

Analysis and Comparison on Efficiency Determination of Soil Total Phosphorus Content with Two Kinds of Methods*

Yanqiu Wen¹, Ye Guo¹, Guoqing Zhang^{1,2#}

¹Jining Product Quality Supervision and Inspection Institute, Jining

²Lunan Research Institute of Coal Chemistry, Jining

Email: #tiaodazgq@163.com

Received: Jan. 3rd, 2013; revised: Jan. 7th, 2013; accepted: Feb. 4th, 2013

Abstract: To analyze soil phosphorus is one of the main items to soil in agricultural chemistry. This paper described the technique of determination of total soil phosphorus by colorimetry methods, and discussed the feasibility of the method with regression curve method. It was higher accuracy and rapider speed, and improved work efficiency. And this can also enhance the accuracy and precision of the testing result in a certain degree and facilitate a large number of soil phosphorus analysis. It was also simple, sensitive and with good selectivity. It can be widely used for the environmental monitoring of phosphorus content in soil.

Keywords: Soil Phosphorus; Test; Imp Rove; Stability of the Color

二种测定土壤全磷含量方法测定效率的比较分析*

文衍秋¹, 郭 焯¹, 张国庆^{1,2#}

¹济宁市产品质量监督检验所, 济宁

²鲁南煤化工研究院, 济宁

Email: #tiaodazgq@163.com

收稿日期: 2013年1月3日; 修回日期: 2013年1月7日; 录用日期: 2013年2月4日

摘 要: 土壤中磷的分析是土壤农化分析的主要项目之一。本文介绍了显色方法测定土壤全磷的方法, 并用回归曲线法讨论了方法的可行性, 结果显示具有较高的测定精度和较高的分析速度, 方便了大批量的土壤全磷分析工作, 测试结果能够满足对土壤环境样品中磷含量的监测要求。

关键词: 土壤全磷; 测定方法; 改进; 颜色稳定性

1. 引言

磷是土壤中重要的大量营养元素, 土壤中的磷素含量与植物生长直接相关, 是普及土壤肥力的重要指标之一。土壤全磷量即磷的总贮量, 包括有机磷和无

机磷两大类^[1]。因此了解土壤磷总贮量, 对生产实践有一定的参考价值。土壤中磷的分析是土壤农化分析的主要项目之一。土壤全磷的测定方法之一原国标法 GB9837-88, 采用氢氧化钠熔融-钼锑抗混合试剂比色法在分析大批量的土壤样品时, 存在着钼蓝颜色的稳定性超过 30 min 之后较差, 比色液容易出现混浊的现象。土壤全磷测定的待测液制备, 一般分为碱熔法和酸溶法两类。在碱熔法中以 Na_2CO_3 熔融分

*基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2012QK255); 山东省质量监督系统科技计划项目(2012KYZ31); 山东省优秀中青年科学家奖励基金计划(BS2010CL013)。江苏省科技支撑计划(BE2011125); 常州市科技支撑计划(CE20110017)。

#通讯作者。

解最为完全, 准确度较高, 但熔融时需要铂坩埚, 不适宜用于常规分析。在酸溶法中以 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 法较好。此法对钙质土壤分解率较高, 但对酸性土壤分解不易十分完全, 结果往往稍微偏低。

土壤全磷的测定中第一步是待测液的制备, 即使土囊中全部磷都进入溶液, 第二步是溶液中磷的测定, 待测液的制备方法有碳酸钠熔融法、 NaOH 碱熔法, $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消化法^[2-4], 一般常用的为 $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消化法。溶液中磷的测定可采用 H_2SO_4 体系的各种钼兰比色法, 常用的有钼锑抗显色法、以及 SnCl_2 , 抗坏血酸, 1,2,4-氨基萘酚磺酸还原的显色法, 可根据各自的条件和可灵敏度高低的要求加以选择^[5-7]。根据实际需要, 可用钼锑抗法或 SnCl_2 。其中 SnCl_2 法灵敏度高, 但显色条件要求严格, 颜色不稳定, 比色必须严格控制在一定时间内, 因此大批样的测定, 比较难掌握^[8-10]。为了解决上述问题, 我们用抗坏血酸法(Vc 法)与 SnCl_2 法进行了比较, 并结合回归曲线方程进行讨论分析。通过利用 50 个土壤样品对 SnCl_2 法与 Vc 法测定全磷含量的测定效率进行了分析比较, 对于提高土壤全磷含量测定精度和速度, 以及大批量土壤全磷分析工作等具有一定参考价值。

