

土壤全磷分析方法的比較*

浙江農業科学院中心实验室

土壤全磷分析的关键问题有二：(1) 如何根据土壤样品的性质、实验室设备条件及对分析结果精确度的要求来确定一种样品分解的方法；(2) 怎样根据分解液的性质及实验室设备条件选定一种分解液中磷的分析方法。

目前国内外文献所介绍的土壤全磷分析中土壤样品的分解方法及分解液中磷的分析方法均甚为繁多，每一种方法均有其优缺点。但对这些方法的较为全面而系统的比较试验则甚少做过，以致分析工作人员在一定的条件下对方法的正确选择缺少依据。

本文目的在于系统比较目前应用的几种主要的磷分析方法与土壤样品分解方法，和在此基础上提出不同条件下选用这些方法的具体建议，最后并提出一个适用于一般实验室的土壤全磷分析方法。

一、几种磷的容量分析法的比較

磷的容量分析法一般适用于含磷量较高的样品。土壤全磷含量较低，以 P_2O_5 计，一般只在 0.04—0.2% 之间（以 P 计在 0.02—0.1% 之间）^[1]。故用容量分析法分析土壤时，样品用量宜稍多。在没有光电比色计设备的实验室中目前仍然应用容量分析法。

磷的容量分析法（磷钼酸铵容量法）自从 Lawtence 与 Fisher 于 1899 年提出后^[2]，已有很多改进。应用于土壤分析的目前有三种不同的操作方法：(1) 在酸性较弱的 $HNO_3-NH_4NO_3$ 溶液中进行沉淀，每个毫克当量的碱在理论上相当于 0.003086 克 P_2O_5 ^[3]（简称第一法）；(2) 在强酸性的 $H_2SO_4-HNO_3$ 溶液中进行沉淀，于滴定前加入甲醛，每个毫克当量的碱相当于 0.002537 克 P_2O_5 ^[4]（简称第二法）；(3) 同第二法，但滴定前不加甲醛（简称第三法）。这三种方法的准确性及适用的浓度范围，在文献中没有肯定的意见。有的学者认为适用于含 P_2O_5 2—3 毫克以上的溶液^[5]。这显然与土壤分析的实际经验不符。

本文用上述三种方法对 9 个等级的 KH_2PO_4 标准溶液（含 P_2O_5 0.3—1.8 毫克，相当于土壤分析时分解液中含磷的最大范围）进行多次重复分析（结果见表 1—4 及图 1、2）确定了下面几个问题：(1) 各种方法在不同含磷量下的回收率；(2) 各法在不同含磷量下的当量关系；(3) 标准溶液多次分析的标准差；(4) 土壤多次分析的标准差。

根据上述试验结果，我们可对下面几个问题提出讨论意见，并作为确定操作步骤的根据。

* 本文的设计与总结由周鸣舜负责，分析工作由于文涛、沈冬莲、方樟法、冯吉、陈瑤佩等负责，本文初稿曾在中国土壤学会土壤化学分析专业委员会第一次会议上讨论过，与会同志均提过宝贵意见；定稿后又经朱祖祥同志审阅。

浙江省温州、金华、宁波、台州及吴兴农科所的分析工作人员曾参加过本试验的预试工作。

表 1 三种容量分析法的回收率及误差
(六次分析的平均数)

加入的 P ₂ O ₅ (毫克)		0.30	0.45	0.60	0.75	0.90	1.05	1.20	1.50	1.80
第一法	分析结果	0.338	0.491	0.636	0.781	0.928	1.092	1.250	1.553	1.895
	相对误差%	+12.7	+9.10	+6.00	+4.13	+3.11	+4.00	+4.16	+3.53	+5.28
第二法	分析结果	0.330	0.477	0.613	0.758	0.892	1.037	1.178	1.456	1.748
	相对误差%	+10.0	+6.0	+2.15	+1.07	-0.90	-1.24	-1.83	-2.93	-2.89
第三法	分析结果	0.304	0.442	0.572	0.710	0.845	0.960	1.077	1.293	1.562
	相对误差%	+1.30	-1.78	-4.67	-5.33	-6.11	-8.57	-10.32	-13.8	-13.2

