

铋磷钼蓝分光光度法测定土壤中磷含量

孙 骏

(宁波市环境监测中心, 浙江 宁波 315012)

摘 要: 土壤中磷含量的分析是土壤环境监测的主要项目之一。建立了铋磷钼蓝分光光度法测定土壤中磷含量的新方法, 与现有的《土壤全磷测定方法》(GB 9837—88) 和土壤总磷快速检测仪方法进行了比较讨论。方法的检出限为 5.0 mg/kg, 对磷含量为 475 mg/kg 和 292 mg/kg 的标准土壤样品进行测定, 结果与标准值吻合, 其相对标准偏差 *RSD* 为 2.82% 和 6.03% ($n=6$), 相对误差分别为 3.42% 和 9.55%。实验结果表明, 此分析方法操作简便, 选择性好, 灵敏度高, 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; 铋磷钼蓝分光光度法; 磷

中图分类号: X833

献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2011)-06-0020-03

Determination of Phosphorus Content in Soil by Molybdobismuthylphosphoric Blue Spectrophotometric Method

SUN Jun

(Ningbo Environmental Monitoring Center, Ningbo, Zhejiang 315012, China)

ABSTRACT: Analyzing concentrations of phosphorus in soil is one of the main items in environmental monitoring. A new method for the determination of phosphorus content in soil by molybdobismuthylphosphoric blue spectrophotometric method was developed in this research. This newly developed method was compared with the existing "total phosphorus determination method in soil" (GB 9837-88) and phosphorus fast detector method. The detection limit of the method was 5.0 mg/kg. The spiked soil samples contained 475 mg/kg and 292 mg/kg of phosphorus standard were determined. The results were in agreement with certified values, and the relative standard deviation (*RSD*, $n=6$) were 2.82% and 6.03%, respectively. The relative error was 3.42% and 9.55%, respectively. This method was simple, sensitive and with good selectivity. The new method can be widely used for the environmental monitoring of phosphorus content in soil.

KEY WORDS: soil; molybdobismuthylphosphoric blue spectrophotometric method; phosphorus content

磷在生物圈内的分布很广泛, 在地壳中含量丰富, 列元素含量的前 10 位, 并广泛存在于动、植物组织中, 也是人体含量较多的元素之一, 稍次于钙列第 6 位。磷存在于人体所有细胞中, 是维持骨骼和牙齿健康的必要物质, 几乎参与所有生理上的化学反应。磷还是使心脏有规律跳动、维持肾脏正常机能和传达神经刺激的重要物质。缺少磷, 烟酸不能被吸收。磷的正常机能需要维生素 D(维生素食品) 和钙(钙食品) 来维持。

环境污染源中的磷主要来自化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业, 生活污水中也常含有较大量磷。磷对土壤的污染主要是人为污染, 来源于人类过量施用农药、化肥及污水灌溉等。土壤污染具有隐蔽性, 即从开始污染到导致后果有一个长期、间接、逐步积累的过程。了解土壤中磷含量, 对土壤的科学利用有一定的参考价值。

1 方法原理

将土壤环境样品用硝酸、氢氟酸分解, 以高氯酸、硫酸氧化磷。硫酸冒烟处理后, 以盐酸溶解盐类, 用氨水使氢氧化铁和磷酸铁共沉淀而与基体中大部分钼分离。以硫酸溶解沉淀, 在硫酸介质中, 用硫代硫酸钠还原高价砷, 磷与硝酸铋、钼酸铵形成三元配合物, 用抗坏血酸还原后, 生成铋磷钼钼蓝, 用分光光度计于波长 700 nm 处测量其吸光度。

