

对盐酸—氟化铵测磷法的改进

夏作飞 朱启群

(浙江省永嘉县土地管理局)

测定酸性土壤速效磷大多采用盐酸—氟化铵法。但是,此法所得浸提液难以过滤澄清,若用浑浊液进行比色时,则消光度常偏大,致使速效磷的测定值偏高。本文建议在浑浊的浸提液过滤前添加1滴 $0.025\text{molL}^{-1}\text{HCl}-30\%\text{CaCl}_2$ 试剂,即可得到澄清的浸提液,从而消除了因浸提液浑浊而引起的测定误差。

一、测定方法

(一) 试剂

1. $0.025\text{molL}^{-1}\text{HCl}-30\%\text{CaCl}_2$ 试剂; 2. $0.025\text{molL}^{-1}\text{HCl}-0.03\text{molL}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$ 溶液; 3. 钼锑抗混合显色液(含 $3.25\text{molL}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$); 4. 磷标准溶液。

(二) 操作步骤

1. 土壤浸提:称取2g土壤样品于100ml振荡管中,加入 $0.025\text{molL}^{-1}\text{HCl}-0.03\text{molL}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$ 溶液20ml,加塞,在振荡机上振荡30分钟后,向振荡液中加入1滴 $0.025\text{molL}^{-1}\text{HCl}-30\%\text{CaCl}_2$ 试剂(相当于 15mgCaCl_2),稍加摇匀即过滤,滤液承接于盛有0.1g硼酸的三角瓶中,摇匀使其溶解。

2. 比色:吸取滤液5ml于25ml容量瓶中,准确加入2.5ml钼锑抗显色液,以水定容,30分钟后在分光光度计上用660nm的光波进行比色读数,然后根据磷标准曲线计算土壤速效磷的含量。

3. 标准曲线制备:分别吸取5mg/kg磷标准液0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0ml于100ml容量瓶中,逐个加入20ml $0.025\text{molL}^{-1}\text{HCl}-0.03\text{molL}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$ 浸提液、0.1g硼酸、1滴 $0.025\text{molL}^{-1}\text{HCl}-30\%\text{CaCl}_2$ 试剂、10ml钼锑抗显色液,以水定容,然后与待测液一样显色、比色,绘制标准曲线。

二、讨论与分析

(一) 关于钙试剂澄清滤液的机理

实验表明,用“盐酸—氟化铵”法测定酸性土壤速效磷时,土壤浸提液含有胶体颗粒,极难过滤澄清。

由于土壤胶体颗粒大多带负电荷。滤液中加入 Ca^{2+} 后,增大了阳离子浓度,使胶体吸附层中 Ca^{2+} 增加,扩散层变薄,胶体间的吸引力

表1 钙试剂对土壤滤液透光率(%)的影响

土 样	未加钙的原滤液	加钙试剂的滤液	备 注
黄泥土	35	100	中速定量滤纸过滤;盐酸—氟化铵溶液作空白
砂粘质红土	58	100	
培砂土	94	100	

大于排斥力,促使胶粒凝合并成大颗粒沉下来。我们的实验表明,在20ml 浸提液中分别加入10—500mgCaCl₂后,其滤液透光率均趋向100%,从而消除了因滤液浑浊造成的比色误差(表1)。

(二) 关于滤液中的 Ca²⁺ 浓度

加到浸提液中的 Ca²⁺,除少部分用以凝聚胶体外,绝大部分则与浸提液中的 F⁻ 结合为 CaF₂ 沉淀(K_{sp}=2.7×10⁻¹¹)。过滤时,CaF₂ 被截留在土壤残渣中,因而滤液中几乎已无 Ca²⁺ 存在。计算结果表明,[Ca²⁺]仅为3.0×10⁻⁸molL⁻¹。

(三) 关于显色液中钙盐的溶解情况

1. CaF₂ 溶解情况:显色液中的 F⁻ 由于受硼酸的络合作用而几乎消失,加之显色液在稀释及酸效应等作用下,Ca²⁺ 已不可能与 F⁻ 形成 CaF₂ 沉淀。

2. CaSO₄ 溶解情况:由于显色液中具有 0.325molL⁻¹ 的 H₂SO₄,因此当 [Ca²⁺] ≥ 0.0055molL⁻¹ 时,就会有 CaSO₄ 沉淀生成。而显色液中 Ca²⁺ 浓度远远达不到这个水平,从而扩大了 CaCl₂ 用量的范围。据实验,CaCl₂ 用量在 200mg/100ml 显色液时,显色液中才观察到 CaSO₄ 的沉淀现象(表2)。

表2 CaCl₂用量对磷标准空白显色液透光率的影响

CaCl ₂ 用量(mg/100ml)	0	10	15	25	50	100	200	300	500	800
透光率 T(%)	100	100	100	100	100	100	99	98	95	90
CaSO ₄ 沉淀	无	无	无	无	无	无	有	有	有	有

