

李小涵, 董昭芸, 惠晓丽, 等. 氢氧化钠熔融法测定土壤全磷的优化[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1905-1910.

LI X H, DONG Z Y, HUI X L, et al. Optimization of total soil phosphorus determination by sodium hydroxide fusion method[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(8): 1905-1910.

## 氢氧化钠熔融法测定土壤全磷的优化

李小涵, 董昭芸, 惠晓丽, 彭兰芳, 左瑜平, 刘金山, 王朝辉\*

(西北农林科技大学资源环境学院 农业农村部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:**为了完善氢氧化钠熔融和测定土壤全磷的方法,提高测试效率及测定精度,本研究利用采自我国不同地区的7种土壤,研究了碱熔温度、溶解所用酸的类型以及显色液酸度对测定结果的影响,并比较了流动分析仪(AA3)和电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)测定结果的差异。研究表明:用氢氧化钠熔融土壤时,温度达到450℃即可完全熔解土壤,无需升至传统方法中的720℃;熔融后的土壤样品用酸溶解时,盐酸和硫酸都有较好的溶解性,但不同仪器的测定结果存在差异,盐酸溶解的样品适合用ICP-OES测定,硫酸溶解的样品更适合用AA3比色测定;在进行比色测定时,显色液酸度应控制在0.53-0.59 mol·L<sup>-1</sup>,以保持显色稳定、减少结果变异。

**关键词:**土壤全磷;氢氧化钠熔融;熔融温度;酸类;显色液酸度

中图分类号:O652;S153.6 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)08-1905-06 doi:10.11654/jaes.2022-1054

### Optimization of total soil phosphorus determination by sodium hydroxide fusion method

LI Xiaohan, DONG Zhaoyun, HUI Xiaoli, PENG Lanfang, ZUO Yuping, LIU Jinshan, WANG Zhaohui\*

(College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University/Key Laboratory of Plant Nutrition and Agro-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangling 712100, China)

**Abstract:** For optimizing the method of soil alkali fusion and its total phosphorus (TP) content, and increasing the efficiency and accuracy of TP measurement, this study focuses on the effects of the alkali fusion temperature, acids of the dissolving solution, and acidity of the reagents used in colorimetric analysis with seven soils samples collected from different regions of China. The differences in the results from different measuring instruments [continuous flow analyzer (AA3,) and inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-OES)] were also compared. The results showed that TP could be melted completely when the sodium hydroxide temperature reached 450 °C, and therefore did not need to be increased to 720 °C. Both hydrochloric acid and sulfuric acid had good solubility for molten soil samples. The results of samples dissolved in different acids changed according to the determination instruments. Samples dissolved in sulfuric acid were more suitable for AA3, while those dissolved in hydrochloric acid were more suitable for ICP-OES. In addition, the chromogenic results were more stable when the acidity of the coloring reagent was controlled between 0.53 mol·L<sup>-1</sup> to 0.59 mol·L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** soil total phosphorus; sodium hydroxide fusion; temperature of fusion; acid dissolution; acidity of coloring reagent

收稿日期:2022-10-20 录用日期:2023-02-14

作者简介:李小涵(1971—),女,陕西永寿县人,硕士,实验师,主要从事土壤植物养分利用研究与大型仪器分析。E-mail:zhlxh@nwfau.edu.cn

\*通信作者:王朝辉 E-mail:w-zhaohui@263.net

基金项目:国家现代农业产业技术体系建设专项(CARS-3);西北农林科技大学教改项目(JY2103088);西北农林科技大学实验技术研究与实验室管理创新项目(SY20210106)

**Project supported:** Construction Project of National Modern Agricultural Industrial Technology System (CARS-3); Education Reform Project of Northwest A&F University (JY2103088); Experimental Technology Research and Laboratory Management Innovation Project of Northwest A&F University (SY20210106)