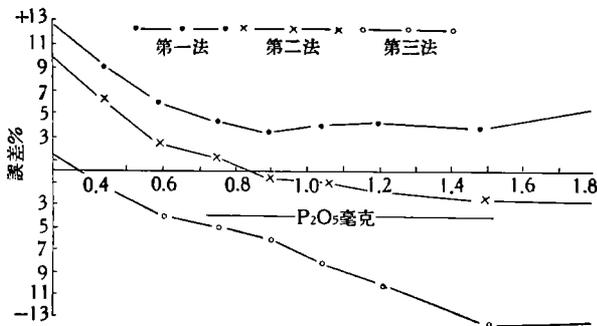


图 1 三种容量分析法结果的相对误差

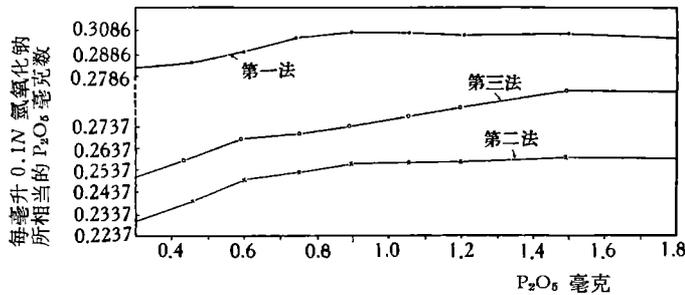


图 2 三种容量分析法中的当量数值

表 2 在含 P₂O₅ 0.6 毫克的标准溶液中用三种方法进行八次重复分析的结果及其标准差

分析方法	八次重复测定的结果(P ₂ O ₅ 毫克), x	\bar{x}	S_x	$S_{\bar{x}}$
1	0.636; 0.636; 0.636; 0.633; 0.639; 0.636; 0.636; 0.638	0.636	±0.0018	±0.00064
2	0.620; 0.614; 0.609; 0.610; 0.610; 0.610; 0.615; 0.615	0.613	±0.0038	±0.00134
3	0.574; 0.572; 0.572; 0.571; 0.572; 0.570; 0.570; 0.572	0.572	±0.0011	±0.00039

1. 分析方法的选择问题 在上述三种方法中,在 HNO₃-NH₄NO₃ 弱酸性溶液中沉淀的方法于各种含磷量情况下均得到偏高的结果(表 1 及图 1)。其偏高原因初步可认为:在这种条件下的沉淀中仍然含有小部分的 HNO₃ 而不可能是纯(NH₄)₃PO₄·12MoO₃。

表 3 用第二法对三种土壤的全磷含量进行八次重复分析的结果及其标准差
(土壤用 H₂SO₄-HClO₄ 法分解)

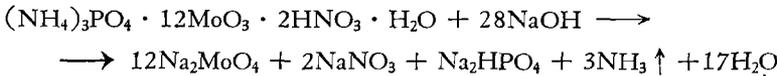
土 壤	八次重复分析的结果 (P ₂ O ₅ %), x	\bar{x}	S _x	S _{\bar{x}}
红 壤 (杭州)	0.0513; 0.0513; 0.0507; 0.0506; 0.0513; 0.0513; 0.0507; 0.0510	0.0512	±0.00032	±0.00011
小粉土 (杭州)	0.233; 0.233; 0.234; 0.234; 0.233; 0.236; 0.234; 0.233	0.234	±0.0011	±0.00039
青紫泥 (绍兴)	0.151; 0.151; 0.151; 0.150; 0.151; 0.152; 0.153; 0.152	0.151	±0.0010	±0.00035

表 4 在含 0.6 毫克 P₂O₅ 标准溶液中沉淀温度对分析结果的影响
(六次分析的平均值用第二法)*

温 度	50°C	60°C	70°C	80°C
测得的 P ₂ O ₅ (毫克)	0.576	0.586	0.600	0.613
回收 %	96.00	97.67	100.00	102.17

* 80°C 时所得 0.613 毫克的数值始符合表 1 所示的回收率,其余的数值均表示结果偏低。

在强酸性 H₂SO₄-HNO₃ 中沉淀而在滴定前不加甲醛的方法的测定结果偏低(表1及图1)。偏低原因可能由于下述反应进行得不完全以致不能将每个分子的 (NH₄)₃PO₄ · 12MoO₃ · 2HNO₃ · H₂O 沉淀中所含的三个 NH₃ 分子全部释放出来所致。



此时每个克分子 (NH₄)₃PO₄ · 12MoO₃ · 2HNO₃ · H₂O 所消耗的 NaOH 不是 28 个克分子,而是在 25 与 28 个克分子之间。

在强酸性 H₂SO₄-HNO₃ 中沉淀并于滴定前加甲醛,用这一方法所得结果最符合理论值(表 1 及图 1)。这证明在这种条件下所产生的沉淀,其组成和对 NaOH 的反应均符合于 (NH₄)₃PO₄ · 12MoO₃ · 2HNO₃ · H₂O 的特性。

2. 容量分析时溶液中磷的适当含量范围问题 实验证明当溶液中磷含量不同时分析回收率也有所不同。大致均为低含量的结果偏高而高含量的结果稍偏低。这种误差的产生原因有正负两方面:沉淀不完全使结果生负误差;用酚酞为指示剂时滴定终点偏于碱性(pH 8.3)使结果生正误差。由于土样分解液中含磷量一般均甚低,故两种误差都不能忽视。当溶液中含磷量甚少(少于 0.8—0.6 毫克),滴定误差就愈来愈明显,以致分析结果偏高;在较高含量时滴定误差可以忽略而负误差则达到一定的相对值。从表 1 看来,当溶液中含 P₂O₅ 在 0.7—0.9 毫克范围内时,第二法测定结果最符合理论值。

3. 应用当量计算的问题 根据图 2 可以认为第一种方法的 0.003086 这个当量数值可能不够准确,而第二种方法的 0.002537 这个当量数值基本准确。但这种方法又因溶液含磷量不同而引起不同性质的误差。故我们认为在计算分析结果时最好不用当量计算法,而用实验标定值来进行换算,即先用浓度基本相同的 KH₂PO₄ 标准溶液来标定 NaOH

