., U. S. Dept. Agr., 939, 1954.
- [6] 史陶均等，酸性水稻土有效磷的测定。土壤学报，16卷4期，409—413页，1979。
- [7] Chang, S. C. & Jackson, M. L., Soil Sci., 84:133—144, 1957.
- [8] 中国科学院土壤研究所磷矿粉工作组，磷矿粉中有效磷的分析和检定。土壤学报，14卷1期，91—93页，1966。
- [9] 北京大学化学系分析专业，分析化学中应用杂多酸的进展。理化检验通讯化学分册，4—5期，84—93页，1976。
- [10] 杰克逊 M. L. (蒋柏藩等译)，土壤化学分析法，153—173, 1964。
- [11] Murphy, J. & Riley J. P., Anal. Chem. Acta, 27:31—36, 1962.
- [12] Watanabe, F. S. & Olson, S. R., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29:677, 1965.
- [13] John, M. K., Soil Sci., 109: 214, 1970.

中子测水法在冻土研究中的应用*

章 乃 森

(中国科学院高能物理研究所)

多年冻土地区约占地球陆地面积的26%。在我国东北的大小兴安岭、西部高山和青藏高原地区，分布的多年冻土，其总面积约占我国领土的20%[1]。在冻土地区，伴随着土壤中水分的冻结和融化，发生着一系列奇异独特的冻土现象，如冻胀丘、融冻滑塌，热融沉陷等等，往往造成房屋破坏，道路翻浆，管道折断、变形等危害，严重威胁工矿和交通的安全。因此，必须作好冻土研究勘测工作，掌握冻土层中水分随深度的分布和随季节的迁移等变化规律，测定冻土的季节冻融速率和多年冻土的上、下限等冻土参数是十分重要的。用烘干法测定冻土水分，需要在不同深度的冻土地层中取样，这比在冻土中取样更为困难，为此，需

要采用新的测水方法——中子测水法，以适应冻土地区开发建设的需要。

中子测水法[2,3,4]的优点是：(1) 不需取土样，也不破坏土壤结构可以进行连续和重复测量，便于进行长期定点观测；(2) 测量快速，灵敏度高，一般测一个点的含水量只需1—2分钟，便于进行大面积普查勘探；(3) 根据需要可以进行自动控制，自动纪录，易

* 本工作是作者在兰州大学现代物理系工作期间，1976年4—11月随同中国科学院兰州冰川冻土沙漠研究所青藏高原冻土队，在唐古拉山南侧少年冻土地带进行的。得到冻土队徐学祖、柴家龙等同志的协助。在此致谢。