磷是植物生长发育必需的营养元素,对提高作物产量和降低病虫害有重要作用。土壤肥力研究中,通常采用全磷作为评价土壤磷库大小的指标<sup>[1]</sup>。在矿物风化和土壤发育过程中,磷能被释放出来并被植物吸收,也会被土壤矿质或有机物重新吸附固定,以不溶解或缓慢溶解的形式沉积。通常情况下,土壤中只有一小部分磷以水溶的有效态存在,而90%的磷以吸附或固定的形态存在。吸附态的磷主要是磷酸盐矿物和腐殖质磷,以及钙、铁和铝的磷酸盐,或由胶体氧化物和硅酸盐矿物固定的磷酸盐<sup>[2]</sup>。了解和掌握土壤全磷状况,可为土壤分类、土地资源开发利用、土壤改良和合理施肥等提供科学依据。因此,精准、快捷地测定土壤全磷具有重要的意义。

土壤全磷测定过程中的消解方法主要有酸溶和碱熔。单独使用硝酸、高氯酸<sup>[3]</sup>或硫酸<sup>[4]</sup>消解土壤均不能完全提取所有形态的磷,只有将几种酸混合或添加氢氟酸<sup>[5]</sup>才能确保破坏包裹磷矿物的硅酸盐<sup>[6]</sup>。相对于酸溶,碱熔法可精确地测定土壤中所有形态的磷<sup>[7]</sup>。由于碳酸钠熔点高(850 °C),消解需在900~920 °C条件下才能完成<sup>[8-9]</sup>,因而较少使用。氢氧化钠是一种非常有效的黏土矿物和硅酸盐分解剂<sup>[10]</sup>,且有较低的熔点,因能同时完成土壤全磷及全钾的测定<sup>[9]</sup>而被广泛应用<sup>[10]</sup>。然而,现有的实验方法论著中对于氢氧化钠熔融法的描述,尤其是关于熔融温度、溶解酸度及溶解液中磷测试方法的表述都过于简单,同时对不同仪器测试结果的比较尚无报道。针对这些问题,本研究采集我国不同地区的田间土样,深入研究了氢氧化钠熔融测定土壤全磷溶解的步骤和条件,对比了比色法与光谱法测试结果的差异,以期优化土壤全磷测定方法,提高测试精准度,保护与提升耕地质量提供支撑。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 土壤样品采集与理化性质分析

土样采自我国7个省区农田0~20 cm的表层土壤(表1),土壤样品风干后过20目和100目筛用于各种指标的测定。土壤质地采用吸管法(HJ 1068—2019)测定,pH值采用电位法测定,有机质采用重铬酸钾(浓硫酸)氧化-外加热法测定,速效氮(硝态氮+铵态氮)采用1 mol·L<sup>-1</sup> KCl浸提-流动分析仪测定,速效磷采用0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>溶液浸提-钼锑抗比色法测定,速效钾采用1 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OAc提取-火焰光度法测定。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 土壤全磷待测溶液制备

用万分之一天平分别称取7种土壤(0.250 0±0.000 9) g,放入镍坩埚,5次重复。摊平土面加入3~5滴无水乙醇润湿,称2.00 g氢氧化钠覆于土面,将坩埚放入马弗炉,温度升到400 °C保持30 min,随后升至设置温度(见1.2.2),继续保持15 min。冷却取出,加入10 mL去离子水静置过夜后移至50 mL容量瓶,再用25 mL去离子水清洗坩埚无损转移,加入一定体积酸(见1.2.3)后,反复摇晃容量瓶直至样品全部溶解并无气泡后用水定容。摇匀后定量滤纸过滤,滤液收集备用。此时,待测溶液中H<sup>+</sup>浓度均为0.1 mol·L<sup>-1</sup>。