溶液的浓度, 求取其每毫升所相当的 P_2O_5 毫克数, 然后再用这个值来计算待测的土壤分解液中磷的含量。

4. 分析结果的重现性问题 根据表 2 及表 3 的结果, 可以认为只要严格遵守操作规程, 细致熟练地进行工作, 用上述三种方法所得结果均有较理想的重现性。如果能结合应用上面所述的计算办法, 则三种方法实际上均可得到准确的分析结果。

5. 分析方法的确定 根据上述结果与讨论, 并结合实际工作中的经验, 认为用容量分析法测定土壤中的全磷含量, 只要注意下列条件, 其结果的准确度和精密度都还是相当高的, 在沒有光电比色计的实验室里完全可以适用。(1) 在强酸性 $H_2SO_4-HNO_3$ 中沉淀, 并于滴定前加甲醛的方法, 不仅所得结果更为理想, 而且方法本身也比较易于掌握;(2) 这种方法的沉淀温度应保持在 $80^\circ C$, 否则沉淀不完全;(3) 尽可能控制土壤分解液中 P_2O_5 含量在 1 毫克左右, 以便得到较为稳定的分析结果;(4) 分析结果应用 KH_2PO_4 标准溶液 (含 P_2O_5 1 毫克) 来标定 $NaOH$ 溶液, 根据所求出的“滴定值”来计算土壤分解液中磷的含量, 不应用当量计算。

我们所提出的土壤全磷的容量分析法详细手续已刊登在土壤通报 1965 年第 2 期上。

二、磷的比色分析法的比较研究

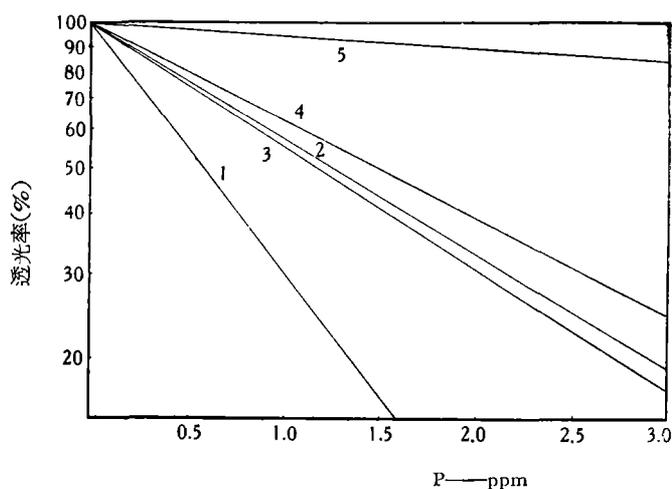
比色分析法因灵敏度高而又简捷故更适合于土壤全磷的分析工作。事实上, 凡具有光电比色计设备的实验室现在均已以比色方法作为土壤全磷分析的主要方法了。

查考文献, 溶液中磷的比色分析法主要的至少有两类, 即钼蓝法及钒黄法。而钼蓝法显色时所用还原剂则又各法不一。究竟那一种最优越, 各有说法。我们选了五种方法进行了全面的比较试验: (1) $SnCl_2$ 还原的钼蓝法 (Truog, Meyer, 1929)^[6]; (2) 1, 2, 4-氨基萘酚磺酸还原的钼蓝法 (Sherman, 1942)^[7]; (3) 硫酸脲还原的钼蓝法 (Muir, 1952)^[8]; (4) 抗坏血酸还原的钼蓝法 (Fogg, Wilkinson, 1958)^[3]; (5) 钒黄法 (Kitson, Mellon, 1944)^[10]。其中 $SnCl_2$ 还原钼蓝法的 H_2SO_4 与 $(NH_4)_2MoO_4$ 用量均照原方法增加一倍以便与其他方法一致, 又 2.5% $SnCl_2$ 溶液的用量在某些试验中分为每 50 毫升溶液 3 滴与 7 滴两种。

比较试验的内容为: (1) 灵敏度, (2) 时间稳定性, (3) 酸度稳定性, (4) 三价铁离子的干扰程度。比较试验首先在用硫酸酸化的含磷标准溶液中进行。然后选较优的一种方法用于土壤分析, 并对多次分析的结果进行标准差计算。所用光电比色计为国产 581-G 型。滤光片波长: 钒黄法为 420 毫微米, 钼蓝法为 620 毫微米。吸收槽厚度 1 厘米。试验结果见表 5—9 及图 3。

对试验的结果进行如下几个问题的讨论:

1. 灵敏度问题 在五种比色方法中以 $SnCl_2$ 还原的钼蓝法为最灵敏, 其他三种钼蓝法的灵敏度也均较高, 且彼此相差不多; 钒黄法的灵敏度最低 (均见图 3)。倘以三位有效数字的准确性为标准, 土壤样品为 1 克, 含 P 0.1% (P_2O_5 0.23%) 稀释 1,000 倍, 则最后溶液的浓度为 1 ppm P, 此时四种钼蓝法的透光率读数为 30—60% (光密度读数为 0.5—0.2), 当浓度变化百分之一时, 透光率读数可有 3—5 格 (光密度读数约 0.03—0.05) 的变动; 而钒黄法在同样情况下的透光率仅为 94% (光密度约为 0.028), 浓度变动百分之一时透光



