

ICS 13.080.10  
B 10

**LY**

# 中华人民共和国林业行业标准

LY/T 1232—2015  
代替 LY/T 1232—1999, LY/T 1233—1999

---

## 森林土壤磷的测定

Phosphorus determination methods of forest soils

2015-10-19 发布

2016-01-01 实施

---

国家林业局 发布

## 目 次

前言 .....	III
引言 .....	IV
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 全磷的测定 .....	1
3.1 碱熔法 .....	1
3.2 酸溶法 .....	4
4 有效磷的测定 .....	6
4.1 比色法 .....	6
4.2 电感耦合等离子体发射光谱法 .....	11
4.3 连续流动分析仪法 .....	13
参考文献 .....	16

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 LY/T 1232—1999《森林土壤全磷的测定》和 LY/T 1233—1999《森林土壤有效磷的测定》。

本标准与 LY/T 1232—1999 和 LY/T 1233—1999 相比主要变化如下：

- 增加了规范性引用文件；
- 增加了电感耦合等离子体发射光谱法测定有效磷；
- 增加连续流动分析仪法测定有效磷；
- 全磷待测液制备增加硝酸-高氯酸-氢氟酸的消解方法；
- 酸溶法主要仪器由自动控温消化系统和配套消化管代替调温电炉和凯氏烧瓶。

本标准由国家林业局提出并归口。

本标准起草单位：中国林业科学研究院林业研究所。

本标准主要起草人：焦如珍、董玉红、孙启武。

## 引 言

森林土壤全磷测定的待测液制备,一般分为碱熔法和酸溶法两种。碱熔法有碳酸钠熔融或氢氧化钠熔融两种。碳酸钠熔融分解最为完全,准确度比较高,可以作为仲裁方法,但熔融时需要铂金坩埚,因此,不适宜用于常规分析。氢氧化钠熔融法可用银坩埚代替铂金坩埚,分解也较完全,制备的待测液可同时测定全磷和全钾,操作较为方便,可为一般实验室采用。酸溶法中以硫酸-高氯酸法较好,此法对钙质土壤分解率较高,但对酸性土壤分解不易十分完全,结果往往偏低。酸溶法还可采用硝酸-氢氟酸-高氯酸法,制备的待测液还可同时测定多种元素。

森林土壤有效磷的测定,对于质地较轻的酸性土壤采用盐酸-硫酸浸提法,对风化程度中等的酸性土壤采用氟化铵-盐酸浸提法,对于中性和石灰性土壤采用碳酸氢钠浸提法,同一土壤用不同浸提方法测得的有效磷含量相差较多,即使用同一浸提剂,浸提条件如土液比、温度、时间、振荡方法和强度等因子,对结果也会产生很大影响,所以有效磷只是一个相对指标,只有用同一方法在相同条件下测得的结果才有比较的意义。

待测液中有效磷的测定可采用比色法、连续流动分析仪法和电感耦合等离子体发射光谱法。传统比色法测定磷耗时,试剂消耗量大、试验成本高,操作过程中样品稀释、人为清除气泡会增加测定结果误差。利用连续流动分析仪法和电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中磷的含量,使复杂的手工操作简化成仪器自动化操作,不仅分析速度快,降低试剂消耗,且准确度高,对环境污染小,也减少了人为误差。

# 森林土壤磷的测定

## 1 范围

本标准规定了森林土壤磷的测定方法,采用碱熔法和酸溶法测定森林土壤全磷,盐酸-硫酸、氟化铵-盐酸和碳酸氢钠浸提,比色法、连续流动分析仪法和电感耦合等离子体发射光谱法测定森林土壤有效磷。

本标准适用于森林土壤全磷、有效磷的测定。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

LY/T 1210—1999 森林土壤样品的采集与制备

LY/T 1239—1999 森林土壤 pH 值的测定

## 3 全磷的测定

### 3.1 碱熔法

#### 3.1.1 方法要点

样品经强碱熔融分解后,其中的含磷矿物及有机磷化合物全部转化为可溶性正磷酸盐,在酸性条件下与钼锑抗显色剂反应生成磷钼蓝,用比色法测定磷含量。

#### 3.1.2 试剂

所有试剂除注明外,均为分析纯。分析用水应符合 GB/T 6682 中二级水的规格要求。试验中所需标准滴定溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

##### 3.1.2.1 氢氧化钠

NaOH。

##### 3.1.2.2 无水乙醇

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH。

##### 3.1.2.3 硫酸

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ρ=1.84 g/mL。

#### 3.1.2.4 盐酸

HCl,  $\rho=1.19$  g/mL。

#### 3.1.2.5 二硝基酚指示剂

称取 0.20 g 2,4-二硝基酚或 2,6-二硝基酚( $C_6H_4N_2O_5$ )溶于 100 mL 水中。

#### 3.1.2.6 4.5 mol/L 硫酸溶液

量取 250.0 mL 硫酸(3.1.2.3), 缓缓注入 750 mL 水中, 用水定容至 1 L。

#### 3.1.2.7 2 mol/L 氢氧化钠溶液

称取 80.0 g 氢氧化钠(3.1.2.1)溶于水, 用水定容到 1 L。

#### 3.1.2.8 0.5 mol/L 硫酸溶液

吸取 28.0 mL 硫酸(3.1.2.3), 缓缓注入水中, 并用水定容至 1 L。

#### 3.1.2.9 1:1 盐酸溶液

盐酸(3.1.2.4)与水体积比为 1:1, 均匀混合。

#### 3.1.2.10 酒石酸锑钾溶液( $\rho=5$ g/L)

称取酒石酸锑钾( $KSbOC_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$ )0.50 g 溶于 100 mL 水中。

