

### 水稻土 全磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法

Paddy soil-Determination of total phosphorus by flow injection analysis (FIA) and ammonium molybdate spectrophotometry

地方标准信息服务平台

2021 - 07 - 02 发布

2021 - 09 - 02 实施

---



## 目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 干扰及消除	2
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	3
10 精密度和正确度	4
11 质量保证和质量控制	4

地方标准信息服务平台



## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由湖南省市场监督管理局提出并归口。

本文件起草单位：湖南省计量检测研究院、中国科学院亚热带农业生态研究所、岳阳市计量测试检定所。

本文件主要起草人：肖克、李娅、任昀、王久荣、童运帷、张丽萍、贺珍、袁红朝、耿梅梅、王理、宋扬、范宇、邓小玲、刘超然、李蓉。

地方标准信息服务平台



# 水稻土 全磷的测定

## 流动注射-钼酸铵分光光度法

### 1 范围

本文件规定了测定水稻土中全磷的流动注射-钼酸铵分光光度法。

本文件适用于水稻土中全磷的测定，其它类型土壤可参考使用。

当试样量为 0.2500 g，定容体积 100 mL，本方法的检出限为 10.7 mg/kg，测定下限为 42.8 mg/kg。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 166 土壤环境检测技术规范

HJ 613 土壤干物质和水分的测定

HJ 632 土壤总磷的测定碱熔-钼锑抗分光光度法

### 3 方法原理

本试样中磷矿物及有机磷化合物经硫酸-高氯酸消解全部转化为可溶性的正磷酸盐 ( $\text{PO}_4^{3-}$ )，将一定体积经消解后的试样溶液注入连续流动的酸性载流液中，试样与封闭管路中特定反应试剂在连续流动系统中按特定的顺序和比例混合，在设定反应条件下，试样中磷转化成的正磷酸盐与钼锑抗显色剂（钼酸铵和抗坏血酸）在酒石酸锑钾催化剂作用下生成磷钼蓝化合物，进入流动检测池，磷钼蓝化合物在波长 880 nm 或 660 nm 处具有特征吸收，在一定范围内，其吸光度与样品中的全磷含量成线性关系。

### 4 试剂和材料

除非另有说明，在测定中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级及二级以上蒸馏水、去离子水或纯度相当的水。

4.1 浓硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\rho=1.84$  g/ml)。

4.2 高氯酸 ( $\text{HClO}_4$ ， $\rho=1.68$  g/ml)。

4.3 十二烷基磺酸钠 ( $\text{NaCl}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ )。

#### 4.4 缓冲溶液 A

本称取 5.00 g 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )，溶于 600 mL 水中，缓慢加入 12.0 mL 硫酸 (4.1)，混匀冷却后，再加 2.00 g 十二烷基磺酸钠 (4.3)，完全溶解后，用水定容至 1000 mL，常温保存，可稳定 3 个月。

#### 4.5 缓冲溶液 B

将 14.0 mL 硫酸 (4.1) 小心加入 800 mL 水中, 冷却至室温后, 加 2.00 g SDS, 完全溶解后, 用水定容至 1000 mL, 常温保存, 可稳定 3 个月。

#### 4.6 显色试剂 (钼酸铵-酒石酸锑钾溶液)

0.62 g 钼酸铵溶解至 70 mL 水中, 加入 0.0170 g 酒石酸锑钾 ( $K(SbO)C_4H_4O_5 \cdot 1/2H_2O$ ), 完全溶解后, 用水定容至 100 mL, 该溶液在避光 4 °C 下保存, 可稳定 2 个月。

#### 4.7 还原剂 (抗坏血酸溶液)

称取 1.50 g 抗坏血酸 ( $C_6H_8O_6$ ) 溶于水, 定容至 100 mL, 避光保存, 现配现用。

#### 4.8 吸样器冲洗液

将 30.0 mL 硫酸加入到 800 mL 水中, 摇匀冷却, 用水定容至 1000 mL。

#### 4.9 磷标准储备液 ( $\rho(P) = 1000 \text{ mg/L}$ )

购买国家有证磷元素标准溶液或称取磷酸二氢钾 (优级纯,  $KH_2PO_4$ , 105 °C 烘干 2 h。) 4.3940 g 溶于水, 溶解后转移至 1000 mL 的容量瓶中, 再加入 5 mL 硫酸 (4.1) 摇匀, 冷却后定容至 1 L。此溶液在 4 °C 下可保存 12 个月。