1. SnCl_2 (3滴); 2. 硫酸胨; 3. 抗坏血酸; 4. 1,2,4-氨基萘酚磺酸; 5. 钒黄法。

图3 五种比色方法的灵敏度比较*

* 硫酸胨法的酸度为 $0.144\text{N H}_2\text{SO}_4$, 钒黄法为 0.28N HNO_3 及 $0.56\text{N H}_2\text{SO}_4$, 其余各法均为 $0.84\text{N H}_2\text{SO}_4$ 。硫酸胨法加 0.5% Na_2MoO_4 5 毫升, 钒黄法不加, 其余各法均加 5% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 2 毫升。除 SnCl_2 及钒黄法在室温条件下发色外, 其余各法均在沸水浴中加热 10 分钟。

表7 四种比色法受 Fe^{+++} 离子干扰的程度*

(黑线以内为不干扰范围)

方 法	ppm Fe^{+++} 透 光 率	ppm Fe^{+++}											
		0	10	20	30	40	60	100	200	300	400	500	600
钼 蓝 法	SnCl_2 (3滴)	<u>63.8</u>	<u>63.8</u>	<u>63.5</u>	62.0	62.5	67.5	70.0					
	SnCl_2 (7滴)	<u>63.0</u>	<u>63.1</u>	<u>63.0</u>	62.2	62.1	61.5	67.0	71.0				
法	抗坏血酸	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	<u>78.8</u>	80.1	79.0
	1,2,4-氨基萘酚磺酸	<u>83.0</u>	<u>83.0</u>	<u>83.0</u>		<u>82.7</u>		81.1	81.0				
钒 黄 法		<u>76.4</u>	<u>76.3</u>	<u>76.2</u>		<u>76.1</u>		75.5	75.0		74.0		

* Fe^{+++} 均以 FeCl_3 形式加入, 其余条件均同表5。硫酸胨法因原法水浸液中不含 Fe^{+++} , 故未进行比较。

率读数变动不到一格(光密度约 0.005)。由此可知, 当钒黄法用于土壤全磷分析时必须增多土壤样品或减少稀释倍数, 这使分析工作甚不方便。

2. 时间稳定性问题 五种比色方法中以硫酸胨还原钼蓝法颜色的时间稳定性最高, 抗坏血酸还原钼蓝法次之, SnCl_2 还原钼蓝法的颜色最不稳定(表5)。对于钒黄法的结果, 我们与原文献有不同意见。原文献认为这种方法的颜色是无限时稳定的。我们多次试验的结果均证明钒黄的颜色虽然稳定, 但并不是久久不变的(表5)。

表 8 五种比色方法的总比较

项 目	SnCl ₂ 还原钼蓝法	1,2,4-氨基萘酚还原钼蓝法	硫酸脲还原钼蓝法	抗坏血酸还原钼蓝法	钒黄法
测定范围(ppm P)	0.02—1.0	0.1—4.0	0.05—2.0	0.05—2.0	0.8—20.0
发色* 过程及温度	25°C放置 15 分钟	沸水浴加热10分钟	煮沸 1 分钟或沸水浴加热10分钟	沸水浴加热10分钟	25°C放置 8 分钟
颜色稳定时间	5 分钟(3 滴) 25分钟(7 滴)	10 小时	120 小时以上	30 小时	10 小时以内
最 适 酸 度	0.84N**	0.78—1.32N	0.14N	0.70—1.44N	0.24—0.90N
Fe ⁺⁺⁺ 最高浓度 (ppm)	20 (3 滴) 30 (7 滴)	40	—	400	Fe ⁺⁺⁺ 逐渐增多, 则黄色逐渐加深

* 除钒黄法在 HNO₃—H₂SO₄ 溶液中外,其余均在 H₂SO₄ 溶液中发色。

** 倘酸度减至 0.39N (原方法),则时间稳定性更差。

表 9 用抗坏血酸还原钼蓝法进行土壤分析的结果及标准差计算
(土壤分解用 H₂SO₄—HClO₄ 法)

土 壤	八次重复分析的结果 (P ₂ O ₅ %) x	\bar{x}	S _x	S _{\bar{x}}
红 壤 (杭州)	0.0527; 0.0527; 0.0527; 0.0526; 0.0523; 0.0522; 0.0526; 0.0526	0.0526	±0.00020	±0.00007
小粉土 (杭州)	0.237; 0.237; 0.237; 0.237; 0.237; 0.237; 0.237; 0.237	0.237	±0.00000	±0.00000
青紫泥 (绍兴)	0.153; 0.154; 0.154; 0.154; 0.153; 0.154; 0.155; 0.154	0.154	±0.00053	±0.00019

