

紫外分光光度计法测定土壤中有效磷

黎宏新 杨国军 吕振龙 胡耀华 王志凯

中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心

DOI:10.12238/eep.v7i10.2278

[摘 要] 目前,土壤有效磷分析方法主要有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和紫外可见分光光度法。电感耦合等离子体发射光谱法测定流程较为简单,但仪器价格较为昂贵,而且Cu和Mo的谱线和磷的谱线较为接近还是存在一定的干扰,部分实验室还不能够全面普及。本文采用紫外可见分光光度法测定了土壤有效态成分分析标准物质NSA-2、NSA-3、NSA-4进行实验,土液比1:20,该方法精密度(RSD%,n=12)小于6%。本文主要对浸提时间、加入无磷活性炭和显色温度进行对比,测定结果表明最佳浸提时间30min、浸提温度25℃、振荡完毕加入无磷活性炭、显色时间25℃时,精密度(RSD%)小于6%,与推荐值相符。

[关键词] 有效磷; 土壤; 恒温振荡器; 紫外可见分光光度法

中图分类号: Q938.1+3 **文献标识码:** A

Determination of available phosphorus in soil by ultraviolet spectrophotometer

Hongxing Li Guojun Yang Zhenlong Lv Yaohua Hu Zhikai Wang

Kunming Natural Resources Comprehensive Investigation Center, China Geological Survey

[Abstract] At present, the main methods for soil available phosphorus analysis are inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) and ultraviolet-visible spectrophotometry. The measurement process of inductively coupled plasma emission spectrometry is relatively simple, but the instrument is more expensive, and the spectral lines of Cu and Mo and phosphorus are relatively close or there is still some interference, and some laboratories cannot be fully popularized. In this paper, the standard materials NSA-2, NSA-3 and NSA-4 for soil active component analysis were determined by ultraviolet-visible spectrophotometry, and the soil-liquid ratio was 1:20, the detection limit of the method was 0.5mg/kg, and the precision (RSD%, n=12) was less than 6%. In this paper, the extraction time and the addition of phosphorus-free activated carbon were mainly compared, and the measurement results showed that the precision (RSD%) was less than 6% when phosphorus-free activated carbon was added after the extraction time was 30min, the extraction temperature was 25℃, and the phosphorus-free activated carbon was added after the shaking, which was consistent with the recommended value.

[Key words] availabl phosphorus; Soil; thermostatic oscillator;UV/VIS spectrophotometry.quickly, efficiently, safely and cost-effectively

引言

(1)采用恒温振荡器提取土壤中有效磷,降低了土壤有效磷的测定方法空白值及样品分析成本。

(2)采用25℃恒温浸提及显色时间25℃,可提高土壤中有效磷提取完整时间分析效率。

(3)紫外可见分光光度计代替电感耦合等离子体发射光谱仪测定有效磷,降低了仪器使用成本。

磷是植物的一种必需大量元素,是植物营养三要素之一,是改善植物的生长状况,是增加植物产量的重要元素。

土壤中磷的转化包括难溶磷的释放和有效磷的固定,有机磷的分解和无机磷的生物固定^[1]。其中土壤难溶性无机磷的释放主要依靠Ph、Eh的变化和螯合作用,而大部分有机磷需经微生物的分解转化为无机磷才能被作物吸收利用。有机磷的矿化速度取决于土壤的温度、湿度、通气性,pH、无机磷和其他营养元素、耕作技术以及根系分泌物等因素^[2-5]。

土壤有效磷是指土壤中较容易被植物吸收利用的磷,除土壤溶液中的磷酸根离子外,土壤中的一些易溶的无机磷化合物、吸附态的磷均属于有效磷部分。这是由于它们溶解度较大,或者

解吸收, 交换快, 当溶液中磷酸根离子浓度下降时, 它们可成为有效磷的给源^[6-11]。土壤速效磷是土壤有效磷储库中对作物最为有效的部分, 也是评价土壤供磷的水平的重要指标。土壤中磷的有效性是根据作物吸收利用的难易及快慢程度而定^[12-19]。由此可见, 土壤中有有效磷含量是土壤质量的重要指标, 随着全国土地质量地球化学调查、生态地球化学调查、农业地质调查的推进, 有必要建立一种便捷、快速、高效、节能的土壤有效磷分析方法。