#### 4.10 工作标准溶液 ( $\rho(P) = 100.00 \text{ mg/L}$ )

量取适量磷标准储备液 (以 P 计, 4.8), 用吸样器冲洗液 (4.7) 稀释 10 倍制备。该溶液在 4 °C 下保存, 可贮存 6 个月。

### 5 干扰及消除

5.1 消解液的酸度对测定产生干扰, 样品酸度与标准曲线应保持一致。

5.2 合适纯度的十二烷基磺酸钠 (4.3) 对测定结果稳定性有影响, 保证所配试剂在 24 小时内为澄清透亮溶液。

### 6 仪器和设备

#### 6.1 样品粉碎设备

6.2 天平: 精度为 0.0001 g, 准确度不低于⑩级。

6.3 电热板, 温度不低于 450 °C。

6.4 连续流动注射分析仪。(带 660 nm 或 880 nm 滤光片)。

6.5 鼓风干燥箱: 105 °C ± 5 °C。

6.6 样品筛: 0.149 mm。

### 7 样品

#### 7.1 样品的采集与保存



水稻土样品的采集和保存应符合 HJ/T 166 规定的要求。

## 7.2 试样的制备

水稻土试样的制备应符合 HJ 632 规定的要求。

## 8 分析步骤

### 8.1 试样前处理

称取经 0.149 mm 过筛的试样约 0.25xx g 于 50 mL 消化管中，沿消化管瓶壁，边旋转边加数滴水使样品湿润，加 3.0 mL 硫酸 (4.1) 和 10 滴高氯酸 (4.2)，摇匀。在瓶口放一小漏斗，放入消煮炉 (6.4) 缓慢升温到 400 °C 进行消解，消煮至消化管内颜色转白并显透明，再继续煮沸 20 min，冷却后的消煮液转移至 100 mL 容量瓶中，然后用水定容至刻度，摇匀，静置澄清，吸取上清液进行磷含量的测定。

### 8.2 空白溶液的制备

不加入水稻土试样，按照与试样前处理 (8.1) 相同的步骤进行空白溶液的制备。

### 8.3 仪器设置和调试

根据仪器说明书，结合测磷元素的钼锑抗显色原理和仪器特性，设计试剂流路，即缓冲溶液 A (4.3) 与缓冲溶液 B (4.4) 进入流路系统，调节显色体系的酸度，样品再进入体系后，随后钼酸铵-酒石酸锑钾溶液 (4.5)、抗坏血酸溶液 (4.6) 进入体系，混合液通过 37 °C 加热池恒温，完成显色后，进入检测池测量。

### 8.4 标准曲线绘制

分别量取磷标准工作溶液 (4.9) 0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 3 mL 硫酸 (4.1)，用水定容至 100 mL，制备 7 个浓度点的标准系列。全磷质量浓度分别为：0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、5.00 mg/L。按设定仪器条件 (8.3) 依次从低浓度到高浓度进行测定。以测定信号值 (峰面积) 为纵坐标，对应的全磷质量浓度 (以 P 计，mg/L) 为横坐标，自动绘制校准曲线。

### 8.5 试样测定

将 (8.1) 所得试样待测液与绘制校准曲线相同的条件进行测定。如果试样浓度高于校准曲线最高点，应对试样进行稀释。

若样品全磷含量超出校准曲线范围，应取适量样品用冲洗液稀释后上机测定。

每 10 个样品应插入一个基线校正和一个校准曲线中间点的标准溶液，中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对误差应不超 10%。

### 8.6 空白试验

按照与试样测定 (8.5) 相同的步骤进行空白试样 (8.2) 的测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

按照公式（1）计算水稻土中全磷的含量  $X(P)$  (mg/kg)。

$$X(P) = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times f}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $X(P)$  ——水稻土中全磷的含量，mg/kg；  
 $\rho$  ——试样溶液中全磷的质量浓度，mg/L；  
 $\rho_0$  ——空白溶液中全磷的质量浓度，mg/L；  
 $f$  ——试样溶液稀释倍数；  
 $m$  ——试样称取质量，g；  
 $V$  ——试样消化液定容体积，mL。

## 9.2 结果表示

测定结果保留三位有效数字。

## 10 精密度和正确度

### 10.1 精密度

七家实验室对四种全磷浓度为  $610 \pm 60$  mg/kg、 $461 \pm 45$  mg/kg、 $466 \pm 46$  mg/kg 和  $660 \pm 65$  mg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：0.36%~3.19%、0.35%~1.69%、0.42%~2.24%、0.60%~1.69%；实验室间相对标准偏差为：3.00%、3.06%、2.81%、3.96%；重复性限为：24.2 mg/kg、16.8 mg/kg、20.7 mg/kg、21.4 mg/kg；再现性限为 56.3 mg/kg、43.0 mg/kg、42.1 mg/kg、77.4 mg/kg。

### 10.2 正确度

七家实验室对标准值为  $1030 \pm 98$  mg/kg、 $757 \pm 47$  mg/kg、 $428 \pm 42$  mg/kg 有证标准土壤样品进行了 6 次重复分析测定，相对误差分别为：-7.21%~5.20%、-9.36%~3.93%、-8.48%~4.96%；相对误差最终值为： $-2.64 \pm 8.66\%$ 、 $-4.30 \pm 9.50\%$ 、 $-2.67 \pm 9.64\%$ 。

七家实验室对实际样品进行加标回收实验，加标浓度为 1.0mg/L、2.0mg/L 和 3.0mg/L 时，加标回收率分别为：97.4%~99.6%，98.1%~101%，97.8%~100%；加标回收率最终值分别为： $98.54\% \pm 1.7\%$ 、 $99.44\% \pm 2.0\%$ 、 $98.66\% \pm 1.6\%$ 。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 同一样品两个测定结果的相对偏差应不超过 15%。

11.2 每批样品应至少测定 10% 的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标回收样品。加标回收率应在 90%~110% 之间。