

研究方法

石灰性土壤无机磷分级的测定方法*

顾益初 蒋柏藩

(中国科学院南京土壤研究所)

本分级体系适用于石灰性土壤、中性土壤以及无机磷酸盐中磷酸钙占有较大比例的土壤或其它沉积物。体系的主要特点是：(1)将土壤无机磷部分的磷酸钙盐分成3级，即 Ca_2 -P型、 Ca_8 -P型和 Ca_{10} -P型；(2)用混合型浸提剂提取磷酸铁盐。测试表明，将磷酸钙盐作上述分级，有助于对磷肥施入土壤后的形态转化和有效性等问题的研究。同时对磷酸铁盐在石灰性土壤上的磷素营养意义可能会有新的评价。

一、试剂

1. 0.25M $NaHCO_3$ 溶液(pH7.5) 21.0g $NaHCO_3$ 溶解于约800ml水中，稀释至约990ml，用1:1 HCl调到pH7.5，最后稀释至1升，贮存于塑料瓶中(此溶液不宜久存)。

2. 0.5M NH_4Ac 溶液(pH4.2) 29.5ml冰醋酸溶于约800ml水中，用氨水调至pH4.2，最后稀释至1升。

3. 0.5N NH_4F 溶液(pH8.2) 18.5g NH_4F 溶于800ml水中，稀释至990ml，用4N NH_4OH 调至pH8.2，再稀释至1升，贮存于塑料瓶中。

4. 0.1N $NaOH$ -0.1N Na_2CO_3 溶液 无水 Na_2CO_3 5.3g和 $NaOH$ 4.0g溶于800ml水中，稀释至1升，贮存塑料瓶中。

5. 0.3M柠檬酸钠溶液 88.2g柠檬酸三钠($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$)溶于约900ml热水中，冷却后稀释至1升。

6. 0.5N $NaOH$ 20g $NaOH$ 溶于800ml水中，冷却后稀释至1升，贮存于塑料瓶中。

7. 0.5N H_2SO_4 15ml浓 H_2SO_4 溶于约800ml水中，稀释至1升。

8. 饱和 $NaCl$ 溶液 400g $NaCl$ 溶于1升水中，待溶液呈饱和后使用。

9. 0.8M H_3BO_3 49g硼酸溶于约900ml热水中，冷却后稀释至1升。

10. 三酸混合液 $H_2SO_4:HClO_4:HNO_3$ 以1:2:7的体积比混合。

11. 连二亚硫酸钠(俗称保险粉 $Na_2S_2O_4$) 密封避光、防潮保存。

12. 钼锑贮存液 153ml浓 H_2SO_4 缓慢地倒入约400ml水中，搅拌，冷却。10克钼酸铵溶于约60℃的300ml水中，冷却。然后将 H_2SO_4 溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中，再加入100ml 0.5%酒石酸锑钾($KSbOC_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$)溶液，最后用水稀释至1升，避光贮存。此贮存液含1%钼酸铵、5.5N H_2SO_4 。

13. 钼锑抗显色剂 1.5g抗坏血酸($C_6H_8O_6$,左旋,旋光度+21~22℃)溶于100ml钼锑

* 本方法的理论研究论文已发表于《中国农业科学》，22卷3期，58—66页，1989。

贮存液中。此液须随配随用，有效期一天。

14. 二硝基酚指示剂 0.2g 2, 6-二硝基酚或2, 4-二硝基酚溶于100ml水中。

15. 5ppmP标准溶液 0.4390gKH₂PO₄(二级, 105℃烘2小时)溶于200ml水中,加入5ml浓H₂SO₄,转入1升容量瓶中,定容。此为100ppmP标准溶液,可长期保存。取此溶液准确稀释20倍,即为5ppmP标准溶液,此溶液不宜久存。

二、操作步骤

1. NaHCO₃溶性磷(Ca₂-P型)的测定 称取土壤样品1.000g(通过100目),置于100ml离心管中,加0.25MNaHCO₃溶液50ml,振荡1小时(20—25℃),离心(3500转/分,约8分钟)上层清液倾入50ml三角瓶中,吸取上述清液5—20ml于50ml容量瓶中,用水稀释到25ml左右,加入2滴二硝基酚指示剂,用稀H₂SO₄或NH₄OH溶液调至溶液呈微黄色,然后加入5ml钼锑抗显色剂,用水稀释至刻度,摇匀,在>15℃的环境中放置半小时后,于分光光度计上用波长700nm比色测定磷。

工作曲线的绘制 分别吸取5ppmP标准溶液0, 1, 2, 3, 4, 5, 6ml于50ml容量瓶中,加水稀释至约30ml,加入钼锑抗显色液5ml,定容,摇匀。即得0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6ppmP标准系列溶液,与待测液同时比色。在半对数纸上以透光度为纵坐标,Pppm为横坐标,绘制成工作曲线。

2. NH₄Ac溶性磷(Ca₃-P型)的测定 将经NaHCO₃溶液浸提过的土壤,用95%的酒精洗两次(每次25ml,离心后弃去清液)。然后加0.5MNH₄Ac溶液50ml,将土块充分分散,放置4小时,待CO₂逸出后在20—25℃振荡1小时,离心。倾出上层清液于三角瓶中。吸取浸提液2—5ml于50ml容量瓶中,用钼锑抗法比色测定磷(同NaHCO₃溶性磷测定)。