传统的土壤有效磷提取方式主要参照国家林业行业标准《森林土壤有效磷的测定》(LY/T 1232-2015)或国家农业行业标准《土壤检测第7部分: 土壤有效磷的测定》(NY/T 1121. 7-2014)采用20-25℃、5min浸提, 这些方法虽然节省时间, 但是可能有些样品浸提得不够完全, 不适于大批量样品分析。常用的土壤有效磷的测定方法主要有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、分光光度法等^[9-10]。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定土壤有效磷, 虽能满足分析测定要求, 但仪器价格昂贵。而分光光度法虽然流程长、操作繁琐, 但对于小型实验室能满足大批量样品分析生产。是有效磷样品生产方法选择的优择之一。

本文采用紫外可见分光光度法, 该方法操作简单, 空白值较低, 且价格便宜, 能满足实验、生产要求, 可大批量分析时使用。文章从不同的方面对该方法进行优化, 主要对25℃浸提时不同时间、加无磷活性炭和不加无磷活性炭及显色温度等方面进行试验, 通过实验, 考虑采用25℃的震荡温度和30min浸提时间作为浸提方法, 同时采用每个样品加1g无磷活性炭和显色温度为25℃, 这样可大大提高浸提效率。通过实验, 方法主要解决现有方法中存在的操作繁琐、浸提不完全等问题, 为测定土壤中的有效磷提供较好的方法选择。

1 实验部分

1. 1主要仪器设备及参数

UV-1780紫外可见分光光度计【岛津仪器(苏州)有限公司】, 主要工作参数: 波长范围190. 0-1100. 0nm; 杂散光: <0. 05%; 220V, 50Hz测定方式: 双光束; 测光范围: 透过率0-300%T. 吸光度-3. 0-3. 0Abs; 噪声水平: 0. 0008Abs (500nm)。

UP-211C-恒温振荡器: 上海优普实业有限公司。

1. 2主要试剂

磷酸二氢钾(优级纯); 碳酸氢钠(分析纯); 氢氧化钠(分析纯); 活性炭(化学纯); 盐酸(化学纯); 钼酸铵(分析纯); 硫酸(分析纯)酒石酸锑钾(分析纯)抗坏血酸(分析纯)超纯水。

磷标准储备溶液(100mg/mL): 称取0. 4394g经105℃干燥2小时的优级纯磷酸二氢钾烧杯中加入5ml硫酸, 加水溶解后, 转入1000mL容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 备用。

磷标准溶液(5. 00ug/mL): 逐级稀释磷标准储备液配制。

1. 3标准物质及样品处理

1. 3. 1标准物质信息

实验所用的土壤有效态成分分析标准物质主要用于全国耕

地调查与质量评价样品分析的参比标准与质量监控, NSA系列均为有效态成分参比标准物质, 该系列标准物质均采自中国主要土壤类型的代表性区域的耕作层土壤, 各标准物质信息如表1。

表1 土壤有效态成分分析标准物质信息

序号	标准物质名称	土壤性质	研制单位	测试项目
1	NSA-2	河北潮土	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	土壤有效态
2	NSA-3	陕西黄绵土	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	土壤有效态
3	NSA-4	四川盆地紫色土	中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所	土壤有效态

1. 3. 2样品处理

称取2. 500g风干、过10目筛的土壤标样于250mL三角烧瓶中, 加入50mL浸提剂, 盖好瓶盖, 摇匀, 使样品与水充分混匀, 将三角烧瓶放入恒温振荡器(180r/min), 振荡。后取出加入1g无磷活性炭, 摇匀, 用无磷滤纸过滤, 待滤液澄清后测量。空白与样品同流程制备。

2 结果与讨论

2. 1振荡时间及温度试验

以往报道的文献中, 浸提时主要以振荡10min为主, 也有人采用振荡20min的方式进行提取, 这些方法虽然都可以满足提取要求, 但是都存在提取不完全的问题。为研究25℃下不同振荡时间对浸提测试结果的影响, 采用土壤有效态成分质控标准物质NSA-2、NSA-3、NSA-4, 设置振荡时间为: 10min、20min、30min、40min, 按照1. 3. 2试验条件进行12次平行实验, 测定有效磷含量。试验结果如表2。