#### 1.2.2 碱熔温度

设置4种熔融温度,分别为450、550、650 °C和750 °C。7种土样,每种土样各称20份,每5份为一个熔融温度。

#### 1.2.3 溶解酸的类型与用量

酸的种类有3种,分别为浓硫酸、浓硝酸和浓盐酸。7种土样,每种土样各称15份,相同温度下熔融

表1 7种土壤的基本理化性状

Table 1 Basic physical and chemical properties of seven soils sampled

编号 Number	采样地点 Sampling site	土壤类型 Soil type	质地 Texture	pH	有机质 Organic matter/ (g·kg <sup>-1</sup> )	速效氮 Available N/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	速效磷 Available P/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	速效钾 Available K/ (mg·kg <sup>-1</sup> )
1	山东潍坊	潮土	砂质黏壤土	5.1	17.0	14.0	48.5	70.6
2	安徽蚌埠	潮土	壤土	5.8	22.6	15.0	60.4	117.4
3	黑龙江齐齐哈尔	黑土	壤质黏土	6.6	48.5	12.2	50.1	296.7
4	云南楚雄	紫色土	壤质黏土	7.9	31.1	36.6	26.0	175.7
5	河北邢台	潮土	砂质黏壤土	8.2	24.8	22.9	86.9	302.0
6	新疆博尔塔拉	棕钙土	黏壤土	8.2	19.4	36.7	67.7	224.2
7	陕西宝鸡	塿土	粉砂质黏壤土	8.4	18.2	13.7	129.0	465.4

后,每5份加入同一种酸,浓硫酸1.53 mL、浓硝酸3.43 mL、浓盐酸4.72 mL。

#### 1.2.4 显色溶液酸度设置

设置10种显色溶液 $H^+$ 浓度,通过显色试剂酸度调节,最终使显色液酸度分别为0.24、0.30、0.36、0.42、0.47、0.53、0.59、0.65、0.70、0.76 mol·L<sup>-1</sup>。

#### 1.2.5 待测液的制备

制备好的土壤溶液一分为二:一份直接上流动分析仪测定,标准溶液磷浓度分别为0、1、2、3、4、5、6、8、10 mg·L<sup>-1</sup>;另外一份用超纯水稀释10倍以降低基体干扰,用电感耦合等离子体光谱仪测定,标准溶液磷浓度分别为0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg·L<sup>-1</sup>。

#### 1.3 仪器及工作条件

电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES,德国,AR-COS):CCD检测器,焦距0.75 m,光谱范围为130~770 nm,其具体工作条件见表2。

表2 ICP-OES工作条件

Table 2 Working conditions of the ICP-OES

参数Parameter	设定值Set value
高频功率	1 250 W
等离子气流量	13 L·min <sup>-1</sup>
辅助气流量	1 L·min <sup>-1</sup>
雾化气流量	0.9 L·min <sup>-1</sup>
观测方式	水平轴向15 mm
蠕动泵泵速	120 r·min <sup>-1</sup>
样品提升速率	1.5 mL·min <sup>-1</sup>
积分时间	36 s
冲洗时间	45 s
扫描监测重复次数	3次

流动分析仪(AA3,德国,SEAL):显色波长660 nm,进样速率为每小时50个样,进样:清洗=5:1。

#### 1.4 统计分析

采用Excel 2010和SPSS Statistics 19.0对试验数据进行处理和统计分析,采用Excel 2010和R 4.2.1的ggplot2绘图包绘制图片,采用Adobe Illustrator 2020进行图片组合与调整,用Duncan法对不同处理的数据进行差异显著性检验( $n=5$ , $P<0.05$ 表示处理间差异显著)。