2. 实验方法与步骤

我们从平原县土壤普查所用的样品中, 取 50 个样品进行测定, 测定结果全磷($\text{P}_2\text{O}_5\%$)含量在 0.09%~0.19%之间, 基本能够体现不同含量各类样品。

2.1. 待测液的制备

称取 0.5 g 样品(粒径小于 0.25 mm)于消化管中, 加 4.0 mL 浓硫酸, 10 滴高氯酸消化, 消化液用水定容至 50 mL。

2.2. 全磷的测定

2.2.1. SnCl_2 法

移取上述消化液 2 mL 于 50 mL 容量瓶中, 然后加 20~30 mL 去离子水以及 2,6-二硝基酚 1 滴, 用 2.8 M Na_2CO_3 和 2 M H_2SO_4 分别调节酸碱度使之呈淡黄色, 加 2.5%钼酸铵-硫酸液 2 mL 摇匀, 然后添加蒸馏水至刻度, 接着加入 2% SnCl_2 -甘油液 2 滴, 定容, 充分摇匀, 10 min 后在 581-G 光电比色计上用红色滤光

片比色, 一般控制在 15 min 分钟内完成为好。

2.2.2. Vc 法

移取消化液 5 mL 于 50 mL 容量瓶中, 接着加去离子水 15~20 mL 以及 2,6-二硝基酚 1 滴与 SnCl_2 法相同调节 pH, 加水定容至刻度, 吸取 5 mL 于试管中, 然后加定磷试剂 5 mL, 摇匀, 盖塞密封, 放入 45°C 水浴锅中恒温 25 分钟, 取出冷却, 在 581-G 光电比色计上用红色滤光片比色。(定磷试剂为 8M H_2SO_4 : 水: 2.5%钼酸铵: 10% Vc 按 1:2:1:1(以体积计)混合)。

3. 结果与讨论

3.1. SnCl_2 法与 Vc 法的回归分析

我们通过上述方法, 分别采用 SnCl_2 法和 Vc 法对平原县不同地区所取土样进行测试, 表 1 为两种方法测定不同试样的结果统计与误差分析。

通过表 1 的统计数据, 我们利用统计学和集合计算方法, 计算方式如下:

$$\begin{aligned} \sum y^2 &= 0.9031; \quad \sum x^2 = 0.9190; \quad \sum xy = 0.9105; \\ \sum y &= 6.6689; \quad \sum x = 6.7350 \\ \bar{y} &= 0.1334; \quad \bar{x} = 0.1347; \quad \sum d_i^2 = 0.001330; \\ \sum d &= 0.06610; \quad \bar{d} = 0.001322 \end{aligned}$$

3.1.1. 方程的回归拟合

通过统计方式计算过程如下:

$$\begin{aligned} L_{xy} &= \sum xy - \frac{\sum x \sum y}{N} = 0.9105 - \frac{6.6689 \times 6.7350}{50} \\ &= 0.01220 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{xx} &= \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N} = 0.9190 - \frac{(6.7350)^2}{50} \\ &= 0.01180 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L_{yy} &= \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{N} = 0.9131 - \frac{(6.6689)^2}{50} \\ &= 0.01362 \end{aligned}$$

$$b = \frac{L_{xy}}{L_{xx}} = \frac{0.01220}{0.01180} = 1.0339$$

$$a = y - bx = 0.1334 - 1.0339 \times 0.1347 = -0.005799$$

由此可得方程: $y = 1.0339x - 0.005799$, 由此可

Table 1. Results of statistical and error analysis using SnCl₂ method and V_C method for the determination of different sample
表 1. 采用 SnCl₂法和 V_C法测定不同试样的结果统计与误差分析结果