3. 其他钙盐溶解情况:实验表明,当酒石酸锶钾、钼酸铵、氯化钙三者在一起且酒石酸锶钾过量时,有乳状物生成。但溶液中钼酸铵浓度升高,使钼酸铵/酒石酸锶钾 > 2.8 时(实验值)乳状物即消失。本方法中钼锶抗显色液中该比值为 40,因而不可能形成乳白色浑浊物。

其次,酒石酸是弱酸,在强酸环境中电离程度很低,因而显色液中少量的 Ca²⁺ 满足不了生成酒石酸钙对钙的要求。

(四) 关于钙试剂对有效性磷的影响

土壤浸提液中存在 0.03molL⁻¹ F⁻ 和极微量的 PO₄³⁻ (一般浓度为 mg/kg 数量级),当 CaF₂ 开始沉淀时,需要溶液中 [Ca²⁺] 为 3.0×10⁻⁸molL⁻¹; 而当生成 Ca₃(PO₄)₂ 沉淀时要求 [Ca²⁺] = $\sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{[PO_4^{3-}]}}$; 计算结果比生成 CaF₂ 的浓度大得多。其次,由于浸提液中具有 0.025molL⁻¹ 的酸度,使下述化学平衡向右移动,增加 Ca₃(PO₄)₂ 的溶解度。经计算,

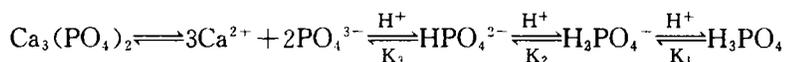


表3 CaCl₂用量对磷标准溶液透光率(%)的影响

磷浓度 (mg/kg)	CaCl ₂ 用量(mg/100ml 显色液)									
	0	10	15	25	40	60	100	300	500	
0	100	100	100	100	100	100	99.5	98	95	
0.2	55.0	55.1	55.0	54.7	55.3	55.6	54.6	54.4	52.8	
0.4	30.2	30.3	30.0	29.5	30.0	29.3	29.4	29.0		
0.6	16.3	16.5	16.5	16.5	16.8	16.6	16.0	16.1	15.5	
CaSO ₄ 沉淀情况	无	无	无	无	无	无	无	有	有	

表4 CaCl₂(15mg/100ml 显色液)对磷标准曲线的影响

磷浓度(mg/kg)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
透光率 T(%)	100	74	55	40	30	22	16.5
吸光度 A	0	0.131	0.260	0.398	0.523	0.658	0.783

Ca₃(PO₄)₂在0.025molL⁻¹酸度中溶解度为6.607molL⁻¹。故在0.025molL⁻¹酸度溶液中绝对不存在Ca₃(PO₄)₂沉淀。实验表明,在标准磷溶液中加入一定量的CaCl₂后,显色磷钼兰透光率保持不变(表3)。标准曲线中磷浓度与经15mg/100ml显色液的CaCl₂处理后,磷钼兰显色吸光度之间的相关性极显著,相关系数r=0.9999(表4)。

(五)关于方法的精密度

从表5可以看出,CaCl₂用量在10—60mg/20ml范围内时,其消光度基本不变。

表5 CaCl₂用量对浸提液显色的影响

CaCl ₂ 用量(mg/20ml 振荡液)	0	10	15	25	40	60	100	300	500
透光率 T(%)	40.2	43.5	43.5	43.6	43.8	44.0	45.0	47.0	50.0
0.396	0.362	0.362	0.361	0.359	0.357	0.347	0.321	0.301	

回收率的测定结果(表6)表明,样本回收率在97.9—102.3%之间,说明此方法的准确度是能满足分析要求的。对同一样本进行的多次重复测定表明,其变异系数均在1.5%左右,说明此法的重现性也较好(表7)。

表6 样本的回收试验结果

土样	样本原含P量(μg)	加入P量(μg)	测得P量(μg)	偏差(μg)	回收率(%)
红壤	42.3	5	46.6	-0.7	98.5
		10	53.5	+1.2	102.3
		15	56.1	-1.2	97.9
冲积土	58.8	5	64.9	+1.1	101.7
		10	67.7	-1.1	98.4
		15	72.3	-1.5	98.0

表7 方法的精密度试验结果

土样	测定值(mg/kg)						平均值 \bar{x} (mg/kg)	标准差S	变异系数(%)
红壤	9.1	8.9	9.3	9.1	9.2		9.13	0.137	1.49
冲积土	14.2	14.1	14.0	13.8	14.5	14.1	14.12	0.232	1.64

综上所述,本文推荐的钙试剂既能消除浸提液过滤后的浑浊问题,又不致改变其中磷的有效性,从而获得更加可靠的测定值。

参 考 文 献

- (1) 中国科学院南京土壤研究所,土壤理化分析,108页,上海科技出版社,1978。
- (2) 史瑞和、鲍士旦主编,土壤农化分析,66—69页,农业出版社,1987。