



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 704-2014

土壤 有效磷的测定 碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法

Soil quality—Determination of available phosphorus—Sodium hydrogen
carbonate solution—Mo-Sb anti spectrophotometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-09-15 发布

2014-12-01 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 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	1
6 试剂和材料	1
7 仪器和设备	2
8 样品	3
9 分析步骤	3
10 结果计算	4
11 精密度和准确度	4
12 质量保证和质量控制.....	5
13 注意事项	5
附录 A（资料性附录） 平行样测定允许差范围	6

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，规范土壤中有效磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤中有效磷的碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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：南通市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、扬州市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、南通市农产品质量检验检测中心、苏州市环境监测中心站和南通市通州区环境监测站。

本标准环境保护部 2014 年 09 月 15 日批准。

本标准自 2014 年 12 月 01 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 有效磷的测定 碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中有效磷的碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法。

本标准适用于石灰性和中性土壤中有效磷的测定。

当取样量为 2.50 g，使用 50ml 碳酸氢钠溶液浸提，采用 10 mm 比色皿时，本方法检出限为 0.5 mg/kg，测定下限为 2.0 mg/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/T166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

NY/T 395-2012 农田土壤环境质量监测技术规范

3 术语和定义

土壤有效磷 available phosphorous

缩写为 A-P，也称为速效磷，在植物生长期能够被植物根系吸收的土壤磷，即在本标准规定的条件下浸提出来土壤溶液中的磷、弱吸附态磷、交换性磷和易溶性固体磷酸盐等。

4 方法原理

用 0.5 mol/L 碳酸氢钠溶液（pH=8.5）浸提土壤中的有效磷。浸提液中的磷与钼锑抗显色剂反应生成磷钼蓝，在波长 880 nm 处测量吸光度。在一定浓度范围内，磷的含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

5 干扰和消除

当浸提液中砷含量大于 2 mg/L 有干扰，可用硫代硫酸钠除去；硫化钠含量大于 2 mg/L 有干扰，在酸性条件下通氮气可以除去；六价铬大于 50 mg/L 有干扰，用亚硫酸钠除去；铁含量为 20 mg/L，使结果偏低 5%。

6 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。

6.1 硫酸： ρ (H₂SO₄) = 1.84 g/ml。

6.2 硝酸： ρ (HNO₃) = 1.51 g/ml。

6.3 冰乙酸： ρ (C₂H₄O₂) = 1.049 g/ml。

6.4 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄)：优级纯。

取适量磷酸二氢钾于称量瓶中，置于 105℃ 烘干 2h，干燥箱内冷却，备用。

6.5 氢氧化钠溶液： $\omega(\text{NaOH})=10\%$ 。

称取 10 g 氢氧化钠溶于水中，用水稀释至 100 ml，贮于聚乙烯瓶中。

6.6 硫酸溶液： $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=2 \text{ mol/L}$ 。

于 800 ml 水中，在不断搅拌下缓慢加入 55 ml 硫酸（6.1），待溶液冷却后，加水至 1000 ml，混匀。

6.7 硝酸溶液：1+5 (V/V)。

用硝酸（6.2）配制。

6.8 浸提剂： $c(\text{NaHCO}_3)=0.5 \text{ mol/L}$ 。

称取 42.0 g 碳酸氢钠溶于约 800 ml 水中，加水稀释至约 990 ml，用氢氧化钠溶液（6.5）调节至 $\text{pH}=8.5$ （用 pH 计测定），加水定容至 1L，温度控制在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 。贮存于聚乙烯瓶中，该溶液应在 4h 内使用。

注 1：浸提剂温度需控制在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 。具体控制时，最好有 1 小间恒温室，冬季除室温要维持 25°C 外，还需将去离子水事先加热至 $26\sim 27^\circ\text{C}$ 后再进行配制。

6.9 酒石酸锑钾溶液： $\rho(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2\text{H}_2\text{O})=5 \text{ g/L}$ 。