2 试剂

(1) 氢氟酸: $\rho = 1.15 \text{ g/mL}$ 。

(2) 高氯酸: $\rho = 1.67 \text{ g/mL}$ 。

收稿日期: 2010-11-12; 修订日期: 2010-12-14

作者简介: 孙骏(1966—), 男, 高级工程师, 本科, 主要从事环境监测工作。

(3) 氨水: $\rho = 0.90 \text{ g/mL}$ 。

(4) 硫酸: $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

(5) 硝酸: $\rho = 1.51 \text{ g/mL}$ 。

(6) 盐酸: $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

(7) 抗坏血酸溶液: 称取抗坏血酸 10 g, 用 100 mL 蒸馏水溶解, 混匀。用时现配。

(8) 硫酸铁铵溶液: 称取硫酸铁铵 90 g, 用 100 mL 蒸馏水溶解, 混匀。

(9) 硫代硫酸钠溶液: 1 L 水中含 20 g 无水硫代硫酸钠, 用时现配。

(10) 硝酸铋溶液: 称取 30 g 硝酸铋, 加入 100 mL 浓硝酸, 待完全溶解后, 加入 900 mL 蒸馏水、4 g 尿素, 混匀。

(11) 钼酸铵溶液: 称取 15 g 钼酸铵, 置于 400 mL 烧杯中, 加入 200 mL 蒸馏水, 温热溶解, 过滤后加入 800 mL 蒸馏水, 混匀。

(12) 磷标准贮备溶液: 将优级纯磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 于 110°C 烘干 2 h, 在干燥器中冷却。称取 0.2197 g 溶解于蒸馏水, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 加 (1+1) 硫酸 5 mL, 用蒸馏水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 $50.0 \mu\text{g}$ 磷 (以 P 计)。也可购买市售有证标准物质。

(13) 磷标准溶液: 吸取磷标准贮备溶液 10.00 mL, 移入 250 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 $2.00 \mu\text{g}$ 磷。用时现配。

3 分析步骤

3.1 样品的采集与保存

参照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004) 中的相关要求对土壤样品的采集和保存。

将采集好的样品 (一般不少于 500 g) 除去石子和动植物残体等异物, 自然风干或冷冻干燥后混匀, 用四分法缩分至约 100 g, 用木棒或玛瑙棒研压, 通过 2 mm 尼龙筛 (除去 2 mm 以上的砂砾), 混匀。再用玛瑙研钵将其研磨至全部通过 100 目 (孔径 0.149 mm) 尼龙筛, 混匀后备用。

3.2 试样的制备

称取风干的样品 0.1~1.0 g, 精确至 0.0002 g。

3.3 空白试验

随同样品进行空白试验。

3.4 测定次数

独立进行两次测定, 取其平均值。

3.5 测定

3.5.1 测试溶液的制备

将样品置于 150 mL 烧杯中, 加入 15 mL (1 +

2) 硝酸, 待剧烈化学反应后, 缓慢滴加氢氟酸并加热 10 min, 取下后加入 3 mL 高氯酸、10 mL (1 + 1) 硫酸, 继续加热至冒硫酸白烟 5 min 后, 取下, 冷却。加入 35 mL (1 + 2) 盐酸加热溶解盐类, 移入 500 mL 烧杯中, 以温水稀释至约 250 mL, 煮沸, 取下。稍冷, 用氨水中和至有沉淀产生并加过量 10 mL, 低温煮沸 1 min, 取下静置待沉淀物下沉, 以中速定性滤纸过滤, 用温水洗涤烧杯并沉淀 3 次。以 65 mL (1 + 7) 热硫酸分数次溶解沉淀物, 滤纸上的沉淀用 (1 + 50) 热硫酸洗净。将滤液移入 100 mL 容量瓶中, 冷却至室温, 用蒸馏水稀释至刻度, 混匀。

3.5.2 显色与测定

(1) 移取 15 mL 上述滤液于 50 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 硫代硫酸钠溶液、5 mL 硝酸铋溶液、10 mL 钼酸铵溶液、10 mL 抗坏血酸溶液, 混匀。用蒸馏水稀释至刻度, 混匀。

(2) 静置 10 min 后, 用分光光度计于波长 700 nm 处, 以蒸馏水为参比, 测定其吸光度, 减去空白溶液吸光度, 在校准曲线上查得相应的磷含量。

3.5.3 校准曲线的绘制

(1) 分别移取 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0 mL 磷标准溶液, 置于 1 组 50 mL 容量瓶中, 各加入 6 mL (1 + 4) 硫酸、2 mL 硫酸铁铵溶液、5 mL 硫代硫酸钠溶液、5 mL 硝酸铋溶液、10 mL 钼酸铵溶液、10 mL 抗坏血酸溶液, 混匀。用蒸馏水稀释至刻度, 混匀。室温静置 10 min 后, 用分光光度计于波长 700 nm 处, 以蒸馏水为参比, 测定其吸光度。

