ICS

TB

团 体 标 准

T/ NAIA XXX-XXXX

氢氧化钠熔融法测定
土壤全磷、全钾及氟化物

Method for determination of soil total phosphorus and total potassium and fluoride through sodium hydroxide fusion

（征求意见稿）

XXXX-XX-XX 发布　　XXXX-XX-XX 实施

宁夏化学分析测试协会　发 布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏回族自治区农业勘查设计院、宁夏环境科学研究院（有限责任公司）、宁夏回族自治区农业保护环境监测站

本文件主要起草人：吴秀玲、陈惠娟、马晶、周婷、杨宁权。

本文件为首次发布。

氢氧化钠熔融法测定土壤中全磷、全钾及氟化物

1 范围

本文件规定了氢氧化钠熔融法测定土壤中全磷、全钾及氟化物的方法，其中包括原理、试剂、仪器与设备、分析步骤和精密度。

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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

4 方法原理

土壤样品与氢氧化钠熔融，用水溶解熔块，使土壤中的含磷矿物及有机化合物全部转化为正磷酸盐，用水溶解熔块，在规定的条件下样品溶液中的磷酸根与钼锑抗显色剂反应，生成磷钼蓝，其颜色的深浅与磷的含量成正比，用分光光度计测定全磷。

土壤样品与氢氧化钠熔融，用水溶解熔块，使得土壤中的有机化合物和各种矿物全部转化为钾离子，用火焰光度计或原子吸收分光光度计测定全钾。

土壤样品与氢氧化钠熔融，用水溶解熔块，用溴甲酚紫指示剂调节试液pH,使得阳离子变为不溶物,用氟离子选择电极测定氟化物。

5 试剂与材料

5.1 本标准所用试剂和水，在没有注明其他要求时均为分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的二级水。所述溶液若未指明溶剂均系水溶液。试验中所需制剂及制品在没有注明其他要求时均按 GB/T 603 的规定制备。

5.2 氢氧化钠。

5.3 氢氧化钠溶液[ρ（NaOH）=720 g/L]：称取 720 g 氢氧化钠，快速溶于水中，冷却后，稀释至 1 L。

5.4（1+1）盐酸溶液(*V*/*V*)：量取 50 mL 盐酸，缓缓倒入 50 mL 水中，混匀。

5.5 二硝基酚指示剂 0.2 %(*m*/*V*)：称取 0.2 g 二硝基酚溶于 100 mL 水中。

5.6 酒石酸锑钾 [ρ（$KSbOC_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$）=5 g/L]：称取 0.5 g 酒石酸锑钾，溶于水中,

水稀释至 100 mL。

5.7 盐酸溶液[c（HCl）= 2 mol/L]：量取 16.7mL 的水，缓缓注入水中，冷却后，水稀释至 100mL。

5.8 氢氧化钠溶液[c（NaOH）= 2 mol/L]：称取 8 g 氢氧化钠，溶于水，冷却后，水稀释至 100mL。

5.9 钼锑抗储备液：量取 153 mL 硫酸，缓慢注入 400 mL 水中，不断搅拌，冷却。另取钼酸铵[（NH_4）$_6Mo_7O_{24}$·$4H_2O$]10.0 g 溶于约 60 ℃的 300 mL 水中，冷却后，将硫酸溶液缓慢倒入钼酸铵溶液中。再加入 5 g/L 酒石酸锑钾溶液 100 mL，冷却，加水稀释至 1 L，摇匀，置于避光处。

5.10 钼锑抗显色剂：称取 1.5 g 抗坏血酸（左旋，旋光度+21°～22°）溶于 100 mL 钼锑抗储备液，现用现配。

5.11 溴甲酚紫指示剂：称取 0.04 g 溴甲酚紫指示剂，溶于氢氧化钠溶液（5.6）中，用水定容至 250 mL。

5.12 总离子强度缓冲溶液：柠檬酸钠[c（Na_3 $C_6H_5O_7$·$2H_2O$）=1 mol/L]：称取 294 g 柠檬酸三钠于 1000 mL 烧杯中，加入约 900 mL 水溶解，用（1+1）盐酸溶液（5.4）调节 pH 至 6.0～7.0，转移入 1000 mL 容量瓶中，水定容至标线，摇匀。

5.13 氯化钠溶液[ρ（NaOH）=60 g/L]：称取 60 g 氯化钠，溶于水中，稀释至 1 L，摇匀。

5.14 磷标准储备液[ρ（P）=1000 μg/mL]：购置经国家认证并授予标准物质证书的磷标准储备液。

5.15 磷标准使用液溶液[ρ（P）=5 μg/mL]：将磷储备液（5.14）用过水逐级稀释至每毫升 5 μg 磷。

5.16 钾标准储备液[ρ（K）=1000 μg/mL]：购置经国家认证并授予标准物质证书的钾标准储备液。

5.17 钾标准溶液[ρ（K）=100 μg/mL]： 准确吸取 10 mL 钾标准储备液（5.16）于 100 mL 容量瓶中，用水定容至刻度。

5.18 氟标准储备液[ρ（F）=1000 μg/mL]：购置经国家认证并授予标准物质证书的氟标准储备液。

5.19 氟标准溶液[ρ（F）=10 μg/mL]：将氟标准储备液（5.18）用过水逐级稀释至每毫升 10 μg 磷。

6 仪器与设备

6.1 马弗炉。

6.2 可见分光光度计。

6.3 火焰光度计。

6.4 酸度计。

6.5 氟离子电极。

6.6 磁力搅拌器。

6.7 镍坩埚。

6.8 恒温鼓风干燥箱。

7 分析步骤

7.1 试样溶液制备

称取过0.149 mm孔径筛的风干土样0.2 g（精确至0.0002 g）样品于镍坩埚中，加入720 g/L的氢氧化钠溶液（5.3）6 mL，搅拌均匀，于150 ℃烘箱中干燥1 h，以烘干水分，取出镍坩埚冷却使之凝固，放入马弗炉中于550 ℃熔融30 min，关闭马弗炉。待温度降低后，取出镍坩埚，向镍坩埚中加入20 mL左右的水于电炉上烧开直至熔块完全溶解，将溶液无损地移入100 mL容量瓶中，并多次洗涤镍坩埚，洗涤液均移入该容量瓶中，缓慢滴加（1+1）盐酸溶液（5.4）10 mL，边加边摇，冷却后定容，摇匀，待测。同时做空白实验。