称取 0.5g 酒石酸锑钾溶于 100 ml 水中。

6.10 钼酸盐溶液

量取 153ml 硫酸（6.1）缓慢注入约 400 ml 水中，搅匀，冷却。另取 10.0g 钼酸铵溶于 300ml 约 60°C 的水中，冷却。然后将该硫酸溶液缓慢注入钼酸铵溶液中，搅匀，再加入 100 ml 酒石酸锑钾溶液（6.9），最后用水定容至 1L。该溶液中含 10g/L 钼酸铵和 2.75mol/L 硫酸。该溶液贮存于棕色瓶中，可保存一年。

6.11 抗坏血酸溶液： $\omega(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)=10\%$ 。

称取 10 g 抗坏血酸溶于水中，加入 0.2 g 乙二胺四乙酸二钠 EDTA 和 8 ml 冰乙酸（6.3），加水定容至 100ml。该溶液贮存于棕色试剂瓶中，在 4°C 下可稳定 3 个月。如颜色变黄，则弃去重配。

6.12 磷标准贮备溶液： $\rho(\text{P})=100 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.4394g 磷酸二氢钾（6.4）溶于约 200 ml 水中，加入 5ml 硫酸（6.1），然后移至 1000ml 容量瓶中，加水定容，混匀。该溶液贮存于棕色试剂瓶中，有效期为 1 年。或直接购买市售有证标准物质。

6.13 磷标准使用液： $\rho(\text{P})=5.00 \text{ mg/L}$ 。

量取 5.00 ml 磷标准贮备溶液（6.12）于 100 ml 容量瓶中，用浸提剂（6.8）稀释至刻度。临用现配。

6.14 指示剂：2，4-二硝基酚或 2，6-二硝基酚（ $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ ）， $\omega=0.2\%$ 。

称取 0.2g 2，4-二硝基酚或 2，6-二硝基酚溶于 100 ml 水中，该溶液贮存于玻璃瓶中。

7 仪器和设备

实验中的玻璃器皿需先用无磷洗涤剂洗净，再用硝酸溶液（6.7）浸泡 24h，使用前再依次用自来水和去离子水洗净。

- 7.1 分光光度计：配备 10mm 比色皿。
- 7.2 恒温往复振荡器：频率可控制在 150~250r/min。
- 7.3 土壤样品粉碎设备：粉碎机、玛瑙研钵。
- 7.4 分析天平：精度为 0.0001g。
- 7.5 土壤筛：孔径 1mm 或 20 目尼龙筛。
- 7.6 具塞锥形瓶：150ml。
- 7.7 一般实验室常用仪器和设备。
- 7.8 滤纸：经检验不含磷的滤纸。

8 样品

8.1 采集与保存

按 HJ/T166 的相关规定进行采集和保存土壤样品。

8.2 试样的制备

试样的制备按 NY/T 395-2012 《农田土壤环境质量监测技术规范》进行土壤处理和制备。

8.3 干物质含量的测定

准确称取适量试样（8.2），参照 HJ 613 测定样品干物质的含量。

9 分析步骤

9.1 试料的制备

称取 2.50g 试样（8.2），置于干燥的 150ml 具塞锥形瓶中，加入 50.0ml 浸提剂（6.8），塞紧，置于恒温往复振荡器上，在 $25\pm 1^\circ\text{C}$ 下以 180~200 r/min 的振荡频率振荡 $30\pm 1\text{min}$ ，立即用无磷滤纸（7.8）过滤，滤液应当天分析。

注 2：浸提时最好有 1 小间恒温室，冬季应先开启空调，待室温达到 25°C ，且恒温往复振荡器内温度达到 25°C 后，再打开振荡器进行振荡计时。

9.2 校准

分别量取 0, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00ml 磷标准使用液（6.13）于 7 个 50ml 容量瓶中，用浸提剂（6.8）加至 10.0ml。分别加水至 15~20ml 左右，再加入 1 滴指示剂（6.14），然后逐滴加入硫酸溶液（6.6）调至溶液近无色，加入 0.75ml 抗坏血酸溶液（6.11），混匀，30 秒后加 5ml 钼酸盐溶液（6.10），用水定容至 50ml，混匀。此标准系列中磷浓度依次为 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60mg/L。