3. 对酸度的稳定性问题 硫酸脲还原钼蓝法未参加比较, SnCl₂ 还原钼蓝法没有颜色稳定的酸度范围。故应用这种方法时必须严格控制各试管酸度的一致性(我们的经验以 0.84N H₂SO₄ 较为妥当)。其他三种方法的颜色对酸度均有较大的稳定范围(其中以抗坏血酸还原的钼蓝法最大),这就使得这些方法较易于掌握(表 6)。

4. 三价铁离子的干扰问题 在土壤的酸性分解液中用钼蓝法进行全磷分析时, Fe⁺⁺⁺ 是最主要的干扰离子。文献上提出的除去 Fe⁺⁺⁺ 的方法有: Warren 与 Pugh 的 K₄[Fe(CN)₆] 及 MnSO₄ 法^[11], 张守敬与 Jackson 的还原法^[12], 中国科学院土壤研究所的增加 SnCl₂ 用量(由 3 滴增至 7 滴)法等。前两种方法较为麻烦, 增加 SnCl₂ 用量的方法在本试验中证明效果并不明显。应用钒黄法时, 原文献认为可允许 1,000 ppm 的 Fe⁺⁺⁺ 存在, 我们多次试验均证明并非如此。Fe⁺⁺⁺ 的黄棕色使钒黄法测定结果产生正误差, 当 Fe⁺⁺⁺ 含量超过 40 ppm 时, 误差即表现出来(表 7)。本试验证明了抗坏血酸还原的钼蓝法允许存在的铁可以多至 400ppm, 大大超过了土壤分解液中的含量。倘应用这种方法时就不需要除去分解液中的 Fe⁺⁺⁺, 对分析工作带来很大的方便。

5. 分析方法的确定 根据全部试验结果, 可以认为土壤全磷分析的比色方法中以抗坏血酸还原的钼蓝法为最适当。这种方法同时具有灵敏度高、稳定性大、不必除去 Fe⁺⁺⁺ 等优点, 它特别适用于强酸的土壤分解液, 同时也适用于碱性分解的土壤浸出液。

本文所建议的土壤全磷比色分析方法的手续已刊登在土壤通报 1965 年第 2 期上。

三、全磷分析时土壤分解方法的比较研究

文献中所介绍的用于全磷分析的土壤分解方法极为繁多,且各学者的意见互不一致。例如 A. O. A. C. 原来推荐 $Mg(NO_3)_2$ 王水法^[13], 而 Emmert 认为该法分解不完全^[14]; Robinson 主张用 $HF-H_2SO_4$ 法^[15], Sherman 又认为此法分解也不完全, 而主张用 $HClO_4$ ^[17]; Muir 则认为 $HClO_4$ 法分解仍不完全, 主张用 Na_2CO_3 熔融法^[8]。除此之外, 文献中所出现的分解方法尚有: HNO_3-HClO_4 法^[16], $H_2SO_4-HClO_4$ 法^[17-20], $H_2SO_4-HNO_3$ 法^[21], H_2SO_4 法^[22](即在克氏定氮分解液中吸取一部分), $H_2SO_4-H_2O_2$ 法, $KMnO_4-HNO_3-HCl$ 法^[23], HNO_3 —王水法^[24], $H_2O_2-HNO_3$ 法^[24], $H_2O_2-HNO_3-H_2SO_4$ 法^[24], 王水— H_2SO_4 法^[24] 等等。

文献中对这些方法的比较试验材料甚为缺乏, 特别是对用强酸分解土壤以测定全磷是否可用玻璃器的问题迄未解决。本试验的目的在于系统地比较最主要的几种土壤分解方法, 以便能达到根据土壤性质、实验室条件、精度要求等来正确选用土壤分解方法。

试验中选用了六种最重要与常用的分解方法: (1) Na_2CO_3 法, (2) $H_2SO_4-HNO_3$ 法, (3) $H_2SO_4-HClO_4$ 法, (4) $HClO_4$ 法, (5) $Mg(NO_3)_2$ 王水法, (6) H_2SO_4 (克氏) 法。对十种不同性质的土壤(表 10) 进行分解并进行多次分析。在每一种分解液中尽可能选用几

表 10 供试土壤的号码、名称及性质

样品号码	土壤名称	取样地点	pH	有机质含量(%)	采样深度
1	红壤	浙江杭州	4.53	0.84	表土
2	小粉土	浙江杭州	6.45	1.19	表土
3	青紫泥	浙江绍兴	6.15	3.38	表土
4	青紫泥	浙江嘉兴	6.58	3.16	表土
5	红壤	浙江金华	5.60	1.15	表土
6	黄斑岬	浙江嵊县	6.18	5.01	表土
7	白浆土	黑龙江一面坡	6.10	2.69	0—150厘米
8	黑钙土	黑龙江查哈阳	8.62	1.62	0—150厘米
9	白浆土	黑龙江哈尔滨	7.00	3.46	0—50厘米
10	黑钙土	黑龙江哈尔滨	6.82	2.18	0—50厘米

种分析方法以便互相核对分析结果, 借此可以确定结果的差异是否起因于土壤分解方法的不同。

除根据分析结果来互相比对, 尚对各种分解方法分解后的残渣进行含磷量分析。 Na_2CO_3 法的残渣用 $HClO_4$ 分解, 其余各法的残渣均用 Na_2CO_3 分解。这样就可以最后判定各种分解方法的优缺点。

