

# 用连续流动分析仪测定土壤有效磷 时酸度条件的研究\*

李爱华

(吉林省农业厅土肥总站)

我们使用的连续流动分析仪(匈牙利产),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。具有连续测定,自动记录和打印的功能。每小时可测定40个样本。较常规化学分析方法快、省、准。

用连续流动分析仪测定土壤有效磷含量最重要的影响因素是酸度。因为酸度不同,不仅影响分析仪对零标准溶液和标准溶液的测定结果,而且还要影响待测液的测定结果。因此,选择适宜的酸度是获得准确结果的重要条件。本文通过大量试验,研究了用分析仪测定有效磷时的酸度条件,并试图从中优选出适宜的酸度范围,以使测定结果有较高的稳定性和重现性。

## 一、零标准溶液的选择

零标准溶液是测试工作的零基准(零点)它直接影响测值的准确性。零标准溶液的配制方法如下:

取10份0.5M NaHCO<sub>3</sub>溶液,分别加入不同数量的5.14N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,即可配制成酸度分别为0.0217、0.0308、0.0396、0.0492、0.0589、0.0681、0.0770、0.0860、0.0953和0.1060N的零标准溶液。上述每一种零标准液在分析仪上测定3次,结果见图1。

由图1可见,酸度为0.0589N的零标准液测得的零点基本上处于同一直线上,而其它酸度的零标准液的零点均在基线两侧0.75—1.50ppm(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)的范围内波动,造成零基准的正负误差。

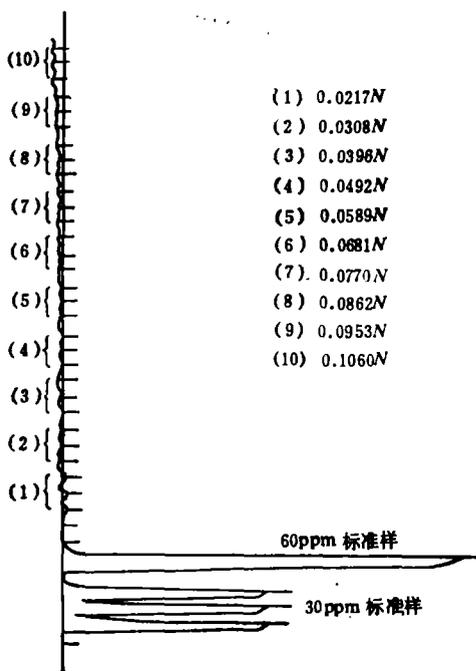


图1 选择零标准液的实验记录图

## 二、标准溶液酸度的选择

标准溶液的酸度试验的方法是:在3升铝锑试剂中,分别加入不同数量的硫酸,配制成

\*本文蒙南京土壤研究所鲁如坤研究员、吉林农业大学扬金副教授审阅并修改。丁桂云老师做常规对比试验,刘春哲同志参加部分工作,在此一并致谢。

三种不同酸度的硫酸-钼锑试剂，再用它对已知标准溶液进行测定，以检验测定值的差异。

三种不同酸度的硫酸-钼锑试剂的配制方法如下：(1) 在钼锑抗试剂中加入101毫升的浓硫酸，制成酸度为1.211N的试剂；(2) 在钼锑抗试剂中加入107毫升浓硫酸，制成酸度为1.283N的试剂；(3) 加入115毫升浓硫酸，制成酸度为1.378N的试剂。三种不同酸度钼锑试剂检测结果列于表1。

表1 不同酸度的钼锑试剂测定同一标准溶液的结果

| 试剂酸度   | 理论值  |      |       |       |       |       | 数理统计 |         |        |         |
|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|---------|--------|---------|
|        | 3.00 | 7.50 | 15.00 | 30.00 | 45.00 | 60.00 | n    | r       | S      | C.V.(%) |
| 1.211N | 2.85 | 7.84 | 15.60 | 30.72 | 46.86 | 58.00 | 24   | 0.999** | 0.3187 | 3.05    |
| 1.283N | 2.85 | 7.34 | 14.49 | 29.95 | 45.17 | 57.38 | 24   | 0.999** | 0.3174 | 2.66    |
| 1.378N | 2.38 | 6.58 | 13.88 | 28.89 | 40.92 | 53.91 | 24   | 0.999** | 0.3653 | 3.91    |

表2 标准溶液(含45ppm P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 50次测定结果的统计分析

| n  | X̄    | S      | S <sub>x</sub> | C.V.(%) | X ± S          |
|----|-------|--------|----------------|---------|----------------|
| 50 | 44.76 | 0.3246 | 0.0459         | 0.72    | 44.76 ± 0.3246 |