3. NH₄F溶性磷(Al-P型)的测定 将经NH₄Ac溶液浸提过的土壤用饱和NaCl溶液洗两次(每次25ml,离心后弃去清液)。然后加入0.5NNH₄F溶液50ml,在20—25℃振荡1小时,离心,将上层清液倾入塑料瓶中。吸取浸出液10—20ml容量瓶中,加入与吸取的浸提液体积相等的0.3MH₃BO₃溶液。再加2滴二硝基酚指示剂,用稀HCl和NH₄OH溶液将待测液调至微黄色,然后加入5ml钼锑抗显色剂,定容,在40℃的烘箱中保温1小时,取出冷却,比色(同NaHCO₃溶性磷测定)。颜色在2小时内可保持稳定。

4. NaOH-Na₂CO₃溶性磷(Fe-P型)的测定 将经NH₄F溶液浸提过的土壤用饱和NaCl溶液洗两次(每次25ml,离心后弃去清液)。然后加入0.1NNaOH-0.1NNa₂CO₃溶液50ml,振荡2小时,静置16小时,再振荡2小时,离心(约4500转/分,8—10分钟)。倾出上层清液于三角瓶中,并在浸出液中加入1.5ml浓H₂SO₄(在结果计算时应考虑加入H₂SO₄的体积),摇匀后过滤,以除去凝絮的有机质。吸取适量滤液(一般在5—20ml),比色测定磷(同NaHCO₃溶性磷的测定)。

5. 闭蓄态磷(O-P型)的测定 将经NaOH-Na₂CO₃溶液浸提过的土壤用饱和NaCl溶液洗两次(每次25ml,离心后弃去清液)。然后加入0.3M柠檬酸钠溶液40ml,充分搅碎土块,再加1g连二亚硫酸钠(保险粉),放入80—90℃的水浴中,待离心管内溶液温度和水浴温度平衡后,用电动搅拌机搅拌15分钟,再加入0.5NNaOH10ml,继续搅拌10分钟,冷却后离心。将上层清液倾入100ml容量瓶中。土壤用饱和NaCl溶液洗两次(每次20ml),离心后上层清液一并倒

(下转第110页)

源相同的地区,利用已建立的数学模型来预测土壤中重金属元素的含量,可以减少许多工作量,有利于提高工作效率。

四、小 结

利用逐步回归的数学方法,计算了天津地区91个土样的机械组成与15个元素含量的关系。得到了15个估测模型,除Hg、Cd外,其复相关系数都达到了极显著水准。运用估测模型计算了天津地区宁河县19个土样中7个元素的含量,估测值与实测值基本相同,而其平均值则几乎完全一致。可见这种方法有一定的实用价值。

表 4 宁河县19个土样中重金属含量估测值与实测值的比较

元素		全 矩	平均值 (ppm)	变异系数 (%)
Zn	实测值	86.0—55.5	67.5	9.62
	估测值	87.7—51.1	68.7	11.64
Pb	实测值	23.0—11.0	16.8	20.71
	估测值	22.3—12.2	15.3	17.89
Co	实测值	17.8—9.3	12.3	18.46
	估测值	15.1—10.4	12.5	8.80
Ni	实测值	39.1—22.6	29.6	11.66
	估测值	37.6—23.1	30.5	10.30
Cr	实测值	103.5—68.8	79.9	10.60
	估测值	96.1—65.2	79.1	9.20
As	实测值	11.4—7.3	9.0	13.78
	估测值	12.7—8.6	10.9	9.82
Cu	实测值	44.4—23.4	32.9	14.86
	估测值	42.0—23.0	30.9	13.85

参 考 文 献

1. 杨国治, 天津地区土壤环境中若干元素的群分析. 环境科学学报, 3卷, 3期, 1983.
2. 唐涌六, 土壤重金属地球化学背景值影响因素的研究. 环境科学学报, 7卷, 3期, 1987.

(上接第102页)

入容量瓶中,用水定容。吸取上述溶液10ml于50ml三角瓶中,加入三酸混合液10ml,瓶口上放一小漏斗,在电炉上消煮,逐步升高温度,待HNO₃和HClO₄全部分解,瓶壁有H₂SO₄,回流时即可取下。冷却后成白色固体。加入30ml水,煮沸,使固体全部溶解后,用水洗入50ml容量瓶中,定容。吸取30ml溶液于50ml容量瓶中,比色测定磷(同NaHCO₃溶性磷的测定)。同时作试剂空白试验。

6. H₂SO₄溶性磷(Ca₁₀-P型)的测定 浸提过O-P的土壤加入0.5NH₂SO₄溶液50ml,振荡1小时,离心,倾出上层清液于三角瓶中。吸取浸出液1—5ml于50ml容量瓶中,比色测定磷(同NaHCO₃溶性磷的测定)。

三、结果计算

$$\text{土壤中 P, ppm} = \frac{\text{显色液 } P_{\text{ppm}} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中: 显色液P*ppm——从工作曲线上查得的P_{ppm}数;

显色液体积——50ml;

分取倍数——浸出液总体积吸取浸出液体积;

W——土样重(g)。

* 也可由回归方程式上计算求得。