#### 3.1.2.11 钼锑贮存液

量取 153.0 mL 硫酸(3.1.2.3)缓缓倒入约 400 mL 水中, 搅拌, 冷却。另称取 10.0 g 钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ , 溶于约 60 °C 的 300 mL 水中, 冷却。然后将硫酸溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中, 再加入 100.0 mL 5 g/L 酒石酸锑钾(3.1.2.10)溶液, 最后用水稀释至 1 L, 摇匀, 贮存于棕色试剂瓶中, 于 4 °C 可保存 2 个月。

#### 3.1.2.12 钼锑抗显色剂

称取 1.50 g 抗坏血酸( $C_6H_8O_6$ , 左旋, 旋光度 $+21^\circ \sim +22^\circ$ )溶于 100 mL 钼锑贮存液(3.1.2.11)中。此液需现配现用。

#### 3.1.2.13 磷标准储备液

称取 105 °C 烘干 2 h 的磷酸二氢钾( $KH_2PO_4$ , 优级纯)0.439 4 g, 用水溶解后, 加 5.0 mL 硫酸(3.1.2.3), 用水定容到 1 L, 此为磷标准储备液 $[\rho(P)=100$  mg/L 磷], 在 4 °C 下可保存 6 个月。

#### 3.1.2.14 5 mg/L 磷标准溶液

吸取 5.00 mL 磷标准储备液(3.1.2.13)于 100 mL 容量瓶中, 加水定容至刻度, 即为磷标准溶液 $[\rho(P)=5$  mg/L], 此溶液需现配现用。

### 3.1.3 仪器

3.1.3.1 天平(感量 0.01 g)。

3.1.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

3.1.3.3 高温电炉。

3.1.3.4 紫外/可见分光光度计。

### 3.1.4 测定步骤

#### 3.1.4.1 土壤样品的制备

按 LY/T 1210—1999 规定制备土壤样品。

#### 3.1.4.2 土样水分含量的测定

按 LY/T 1210—1999 规定测定土样水分系数。

#### 3.1.4.3 土样 pH 的测定

按 LY/T 1239—1999 规定进行。

#### 3.1.4.4 待测液的制备

称取过 0.149 mm 筛孔的风干土样  $0.2 \times \times \times$  g 于坩埚底部(切勿粘在壁上),用几滴无水乙醇(3.1.2.2)湿润样品,然后加 2.00 g 固体氢氧化钠(3.1.2.1),平铺于样品的表面,暂时放在干燥器中以防吸水潮解。将坩埚放在高温电炉内,由室温升到 400 °C,保温 15 min,上升到 750 °C,保温 15 min,取出冷却,加 10.0 mL 水,在电炉上加热至 80 °C 左右,熔块溶解后再微沸 5 min,将坩埚内的溶液转入 50 mL 容量瓶中,用热水及 2.0 mL 4.5 mol/L 硫酸(3.1.2.6)多次洗涤坩埚并倒入容量瓶内,使总体积至约 40 mL,最后往容量瓶中加 5 滴 1:1 盐酸溶液(3.1.2.9)及 5.0 mL 4.5 mol/L 硫酸溶液(3.1.2.6),摇动后冷却至室温,用水定容,用无磷滤纸过滤或离心澄清。

#### 3.1.4.5 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 3.1.4.4。

#### 3.1.4.6 标准曲线

分别吸取 5 mg/L 磷标准溶液(3.1.2.14)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加水至 15 mL~20 mL,加 1 滴二硝基酚指示剂(3.1.2.5),用氢氧化钠(3.1.2.7)和硫酸溶液(3.1.2.8)调节 pH 至溶液刚呈微黄色,准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(3.1.2.12),用水定容到刻度,摇匀,在室温 20 °C 条件下放置 30 min(如室温过低时,可放置在 30 °C~40 °C 的恒温箱中保持 30 min),显蓝色(在 8 h 内保持稳定),获得 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L、0.60 mg/L 磷标准系列溶液。在分光光度计上用 700 nm 波长比色,以 0.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液为参比溶液仪器零点,由低到高测定标准系列待测液的吸收值。