从表1可见，同一标准溶液，用不同酸度的钼锑试剂所得测值不同。标准溶液中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量愈高，实测值和理论值相差愈大。当硫酸-钼锑试剂酸度为1.283N时(即3升硫酸-钼锑溶液中加入硫酸107毫升，其变异系数仅2.66%，因而此酸度是硫酸-钼锑试剂的适宜酸度。

为了检验硫酸-钼锑试剂的可靠性，我们在1.28N酸度条件下，对理论值为45ppm(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)标准溶液进行50次测定，结果列于表2。由表2可见，50次测定结果的平均值为44.76，变异系数仅0.72%，表明酸度为1.283N的硫酸-钼锑试剂是稳定可靠的。

### 三、土壤待测液测定酸度的选择

供试土样是吉林省境内具有代表性的石灰性土壤、中性土壤和酸性水稻土，共29个土样。分三组进行试验。试验方法如下：每个土壤样本取4份土壤浸提液(每份20毫升)，然后分别加2.0毫升；2.2毫升；2.4毫升；2.6毫升的5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液，轻微摇动，排除气泡后，用水定容至30毫升，然后进行测定，结果列于表3。

由表3可见，待测液中有效磷的含量有随酸度的增大而降低的趋势，二者的相关关

表3 同一土壤待测液在不同酸度条件下测得的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量(ppm)

| 土壤待测液组别 | 5N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (毫升) |       |       |       | n  |
|---------|--|-------|-------|-------|----|
|         | 2.0                                    | 2.2   | 2.4   | 2.6   |    |
| 第一组     | 12.74                                  | 10.96 | 9.78  | 7.88  | 20 |
| 第二组     | 17.83                                  | 16.11 | 13.63 | 11.97 | 20 |
| 第三组     | 15.29                                  | 13.68 | 11.65 | 10.86 | 18 |
| 平均值     | 15.29                                  | 13.58 | 11.69 | 10.24 |    |

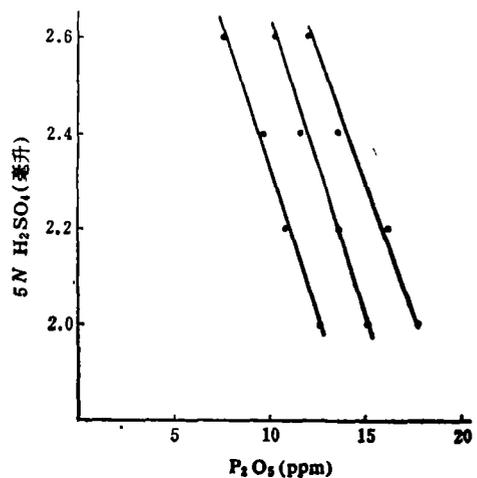


图2 土壤待测液的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量与测定酸度的相关性

如图 2 所示。从图 2 可见, 在 30 毫升待测液中, 每增加 0.2 毫升 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 则测得值下降 1.144 ppm。

表 4 土壤待测液放置时间对测定值(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ppm)的影响\*

| 测定时间 | 5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (毫升) |       |      |      | n  |
|------|---|-------|------|------|----|
|      | 2.0                                     | 2.2   | 2.4  | 2.6  |    |
| 2月1日 | 12.74                                   | 10.96 | 9.78 | 7.88 | 20 |
| 2月3日 | 12.46                                   | 10.76 | 9.60 | 7.92 | 20 |
| 差 值  | 0.28                                    | 0.20  | 0.18 | 0.04 |    |

\* 土壤待测液系 1986 年 1 月 31 日提取的。

中加入 2.5 毫升 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 用水定容至 30 毫升, 此时酸度相当于 0.083 N 可作为待测液的适宜酸度。

为了检查土壤待测液测定结果的稳定性, 我们对放置不同时间的土壤待测液进行了检测, 结果列于表 4。由表 4 可见, 提取后第四天测值与第二天测值相比, 在 30 毫升待测液中加 2.6 毫升 5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 者测值相差为最少, 仅相差 0.04 ppm (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 而加 2.0 毫升、2.2 毫升和 2.4 毫升酸者, 因其酸度小, 故颜色稳定性差, 因而前后测值相差较大。根据此试验结果, 为便于操作在 20 毫升土壤待测液