(2) 校准曲线系列每一溶液的吸光度减去空白试验的吸光度, 为磷校准曲线系列溶液的净吸光度, 以磷含量 (μg) 为横坐标, 净吸光度为纵坐标, 绘制校准曲线。

3.6 分析结果的计算

$$w = \frac{c \times V_0 \times V_2}{m \times (1 - f) \times V_1}$$

式中: c ——从工作曲线上查出相应的磷的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; V_0 ——试液总体积, 100 mL; V_1 ——分取试液体积, 15 mL; V_2 ——测定试液体积, 50 mL; m ——称取试样的质量, g; f ——样品中水分的含量, %。

3.7 结果与讨论

3.7.1 与国内相关分析方法的比较

现有的《土壤全磷测定方法》(GB 9837—88),

主要应用于农业生产耕地土壤中、背景值土壤中磷含量的测定,与环境标准分析方法要求不太一致,不能满足最新的土壤中总磷的环境监测要求,对环境土壤分析的可操作性不强;快速检测仪的监测速度快,但准确度较差。铋磷钼蓝分光光度法具有操作简便、分析成本低、选择性好、灵敏度高等优点。本方法在实验室分析中均使用常规的分析仪器、设备,便于各级监测机构开展土壤中总磷的测定工作。

3.7.2 检出限

《土壤全磷测定方法》(GB 9837—88)缺少方法检出限。本方法按照样品分析的全部步骤,重复8次空白试验,将各测定结果换算为样品中的浓度或含量,计算8次平行测定的标准偏差,按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限。

式中:MDL——方法检出限;n——样品的平行测定次数;t——自由度为n-1,置信度为99%时的t分布值;S——n次平行测定的标准偏差。

其中,当自由度为8,置信度为99%时的t值取2.998。以称量0.5g计,本方法检出限为5.0mg/kg,测定下限为20.0mg/kg。

3.7.3 精密度

对某一水平浓度的样品在实验室内进行n次平行测定,其相对标准偏差见表1。

表1 测量精密度(n=6)

标准物质	ESS-3(红壤)	ESS-4(褐土)
测定均值/(mg·kg ⁻¹)	292	475
标准偏差/(mg·kg ⁻¹)	19.47	13.86
相对标准偏差(RSD)/%	6.03	2.82

(上接第19页)

4 结语

突发性流域水污染对水环境的破坏性大,对饮用水源安全的威胁性大。一旦突发流域水污染事故,必须立即开展应急监测工作,迅速确定污染物种类、污染范围、污染程度和污染来源,为及时切断污染源和采取有效措施消除污染、确保饮用水源安全提供强有力的技术支撑。没有及时、准确的应急监测数据,就不可能确保应急处置的科学性,也不可能确保饮用水源的安全性。加强应急监测的质量控制意义重大,必须在做好常规质量保证和质量控制的基础上,强化重要环节的质控措施,进一步

3.7.4 准确度

表2 标准物质测定结果

标准物质	ESS-3(红壤)	ESS-4(褐土)
	275	456
	293	475
	312	469
测定值/(mg·kg ⁻¹)	290	471
	267	483
	316	497
测定均值/(mg·kg ⁻¹)	292	475
相对误差(RE)/%	9.55	3.42
保证值/(mg·kg ⁻¹)	323 ± 69	492 ± 50

4 结语

采用铋磷钼蓝分光光度法测定土壤中磷含量,经国家有证标准物质验证,测定准确度能够满足环境样品的测试要求,适宜在土壤环境监测中推广应用。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.

提高应急监测数据的质量,充分发挥应急监测在应急处置中的技术支撑作用。

[参考文献]

- [1] 张强,王梅. 加强突发性环境污染事故应急监测的质量管理[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2006(2): 79.
- [2] 吴世良. 突发性水污染应急监测与质量控制[J]. 计量, 2007(2): 18.
- [3] 宋笑飞. 突发环境事件应急监测的问题分析及对策初探[J]. 环境科学与技术, 2007(1): 60.
- [4] 国家环境保护总局. 地表水和污水监测技术规范[M]. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [5] 陈谊. 突发环境事件应急监测的质量控制[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2010(1): 58.