供试土壤的种类与性质见表 10, 分析的结果见表 11—14。现按下列几个问题进行讨论。

对试验结果可进行下述几个问题的讨论:

1. 不同分解方法的比较 在六种分解方法中以 Na_2CO_3 法分解最完全, 其残渣中不含磷。但这种方法需要有铂坩埚的设备, 限制了它的普遍应用。如进行容量分析 Na_2CO_3

表 11 六种分解方法分析结果的比较 (P₂O₅%*)

土 号	Na ₂ CO ₃ 法		H ₂ SO ₄ -HNO ₃ 法		H ₂ SO ₄ -HClO ₄ 法		HClO ₄ 法		Mg(NO ₃) ₂ ** 王水法	H ₂ SO ₄ ** (克氏)法
	容量法	钼蓝比色法 (硫酸胍)	容量法	钼黄 比色法	容量法	钼蓝比色法 (抗坏血酸)	钼蓝比色法 (1,2,4-氨基 萘酚磺酸)	钼黄 比色法	容量法	容量法
1	0.0529	0.0575	0.0511	0.0501	0.0512	0.0526	0.0557	0.0613	0.0482	0.0467
2	0.236	0.230	0.231	0.241	0.234	0.237	0.236	0.239	0.225	0.204
3	0.160	0.160	0.153	0.157	0.151	0.154	0.154	0.159	0.142	0.140
4	0.155	0.155	0.146	0.147	0.146	0.143	0.155	0.155	—	0.131
5	—	0.0515	0.0468	0.0455	0.0462	0.0475	0.0509	0.0502	—	0.0429
6	0.149	0.149	0.136	0.137	0.135	0.134	0.143	0.146	—	0.119
7	0.111	0.118	0.114	—	0.115	0.115	0.116	—	—	0.102
8	0.0970	0.0973	0.0876	—	0.0901	0.0890	0.0929	—	—	0.0943
9	0.104	0.102	0.102	0.103	0.0992	0.102	0.102	0.104	0.0954	0.0927
10	0.0801	0.0790	0.0800	0.0779	—	0.0784	0.0781	0.0801	0.0750	0.0725

* 均为 4—6 次分析的平均结果。

** Mg(NO₃)₂ 王水法及 H₂SO₄ 法的分解液底色稍深不宜进行比色分析。

表 12 三种土壤用六种分解方法的分析结果的标准差计算

土 号	分 解 方 法 标 准 差	Na ₂ CO ₃ 法		H ₂ SO ₄ -HNO ₃ 法		H ₂ SO ₄ -HClO ₄ 法		HClO ₄ 法		Mg(NO ₃) ₂ 王水法	H ₂ SO ₄ (克氏)法
		容量法	钼蓝比色法 (硫酸胍)	容量法	钼黄 比色法	容量法	钼蓝比色法 (抗坏血酸)	钼蓝比色法 (1,2,4-氨基 萘酚磺酸)	钼黄 比色法	容量法	容量法
1	S _x	0.00152	0.0000	0.00120	0.00048	0.00032	0.00020	0.00106	0.00062	0.00103	0.00127
	S _y	0.00062	0.0000	0.00049	0.00024	0.00011	0.00007	0.00053	0.00025	0.00042	0.00052
2	S _x	0.00205	0.0000	0.00762	0.00000	0.00110	0.00000	0.00365	0.00261	0.00141	0.00134
	S _y	0.00084	0.0000	0.00310	0.00000	0.00039	0.00000	0.00183	0.00106	0.00058	0.00055
3	S _x	0.00374	0.0000	0.00366	0.00289	0.00100	0.00053	0.00155	0.00237	0.00190	0.00100
	S _y	0.00153	0.0000	0.00149	0.00144	0.00035	0.00019	0.00078	0.00095	0.00077	0.00041

表 13 五种分解方法结果对 Na₂CO₃ 法结果的平均相对偏差*(%)
(计算五种土壤的分析结果)

土 号	分 解 方 法 偏 差	H ₂ SO ₄ -HNO ₃	H ₂ SO ₄ -HClO ₄	HClO ₄	Mg(NO ₃) ₂ 王 水	H ₂ SO ₄	平 均
1		-3.4	-7.7	-3.1	- 8.9	-11.7	-6.96
2		-2.3	+3.0	+2.6	- 5.0	- 5.5	-1.44
3		-5.2	-3.9	-3.7	-11.6	-12.7	-7.42
9		-1.9	0.0	0.0	- 8.2	-10.8	-4.18
10		-0.12	-0.8	-1.2	- 6.2	-10.1	-3.68
平 均		-2.6	-1.8	-1.1	- 8.0	-10.2	

* H₂SO₄-HNO₃ 法、Mg(NO₃)₂ 王水法及 H₂SO₄ 法均以其容量分析的结果与 Na₂CO₃ 法容量分析的结果相比较。H₂SO₄-HClO₄ 法及 HClO₄ 法均以其钼蓝比色法的结果与 Na₂CO₃ 法钼蓝比色法的结果相比较。