#### 3.1.4.7 测定

吸取空白溶液和待测液 2 mL~10 mL(含磷 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )于 50 mL 容量瓶中,加水至 15 mL~20 mL,加 1 滴二硝基酚指示剂(3.1.2.5),用氢氧化钠(3.1.2.7)和硫酸(3.1.2.8)溶液调节 pH 至溶液刚呈微黄色,准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(3.1.2.12),用水定容到刻度,摇匀,在室温高于 20 °C 条件下放置 30 min,显蓝色。在分光光度计上用 700 nm 波长比色,0.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准溶液为参比溶液调节仪器零点,然后测定空白溶液和待测液的吸收值。根据标准曲线获得空白溶液和待测液的磷浓度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )。

3.1.5 结果计算

全磷含量的计算见式(1)~式(3):

$$W_P = \frac{(c - c_0) \times V \times t_s}{m_{\text{风}} \times k \times 10^3} \dots\dots\dots (1)$$

$$t_s = \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

$$k = \frac{m_{\text{烘}}}{m_{\text{风}}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $W_P$  —— 全磷含量,单位为克每千克(g/kg);
- $c$  —— 从标准曲线上获得的待测液的磷浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- $c_0$  —— 从标准曲线上获得的空白溶液的磷浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- $V$  —— 显色液体积,取 50 mL;
- $t_s$  —— 分取倍数;
- $m_{\text{风}}$  —— 风干土样质量,单位为克(g);
- $k$  —— 由风干土样换算成烘干土样的水分换算系数;
- $V_1$  —— 待测液体积,单位为毫升(mL);
- $V_2$  —— 吸取待测液体积,单位为毫升(mL);
- $m_{\text{烘}}$  —— 烘干土样质量,单位为克(g)。

3.1.6 允许偏差

按表 1 规定。

表 1 允许偏差

测定值 g/kg	允许偏差
>2	相对偏差<3%
2~1	绝对偏差 0.06 g/kg~0.03 g/kg
<1	绝对偏差<0.03 g/kg

3.2 酸溶法

3.2.1 方法要点

在高温条件下,土壤中的含磷矿物及有机磷化合物与硫酸和高氯酸作用,使之完全分解,全部转化为正磷酸盐而进入溶液,然后用钼锑抗比色法或电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

3.2.2 试剂

3.2.2.1 硫酸

$H_2SO_4, \rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

3.2.2.2 硝酸

$HNO_3, \rho=1.41 \text{ g/mL}$ 。



### 3.2.2.3 高氯酸

$\text{HClO}_4$ ,  $\rho=1.68$  g/mL。

### 3.2.2.4 氢氟酸

$\text{HF}$ ,  $\rho=1.15$  g/mL。

### 3.2.2.5 3 mol/L 盐酸溶液

盐酸(3.1.2.4)与水体积比为1:3,均匀混合。

### 3.2.2.6 二硝基酚指示剂

同 3.1.2.5。

### 3.2.2.7 2 mol/L 氢氧化钠溶液

同 3.1.2.7。

### 3.2.2.8 0.5 mol/L 硫酸溶液

同 3.1.2.8。

### 3.2.2.9 钼锑贮存液

同 3.1.2.11。

### 3.2.2.10 钼锑抗显色剂

同 3.1.2.12。

### 3.2.2.11 5 mg/L 磷标准溶液

同 3.1.2.14。

## 3.2.3 仪器

3.2.3.1 天平(感量 0.01 g)。

3.2.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

3.2.3.3 自动控温消化系统。

3.2.3.4 紫外/可见分光光度计或电感耦合等离子体发射光谱仪。

## 3.2.4 测定步骤

### 3.2.4.1 待测液的制备

#### 3.2.4.1.1 浓硫酸消解

称取过 0.149 mm 筛的风干土样  $0.25 \times \times$  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(3.2.2.1)及 10 滴高氯酸(3.2.2.3),摇匀。在瓶口放一小漏斗,放入自动控温消化系统缓慢升温到 400 ℃加热消煮,至消化管内溶液颜色转白并显透明,再继续煮沸 20 min,冷却后的消煮液用水小心地从消化管中洗入 100 mL 容量瓶中,反复冲洗消化管,使瓶内混合物全部洗入容量瓶中,然后用水定容至刻度,摇匀,静置澄清,小心地吸取上清液进行磷的测定。

### 3.2.4.1.2 硝酸-高氯酸-氢氟酸消解

称取过 0.149 mm 筛的风干土样  $0.1 \times \times \times$  g 于铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚中,用塑料移液管加 3.0 mL 硝酸(3.2.2.2)、1.0 mL 高氯酸(3.2.2.3)和 5.0 mL 氢氟酸(3.2.2.4)。盖上坩埚盖,置于电热板上,于通风橱中由低温 130 °C 渐渐至高温 200 °C 加热消化。适当摇动坩埚,达到良好的除硅效果(HF 与硅形成  $\text{SiF}_4$ , 蒸发),待冒出大量白色烟雾,继续加热至不再冒白烟为止,样品消化成近干。视坩埚内残渣情况,可继续加 5.0 mL 氢氟酸,0.5 mL 高氯酸,重复以上消解过程。如果坩埚内仅余白色残渣,可加入 0.5 mL 氢氟酸,将残渣硅除去,再滴几滴高氯酸,加热至近干。取下坩埚冷却,加 10.0 mL 3 mol/L 盐酸溶液(3.2.2.5),加热至残渣溶解,用水转入 100 mL 容量瓶中,定容,混匀。