土号及深度(cm)	SnCl ₂ 法(y)	V _C 法(x)	d _i = x - y
232 (100~150)	0.1170	0.1172	0.0002
17-136 (犁底层)	0.1232	0.1221	-0.0011
17-136 (60~150)	0.1243	0.1217	-0.0026
17-122 (0~23)	0.1414	0.1414	0.0000
17-136 (表土)	0.1191	0.1280	0.0089
02-001 (5~25)	0.1460	0.1543	0.0083
02-001 (70~110)	0.1377	0.1438	0.0061
02-002 (0~20)	0.1307	0.1369	0.0062
02-001 (15~20)	0.1469	0.1539	0.0070
15-001 (5~20)	0.1334	0.1378	0.0044
15-003 (0~5)	0.1323	0.1368	0.0045
15-001 (20~30)	0.1347	0.1407	0.0060
15-001 (60~100)	0.1245	0.1242	-0.0003
15-003 (30~150)	0.1189	0.1153	-0.0036
15-006 (40~60)	0.1042	0.1076	0.0034
15-006 (60~100)	0.0960	0.0995	0.0035
15-006 (0~20)	0.1238	0.1272	0.0034
15-006 (0~5)	0.1227	0.1240	0.0013
15-001 (30~60)	0.1252	0.1298	0.0046
15-003 (20~30)	0.1140	0.1168	0.0028
15-001 (0~5)	0.1377	0.1401	0.0024
18-60 (0-25)	0.1442	0.1489	0.0047
18-187 (31-50)	0.1229	0.1226	-0.0003
18-187 (0~24)	0.1393	0.1412	0.0019
18-145 (5~60)	0.1431	0.1457	0.0026
18-215 (20~25)	0.1336	0.1390	0.0054
18-60 (40~60)	0.1433	0.1428	-0.0005
18-215 (40~55)	0.1455	0.1482	0.0027
07-022 (20~50)	0.1073	0.1172	0.0099
07-054 (0~20)	0.1400	0.1405	0.0005
07-022 (0~20)	0.1212	0.1276	0.0064
07-022 (50~55)	0.1123	0.1192	0.0069
某地区标准土样	0.1735	0.1754	0.0019
229 (0~20)	0.1371	0.1430	0.0059
31~72	0.1371	0.1340	-0.0031
0~22	0.1503	0.1475	-0.0028
20~51	0.1520	0.1548	0.0028
0~20	0.1457	0.1392	-0.0065
22~31	0.1449	0.1369	-0.0080
51~65	0.1884	0.1807	-0.0077
17-158 (23~33)	0.1343	0.1279	-0.0064
17-158 (33~80)	0.1356	0.1344	-0.0012
17-122 (31~90)	0.1492	0.1440	-0.0052
17-122 (0~23)	0.1425	0.1387	-0.0038
17-158 (0~23)	0.1430	0.1290	-0.0140
07-054 (20~40)	0.1123	0.1193	0.0070
17-122 (90~150)	0.1193	0.1118	-0.0075
15-006 (20~40)	0.1125	0.1210	0.0085
18-215 (0~20)	0.1527	0.1501	-0.0026
17-122 (23~31)	0.1411	0.1353	-0.0058

见两种方法测定全磷所得结果成直线关系，符合一般规律，可见之间有一定的关系。

3.1.2. 方程相关性检验

对所得测定结果用相关系数检验所得结果为： $r = 0.9624$ 。通过查表分析计算： $r_{0.05} = 0.250$ ， $r_{0.01} = 0.325$ ，其中 $r > r_{0.01} > r_{0.05}$ 达到极相关水平，所以两者相关极密切。

结果计算过程如下

$$r = \frac{L_{xy}}{\sqrt{L_{xx}L_{yy}}} = \frac{0.01220}{\sqrt{0.01180 \times 0.01362}} = 0.9624$$

通过查表可得： $r_{0.05} = 0.250$ ， $r_{0.01} = 0.325$ ，则 $r > r_{0.01} > r_{0.05}$ 。

3.2. 两方法差异性比较

我们用配对对比较法进行 t 检验得到： $t = 1.87$ 。根据自由度 $n-1 = 49$ 查表： $t_{0.05} = 2.01$ ， $t_{0.01} = 2.68$ ， $t > t_{0.05} > t_{0.01}$ ，所以两方法的差异不显著，所以 SnCl₂法和 V_C法两方法所测结果没有差异。

结果计算过程如下

$$S_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{0.001330 - 50 \times 0.01322}{49 \times 50}} = 0.0007071$$

$$t = \frac{\bar{d}}{S_{\bar{d}}} = \frac{0.001322}{0.0007071} = 1.87$$

由自由度 $n-1 = 50-1 = 49$ 查表 $t_{0.05} = 2.01$ ， $t_{0.01} = 2.68$ 则 $t > t_{0.05} > t_{0.01}$ 。

3.3. 精密度的比较

为了比较两方法的精密度，我们对一个土样 01-062(0~25)进行了多次重复测定，其结果见表 2。

通过表 2 进行计算分析过程如下：

V_C法：

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}{n-1}} = \sqrt{\frac{0.2618192 - 0.2617600}{9}} = 0.002588$$