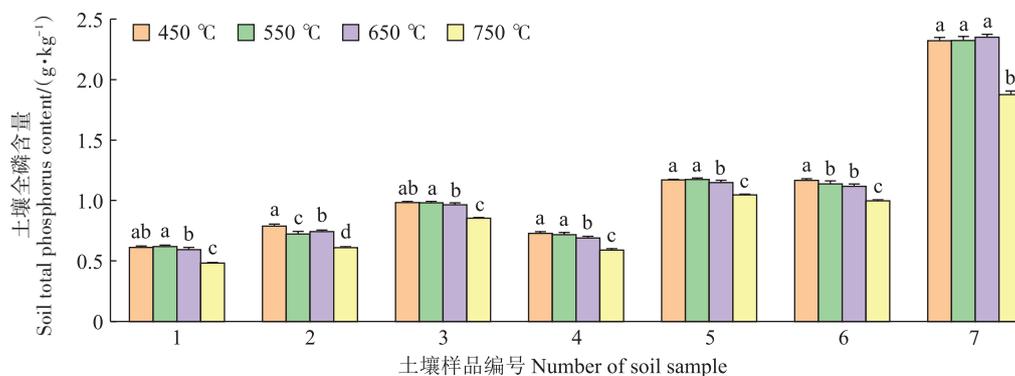
## 2 结果与讨论

### 2.1 熔融温度优化

将7种土壤分别在450、550、650℃和750℃条件下于马弗炉中碱熔。结果(图1)显示,450℃碱熔的土壤测得的土壤全磷含量最高,较750℃碱熔土壤测得的全磷结果显著高出10.62%~20.90%。可见,并非温度越高溶解的效果越好,采用450℃熔融土壤即可。

熔融的目的是充分而有效地分解土壤矿物,确保要测定的物质完全释放出来。在氢氧化钠熔融土壤全磷时,较早的方法是将样品放在本生灯上溶解10 min<sup>[11]</sup>,随着马弗炉的应用,温度的概念逐渐显现,《土壤总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法》(HJ 632—2011)中要求加热温度升温到640℃并保持15 min,《土壤全磷测定法》(NY/T 88—1988)则是规定逐段加热至720℃并保持15 min。为了避免溶解不完全,目前普遍采用马弗炉升温至720℃熔融。

氢氧化钠熔点为325℃,随着炉温增加,氢氧化钠逐渐溶解、沸腾。在升温过程中先要在420℃预热15 min,然后再升温至720℃<sup>[12]</sup>,目的是通过逐步升温



图中不同小写字母表示同一样品在不同温度下熔融测定的结果间存在显著差异( $P<0.05$ )。

Different lowercase letters in the figure indicate that there are significant differences between the results of melting determination of the same sample at different temperatures ( $P<0.05$ ).

图1 不同熔融温度条件下测定的土壤全磷含量

Figure 1 Soil total phosphorus contents measured at different melting temperatures

缓慢脱水,避免迅速高温激烈脱水造成样品溅跳<sup>[9]</sup>。然而在操作过程中发现,即使先持续30 min,再温度升到550、650 °C也无法完全脱水,只有在温度升到750 °C时,碱熔的土壤表面才表现为淡绿色、脱水完全。Carter认为,当温度高于400 °C时会引起磷挥发损失<sup>[13]</sup>,且随着温度增加,损失逐渐加大。这可能是本研究中发现750 °C碱熔时测得的土壤全磷含量最低的原因。因此,用氢氧化钠熔融土壤时,温度达到450 °C即可。马弗炉虽然升温快,但降温慢、所用时间长。在450 °C的较低温度下达到同样的熔融效果可提高实验效率,解决大批量样品快速熔融的问题。

## 2.2 溶解熔融土壤的酸类型优化

本研究选用硫酸、盐酸和硝酸溶解熔融样品,并分别用流动分析仪(比色法)和ICP-OES(光谱法)进行测定。结果显示:比色法测定时,1~6号土壤硫酸溶解的碱熔样品全磷含量显著高于盐酸和硝酸溶解的土壤全磷含量(图2a),7号土壤三者差异不显著;光谱法测定结果则是1~6号土壤的盐酸溶解样品全磷含量高于硝酸溶解的样品,并与硫酸溶解的结果接近(图2b),且1、3、5号土壤盐酸与硝酸溶解样品的全磷含量差异达到显著水平,7号土壤盐酸与硝酸溶解样品的全磷含量无显著差异,但均显著高于硫酸溶解样品。