试验结果显示, 25℃振荡30min/40min浸提效果要高于振荡10min和振荡20min。虽然40min也达到效果, 但是为了更好的提高分析效率, 采用25℃振荡30min浸提有效磷即可满足分析要求。

表2 不同时间试验测定结果

名称	推荐值 (mg/kg)	25℃振荡10min测定 平均值(mg/kg)	25℃振荡20min测定 平均值(mg/kg)	25℃振荡30min测定 平均值(mg/kg)	25℃振荡40min测定 平均值(mg/kg)
NSA-2	36±6	26. 9	31. 78	34. 6	33. 7
NSA-3	13±3	11. 1	11. 72	13. 36	12. 7
NSA-4	14. 5±2. 6	13. 08	13. 54	14. 62	15. 7

2. 2无磷活性炭试验

为比较无磷活性炭对样品结果的影响, 试验中, 选取土壤有效态成分分析标准物质NSA-2、NSA-3、NSA-4进行试验, 采用25

℃振荡30min。按照1.3.2试验条件,分别对振荡前和振荡后添加无磷活性炭和不添加无磷活性炭3种情况进行试验。测定有效磷含量。试验结果如表3。

结果显示,不添加无磷活性炭滤液浑浊。振荡前添加无磷活性炭,有效磷的浸提效果要高于不添加无磷活性炭的样品,且滤液比不添加无磷活性炭的样品清亮。但振荡后添加无磷活性炭,有效磷的浸提效果要高于振荡前添加无磷活性炭的样品。所以采用振荡后添加无磷活性炭即可满足分析要求,且滤液清亮,成本较低,同时兼顾了节能。

表3 无磷活性炭试验测定结果

名称	推荐值 (mg/kg)	不加活性炭测定平均值(mg/kg)	振荡前加活性炭测定平均值(mg/kg)	振荡后加活性炭测定平均值(mg/kg)
NSA-2	36±6	30.8	40.1	34.6
NSA-3	13±3	10.6	17.2	13.36
NSA-4	14.5±2.6	12.2	20.3	14.62

2.3显色温度对比试验

为比较显色温度对样品结果的影响,试验中,选取土壤有效态成分分析标准物质NSA-2、NSA-3、NSA-4进行试验,采用25℃振荡30min。按照1.3.2试验条件,分别显色温度进行试验。测定有效磷含量。试验结果如表4。

结果显示,显色温度低于25℃结果偏低高于25摄氏度结果偏高。所以采用显色时间25℃即可满足分析要求。

表4 显色温度对比试验测定结果

显色温度/℃	NSA-2(mg/kg)	NSA-3(mg/kg)	NSA-4(mg/kg)
10	30.2	9.8	11.2
15	31.6	10.6	11.9
20	33.8	11.5	13
25	35.6	13.4	14.6
30	36.5	14.5	15.7
35	38	16.2	17.2
40	39.2	17.1	20

2.4分析方法评价

2.4.1方法精密度与准确度

实验选取3个土壤有效态成分分析标准物质NSA-2、NSA-3、NSA-4、按照方法最佳条件对样品进行12次平行测定,以相对标准偏差(RSD)考察方法的精密度,以相对误差RE%考察方法准确度,结果如表5,从表5可以看出,RSD小于6%,相对误差小于4.0%,方法满足分析要求。

表5 方法精密度和准确度

序号	名称	有效磷含量推荐值 (mg/kg)	有效磷含量测定平均值(mg/kg)	RSD(%)	相对误差RE(%)
1	NSA-2	36±6	34.6	1.3	3.8
2	NSA-3	13±3	13.36	0.9	2.7
3	NSA-4	14.5±2.6	14.62	1.4	0.8