### 3.2.4.2 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 3.2.4.1。

### 3.2.4.3 标准曲线

分别吸取 5 mg/L 磷标准溶液(3.2.2.11)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加水至 15 mL~20 mL,加 1 滴二硝基酚指示剂(3.2.2.6),用 2 mol/L 氢氧化钠溶液(3.2.2.7)调溶液至黄色,然后用 0.5 mol/L 硫酸溶液(3.2.2.8)调节 pH 至溶液刚呈淡黄色,准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(3.2.2.10),用水定容到刻度,摇匀,即得 0.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.30  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.40  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.60  $\mu\text{g}/\text{mL}$  磷标准系列溶液。在室温高于 20 °C 条件下静置 30 min 后,在分光光度计上在波长 700 nm 处比色,以 0.00 mg/L 标准溶液为参比溶液调节仪器零点,由低到高测定标准系列待测液的吸收值,绘制标准曲线。

### 3.2.4.4 测定

吸取空白溶液和待测液 5 mL~10 mL(含磷不超过 30  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),置于 50 mL 容量瓶中,加水到 15 mL~20 mL,加 1 滴二硝基酚指示剂(3.2.2.6),用 2 mol/L 氢氧化钠溶液调溶液(3.2.2.7)至黄色,然后用 0.5 mol/L 硫酸溶液(3.2.2.8)调节 pH 至溶液刚呈淡黄色,加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(3.2.2.10),用水定容至刻度,摇匀,在室温高于 20 °C 条件下静置 30 min,在分光光度计上用 700 nm 波长比色,以 0.00 mg/L 标准溶液为参比溶液仪器零点,然后测空白溶液和待测液的吸收值,根据标准曲线获得空白溶液和待测液的磷浓度(mg/L)。

## 3.2.5 结果计算

同 3.1.5。

## 3.2.6 允许偏差

同 3.1.6。

## 4 有效磷的测定

### 4.1 比色法

#### 4.1.1 方法要点

在酸性环境中,正磷酸根和钼酸铵反应生成磷钼杂多酸络合物 $[\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})]$ ,在锑试剂存在下,用抗坏血酸将其还原生成蓝色的络合物再进行比色。

#### 4.1.2 仪器

- 4.1.2.1 天平(感量 0.01 g)。
- 4.1.2.2 天平(感量 0.000 1 g)。
- 4.1.2.3 恒温往复振荡机(速率 150 r/min~180 r/min)。
- 4.1.2.4 紫外/可见光分光光度计。
- 4.1.2.5 酸度计。

#### 4.1.3 试剂

##### 4.1.3.1 二硝基酚指示剂

同 3.1.2.5。

##### 4.1.3.2 2 mol/L 氢氧化钠

同 3.1.2.7。

##### 4.1.3.3 0.5 mol/L 硫酸溶液

同 3.1.2.8。

##### 4.1.3.4 钼锑贮存液

同 3.1.2.11。

##### 4.1.3.5 钼锑抗显色剂

同 3.1.2.12。

##### 4.1.3.6 5 mg/L 磷标准溶液

同 3.1.2.14。

##### 4.1.3.7 无磷活性炭

如果所用活性炭含磷,应该先用 1:1 盐酸溶液(3.1.2.9)浸泡 12 h 以上,然后移放到平板漏斗上抽气过滤,用水淋洗 4 次~5 次,再用 42 g/L 碳酸氢钠溶液浸泡 12 h 以上,在平板漏斗上抽气过滤,用水洗净碳酸氢钠,并至无磷为止,烘干备用。

#### 4.1.4 盐酸-硫酸浸提

##### 4.1.4.1 方法要点

以盐酸和硫酸溶液浸提酸性森林土壤样品,使这类土壤中比较活性的磷酸铁、铝盐陆续被溶解释放。本方法适用于质地较轻的酸性森林土壤有效磷的测定。

##### 4.1.4.2 试剂

###### 4.1.4.2.1 盐酸

HCl,  $\rho=1.19$  g/mL。

4.1.4.2.2 硫酸

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ρ=1.84 g/mL。

4.1.4.2.3 盐酸-硫酸浸提剂

吸取 4.0 mL 盐酸(4.1.4.2.1)及 0.7 mL 硫酸(4.1.4.2.2)于有水的 1 L 容量瓶中,用水定容至刻度,此溶液含 0.05 mol/L HCl 和 0.025 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

4.1.4.3 测定步骤

4.1.4.3.1 待测液的制备

称取过 2 mm 筛的风干土样 5.00 g 于浸提瓶中,加 25.0 mL 双酸浸提剂(4.1.4.2.3),在 20 ℃~25 ℃恒温条件下 160 r/min 振荡 5 min,过滤,待测液供测有效磷用(如滤液颜色过深,影响比色时,则需加无磷活性炭进行脱色处理)。