氢氧化钠熔融土壤样品时,OH<sup>-</sup>取代了土壤固定或吸附的磷酸根,使其变得可溶解<sup>[14]</sup>。因此,氢氧化钠熔融的样品,需要加入一定浓度的酸进行溶解<sup>[9,13]</sup>,以使被碱破坏的土壤固定或吸附的磷全部释放出来,并使大部分硅酸脱水、沉淀,经过滤后降低测试干扰<sup>[9]</sup>,再进行比色测定。若能用硝酸或盐酸进行溶解,不仅能拓宽测定仪器的选择范围,还能完成除磷、钾元素外其他多种元素的同时测定,提高测试效率。但关于溶解熔融土壤所用酸的类型,劳家桢<sup>[9]</sup>认为只能用硫酸,不能用其他酸处理,且鲍士旦<sup>[12]</sup>也仅提到了硫酸。

本研究表明,溶解熔融土壤所用酸的类型应因仪器不同而异,用比色法测定溶解液中的磷时采用硫酸效果好,用光谱法测定溶解液中的磷时盐酸效果好。可见,酸类不同,溶液的黏度、比重及表面张力各异。盐酸有较小的黏度、比重及表面张力,有利于待测溶液的雾化、降低雾滴粒径、提高气溶胶的传输速度并使溶剂蒸发,最终促进待测成分形成等离子体进行测定,因此光谱法测定时用盐酸效果好。另外,盐酸具有较强的挥发性,会造成显色液酸度不稳定;而硫酸不挥发,因此在显色过程中相对稳定。