7.2 测定

7.2.1 全磷的测定

校准曲线绘制：分别吸取5 μg/mL磷标准溶液0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL于50 mL容量瓶中，加水至20 mL，滴加0.2 %二硝基酚指示剂（5.5），并用2 mol/L的氢氧化钠溶液（5.8）或2mol/L的盐酸溶液（5.7）调节至溶液刚呈微黄色，准确加入5mL的钼锑抗显色剂（5.10），水定容至刻度，摇匀，于25℃以上条件保温30min。用零浓度调节仪器零点，在可见分光光度计上，于700 nm处，用1cm比色皿进行比色，绘制校准曲线。

试液测定：准确吸取10.00 mL试样溶液（7.1）于50 mL的容量瓶中，以下步骤同标准溶液。并计算出相应的全磷含量。

空白溶液测定：准确吸取10.00 mL空白溶液（7.1）于50 mL的容量瓶中，以下步骤同标准溶液测定。

7.2.2 全钾的测定

校准曲线绘制：分别吸取100 μg/mL钾标准溶液0、5.00、7.50、10.00、12.50、15.00 mL于50 mL容量瓶中，水定容至刻度，摇匀。用零浓度调节仪器零点，于火焰光度计或原子吸收分光光度计上测定，并绘制校准曲线。

试液测定：准确吸取5.00mL试样溶液（7.1）于50mL的容量瓶中，以下步骤同标准溶液。并计算出相应的全钾含量。

空白溶液测定：准确吸取10.00 mL空白溶液（7.1）于50 mL的容量瓶中，以下步骤同标准溶液测定。

7.2.3 氟化物的测定

试液测定：准确吸取10.00 mL试样溶液（7.1）于50 mL的容量瓶中，加入两滴溴甲酚紫指示剂（5.11），用（1+1）盐酸溶液（5.4）调至溶液刚变为黄色，加入15 mL的总离子缓冲溶液（5.12），水定容至刻度。将试液倒入预先放入磁力搅拌棒的塑料杯中，置于磁力搅拌器上，插入离子选择电极和饱和的甘汞电极，测量试液的电位，在搅拌状态下，平衡5 min,读取电位值。并计算出相应的氟化物含量。

空白溶液测定：准确吸取10.00 mL空白溶液（7.1）于50 mL的容量瓶中，以下步骤同试液测定。

校准曲线绘制：分别吸取10 μg/mL氟标准溶液0、0.30、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00 mL于50 mL容量瓶中，加入15 mL的总离子缓冲溶液（5.12），用60 g/L氯化钠溶液（5.13）定容至刻度，摇匀。即为0、3.00、5.00、10.0、30.0、50.0、100.0 μg的氟。测定步骤同试液测定。以毫伏数（mV）和氟含量（μg）绘制对数校准曲线。

7.3 空白试验

除不加土壤外，其他分析步骤同试样溶液制备。

7.4 结果计算

7.4.1 土壤中全磷、全钾含量（g/kg）按式（1）计算：

$$X_1 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times D}{m \times 10^6} \times 1000 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式（1）中：

X_1 —试样中全磷、全钾含量的质量浓度，单位为克每千克（g/kg）。

ρ —试液中全磷、全钾的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）。

ρ_0 —空白溶液中全磷、全钾的质量浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）。

V —显色体积，单位为毫升（mL）。

D —分取倍数。

m —试样质量，单位为克（g）。

10^6和1000 —单位换算。

7.4.2 土壤中氟化物含量（以F计，mg/kg）按式（2）计算：

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_0) \times 1000}{m \times 1000} \times \frac{V_0}{V_1} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式（2）中：

X_2 —试样中氟化物含量，单位为毫克每千克（mg/kg）。

m_1 —试液中氟化物质量，单位为微克（μg）。

m_0 —空白溶液中氟化物质量，单位为微克（μg）。

V_0 —试液定容总体积，mL。

V_1 —吸取试液体积，mL。

m —试样质量，g。

1000 —单位换算。

重复试验结果以算数平均值表示，全磷结果保留小数点后两位；全钾结果保留小数点后一位；氟结果保留三位有效数字。

8 精密度

在重复性条件下，获得两次独立测定结果的相对偏差不得超过10%。

9 其他

当称样量为0.2 g，定容体积100 mL时，方法的检出限全磷为0.01 g/kg，全钾为0.4 g/kg，氟化物为60 mg/kg。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品至少做两个空白试验，空白试样的测定结果应低于方法检出限。

10.2 每次分析应建立校准曲线，其相关系数应≥0.999，其中，氟化物校准曲线的相关系数应≥0.99。

10.3 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个平行样，平行样测定结果相对偏差应≤10 %。

10.4 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应同时测定 1 个有证标准物质，其测定结果与保证值的相对误差应≤15 %。