

土壤中磷元素形态的快速分析方法探讨

高雯*

(福建省地质测试研究中心, 福州 350000)

摘要: 本文探讨土壤中磷元素形态的快速分析方法, 介绍磷的测定方式包括仪器工作条件设置、工作曲线和ICP法, 讨论ICP法作为一种简便易行的检测方法在磷元素分析中的应用, 通过实际检测对比的方法验证不同检测方法的准确性和可靠性。最后总结多种方法综合应用, 可快速准确地分析土壤中磷元素的形态。磷是土壤中重要的营养元素之一, 对作物生长具有重要影响。磷元素的形态不同, 其有效性和可利用性也有所差异, 准确、快速地分析土壤中磷元素的形态对于合理施肥和提高作物产量至关重要。

关键词: 土壤中磷元素形态; 快速分析; 具体方法

Rapid analysis method of phosphorus element morphology in soil

GAO Wen*

(Fujian Provincial Geological Testing and Research Center, Fuzhou 350000, China)

ABSTRACT: Phosphorus is one of the important nutrient elements in the soil, which has an important influence on crop growth. The availability and availability of phosphorus elements vary in their morphology. Accurate and rapid analysis of phosphorus morphology in soil is crucial for rational fertilization and increasing crop yield. This paper discusses the rapid analysis method of phosphorus elements in soil morphology, introduces the determination of phosphorus including instrument working conditions setting, working curve and ICP method. The application of ICP method as a simple and easy detection method in phosphorus analysis was discussed, through the actual detection method to verify the accuracy and reliability of different detection methods. Finally, the comprehensive application of various methods can quickly and accurately analyze the morphology of phosphorus in soil.

KEY WORDS: phosphorus element morphology in soil; rapid analysis; specific method

0 引言

磷元素在植物生长过程中起着重要作用, 它参与调节植物的新陈代谢和能量转移, 促进根系生长和开花结果, 影响作物的品质和产量。土壤中的磷元素形态包括活性磷、嵌入磷、吸附磷等, 它们对作物的吸收利用具有不同程度的影响。掌握土壤中磷元素的形态分布情况, 有助于科学合理地施用磷肥, 提高农作物的产量和质量。目前, 常用的土壤磷元素分析方法包括化学

提取法、生物学方法和物理化学方法等, 每种方法都有其特点和局限性。因此, 选择适合的分析方法对于准确评估土壤肥力和制定合理施肥方案至关重要。本研究旨在探讨不同土壤磷元素分析方法的优缺点, 为今后的土壤肥力评价和施肥决策提供参考。

1 材料与方法

土壤中磷元素的测定目前常用的为分光光度法和电感耦合等离子体光谱法, 分光光度法测磷元素多采用钼蓝比色法, 其

* 通信作者: 高雯, 工程师, 研究方向为土壤有效态。E-mail: 409951380@qq.com

*Corresponding author: GAO Wen, Engineer, Fujian Provincial Geological Testing and Research Center, Fuzhou 350000, China. E-mail: 409951380@qq.com

原理是在一定酸度下, 溶液中的正磷酸根与钼酸络合生成磷钼杂多酸^[1]。在还原剂抗坏血酸的作用下, 磷钼杂多酸中的一部分 Mo^{6+} 离子被还原为 Mo^{5+} 离子, 生成一种叫做“钼蓝”的蓝色物质 [Mo^{6+} (黄色) \rightarrow Mo^{5+} (蓝色)]。蓝色的深浅与溶液中磷酸溶液的浓度成正比, 可用分光光度计比色测定。电感耦合等离子体光谱仪测定原理是以电感耦合高频等离子体为激发光

源使试样蒸发汽化, 待测的磷元素离解或分解为原子状态, 原子也可能进一步电离成离子状态, 原子及离子在光源中激发发光; 利用光电器件检测光谱中的磷元素相关谱线, 按发射光强度进行定量分析^[2]。

本研究通过对比两种方法的差异性确定选用的测定方法, 试剂、材料及仪器如表 1-2 所示:

表 1 试剂与材料

Table 1 Reagents and materials

试剂名称	规格	生产厂家
盐酸	2500 mL/瓶	西陇化工股份有限公司
硫酸	2500 mL/瓶	西陇化工股份有限公司
钼酸铵	500 g/瓶	西陇科学股份有限公司
酒石酸锑钾	500 g/瓶	天津市光复科技发展有限公司
二硝基酚	25 g/瓶	西亚试剂有限公司
抗坏血酸	500 g/瓶	西陇科学股份有限公司
氯化铵	500 g/瓶	天津市科密欧化学试剂有限公司
氟化铵	250 g/瓶	天津市永大化学试剂有限公司
氢氧化钠	500 g/瓶	天津市津东天正精细化学试剂厂
氯化钠	500 g/瓶	天津市光复科技发展有限公司
柠檬酸钠	500 g/瓶	国药集团化学试剂有限公司
连二亚硫酸钠	500 g/瓶	西陇科学股份有限公司
磷标准溶液	$\rho_s=1000 \mu\text{g/mL}$	市售有证标准溶液 GSB 04-1741-2004(a)
磷标准储备液	-	取 10.0 mL 磷标准溶液加 0.5% 硫酸溶液定容至刻度
5 mg/L 磷标准溶液	$\rho_s=5 \text{ mg/L}$	吸取 5.00 mL 磷标准储备液加水定容至刻度