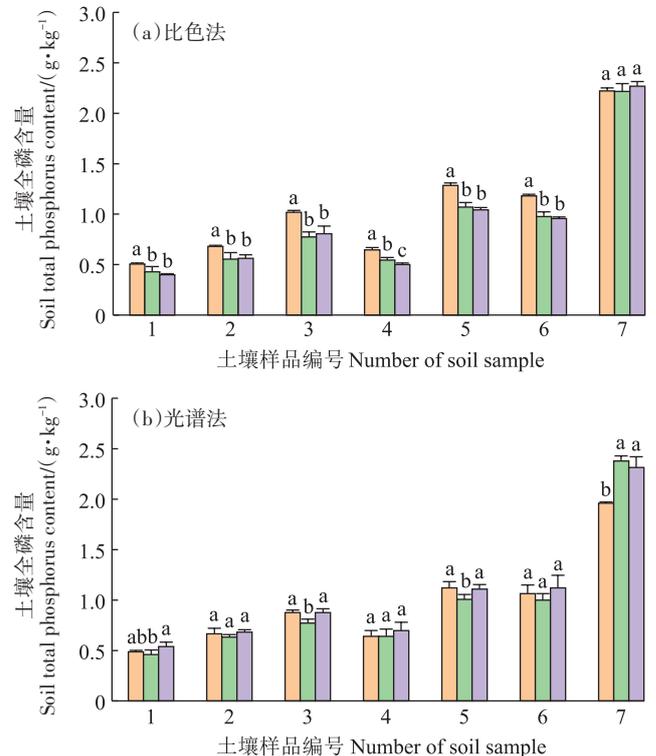


图2 3种酸溶解的土壤样品用不同仪器测定的全磷含量

图中不同小写字母表示同一样品不同种类酸溶解时采用同一种仪器测定的结果间存在显著差异( $P < 0.05$ )。

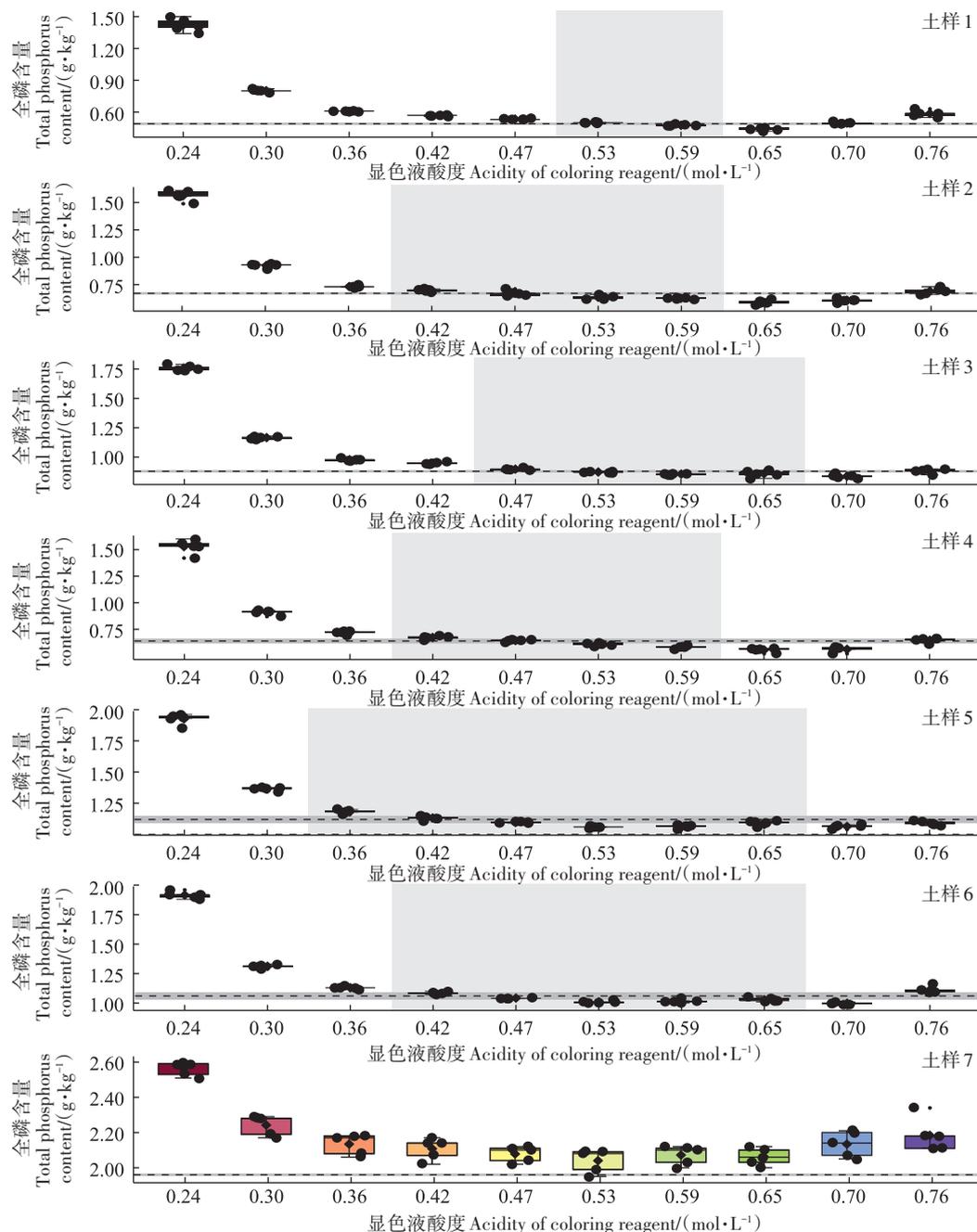
Different lowercase letters in the figure indicate that there are significant differences between the results of different acid dissolution of the same sample determined by the same instrument ( $P < 0.05$ ).