4.1.4.3.2 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 4.1.4.3.1。

4.1.4.3.3 标准曲线

分别吸取 5 mg/L 磷标准溶液(4.1.3.6)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,再分别加入与待测溶液等量(4.1.4.3.4)的盐酸-硫酸浸提剂(4.1.4.2.3),加 1 滴二硝基酚指示剂(4.1.3.1),用 2 mol/L 氢氧化钠溶液(4.1.3.2)调到黄色,然后用 0.5 mol/L 硫酸溶液(4.1.3.3)调 pH 到溶液刚呈微黄色,准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(4.1.3.5),用水定容到刻度,摇匀,即得 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L、0.60 mg/L 磷标准系列显色液。在室温高于 20 ℃条件下静置 30 min,在分光光度计上用 700 nm 波长比色,以 0.00 mg/L 标准溶液为参比溶液调节仪器零点,由低到高测定标准系溶液的吸收值,绘制标准曲线。

4.1.4.3.4 测定

吸取空白溶液和待测液 2 mL~10 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 1 滴二硝基酚指示剂(4.1.3.1),用 2 mol/L 氢氧化钠溶液(4.1.3.2)调到黄色,然后用 0.5 mol/L 硫酸溶液(4.1.3.3)调 pH 到溶液刚呈微黄色,准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(4.1.3.5),用水定容到刻度,摇匀,在室温概予 20 ℃条件下静置 30 min,在分光光度计上用 700 nm 波长比色,获得空白溶液和待测液的磷浓度(mg/L)。

4.1.4.4 结果计算

用比色法测定有效磷的含量,计算见式(4):

$$W_P = \frac{(c - c_0) \times V \times t_s}{m \times k} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- W<sub>P</sub> ——有效磷(P)含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——从标准曲线上获得的待测液的磷浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- c<sub>0</sub> ——从标准曲线上获得的空白溶液的磷浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V ——显色液体积,取 50 mL;
- t<sub>s</sub> ——分取倍数;

- $m$  ——风干土样质量,单位为克(g);  
 $k$  ——由风干土样换算成烘干土样的水分换算系数。

#### 4.1.4.5 允许偏差

按表 2 规定。

表 2 允许偏差

测定值 mg/kg	允许偏差
>25	相对偏差<10%
25~10	绝对偏差 2.5 mg/kg~1.0 mg/kg
10~2.5	绝对偏差 1.0 mg/kg~0.5 mg/kg
<2.5	绝对偏差<0.5 mg/kg

#### 4.1.5 氟化铵-盐酸浸提

##### 4.1.5.1 方法要点

以氟化铵-盐酸浸提酸性森林土壤样品,利用 F<sup>-</sup>在酸性溶液中络合 Fe<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 的能力,使这类土壤中比较有活性的磷酸铁、铝盐被陆续活化释放。浸提液中的磷用钼锑抗比色法测定。本方法适用于风化程度中等的酸性森林土壤有效磷的测定。

##### 4.1.5.2 试剂

###### 4.1.5.2.1 氟化铵-盐酸浸提剂

称取 1.11 g 氟化铵(NH<sub>4</sub>F)加于 400 mL 水中,加 2.1 mL 盐酸(4.1.4.2.1),用水定容至 1 L,贮存于塑料瓶中,此溶液含 0.03 mol/L 氟化铵和 0.025 mol/L 盐酸。

###### 4.1.5.2.2 0.06 mol/L 硼酸溶液

称取 3.70 g 硼酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)用水定容至 1 L。

###### 4.1.5.2.3 2 mol/L 氨水

吸取 15.0 mL 浓氨水(NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O,26%)用水定容至 1 L。

###### 4.1.5.2.4 2 mol/L 盐酸溶液

吸取 16.4 mL 盐酸(4.1.4.2.1),用水定容至 100 mL。

##### 4.1.5.3 测定步骤

###### 4.1.5.3.1 待测液的制备

称取过 2 mm 筛的风干土样 5.00 g 置于浸提瓶中,加 50.0 mL 氟化铵-盐酸浸提剂(4.1.5.2.1),20 ℃~25 ℃条件下 160 r/min 振荡 5 min 后过滤。滤液供测磷用(如滤液颜色过深,影响比色时,则需加无磷活性炭进行脱色处理)。

#### 4.1.5.3.2 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 4.1.5.3.1。

#### 4.1.5.3.3 标准曲线

分别吸取 5 mg/L 磷标准溶液(4.1.3.6)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL于 50 mL 容量瓶中,再分别加入与待测溶液等量(4.1.5.3.4)的氯化铵-盐酸浸提液(4.1.5.2.1)和 5.0 mL 0.06 mol/L 硼酸溶液(4.1.5.2.2),加 1 滴二硝基酚指示剂(4.1.3.1),用 2 mol/L 氨水溶液(4.1.5.2.3)及 2 mol/L 盐酸(4.1.5.2.4)调 pH 到溶液刚呈微黄色,准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(4.1.3.5),用水定容到刻度,摇匀,在室温高于 20 ℃条件下放置 30 min,获得 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L、0.60 mg/L 磷标准系列显色液。在分光光度计上用 700 nm 波长比色,以 0.00 mg/L 标准溶液为参比溶液调节仪器零点,由低到高测定标准系列待测液的吸收值。