2.4.2标准曲线及方法检出限

分别配制0.00 μg/mL、0.10 μg/mL、0.20 μg/mL、0.30 μg/mL、0.40 μg/mL、0.50 μg/mL、磷的标准系列溶液。以磷的质量浓度为横坐标,对应吸光度值为纵坐标绘制标准曲线,标准曲线线性方程为: $y=0.5078x+0.009$ ($R^2=0.9999$)。实验采用平行制备12次空白样品,统计12次测量的标准偏差,方法采用3倍标准偏差作为方法检出限,本法方法检出限为0.5mg/kg,满足标准方法要求。

3 结论

本文方法对紫外分光光度计法测定土壤中有效磷的浸提时的振荡时间、添加无磷活性炭显色温度等进行了优化,确定了浸提时振荡时间30min、振荡后添加无磷活性炭和显色温度25℃后于紫外分光光度计上测定,测定结果符合要求,为土壤有效磷的测定提供了较好的方法选择。

本法与传统方法森林土壤磷的测定相比,虽然振荡时间为30min,但结果较为稳定,目前,本法还存在有效磷会随放置时间而变化的问题,要解决此类问题,还需进一步研究土壤中磷的存在形态与环境之间的交换关系。

[参考文献]

[1]张树生,林咸永,章永松,氧化铁试纸法测定土壤有效磷的条件探索[J].浙江大学学报:农业与生物科学版,2003,29(3):251-256.

[2]张飞龙,Olson法测定土壤中有效磷的方法优化及检测研究[J].西藏自治区.农牧科学院农业质量标准与研究所,2016,12(4):34-35

[3]吴海英,土壤有效磷的测定方法的比较研究-幼苗法[J].土壤肥料,2003,(1):38-40.

[4]卜玉山.Magdoff F R.十种土壤有效磷的测定方法的比较[J].土壤学报,2003.40(1):140-146.

[5]祁生兰,祁玲英,时间和温度对土壤有效磷测定值的影响[J].青海农业科技.2000,(4):8-9.

[6]宋春雨,韩俊杰,高嵩什,等.土壤有效磷及其化学测试方法研究进展[J].农业系统科学与综合研究,2010,(03):11.

[7]张国桥,褚贵新,原位提取法与Olsen-P法比较石灰性土壤磷的有效性[J].新疆农业科学,2014,(11).

[8]张晓娟,李飞,土壤中的有效磷的测定[J].安顺学院,化学与生物农学系2013,(64)2095-2475.

[9]钮长睦.论《全国第二次土壤普查暂行技术规程》中机械分析问题——兼论准确的速测法[J].黑龙江八一农垦大学学报,1981,(01):43-54.

[10]章明奎,麻万诸,浙北平原土壤有效磷的农学环境综合分级研究[J].农业环境与发展,2010,(4):83-87.

[11]朱桂芝,碳酸氢钠法测定土壤有效磷的几个问题探讨[J].土壤通报,1983,(5):43-45.

[12]秦怀英,李友钦,碳酸氢钠法测定土壤有效磷的几个问题探讨[J].土壤通报,1989,73(1):40-42.

[13]宋春丽,樊剑波,何园球,等.我国南方地区典型红壤有效

磷测定方法研究[J].土壤,2012,44(1):133-139.

[14]吴海燕,土壤有效磷测定方法的比较研究:幼苗法[J].土壤肥料,2003,(1):38-40.

[15]张守敬,水稻土中磷的有效性及其测定[J].土壤,1982,(4):34-136.

[16]史陶钧,朱荫湄,鲁如坤,酸性水稻土有效磷测定方法的研究[J].土壤学报,1979,16(4):409-413.

[17]晨玲霞,吴国霖,李春生,等.显色条件对酸性土壤有效磷测定的影响研究[J].现代农业科技,2014,(5):235-236.

[18]杜社妮,李晶晶,张蕊,等.温度对土壤有效磷测定结果的影响[J].实验技术与管理,2012,29(5):52-53,57.

[19]张雪梅,汪徐春,许晨晨,等.土壤中有效磷快速测定方法的研究[J].安徽科技学院学报,2015,29(5):50-54.

作者简介:

黎宏新(1992--),男,哈尼族,云南金品人,大专,中国地质调查局昆明自然资源综合调查中心,技术员,样品分析。