表 2 仪器

Table 2 Instrument

仪器名称	型号	生产厂家
电感耦合等离子体光谱仪	iCAP 7400 型	美国赛默飞世尔
紫外可见分光光度计	UV 2300II	上海天美
高温马弗炉	SXZ-8-13 型	上海波洛实验设备有限公司
恒温干燥箱	101A-4B 型	上海锦昱科学仪器有限公司
电子天平	BSA 124S 型	德国赛多利斯仪器有限公司
低速大容量离心机	TDL-5-A 型	上海安亭科学仪器厂
全自动溶液配置仪	SARA-02	上海兰博有限公司
20 mL 单标线移液管	-	天津天玻玻璃有限公司
调速振荡器	HY-2 型	常州国华
塑料离心管	50 mL	无锡耐思生命科技股份有限公司

1.1 仪器工作条件设置

在实验室的工作中, 测定磷标准溶液是一项常见的任务, 为提高此分析的精度, 通常采用钼和锑抗性溶液^[3]。在整个过程中, 观察到 UV 2310II 分光光度计的优异性能。为保证测量精度, 优化分光光度计的设置, 包括测量波长为 700 nm, 光程长度为 10 nm, 样品吸收时间为 6 s, 读取时间为 4 s, 利用 iCAP 7400 仪器, 调整相关参数以获得最佳性能^[4]。为快速测定的关键调整包括增加注射器泵的速度, 在案例中设置为 100 r/min。通过保持其他参数不变和修改注射器泵的速度, 目标是在不影响准确性的情况下加速测定。有关工作条件的具体细节, iCAP 7400 仪器设置见表 3。对于磷标准溶液的测定, 必须使用 UV

2310II 分光光度计和 iCAP 7400 仪器。通过细致的参数调整, 可实现高效、精确的测量结果^[5]。

表 3 iCAP 7400 工作条件

Table 3 iCAP 7400 working conditions

工作参数	设定值
RF 功率	1150 W
雾化器气流量	0.5 L/min
进样泵速	100 r/min
冷却气流量	12 L/min
辅助气流量	0.5 L/min
观测方式	垂直
积分时间	5 s

在选定的仪器工作参数下，测定一种 5.0 μg/mL 的磷标准溶液。在对仪器计算机显示的光谱进行分析后，选择干扰最小、低背景强度较高的 P 线。从该测量线中，以 177.495 nm 为最佳测量线。由于所选线位于远紫外区域内，因此需要注意的是，氩气填充时间越长，光谱仪的探测器灵敏度越高^[6]。

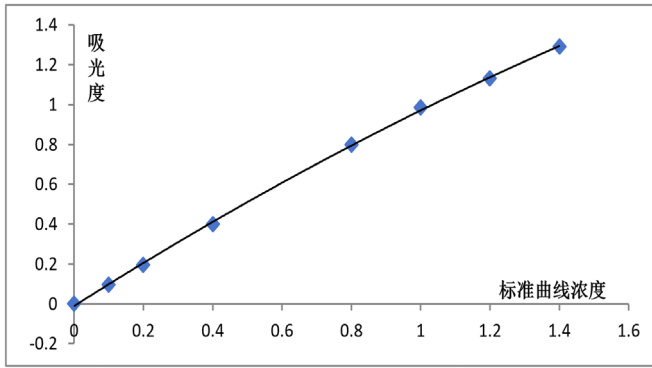
1.2 工作曲线

将 5.0 mg/L 磷标准溶液放入 50 mL 容量瓶中，配制浓度为 0.0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 mg/L 的标准系列^[7]。以浓度为横坐标，吸光度为纵坐标，确定在 700 nm 处的颜色。标准曲线情况见表 4 和图 1。

表 4 比色法标准曲线测定情况

Table 4 Colorimetric standard curve determination situation

	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇
浓度 (mg/L)	0.0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0	1.2	1.4
吸光度	0.000	0.097	0.196	0.401	0.799	0.985	1.131	1.291



