

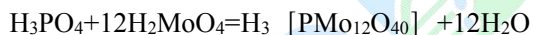
土壤全磷测定方法

(硫酸-高氯酸消解法 紫外分光光度计)

一、方法原理

用高氯酸分解样品，因为它既是一种强酸，又是一种强氧化剂，能氧化有机质，分解矿物质，而且高氯酸的脱水作用很强，有助于胶状硅的脱水，并能与 Fe^{3+} 络合，在磷的比色测定中抑制了硅和铁的干扰。硫酸的存在提高消化液的温度，同时防止消化过程中溶液蒸干，以利消化作用的顺利进行。本法用于一般土壤样品，分解率达 97~98%，但对红壤性土壤样品分解率只有 95% 左右。溶液中磷的测定采用钼锑抗比色法。

溶液中磷的比色原理加钼酸铵于含磷的溶液中，在一定酸度条件下，溶液中的正磷酸与钼酸络合形成磷钼杂多酸。



杂多酸是由两种或两种以上简单分子的酸组成的复杂的多元酸，是一类特殊的配合物。在分析化学中，主要是在酸性溶液中，利用 H_3PO_4 或 H_4SiO_4 等作为原酸，提供整个配合阳离子的中心体，再加钼酸根配位使生成相应的 12-钼杂多酸，然后再进行光度法、容量法或重量法测定。

磷钼酸的铵盐不溶于水，因此，在过量铵离子存在下，同时磷的浓度较高时，即生成黄色沉淀磷钼酸铵 $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ，这是质量法和容量法的基础。当少量磷存在时，加钼酸铵则不产生沉淀，仅使溶液略现黄色 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ，其吸光度很低，加入 NH_4VO_3 使生成磷钒钼杂多酸。磷钒钼杂多酸是由正磷酸、钒酸和钼酸三种酸组合而成的杂多酸，称为三元杂多酸 $\text{H}_3(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。根据这个化学式，可以认为磷钒钼酸是用一个钒酸根取代 12-钼磷酸分子中的一个钼酸的结果。三元杂多酸比磷钼酸具有更强的吸光作用，亦即有较高的吸光度，这是钒钼黄法测定的依据。但是在磷较少的情况下，一般都用灵敏的钼蓝法，即在适宜试剂浓度下，加入适当的还原剂，使磷钼酸中的一部分 Mo^{6+} 离子被还原为 Mo^{5+} ，生成一种叫做“钼蓝”物质，这是钼蓝比色法的基础。蓝色产生的速度、强度、稳定性等与还原剂的种类、试剂的适宜浓度特别是酸度以及干扰离子等有关。

二、主要仪器

分光光度计、恒温消化炉。

三、试剂

1. 浓硫酸 (H_2SO_4 , $\rho \approx 1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 分析纯)。
2. 高氯酸 (HClO_4) $\approx 70\% \sim 72\%$, 分析纯)。
3. 2, 6-二硝基酚或 2, 4-二硝基酚指示剂溶液: 溶解二硝基酚 0.20 g 于 100 mL 水中。

此指示剂的变色点约为 pH 3, 酸性时无色, 碱性时呈黄色。

4. $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液: 溶解 NaOH 16 g 于 100 mL 水中。
5. $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 溶液: 吸取浓硫酸 6 mL, 缓缓加入 80 mL 水中, 边加边搅动, 冷却后加水至 100 mL。

6. 钼锑抗试剂: A. $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸氧锑钾溶液: 取酒石酸氧锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ 0.5 g, 溶解于 100 mL 水中。B. 钼酸铵—硫酸溶液: 称取钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 10 g, 溶于 450 mL 水中, 缓慢地加入 153 mL 浓 H_2SO_4 , 边加边搅。再将上述 A 溶液加入到 B 溶液中, 最后加水至 1 L。充分摇匀, 贮于棕色瓶中, 此为钼锑混合液。

