



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 632-2011

土壤 总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法

**Soil-Determination of Total Phosphorus by alkali fusion-
Mo-Sb Anti spectrophotometric method**

标准正在出版过程中，本电子文本为发布稿，内容供参考，标准内容以正式出版文本为准。

2011-12-06发布

2012-03-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	3
9 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	4

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中总磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤中总磷的碱熔-钼锑抗分光光度法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：甘肃省环境监测中心站。

本标准验证单位：河南省环境监测中心站、青海省环境监测中心站、兰州市环境监测站、金昌市环境监测站和兰州石化公司监测站。

本标准环境保护部 2011 年 12 月 6 日批准。

本标准自 2012 年 3 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中总磷的碱熔-钼锑抗分光光度法。

本标准适用于土壤中总磷的测定。

当试样量为 0.2500g，采用 30mm 比色皿时，本方法的检出限为 10.0mg/kg，测定下限为 40.0mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范

3 方法原理

经氢氧化钠熔融，土壤样品中的含磷矿物及有机磷化合物全部转化为可溶性的正磷酸盐，在酸性条件下与钼锑抗显色剂反应生成磷钼蓝，在波长 700nm 处测量吸光度。在一定浓度范围内，样品中的总磷含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水，电导率（25℃） $\leq 5.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

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

4.2 氢氧化钠：颗粒状，优级纯。

4.3 无水乙醇： $\rho(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0.789\text{g}/\text{ml}$ 。

4.4 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.51\text{g}/\text{ml}$ 。

4.5 磷酸二氢钾：优级纯

取适量磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）于称量瓶中，在 110℃ 下烘干 2h，置于干燥器中放冷，备用。

4.6 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3\text{mol}/\text{L}$

于 800 ml 水中，在不断搅拌下缓慢加入 168 ml 浓硫酸（4.1），待溶液冷却后加水至 1000 ml，混匀。

4.7 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5\text{mol}/\text{L}$

于 800 ml 水中，在不断搅拌下缓慢加入 28 ml 浓硫酸（4.1），待溶液冷却后加水至 1000 ml，混匀。

4.8 硫酸溶液：1+1

用浓硫酸（4.1）配制。

4.9 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 2\text{mol}/\text{L}$

称取 20.0 g 氢氧化钠（4.2），溶解于 200 ml 水中，待溶液冷却后加水至 250 ml，混匀。

4.10 抗坏血酸溶液： $\rho = 0.1\text{g}/\text{ml}$

称取 10.0g 抗坏血酸溶于适量水中，溶解后加水至 100ml，混匀。该溶液贮存在棕色玻璃瓶中，在约 4℃ 可稳定两周。如颜色变黄，则弃去重配。

4.11 钼酸铵溶液： $\rho[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0.13 \text{ g/ml}$

称取 13.0 g 钼酸铵溶于适量水中，溶解后加水至 100ml，混匀。

4.12 酒石酸锑氧钾溶液： $\rho[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}] = 0.0035 \text{ g/ml}$

称取 0.35 g 酒石酸锑氧钾溶于适量水中，溶解后加水至 100ml，混匀。

4.13 钼酸盐溶液

在不断搅拌下，将 100ml 钼酸铵溶液（4.11）缓慢加入至已冷却的 300ml 硫酸溶液（4.8）中，再加入 100ml 酒石酸锑氧钾溶液（4.12），混匀。该溶液贮存在棕色玻璃瓶中，在 4℃ 下可以稳定两个月。

4.14 磷标准贮备溶液（以 P 计）： $\rho = 50.0 \text{ mg/L}$

称取 0.2197g 磷酸二氢钾（4.5）溶于适量水中，溶解后移入 1000ml 容量瓶，再加入 5ml 硫酸溶液（4.8），加水至标线，混匀。该溶液贮存在棕色玻璃瓶中，在 4℃ 下可稳定六个月。

4.15 磷标准工作溶液（以 P 计）： $\rho = 5.00 \text{ mg/L}$

量取 25.00ml 磷标准贮备溶液（4.14）于 250 ml 容量瓶中，加水至标线，混匀。该溶液临时现配。

4.16 2, 4-二硝基酚（或 2, 6-二硝基酚）指示剂： $\rho = 0.002 \text{ g/ml}$

称取 0.2g 2, 4-二硝基酚（或 2, 6-二硝基酚）溶于适量水中，溶解后加水至 100 ml，混匀。

5 仪器和设备

5.1 分光光度计：配有 30mm 比色皿。

5.2 马弗炉。

5.3 离心机：2500~3500r/min，配有 50ml 离心杯。

5.4 镍坩埚：容量大于 30ml。

5.5 天平：精度为 0.0001g。

5.6 样品粉碎设备：土壤粉碎机（或球磨机）。

5.7 土壤筛：孔径为 1mm、0.149mm（100 目）。

5.8 具塞比色管：50 ml。

5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

参照 HJ/T166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。

6.2 试样的制备

将采集好的样品置于风干盘中，摊成 2~3cm 的薄层，适时地压碎、翻动，拣出碎石、沙砾、植物残体。用木棒研压，然后去杂物，粉碎，充分混匀，通过 1mm 土壤筛，然后将土样在牛皮纸上铺成薄层，划分成四分法小方格。用小勺在每个方格中取出等量土样（总量大于 20g），在土壤粉碎机（或球磨机）中进行研磨，使其全部通过 0.149mm（100 目）土壤筛，混