#### 4.1.5.3.4 测定

吸取空白溶液和待测液 5 mL~10 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 5.0 mL 0.06 mol/L 硼酸溶液(4.1.5.2.2),加水到 15 mL~20 mL,摇匀,加 1 滴二硝基酚指示剂(4.1.3.1),用 2 mol/L 氨水溶液(4.1.5.2.3)及 2 mol/L 盐酸(4.1.5.2.4)调 pH 到溶液刚呈微黄色,准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(4.1.3.5),用水定容到刻度,摇匀,在室温高于 20 ℃条件下放置 30 min,以 0.00 mg/L 标准溶液为参比溶液调节仪器零点,在分光光度计上于 700 nm 波长处比色。

#### 4.1.5.4 计算结果

同 4.1.4.4。

#### 4.1.5.5 允许偏差

同 4.1.4.5。

### 4.1.6 碳酸氢钠浸提

#### 4.1.6.1 方法要点

以 0.5 mol/L 碳酸氢钠(pH 8.5)浸提土壤中的有效磷,使钙离子以碳酸钙的形式沉淀,使活性较大的磷酸钙(Ca-P)得以溶解被浸提出来,同时活性的 Fe-P、Al-P 发生水解作用而浸出,本方法适用于中性和石灰性森林土壤中有效磷的测定。

#### 4.1.6.2 试剂:0.5 mol/L 碳酸氢钠浸提剂

称取 42.0 g 碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ),加水至近 1 L。如 pH 不在 8.5,则用 2 mol/L 氢氧化钠溶液调 pH 到 8.5,然后定容至 1 L。每周检查一次溶液的 pH。

#### 4.1.6.3 测定步骤

##### 4.1.6.3.1 待测液的制备

称取过 2 mm 筛的风干土样 2.50 g 于浸提瓶中,加 50.0 mL 0.5 mol/L 碳酸氢钠溶液(4.1.6.2),在 20 ℃~25 ℃恒温条件下 160 r/min 振荡 30 min 后过滤,滤液供测磷用(如滤液颜色过深,影响比色时,则需加无磷活性炭进行脱色处理)。

#### 4.1.6.3.2 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 4.1.6.3.1。

#### 4.1.6.3.3 标准曲线

分别吸取 5 mg/L 磷标准溶液 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,再分别加入与待测溶液等量(4.1.6.3.4)的碳酸氢钠浸提剂(4.1.6.2),加 1 滴二硝基酚指示剂(4.1.3.1),用 0.5 mol/L 硫酸溶液(4.1.3.3)调 pH 到溶液刚呈微黄色,准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(4.1.3.5),用水定容到刻度,摇匀,在室温高于 20 ℃ 条件下放置 30 min,获得 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L、0.60 mg/L 磷标准系列显色液。在分光光度计上用 700 nm 波长比色,以 0.00 mg/L 标准溶液为参比溶液调节仪器零点,由低到高测定标准系列待测液的吸收值。

#### 4.1.6.3.4 测定

吸取待测液 2 mL~10 mL 于 50 mL 容量瓶中,加 1 滴二硝基酚指示剂(4.1.3.1),用 0.5 mol/L 硫酸溶液(4.1.3.3)调 pH 到溶液刚呈微黄色,中和时有强烈气泡发生,因此要一滴一滴地边加边摇,勿使二氧化碳气泡溢出瓶口,等气泡不再发生后准确加入 5.0 mL 钼锑抗显色剂(4.1.3.5),用水定容到刻度,摇匀,在室温高于 20 ℃ 条件下放置 30 min,在分光光度计上用 700 nm 波长比色。

#### 4.1.6.4 计算结果

同 4.1.4.4。

#### 4.1.6.5 允许偏差

同 4.1.4.5。

### 4.2 电感耦合等离子体发射光谱法

#### 4.2.1 方法要点

酸性土壤用盐酸-硫酸或氟化铵-盐酸浸提剂提取有效磷,待测液通过雾化器以气溶胶形式进入等离子体的中心通道,形成具有每个元素自己特定的辐射波长的发射光谱,光射入仪器分光系统进行分光,再进入检测系统接收磷元素的光信号,将磷元素的发射光信号转变为电信号,放大的电信号与标准样品的信号值进行对比、由计算机校正数据后,获得磷元素的分析结果。

#### 4.2.2 试剂

##### 4.2.2.1 氟化铵-盐酸浸提剂

同 4.1.5.2.1。

##### 4.2.2.2 碳酸氢钠浸提剂

同 4.1.6.2。

##### 4.2.2.3 磷标准溶液

称取 105 ℃ 烘干 2 h 的磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 优级纯)0.439 4 g,用水溶解后,用水定容到 1 L,即为磷标准溶液 $[\rho(\text{P})=100 \text{ mg/L}]$ 。