#### 四、分析仪法和 Olsen 法测定土壤有效磷含量的比较

最后, 我们根据前面确定的酸度条件, 用分析仪法及常规的 Olsen 法对 25 个具有代表性的土样的有效磷含量进行了比较测定, 结果列于表 5。

表 5 分析仪法与 Olsen 法测定土壤有效磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)含量(ppm)的比较

| 土样号 | 分析仪法 (1) | Olsen 法 (2) | 相 差 (1-2) | 土样号 | 分析仪法 (1) | Olsen 法 (2) | 相 差 (1-2) |
|-----|----------|-------------|-----------|-----|----------|-------------|-----------|
| 1   | 8.06     | 8.02        | 0.04      | 14  | 13.27    | 13.20       | 0.07      |
| 2   | 38.54    | 38.51       | 0.03      | 15  | 7.20     | 7.74        | -0.54     |
| 3   | 25.22    | 25.17       | 0.05      | 16  | 24.88    | 26.04       | -1.16     |
| 4   | 8.89     | 8.02        | 0.87      | 17  | 11.99    | 11.46       | 0.53      |
| 5   | 4.95     | 4.93        | 0.02      | 18  | 33.76    | 33.65       | 0.11      |
| 6   | 8.24     | 8.18        | 0.06      | 19  | 18.94    | 17.33       | 1.61      |
| 7   | 3.85     | 3.39        | 0.26      | 20  | 33.92    | 33.21       | 0.71      |
| 8   | 6.54     | 5.57        | 0.97      | 21  | 41.27    | 41.29       | -0.02     |
| 9   | 11.94    | 11.46       | 0.51      | 22  | 2.07     | 2.11        | -0.04     |
| 10  | 11.98    | 11.23       | 0.75      | 23  | 2.03     | 1.88        | 0.15      |
| 11  | 6.56     | 6.55        | 0.01      | 24  | 25.21    | 24.07       | 1.14      |
| 12  | 11.69    | 11.46       | 0.23      | 25  | 7.68     | 7.31        | 0.37      |
| 13  | 17.36    | 16.69       | 0.67      |     |          |             |           |

由表 5 可以看出, 连续流动分析仪测定值略高于 Olsen 法测定值, 但两种方法测得结果在统计学上没有显著差异。

#### 五、结 论

1. 应用连续分析仪测定土壤有效磷时, 零标准溶液不仅起稳定基线的作用, 同时直接影响测定结果。零标准溶液的酸度以 0.0589 N 为宜。

2. 硫酸-钼锑试剂的酸度对零标准液测定结果的影响较大, 而且还要直接影响土壤待测液测定结果的准确性。试验表明硫酸-钼锑试剂的适宜酸度应为 1.283 N。

# 测定土壤全铁的方法

## ——氢氧化钠碱熔比色法

李治祥

(安徽省农牧渔业厅土肥处)

本文推荐的氢氧化钠碱熔比色法是一种既简便又无需重要设备的测定土壤全铁的方法，适用于地、县级土壤化验室。

### 一、方法原理

土壤样品经氢氧化钠熔融后，铁、铝、锰、钛等矿质元素则以可溶性盐类存在，硅亦成为可溶性硅酸钠盐。熔块经盐酸溶解后，用盐酸羟胺还原三价铁，以邻啡罗啉显色，在72型分光光度计上用波长508纳米(nm)比色。本法可与土壤全磷、全钾联合测定。

### 二、比色波长的选择和对比较试验

(一)比色波长的选择 比色测定法，选择比色波长十分重要。据《化学分析手册》介绍，用邻啡罗啉作显色剂测定铁，其最大吸收波长为508纳米，测定范围0.25至2.5ppm，测定条件为pH2—9，有盐酸羟胺、柠檬酸存在。作者据此进行的实验结果列于表1。结果表明，最

表1 比色波长的选择试验

| 光密度<br>浓度<br>(ppm) | 波 长 (nm) |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 500      | 502   | 504   | 506   | 508   | 510   | 515   | 520   | 530   | 540   | 550   | 560   | 570   |
| 0.5                | 0.102    | 0.102 | 0.102 | 0.104 | 0.105 | 0.102 | 0.102 | 0.097 | 0.084 | 0.058 | 0.036 | 0.020 | 0.013 |
| 1.0                | 0.193    | 0.193 | 0.193 | 0.104 | 0.195 | 0.193 | 0.190 | 0.181 | 0.149 | 0.107 | 0.063 | 0.032 | 0.018 |
| 1.5                | 0.288    | 0.290 | 0.291 | 0.292 | 0.293 | 0.292 | 0.290 | 0.275 | 0.222 | 0.158 | 0.096 | 0.046 | 0.028 |

3. 连续流动分析仪法与Olsen法测定土壤有效磷量时，二者所得数据基本接近，前者略大于后者，但在统计分析上无显著差异。而连续流动分析仪具有的快速、准确、省工、省力、省钱等优点则是Olsen法无可比拟的。

### 参 考 文 献

- [1] 顾益初、蒋柏藩，农业化学中磷素分析方法概述，土壤，3期，98页，1980。
- [2] 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，99—101页，科学出版社，1984。
- [3] 中国科学院南京土壤研究所编，土壤理化分析，105—107页，上海科学技术出版社，1978。