$y = -0.1238x^2 + 1.1057x - 0.0111$

$R^2 = 0.9997$

图 1 比色法标准曲线

Fig.1 Colorimetric standard curve

1.3 ICP 法

在本次实验中，采用自动溶液配制仪制备磷标准系列，是一种精确且高效的方法，能够确保磷浓度的精确控制^[8]。从低浓度开始，逐步增加浓度，以实现磷浓度范围的全面覆盖。该过程体现实验的严谨性和全面性，为后续的分析提供坚实的基础，在完成磷标准系列的制备后，对其进行分析^[9]。

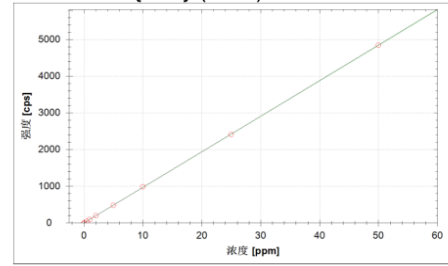
标准溶液系列和标准曲线的情况详见表 5 和图 2，两份资料详细记录实验过程中的关键数据，有助于更好地理解实验结果^[10]。表 5 直观地展示磷浓度从低到高的变化情况，图 2 则以图形化的方式呈现标准曲线，使能够更直观地观察到磷浓度与发射强度之间的变化趋势^[11]。

表 5 ICP 标准系列单位 (mg/L)

Table 5 ICP standard series units (mg/L)

元素	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈
P	0	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	25.0	50.0

P 177.495 {490} (垂直)



$f(x) = 96.9189x + 0.5691$

$R^2 = 1.0000$

图 2 ICP 磷标准曲线

Fig.2 The ICP phosphorus standard curve

对比标准曲线后，观察到标准点浓度曲线超过 1.0 mg/L。ICP 标准曲线的线性范围较宽，相关系数较好^[12]。

2 结果与分析

《森林土壤磷的测定》(LY/T 1232-2015) 是一种广泛应用的土壤磷含量测定技术。该方法基于酸的溶解原理，即土壤中的含磷矿物和有机磷化合物在高温条件下完全分解，转化为溶解在溶液中的正磷酸盐。研究中国地质科学院地球物理与地球化学勘探研究所开发的土壤样品标准成分 GBW07456 (GSS-GSS 727)、GBW07457 (GSS-28) 和 GSS-2807388 (GSS-32)^[13-14]。此标准材料遵循严格的制备标准和质量控制措施，有效地代表中国不同地区的土壤特征。为确保分析的准确性，对每种标准物质进行 6 次平行分析。结果，包括平均值、标准差、相对标准差 (RSD) 和相对误差 (RE)，如表 6 所示^[15]。

表 6 比色法和 ICP 法土壤中磷测定结果单位 (mg/kg)

Table 6 Results of phosphorus in soil by colorimetric and ICP methods (mg/kg)

		GSS27 (778±41)	GSS28 (493±27)	GSS32 (287±32)
比色法	平均值 ± 标准差	757±11.1	476.4±10.8	289±13.9
	RSD (%)	1.5	2.3	4.8
	RE (%)	-2.6	-3.4	0.8
ICP 法	平均值 ± 标准差	780±4.6	495±4.1	285±6.6
	RSD (%)	0.6	0.8	2.3
	RE (%)	0.3	0.5	-0.6

采用比色法和 ICP 法对土壤中磷进行的测定结果均在标准值的不确定范围内，表明其适用于土壤中磷的测定。比色法测定结果的标准差高于 ICP 法，说明比色法的稳定性低于 ICP 法，特别是在处理低磷含量的样品时。该稳定性上的差异可归因于各种因素。比色法是在提取一定量的消化液后调整体积，导致

比 ICP 法有更高的稀释系数，比色法中的酸度调整、显色和颜色比较等人工步骤可能会引入额外的偏差^[16]。

3 讨论与结论

3.1 讨论

在土壤磷元素分析中，方法的准确性和可靠性是关键因素。通过本研究对比色法和 ICP 法的应用进行比较，我们发现虽然两种方法都能满足对土壤中磷含量的测定需求，但在精确度和稳定性上存在差异。ICP 法以其高灵敏度和低检测限，在测定低磷含量样品时显示出更高的优势。此外，ICP 法还具有操作简便、分析速度快、自动化程度高等特点，适合大批量样品的分析。

同时，也注意到 ICP 法在测定过程中可能存在一些干扰因素，如样品中其他元素的干扰、样品基质的影响等，在实际应用中，需要根据具体情况对 ICP 法的参数进行适当调整，以提高测定的准确性和可靠性。

另一方面，比色法作为一种经典的磷测定方法，虽然其稳定性和准确性稍逊于 ICP 法，但操作简便、成本低廉，仍被广泛应用于土壤磷元素的常规分析中。特别是在一些资源有限的地区或实验室，比色法仍是一种可行的选择。