4.2.3 仪器

- 4.2.3.1 天平(感量 0.01 g)。
- 4.2.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。
- 4.2.3.3 酸度计。
- 4.2.3.4 恒温往复振荡机(速率 150 r/min~180 r/min)。
- 4.2.3.5 电感耦合等离子体发射光谱仪。

4.2.4 测定步骤

4.2.4.1 待测液和空白溶液的制备

4.2.4.1.1 氯化铵-盐酸浸提

同 4.1.5.3.1、4.1.5.3.2。

4.2.4.1.2 碳酸氢钠浸提

同 4.1.6.3.1、4.1.6.3.2。

4.2.4.2 标准曲线

分别吸取 100 mg/L 的磷标准溶液(4.2.2.3)0.00 mL、0.20 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用浸提剂定容摇匀,即得含量 0.00 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.00 mg/L、20.00 mg/L 的磷标准系列溶液。

4.2.4.3 测定

参照仪器使用说明,选择工作参数,利用标准曲线进行仪器标准化,输入土样重量和定容体积,利用空白溶液做参比,测定待测溶液,通过测定试样中元素的发射强度和标准曲线直接计算土壤磷的含量。

4.2.5 结果计算

用电感耦合等离子体发射光谱法测定有效磷含量,计算见式(5):

$$W_P = \frac{X}{k} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- $W_P$  ——有效磷含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $X$  ——仪器测量信号所转换成相应的含磷量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $k$  ——由风干土样换算成烘干土样的水分换算系数。

4.2.6 允许偏差

按表 3 规定。

表 3 允许偏差

测定值 mg/kg	允许偏差
>20	相对偏差<5%
10~20	绝对偏差<1.0 mg/kg
<10	绝对偏差<0.5 mg/kg



### 4.3 连续流动分析仪法

#### 4.3.1 方法要点

中性和石灰性土壤用碳酸氢钠浸提剂提取有效磷、酸性土壤用氟化铵-盐酸浸提剂提取有效磷,采用空气片段连续流动分析技术,将试样和试剂在一个连续流动的系统均匀混合、显色,在 660 nm 波长处测定试样溶液中有效磷的质量浓度,计算得出土壤样品中的有效磷含量。

#### 4.3.2 仪器

4.3.2.1 天平(感量 0.01 g)。

4.3.2.2 天平(感量 0.000 1 g)。

4.3.2.3 酸度计。

4.3.2.4 恒温往复振荡机(振荡频率 150 r/min~180 r/min)。

4.3.2.5 连续流动分析仪。

#### 4.3.3 氟化铵-盐酸浸提

##### 4.3.3.1 试剂

###### 4.3.3.1.1 硫酸

$\text{H}_2\text{SO}_4, \rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

###### 4.3.3.1.2 氟化铵-盐酸浸提剂

同 4.1.5.2.1。

###### 4.3.3.1.3 十二烷基硫酸钠-硫酸溶液

量取 22.5 mL 硫酸(4.3.3.1.1)加入 600 mL 水中,冷却至室温后定容至 1 L,再加入 2.0 g 十二烷基硫酸钠( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ,优级纯)混合均匀。此溶液应现配现用。

###### 4.3.3.1.4 钼酸铵-酒石酸锑钾-十二烷基硫酸钠溶液

称取 1.80 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 700 mL 水中,边搅拌边缓缓加入 22.3 mL 硫酸(4.3.3.1.1),再加入 0.05 g 酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ ,混合均匀后加入 2.00 g 十二烷基硫酸钠,定容至 1 L。溶液必须是无色的,储存于棕色瓶中,可保存一周。

###### 4.3.3.1.5 抗坏血酸溶液

称取 15.0 g 抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )溶于 600 mL 蒸馏水,定容至 1 L。溶液混均后储存于棕色瓶中,此溶液应现配现用。

###### 4.3.3.1.6 磷标准溶液

称取 105 °C 烘干 2 h 的磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,优级纯)0.439 4 g,溶于 100 mL 水,用水定容到 1 L,即为磷标准溶液 $[\rho(\text{P})=100 \text{ mg/L}]$ 。

##### 4.3.3.2 测定步骤

###### 4.3.3.2.1 待测液的制备

同 4.1.5.3.1。

#### 4.3.3.2.2 空白溶液的制备

同 4.1.5.3.2。

#### 4.3.3.2.3 标准曲线

分别吸取 100 mg/L 的磷标准溶液(4.3.3.1.6)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用浸提剂(4.3.3.1.2)定容摇匀,即得含量 0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L、10.00 mg/L 的磷标准系列溶液。