表 14 五种分解方法残渣中磷的含量*
(三次分析的平均、对全磷的%)

土号	分解方法 残渣含磷	H ₂ SO ₄ -HNO ₃	H ₂ SO ₄ -HClO ₄	HClO ₄	Mg(NO ₃) ₂ 王 水	H ₂ SO ₄	平 均
1		7.21	5.15	4.89	4.88	9.76	6.38
2		1.76	2.23	0.85	1.59	3.21	1.93
3		3.35	3.24	1.08	2.61	5.77	3.21
9		1.12	1.26	1.36	2.41	2.77	1.78
10		1.61	1.81	1.73	1.85	3.19	2.04
平 均		3.01	2.74	1.98	2.67	4.94	

* Na₂CO₃ 法的残渣用 HClO₄ 分解, 经检查均不含磷。所用其他方法的残渣均用 Na₂CO₃ 分解, 用硫酸脲还原的钼蓝比色法分析。

表 15 土壤全磷分析时土壤分解方法及磷分析方法的选择与配合*

土壤类型	分解方法	分 析 方 法
钙质土壤类	H ₂ SO ₄ -HClO ₄ 法	(1) 抗坏血酸还原钼蓝比色法 (2) 磷钼酸铵容量法
白浆土壤类	H ₂ SO ₄ -HClO ₄ 法	(1) 同上 (2) 同上
棕壤类 水稻土类	HClO ₄ 法	1,2,4-氨基萘酚磺酸还原钼蓝比色法 (Sherman, 1942)
红壤类	HClO ₄ 法	同 上
	Na ₂ CO ₃ 法	(1) 硫酸脲还原钼蓝比色法(Muir, 1952) (2) 抗坏血酸还原钼蓝比色法

* H₂SO₄-HClO₄ 分解液中的容量分析及比色分析(抗坏血酸还原的钼蓝比色法)的手续见 1965 年土壤通报第 2 期。

分解液需除去二氧化硅, 故较不方便。

五种酸性分解的方法均不可能达到绝对完全的分解, 其残渣中均多少含有一些磷。在这中间以 HClO₄ 法的分解率为最高, 平均可达 98% 以上(表 13 及 14), 分解液透明无色, 适宜于各种比色分析, 但不宜于容量分析。因为 HClO₄ 用量超过 2 毫升时磷钼酸铵黄色沉淀即不完全^[16]。又 HClO₄ 价格较高, 使此法也不适宜于大批样品的例行分析。

H₂SO₄-HNO₃ 法的分解率可达 97% 左右(表 13 及 14)。其缺点为手续较烦, 需先低温后高温加热。且分解液稍带色, 不利于比色分析的进行。

Mg(NO₃)₂ 王水法及 H₂SO₄ 法的分解率均偏低, 分解较不完全, 且分解液色度较深, 不宜进行比色分析。

H₂SO₄-HClO₄ 法的分解率仅次于 HClO₄ 法(表 13 及 14), 在一般分析工作中已无问题。分解手续易于掌握, 分解液色度极微, 同时适宜于进行比色分析及容量分析。分析的成本也较低。

2. 不同土壤种类的可分解性比较 从实验结果中可以看到, 不同种类的土壤具有

不同的可分解性。当应用强酸分解时,钙质土的分解率最高,白浆土、水稻土依次较低,而红壤类土壤最难分解(表 13 及 14)。这种不同的分解程度可从土壤含磷矿物种类的不同来说明。红壤中磷酸铁的多量存在不易于酸性分解。根据实验结果可以认为在一般常规分析中除红壤类土壤外,应用强酸分解法已可满足分析准确性的要求。

3. 分解方法及分析方法的选择与配合 由于 Na_2CO_3 法及 HClO_4 法精确度虽高,但均不甚适宜于普遍应用,故我们认为这两种方法可以作为全磷分析时土壤分解方法的标准;同时也可应用这两种方法来进行一些细致的科学研究工作,以及用来对付少数较难分解的土壤。至于一般的常规分析,我们认为以应用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HClO}_4$ 分解法(1 克土样用 10 毫升浓 H_2SO_4 及 1 毫升 72% HClO_4 或 0.5 克土样用量减半)较为适宜。至于分析方法,则应根据分解液的性质及实验室设备条件来确定。表 15 是我们对分解方法及分析方法的选定与配合的意见。

摘 要

本文对土壤全磷分析工作中最为主要的三个问题进行了比较研究,结果如下:

1. 磷的容量分析法:认为容量分析法如掌握得当仍然适合于土壤全磷分析。在三种容量分析方法中以在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ 强酸性溶液中沉淀并于滴定前加甲醛的方法较易得到满意的结果。土壤分解液中 P_2O_5 的含量应控制在 1 毫克左右,每毫升 NaOH 溶液所相当的 P_2O_5 毫克数需用含 P_2O_5 1 毫克的 KH_2PO_4 标准溶液来标定。

2. 磷的比色分析法:对五种磷的比色分析方法进行了全面比较。在这些方法中以抗坏血酸还原的钼蓝比色法最适用于土壤全磷分析。这种方法有足够的灵敏度,其颜色的时间稳定性及酸度稳定性均相当高,易于掌握。更重要的是不必除去酸性分解液中的三价铁离子,很方便。