3.2 结论

本研究通过对比色法和 ICP 法在土壤磷元素分析中的应用进行比较，发现两种方法各有优缺点。ICP 法以其高灵敏度和低检测限，在测定低磷含量样品时表现出更高的优势，适合大批量样品的分析。而比色法操作简便、成本低廉，适用于常规分析。因此，在实际应用中，应根据具体需求和条件选择合适的方法进行分析。

同时，本研究也提示我们在进行土壤磷元素分析时，应注意选择合适的试剂、控制实验条件、优化分析方法等，以提高测定的准确性和可靠性，随着科学技术的不断进步和新型分析方法的不断涌现，未来土壤磷元素分析将更加快速、准确和简便。

4 结束语

综上所述，在本次研究中，我们采用比色法和 ICP 法两种方法进行土壤中磷含量的测定，并对比两种方法的准确性和稳定性。这两种方法都是目前广泛应用的土壤磷含量测定技术，具有各自的优缺点。比色法是一种基于颜色反应的测定方法，其优点在于操作简单、成本低廉，适用于大量样品的快速分析，比色法的稳定性和准确性受到多种因素的影响，如操作人员的技能水平、显色剂的纯度和稳定性、环境条件等，在处理低磷含量的样品或需要高精度测定时，比色法的应用受到一定限制。未来，随着技术的不断进步和方法的优化，相信会有更多高效、准确的测定方法被开发出来，为土壤磷含量的研究提供有力支持。同时，深入研究不同测定方法的优缺点，对于提高土壤磷含量测定的准确性和稳定性具有重要意义，有助于推动相关领域的发展和运用。

参考文献

- [1] 陈玟. 土壤中七氯等 4 种有机氯农药的 QuEChERS 快速分析方法探讨 [J]. 大众标准化, 2022, (15): 186-188.
- [2] 黄浩, 武明丽. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中的硼、磷、钠、钾的方法研究 [J]. 分析测试技术与仪器, 2024, 30(01): 47-52
- [3] 刘静, 周俊, 李孝龙, 等. 土壤有机磷形态与矿化速率分析方法研究进展 [J]. 土壤通报, 2023, 54(05): 1215-1225.
- [4] 宋振阳, 孙志高, 师自香, 等. 外源氮输入对闽江河口芦苇湿地土壤磷形态赋存特征的影响 [J]. 生态学报, 2023, 43(14): 5902-5915.
- [5] 陈静, 宋龙跃, 吕文龙. 浅谈土壤样品中形态分析的方法与步骤以及对环境的意义 [J]. 山东化工, 2022, 51(13): 219-222.
- [6] 邓玉福, 李玉, 孟德川, 等. 农用硝酸磷肥中磷元素的 EDXRF 分析方法 [J]. 沈阳师范大学学报(自然科学版), 2023, 41(03): 212-218.
- [7] 何静. 形态分析对土壤重金属污染修复的意义 [J]. 资源节约与环保, 2023, (02): 36-39.
- [8] 刘向东. 元素分析仪同时测定土壤中碳, 氮, 硫含量的方法研究 [J]. 湖南有色金属, 2022, 38(01): 16-23.
- [9] 魏若眉. 土壤中酚类化合物的分析方法优化研究 [J]. 福建分析测试, 2022, 31(04): 31.
- [10] 范俊楠, 严文佩, 张钰, 等. 高效液相色谱-原子荧光光谱联用测定土壤中 3 种痕量汞形态 [J]. 分析科学学报, 2023, 39(02): 213-218.
- [11] 范俊楠, 田文娟, 张钰, 等. 高效液相色谱-原子荧光光谱法测定土壤中 4 种有效砷形态 [J]. 分析科学学报, 2022, 38(02): 185-190.
- [12] 张宏亮, 曹嘉渊, 杨志远. 能量色散 X 射线荧光法快速测定生物质燃料中的磷含量 [J]. 中国环境监测, 2022, 38(06): 176-182.
- [13] 李灿, 李振峰, 马刘正, 等. 扰动扩散流动分析法测定土壤氮、磷技术研究 [J]. 农业环境科学学报, 2022, (08): 41-41.
- [14] 岳永丽, 付宁. 快速溶剂萃取-气相色谱法测定土壤中石油烃 (C10~C40) 方法研究 [J]. 甘肃科技, 2022, (14): 38-38.
- [15] 陈嘉琪, 赵光宇, 李仰龙, 等. 杉木人工林土壤磷素形态及含量的林龄变化 [J]. 林业科学, 2022, 58(05): 8.
- [16] 李奇辰, 李民赞, 杨玮, 等. 拉曼光谱在精细农业土壤成分快速检测中的研究进展 [J]. 农业工程学报, 2023, 39(07): 1-9.

作者简介



高雯, 工程师, 研究方向为土壤有效态。