#### 4.3.3.2.4 测定

参照仪器使用说明,选择工作参数,将连续流动分析仪的溶液吸管分别置于氯化铵-盐酸浸提剂(4.3.3.1.2)、十二烷基硫酸钠-硫酸溶液(4.3.3.1.3)、钼酸铵-酒石酸锑钾-十二烷基硫酸钠溶液(4.3.3.1.4)、抗坏血酸溶液(4.3.3.1.5)中,待基线稳定后依次测定各标准溶液、空白溶液和待测溶液有效磷的质量浓度。测定试样溶液时,如有效磷的质量浓度超出标准曲线范围,应用浸提剂将试样溶液稀释后重新测定。

#### 4.3.3.3 结果计算

用连续流动分析法测定有效磷的含量,计算见式(6):

$$W_P = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times k} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- $W_P$  ——土壤样品中有效磷含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- $c$  ——仪器直接求得的待测液中有效磷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- $c_0$  ——仪器直接求得的空白溶液中有效磷的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- $V$  ——加入的浸提剂体积,单位为毫升(mL);
- $m$  ——风干土样质量,单位为克(g);
- $k$  ——由风干土样换算成烘干土样的水分换算系数。

#### 4.3.3.4 允许偏差

同表 4.2.6。

### 4.3.4 碳酸氢钠浸提

#### 4.3.4.1 试剂

##### 4.3.4.1.1 硫酸

$H_2SO_4, \rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

##### 4.3.4.1.2 碳酸氢钠浸提剂

同 4.1.6.2。

##### 4.3.4.1.3 钼酸铵-酒石酸锑钾-十二烷基硫酸钠溶液

称取 1.80 g 钼酸铵和 0.05 g 酒石酸锑钾溶于 700 mL 水中,加水定容到 1 L。加入 2.00 g 十二烷基硫酸钠( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ , 优级纯)并混合均匀。溶液必须是无色的,贮存于棕色瓶中,在加入十二烷基硫

酸钠之前,该溶液稳定期为1个月。

#### 4.3.4.1.4 抗坏血酸溶液

量取 80.0 mL 硫酸(4.3.4.1.1)缓慢加入到约 600 mL 水中,冷却至室温后再加 15.0 g 抗坏血酸( $C_6H_8O_6$ ),溶解后定容至 1 L,贮存于棕色瓶中,此溶液应现配现用。

#### 4.3.4.1.5 十二烷基硫酸钠溶液

称取 2.00 g 十二烷基硫酸钠( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ,优级纯)溶于水中,定容到 1 L,如出现浑浊,过滤后使用。

#### 4.3.4.1.6 磷标准溶液

同 4.3.3.1.6。

### 4.3.4.2 测定步骤

#### 4.3.4.2.1 待测液的制备

同 4.1.6.3.1。

#### 4.3.4.2.2 空白溶液的制备

同 4.1.6.3.2。

#### 4.3.4.2.3 标准曲线

分别吸取 100 mg/L 的磷标准溶液(4.3.4.1.6)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用浸提剂(4.3.4.1.2)定容摇匀,即得含量 0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L、10.00 mg/L 的磷标准系列溶液。

#### 4.3.4.2.4 测定

参照仪器使用说明,选择工作参数,将连续流动分析仪的溶液吸管分别置于碳酸氢钠浸提剂(4.3.4.1.2)、钼酸铵-酒石酸锑钾-十二烷基硫酸钠溶液(4.3.4.1.3)、抗坏血酸溶液(4.3.4.1.4)、十二烷基硫酸钠溶液(4.3.4.1.5)中,待基线稳定后依次测定各标准溶液、空白溶液和待测溶液有效磷的质量浓度。测定试样溶液时,如有效磷的质量浓度超出标准曲线范围,应用浸提剂将试样溶液稀释后重新测定。

#### 4.3.4.3 结果计算

同 4.3.3.3。

#### 4.3.4.4 允许偏差

同 4.2.6。

参 考 文 献

- [1] NY/T 1121.7—2014 土壤检测 第7部分:土壤有效磷的测定
- [2] NY/T 1121.25—2012 土壤检测 第25部分:土壤有效磷的测定连续流动分析仪法
- [3] 孔光辉,吴玉萍,文大荣,等.连续流动分析法测定土壤中的有效磷.光谱实验室,2013,30(6):2947-2950.
- [4] 何秀芬,罗金辉,韩丙军,等.ICP-AES测定酸性土壤中有效磷的研究.热的农业科,2011,31(9):37-39.
- [5] 李小涵,王朝辉,李生秀.连续流动分析仪测定石灰性土壤速效磷条件的确定.分析仪器,2012,(6):87-89.
- [6] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法.北京:中国农业科技出版社.1999,188-195.
-

中华人民共和国林业  
行业标准  
森林土壤磷的测定  
LY/T 1232—2015

\*

中国标准出版社出版发行  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238  
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

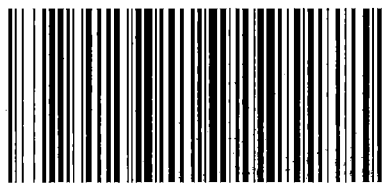
\*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 42 千字  
2016年2月第一版 2016年2月第一次印刷

\*

书号: 155066·2-29764 定价 24.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68510107



LY/T 1232-2015