注 3：上述操作过程中，会有 CO_2 气泡产生，应缓慢摇动容量瓶，勿使气泡溢出瓶口。

将上述容量瓶置于室温下放置 30min（若室温低于 20°C ，可在 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 水浴中放置 30min）。用 10mm 比色皿在 880nm 波长处，室温高于 20°C 的环境条件下比色，以去离子水为参比，分别测量吸光度。以试剂空白校正吸光度为纵坐标，对应的磷浓度（mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 测定

量取 10.0ml 试液（9.1）于干燥的 50ml 容量瓶中。然后按照与校准（9.2）相同操作步骤进行显色和测量。

注 4：试料中的含磷量较高时，可适当减少试料体积，用浸提剂（6.8）稀释至 10.0ml。

9.4 实验室空白试验

不加入土壤试样，按照 9.1、9.3 相同操作步骤进行显色和测量。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

土壤样品中有效磷的含量 ω (mg/kg)，按照公式 (1) 进行计算。

$$\omega = \frac{[(A - A_0) - a] \times V_1 \times 50}{b \times V_2 \times m \times w_{dm}} \quad (1)$$

式中： ω ——土壤样品中有效磷的含量，mg/kg；

A ——试料吸光度值；

A_0 ——空白试验的吸光度值；

a ——校正曲线的截距；

V_1 ——试料体积，50ml；

50——显色时定容体积，ml；

b ——校准曲线的斜率；

V_2 ——吸取试料体积，ml；

m ——试样量，2.50g；

w_{dm} ——土壤的干物质含量（质量分数），%。

10.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6 家实验室分别对土壤有效磷含量为 4.6 mg/kg、13.8 mg/kg、23.3 mg/kg 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.5%~4.3%、1.1%~5.2%、0.7%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为：3.7%、3.2%、1.0%；重复性限为：0.2 mg/kg、0.2 mg/kg、0.2 mg/kg；再现性限为：0.5 mg/kg、1.2 mg/kg、0.7 mg/kg。

11.2 准确度

6 家实验室分别对土壤有效磷含量为 (13.8±2.3) mg/kg 和 (23.3±1.4) mg/kg 的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为：-10.0%~-1.4%、-4.7%~-2.1%；相对误差最终值分别为：(-4.8±5.9) %、(-3.7±2.0) %。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线的相关系数应大于等于 0.999。

12.2 每批样品应做两个空白试验，其测试结果应低于检测下限。

12.3 每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。平行样测定结果允许差应满足一定的要求（见附录 A）。

12.4 每批样品应分析一个有证标准物质，其测定值应在保证值范围内。

12.5 每批样品需做校准曲线。

13 注意事项

13.1 所有的采样仪器和设备，分析仪器和设备经处理后都应不含磷。试验中使用的玻璃器皿可用（1+5）盐酸溶液浸泡 2h，或用不含磷的洗涤剂清洗。比色皿用后应以稀硝酸或铬酸洗液浸泡片刻，以除去吸附的钼蓝有色物质。

13.2 由于浸提出来的有效磷受浸提液浓度、水土比例、振荡时间、温度等的影响，建议在有温度控制的实验室完成。

附录 A

(资料性附录)

平行样测定结果允许差范围

有效磷含量 (mg/kg)	允许差范围
小于等于 10 mg/kg	≤3mg/kg (绝对允许差)
大于 10 mg/kg, 小于等于 25 mg/kg	≤40% (相对允许差)
大于 25 mg/kg, 小于等于 100 mg/kg	≤15mg /kg (绝对允许差)
大于 100 mg/kg	≤25% (相对允许差)