Table 2. Results of accuracy and precision using SnCl₂ method and V_C method
表 2. 采用 SnCl₂ 法和 V_C 法的精密度分析结果

方法 \ 次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
SnCl ₂ 法	0.1648	0.1600	0.1619	0.1622	0.1683	0.1593	0.1598	0.1623	0.1598	/	0.1620
V _C 法	0.1648	0.1640	0.1634	0.1636	0.1638	0.1588	0.1621	0.1588	0.1610	0.1582	0.1618

Table 3. Ultra difference analysis using SnCl₂ method and V_C method
表 3. 采用 SnCl₂ 法和 V_C 法的超差率分析结果

方法 \ 次数	成功次数	超差次数	超差率
SnCl ₂ 法	42	8	16%
V _C 法	49	1	2%

则变异系数： $C \cdot V = \frac{s}{x} = \frac{0.002588}{0.1618} = 1.60\%$

SnCl₂ 法：

$$S = \sqrt{\frac{0.2364 - 0.2363}{8}} = 0.003536$$

则变异系数： $C \cdot V = 2.18\%$

由此可见 SnCl₂ 法 C·V 值高于 V_C 法，即 V_C 法精密度高于 SnCl₂ 法。

3.4. 两方法超差率的比较

按技术规程规定全磷测定重复间相对相差小于 5%，我们总计做样品 50 个，按成功和超差次数统计见表 3。

由表 3 可见 SnCl₂ 法超差率远远大于 V_C 法，这可能是由于 V_C 法要求的显色条件宽(如酸度和其他干扰离子的浓度等)，颜色一经显色后稳定，且不受室温的影响(在室温低于 20℃时，不会生成钼兰沉淀)的原因。由于 SnCl₂ 法显色后稳定时间短，需严格记时间，进行大批量样品测定时，必须按时间分批进行，由于在有限的时间内又要加 SnCl₂ 又要定容摇匀，一般需两人进行，否则出差错，V_C 法虽然保温需一定时间，但保温同时可以做其他样品，一人操作也很方便，因此我们认为，大批量样品的测定，还是以 V_C 法比较容

易操作。

4. 结论

通过实验和计算分析，V_C 法与 SnCl₂ 法有密切的正相关，精密度 V_C 法高于 SnCl₂ 法。V_C 法的操作简便，相对稳定性也较好，适合于大批量试样的测定，在同样条件下，可以优选 V_C 法。V_C 法测定土壤全磷优于传统的比色法，它不但结果准确，而且操作相对简单，测定结果可直接获取，不需要复杂的换算，具有操作简便、快捷、准确的优点。同时 V_C 法的线性、精密度、灵敏度和准确度均达国家标准要求，可用于农业生产和研究中大批量快速分析土壤磷含量的实践。

参考文献 (References)

- [1] 于天仁, 王振权. 土壤分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 12-13.
- [2] 张辉. 钼锑抗比色法测土壤全磷最佳显色条件和比色波长[J]. 土壤肥料, 1992, 1: 12-14.
- [3] 孙骏. 钼磷钼蓝分光光度法测定土壤中磷含量[J]. 环境监测与预警, 2011, 3(6): 20-22.
- [4] 刘焯潼, 陈秋生, 张强等. 联合消解测定海水底泥中全氮、全磷的含量[J]. 天津农业科学, 2011, 17(6): 45-47.
- [5] 毛振伟, 李凡庆, 王小兵. X-射线荧光光谱滤纸片法测定食用油中的磷[J]. 分析化学, 1990, 18(12): 1155-1157.
- [6] 陈新萍. 土壤中全磷测定方法的改进试验[J]. 塔里木大学学报, 2005, 2: 96-98.
- [7] 严四甫, 皮业华. 磷钒钼黄法测定高磷铁矿中磷分析结果偏低的原因探讨[J]. 资源环境与工程, 2007, 21(5): 615-616.
- [8] 叶祥盛, 吴晓荣, 赵竹青. 流动注射仪法与传统方法测定土壤全磷的比较[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(3): 50-53.
- [9] 刘蓉. 钼锑抗分光光度法测定水中总磷的不确定度评价[J]. 中国科技信息, 2009, 12: 49-50.
- [10] 张祥胜. 钼锑抗比色法测定磷细菌发酵液中有效磷含量测定值的影响因素分析[J]. 安徽农业科学, 2008, 12: 4822-4823.