临用前 (当天), 称取左旋抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$, 化学纯) 1.5 g, 溶于 100 mL 钼锑混合液中, 混匀, 此即钼锑抗试剂。有效期 24 h, 如藏于冰箱中则有效期较长。此试剂中 H_2SO_4 为 $5.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{H}^+)$, 钼酸铵为 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 酒石酸氧锑钾为 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 抗坏血酸为 $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

7. 磷标准溶液。准确称取在 105°C 烘箱中烘干的 KH_2PO_4 (分析纯) 0.4390 g, 溶解在 400 mL 水中, 加浓 H_2SO_4 5 mL (加 H_2SO_4 防长霉菌, 可使溶液长期保存), 转入 1 L 容量瓶中, 加水至刻度。此溶液为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ P 标准溶液。将上述磷标准溶液稀释 20 倍, 即为 $5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ P 标准溶液 (此溶液不宜久存)。

四、操作步骤

1. 待测液的制备: 准确称取通过 0.15 mm 筛的风干土样 0.5, 精确到 0.0001 g, 置于 80 mL 消化管中, 以少量水湿润后, 加浓 H_2SO_4 4 mL, 摇匀后, 再加 70~72 % HClO_4 7 滴, 摇匀, 瓶口上加一个小漏斗, 置于电炉上加热消煮 (至溶液开始转白后继续消煮) 20 min。

全部消煮时间为 40~60 min。在样品分解的同时做一个空白试验，即所用试剂同上，但不加土样，同样消煮得空白消煮液。

将冷却后的消煮液定容至刻度，加水定容。静置过夜，次日小心地吸取上层澄清液进行磷的测定；或者用干的定量滤纸过滤，将滤液接收在 100 mL 干燥的三角瓶中待测定。

2. 测定：吸取澄清液或滤液 5 mL(对含 P, 0.56 g·kg⁻¹ 以下的样品可吸取 10 mL)，以含磷 (P) 在 20~30 μg 为最好]注入 50 mL 容量瓶中，用水冲稀至 30 mL，加二硝基酚指示剂 2 滴，滴加 4 mol·L⁻¹NaOH 溶液直至溶液变为黄色，再加 2 mol·L⁻¹(1/2H₂SO₄)1 滴，使溶液的黄色刚刚褪去（这里不用 NH₄OH 调节酸度，因消煮液酸浓度较大，需要较多减去中和，而 NH₄OH 浓度如超过 10 g·L⁻¹ 就会使钼蓝色迅速消退）。然后加钼锑抗试剂 5mL，再加水定容 50 mL，摇匀。30 min 后，用 700 nm 波长进行比色^(注2)，以空白液的透光率为 100（或吸光度为 0），读出测定注的透光度或吸收值。

3. 标准曲线：准确吸取 5 μg·mL⁻¹，P 标准溶液 0、1、2、4、6、8、10 mL，分别放入 50 mL 容量瓶中，然后加钼锑抗试剂 5 mL，最后用水定容至 50 mL。30 min 后进行比色。各瓶比色液磷的浓度分别为 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg·mL⁻¹P。

五、结果计算

从标准曲线上查得待测液的磷含量后，可按下式进行计算：

$$\text{土壤全磷含量 (g·kg}^{-1}\text{)} = \rho \times \frac{V}{m} \times \frac{V_2}{V_1} \times 10^{-3} \times (1 + W\%)$$

式中：ρ——待测液中磷的质量浓度 (μg·mL⁻¹)；

V——样品制备溶液的 mL 数；

m——称样质量 (g)；

V₁——吸取滤液 mL 数；

V₂——显色的溶液体积 (mL)；

10⁻³——将μg 数换算成每 kg 土壤中含磷的 g 数；

(1+W%)——将风干土换算成烘干土的换算系数；

W%——烘干土样含水量。

六、参考文献

鲍士旦主编. 土壤农化分析 (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000, 74~76