图2 3种酸溶解的土壤样品用不同仪器测定的全磷含量

Figure 2 Soil total phosphorus contents measured with different instruments for samples melted with three melting acids

## 2.3 磷的比色过程中显色液酸度的优化

实验设置0.24~0.76 mol·L<sup>-1</sup> 10个显色溶液酸度进行比色测定,结果显示,同一土壤在不同显色液酸度条件下,获得的结果各有差异(图3)。1号土样的显色液酸度在0.53~0.59 mol·L<sup>-1</sup>,2号土样在0.42~0.59 mol·L<sup>-1</sup>,3号土样在0.47~0.65 mol·L<sup>-1</sup>,4号土样在0.42~0.59 mol·L<sup>-1</sup>,5号土样在0.36~0.65 mol·L<sup>-1</sup>,6号土样在0.42~0.65 mol·L<sup>-1</sup>,7号土样在0.42~0.65 mol·L<sup>-1</sup>范围内时,各酸度之间测定结果稳定且差异不显著。7种土样的结果显示,显色液在0.53 mol·L<sup>-1</sup>和0.59 mol·L<sup>-1</sup>时,测定的全磷含量差异均不显著。熔融后的7种土壤样品用硫酸溶解时,在不同酸度下比色测定的结果与盐酸溶解光谱测定结果进行比较显示(图3):当显色液酸度为0.53 mol·L<sup>-1</sup>和0.59 mol·L<sup>-1</sup>时,1~6号土壤比色法测定的结果均与光谱法测定结果无显著差异,不同酸度下7号土壤比色法测定的



盒子图型为比色法测定结果、横虚线为光谱法测定结果,阴影部分表示全磷含量在不同土样、不同酸度之间差异不显著( $P>0.05$ )。

The box diagram shows the results determined by colorimetric method, and the dotted line shows the results determined by spectral method. The shaded part indicates that the total phosphorus content of each sample has no significant difference between different acidity ( $P>0.05$ ).

图3 显色液酸度与土壤全磷含量测定结果的关系

Figure 3 Relationship between soil total phosphorus contents and the colorimetric solution acidity

结果均显著高于光谱法测定结果,酸度在 $0.53 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.59 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,两方法测定的差异也明显小于其他酸度,这可能与7号土壤全磷含量较高有关。对高磷含量的土壤采用比色法测定时,应适当减少称样量。

在钼锑抗比色法中,待测溶液中的磷酸盐和钼酸盐经硫酸酸化,形成蓝色的12-磷钼酸<sup>[15]</sup>,可用于含磷

量较低的土壤样品测定<sup>[16]</sup>。酒石酸锑钾<sup>[17]</sup>的存在可加速显色反应,产生的锑(V)随后被抗坏血酸还原<sup>[18]</sup>。因此,溶液中酸的浓度是钼锑抗显色的限定因素。关于显色液的酸度,Going等<sup>[15]</sup>推荐酸度为 $0.11\sim 0.99 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,鲍士旦<sup>[12]</sup>推荐为 $0.35\sim 0.55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,劳家桢<sup>[9]</sup>认为 $0.45\sim 0.65 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 较为合适,Drummond等<sup>[19]</sup>

认为最佳颜色形成酸度为 $0.09\sim 0.44\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本研究中,显色溶液酸度越高生成的蓝色越浅,且同一待测液测得的磷含量会显著降低(图3),显色液酸度为 $0.24\sim 0.42\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,7种土壤的全磷比色法的测定结果显著高于ICP-OES测定结果,显色酸度在 $0.53$ 、 $0.59\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,1~6号土壤样品测得的磷含量与ICP-OES测定结果差异不显著,在 $0.65$ 、 $0.70\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,又呈现出高于ICP-OES测定结果的趋势。两种测定方法比较的结果说明,比色法测定土壤全磷适合的溶液酸度为 $0.53\sim 0.59\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 3 结论

(1)氢氧化钠熔融土壤测定全磷,溶解温度在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜,过高的温度不仅影响溶解效率,还会造成全磷损失,导致结果偏低。

(2)溶解碱熔样品的酸的类型选择因待测液中磷的测定方法而异。在采用比色法测定全磷时,应选择硫酸溶解;用光谱法测定全磷时,盐酸溶解的样品效果好。

(3)用比色法测定全磷时,显色液酸度对结果存在显著影响。 $0.53\sim 0.59\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的显色液酸度适合不同pH土壤的全磷含量测定。