3. 土壤分解方法:对六种常用的土壤分解方法进行了比较试验。 Na_2CO_3 法虽然分解最完全,但需用铂坩埚,在各种强酸分解法中纯 HClO_4 分解法的效率最高,但价格最贵; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 王水法及 H_2SO_4 法的分解率均偏低; $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ 法及 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HClO}_4$ 的分解率平均可达 97% 以上,尤以 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HClO}_4$ 法手续简便,分解液色度甚浅,对容量分析及比色分析均相宜。

不同类型土壤中的磷具有不同的可分解性,钙质土最易分解,白浆土、水稻土依次较难,红壤最难分解。在比较试验的基础上本文提出了因土壤类型及实验精度要求的不同而选用分解方法及分析方法的具体意见。

参 考 文 献

- [1] 李庆逵等:土壤分析法。58 页,科学出版社,1957。
- [2] U. S. D. A. Div. Chem. Bull. 56, 35, 43 (1898). (见于 A. O. A. C. (徐宗稼等译),农业化学分析法上册,53 页,科学技术出版社,1963。)
- [3] 李庆逵等:土壤分析法。62 页,科学出版社,1957。
- [4] A. B. Петербургский (陈家坊等译):农业化学分析。300 页,科学出版社,1955。
- [5] A. B. Соколов 等(谢建昌等译):土壤的农业化学研究法。64 页,科学出版社,1957。
- [6] Truog, E. and Meyer, A. H.: Ind. Eng. Chem. A. E. 1: 136—139, 1929.
- [7] Sherman, M. S.: Ind. Eng. Chem. A. E. 14: 182—185 (1942).
- [8] Muir, J. W.: Analyst. 77: 313—317, 1952.

- [9] Fogg, D. N. and Wilkinson, N. T.: *Analyst*, 83: 406—414, 1958.
- [10] Kitson, R. E. and Mellon, M. G.: *Ind. Eng. Chem. A. E.* 16: 379—383, 1944.
- [11] Warren, R. G. and Pugh, A. J.: *J. Agri. Sci.*, 20: 517—531, 1930.
- [12] Jackson, M. L.: *Soil Chemical Analysis*. 311—312, 1958.
- [13] A. O. A. C. *Method of Analysis*. 1950.
- [14] Emmert, E. M.: *Soil Sci.*, 31: 175—182, 1931.
- [15] Robinson, W. O.: *U. S. Depart. Agri. Circ.* 139: 13, 1930.
(见于 *Ind. Eng. Chem. A. E.* 14: 182—185, 1942, Sherman 一文)
- [16] Volk, G. W. and Jones, R.: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 2: 197—200, 1937.
- [17] Феррари, К.: *Биология*. № 12 (1957) (见于文献 [19] 中).
- [18] Гинзбург, К. Е. и Щеглова, Г. М.: *Почв.* № 5, 100—105, 1960.
- [19] Щеглова, Г. М., Гинзбург, К. Е. и Вульфус, Е. В.: *Почв.* № 5: 89—95, 1963.
- [20] Мещеряков, А. М.: *Почв.* № 5, 96—100, 1963.
- [21] 朱承庆, 刘春来: *土壤通报*, 3: 31—34, 1958.
- [22] 叶炳等: *土壤理化分析法*. 116 页, 科学出版社, 1963.
- [23] Соколов, А. В. (谢建昌等译): *土壤的农业化学研究法*. 70 页, 科学出版社, 1957.
- [24] Шконде, Э. И.: *Почв.* № 3, 73—77, 1954.

A COMPARATIVE STUDY ON THE METHODS OF DETERMINATION OF TOTAL PHOSPHORUS IN SOIL

THE CENTRAL LABORATORY, AGRICULTURAL ACADEMY OF CHEKIANG

Summary

Three problems concerning the methods of determination of total phosphorus in soil were discussed in this paper.

1. Volumetric method: The comparison of several techniques of volumetric determination of total phosphorus in soil had been made. The method of precipitation in strong $H_2SO_4-HNO_3$ solution gave the better results. Owing to the fact that the errors vary with the phosphorus content in sample solution, it is recommended to calculate the results according to the "titration value" obtained from NaOH standardized with standard KH_2PO_4 solution rather than to calculate the results stoichiometrically.

2. Colorimetric method: The results obtained from comparison of five colorimetric methods showed that the Mo-blue method with ascorbic acid as a reductant was most satisfactory in the determination of total phosphorus in soil. The advantages of this method are its considerable sensitivity, stability and practical convenience. Moreover, it is not necessary to remove ferric ion from the analytical solution when this method is used.

3. Method of decomposition of soil: Through the comparison of the six methods of decomposition of soils for the determination of total phosphorus, the $H_2SO_4-HClO_4$ method is considered to be most suitable for routine analysis; the Na_2CO_3 method and the $HClO_4$ method are more preferable for red soils.

On the basis of this systematically comparative study, some recommendations about the selection of decomposition and analysis methods of total phosphorus were made and the procedures of volumetric and colorimetric methods were proposed in this paper.