匀后装入磨口瓶中，备用。

6.3 干物质含量的测定

准确称取适量风干土壤样品，参照 HJ 613 测定干物质的含量。

7 分析步骤

7.1 试料的制备

称取 0.2500g 试样（6.2）于镍坩埚底部，用几滴无水乙醇（4.3）湿润样品；然后加入 2g 氢氧化钠（4.2）平铺于样品的表面，将样品覆盖，盖上坩埚盖；将坩埚放入马弗炉中升温，当温度升至 400℃左右时，保持 15min；然后继续升温至 640℃，保持 15min，取出冷却。再向坩埚中加入 10ml 水加热至 80℃，待熔块溶解后，将坩埚内的溶液全部转入 50ml 离心杯中，再用 10ml 硫酸溶液（4.6）分三次洗涤坩埚，洗涤液转入离心杯中，然后再用适量水洗涤坩埚 3 次，洗涤液全部转入离心杯中，以 2500~3500 r/min 离心分离 10 min，静置后将上清液全部转入 100ml 容量瓶中，用水定容，待测。

注：处理大批样品时，应将加入氢氧化钠后的坩埚暂放入大干燥器中以防吸潮。

7.2 校准曲线的绘制

分别量取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00ml 磷标准工作溶液（4.15）于 6 支 50ml 具塞比色管中，加水至刻度，标准系列中的磷含量分别为 0.00、2.50、5.00、10.00、20.00、25.00μg。然后分别向比色管中加入 2~3 滴指示剂（4.16），再用硫酸溶液（4.7）和氢氧化钠溶液（4.9）调节 pH 值为 4.4 左右，使溶液刚呈微黄色，再加入 1.0ml 抗坏血酸溶液（4.10），混匀。30s 后加入 2.0ml 钼酸盐溶液（4.13），充分混匀，于 20~30℃下放置 15min。用 30mm 比色皿，于 700nm 波长处，以水为参比，测量吸光度。以试剂空白校正吸光度为纵坐标，对应的磷含量（μg）为横坐标，绘制校准曲线。

7.3 测定

量取 10.0ml（或根据样品浓度确定量取体积）试料（7.1）于 50ml 具塞比色管中，加水至刻度。然后按照与绘制校准曲线（7.2）相同操作步骤进行显色和测量。

7.4 空白试验

不加入土壤试样，按照与试料的制备（7.1）和测定（7.3）相同操作步骤，进行显色和测量。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

土壤中总磷的含量 ω （mg/kg），按照公式（1）进行计算。

$$\omega = \frac{[(A-A_0)-a] \times V_1}{b \times m \times w_{dm} \times V_2} \quad (1)$$

式中：

ω ——土壤中总磷的含量，mg/kg；

A ——试料的吸光度值；

A_0 ——空白试验的吸光度值；

a ——校准曲线的截距；

V_1 ——试样定容体积, ml;
 b ——校准曲线的斜率。
 m ——试样量, g;
 V_2 ——试料体积, ml;
 w_{dm} ——土壤的干物质含量(质量分数), %。

8.2 结果表示

测量结果保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

5家实验室分别对 28 mg/kg、400 mg/kg、800 mg/kg 的样品进行了测定: 实验室内相对标准偏差分别为: 1.2%~9.4%、0.3%~2.9%、0.3%~1.6%; 实验室间相对标准偏差分别为: 8.6%、3.5%、1.4%; 重复性限分别为: 7.42 mg/kg、23.6 mg/kg、21.4 mg/kg; 再现性限分别为: 12.6 mg/kg、45.4 mg/kg、38.1 mg/kg。

9.2 准确度

5家实验室分别对 410±73mg/kg、323±69mg/kg、492±50 mg/kg 的有证土壤标准样品进行了分析测定: 相对误差分别为: 8.3%~16.6%、3.1%~10.5%、0.6%~5.5%, 相对误差最终值分别为: 13%±6.3%、7.0%±7.0%、4.2%±4.2%。

5家实验室分别对实际样品进行了加标分析测定, 加标量为 100μg 时, 加标回收率分别为: 91.2%~103.0%、91.1%~97.3%、90.6%~96.0%, 加标回收率最终值分别为: 95.1%±9.2%、93.8%±5.6%、93.2%±4.1%。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品应做空白试验, 其测定结果应低于方法检出限。

10.2 每批样品应至少测定10%的平行双样, 样品数量少于10个时, 应至少测定一个平行双样。两个测定结果的相对偏差应不超过15%。

10.3 每批样品应带一个中间校核点, 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过 10%。

10.4 每批样品测定时, 应分析一个有证标准物质, 其测定值应在保证值范围内。

10.5 校准曲线的相关系数应大于等于0.9995。

10.6 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样品。加标回收率应在80~120%之间。