#### 参考文献:

- [1] CHEN M J, SHU Y G, XIAO S Y. Methods of soil organic and inorganic phosphorus fractionation in karst areas[J]. *Journal of Agriculture Resources and Environment*, 2019, 36(4): 462-470.
- [2] HAMAN F. Transformation and transport of phosphorus in soil in relation to plant nutrition[J]. *Agrochimica*, 1980, 20(4): 101-105.
- [3] SOMMERS L E, NELSON D W. Determination of total phosphorus in soils: a rapid perchloric acid digestion procedure[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1972, 36(6): 902-904.
- [4] TAYLOR M D. Determination of total phosphorus in soil using simple Kjeldahl digestion[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31(15/16): 2665-2670.
- [5] 胡钟胜, 朱卫星, 招启柏, 等. 微波消解法测土壤中全磷和全钾[J]. *土壤*, 2008, 40(2): 275-278. HU Z S, ZHU W X, ZHAO Q B, et al. Microwave digestion method in determination of P and K in soils[J]. *Soils*, 2008, 40(2): 275-278.
- [6] RAO B K R, BAILEY J, WINGWAFI R W. Comparison of three digestion methods for total soil potassium estimation in soils of papua new guinea derived from varying parent materials[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2011, 42(11): 1259-1265.
- [7] PIERZYNSKI G M. Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters[M]. Raleigh: North Carolina State University, 2000: 45.
- [8] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 95-108. Agricultural Chemistry Professional Committee of China Soil Society. Routine analysis methods of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1983: 95-108.
- [9] 劳家桢. 土壤农化分析手册[M]. 北京: 农业出版社, 1988: 266-272. LAO J C. Agriculture chemistry analysis of soil[M]. Beijing: Agricultural Press, 1988: 266-272.
- [10] 徐光荣, 张世熔, 钟钦梅, 等. 岷江上游典型土壤磷的迁移特性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(8): 1741-1747. XU G R, ZHANG S R, ZHONG Q M, et al. Phosphorus movement characteristics of typical soils in the upper reaches of the Minjiang River, China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(8): 1741-1747.
- [11] SMITH B F L, BAIN D C. A sodium hydroxide fusion method for the determination of total phosphate in soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1982, 13(3): 185-190.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京: 中国农业出版社, 2015: 70-78. BAO S D. Soil agriculture chemistry analysis[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agriculture Press, 2015: 70-78.
- [13] 李保国, 李永涛, 任图生, 等. 土壤采样与分析方法[M]. 二版. 北京: 电子工业出版社, 2022: 197-205. LI B G, LI Y T, REN T S, et al. Soil sampling and methods of analysis[M]. 2nd Edition, Beijing: Electronics Industry Press, 2022: 197-205.
- [14] SCARSETH G D. The mechanism of phosphate retention by natural aluminosilicate colloids[J]. *Agronomy Journal*, 1935, 27(8): 596-616.
- [15] GOING J E, EISENREICH S J. Spectrophotometric studies of reduced molybdoantimonyl phosphoric acid[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1974, 70(1): 95-106.
- [16] 浙江农业科学院中心实验室. 土壤全磷分析方法的比较[J]. *土壤学报*, 1965, 13(3): 300-311. The Central Laboratory, Agricultural Academy of Chekiang. A comparative study on the methods of determination of total phosphorus in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1965, 13(3): 300-311.
- [17] MURPHY J, RILEY J P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 27: 31-36.
- [18] HAN H, JUNG D H, KIM H J, et al. Application of a spectroscopic analysis-based portable sensor for phosphate quantitation in hydroponic solutions[J]. *Journal of Sensors*, 2020: 1-9.
- [19] DRUMMOND L, MAHER W. Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonylmolybdenum blue complex. Re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 302(1): 69-74.

(责任编辑:李丹)