

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“matrix 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。

比色法中最为人们熟悉的就是“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 $Mg_2P_2O_7$ ，或磷酸铵法，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 $0.03N NH_4F-0.1N HCl$ 和 $0.03N NH_4F-0.025N HCl$ 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 $0.025N H_2SO_4-0.05N HCl$ 作为提取剂^[4]。石灰性土壤通常用 $0.5M NaHCO_3$ ($pH 8.5$)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 $0.2N H_2SO_4$ 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、过氧酸、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℃。当棕色气体开始减少时，继续升高温度，大约在130℃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℃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-氨基萘酚磺酸法^[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，尽管该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 $1N NH_4Cl$ 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 $0.01N NH_4Cl$ 提取，这可能是合适的。第二级用 $0.5N NH_4F$ 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 $0.1N NaOH$ 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 $0.3M$ 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 $0.5N H_2SO_4$ 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pH8.2, 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有相同的 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 H_2SO_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 H_2SO_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, 一般都可利用硝酸、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、脱氟磷肥等。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克以氮形态存在的氮(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,盖上瓶盖,振荡到滤纸分裂为纤维状为止。将容量瓶置于水浴中,于 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 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-氨基苯酚磺酸- 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“钼钼蓝”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,磷钼杂多酸的生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pH1左右。如果pH较高时($\text{pH} > 7$),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度体系、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Murphy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就已被采用,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。而当溶液中含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,颜色稳定和操作简单等优点,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磷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>600ppm,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0.5N 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 $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ 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:

钼锑抗法对其它一些离子的允许量: Cl^- 130000ppm, ClO_4^- 55000ppm, NO_3^- 100ppm, Fe^{++} 800ppm。

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,5.5N 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—0.65N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2N H_2SO_4 或2N 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℃,使之溶解,冷却后慢慢加入350毫升10N 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2N NaOH 或2N H_2SO_4 调pH至微黄,和标准线同样显色,测定。

(三)、钒钼黄法

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℃),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

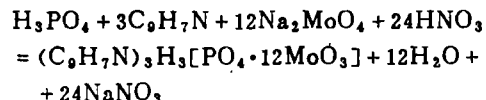
吸取100ppm P_2O_5 标准液0, 2, 4, 6, 8, 10, 12毫升于50毫升容量瓶中, 稀释至约25毫升, 准确加入钒钼酸铵溶液15毫升, 定容摇匀, 即得0, 4, 8, 12, 16, 20, 24 ppm P_2O_5 , 放置30分钟以后, 用波长420nm比色测定, 24小时内颜色保持稳定。在半对数纸上以透光度为纵坐标, P_2O_5 ppm为横坐标, 绘成标准线。

3. 测定步骤

吸取适量待测液于50毫升容量瓶中, 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。

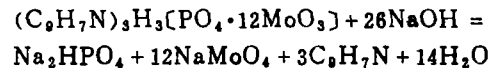
五、钼酸喹啉重量法和容量法

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 P_2O_5 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, 只是将所得磷钼酸喹啉沉淀过滤, 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 P_2O_5 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, 混合后放置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 P_2O_5), 注入500毫升三角瓶(或250毫升烧杯)中, 加入10毫升1:1 HNO_3 溶液, 用水稀释至100毫升, 加入50毫升喹啉试剂, 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

$$P_2O_5 = \frac{(G_1 - G_2) \times 0.03207}{G \times \frac{V_1}{V}} \times 100$$

式中: G_1 ——磷钼酸喹啉沉淀的重量(克)

G_2 ——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)

V_1 ——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 P_2O_5 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0.25N 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0.25 N 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

$$P_2O_5\% = \frac{[N_1(V_1 - V_1') - N_2(V_2 - V_2')] \times 0.002730}{G \times \frac{V_3}{V}} \times 100$$

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, 测定冻土的季冻融速率和多年冻土的上、下限等冻土参量是十分重要的。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, 这比在融土中取样更为困难, 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, 在唐古拉山南侧多年冻土地带进行的。得到冻土队徐学祖、柴家龙等同志的协助。在此致谢。