

氯化钾提取-气相分子 吸收光谱法测定土壤中的氨氮*

吕保玉, 潘艳, 蓝月存, 白海强

(广西壮族自治区环境监测中心站, 广西 南宁 530028)

摘要:为了探讨 KCl 提取-气相分子吸收光谱法测定土壤中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的可行性, 测定了不同利用类型土壤中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 。通过测试检出限、样品均值、精密性、准确度等指标, 得出该方法检出限 $0.065\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、加标回收率在 $94.0\%\sim 101.5\%$ 、同一样品平行测定 5 次的相对标准差小于 3% , 证明了气相分子吸收光谱法在实际测试中完全满足土壤 $\text{NH}_4\text{-N}$ 测量的需求, 并通过与行标苯酚显色法的对比试验, t 检验显示两种方法在精密性、准确度等方面均无显著差异, 测定结果有较好的一致性。

关键词:气相分子吸收光谱法; 氯化钾; 土壤; 氨氮

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

Determination of ammonia-nitrogen in soil by using potassium chloride extraction and gas-phase molecular absorption spectrometry*

LV Bao-yu, PAN Yan, LAN Yue-cun, BAI Hai-qiang

(Guangxi Environmental Monitoring Center Station, Nanning 530028, China)

Abstract: The contents of ammonia nitrogen in different use types of soil were determined to investigate the feasibility of determination of ammonia nitrogen in soil by potassium chloride extraction and gas phase molecular absorption spectrometry. The detection limit, average value, precision, accuracy were tested. It was found that the detection limit of $0.065\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the recovery rate of $94.0\%\sim 101.5\%$, the $\text{RSD}<3\%$. It proved that gas phase molecular absorption spectrometry full met the needs of the measurement of ammonia nitrogen in soil. The comparison test with the standard phenol color method showed that there was no significant difference in precision and accuracy between the two methods.

Key words: gas-phase molecular absorption spectrometry; potassium chloride; soil; ammonia-nitrogen

氮素是作物生长所需的重要营养元素之一。土壤中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 呈交换性铵状态存在, 是能被植物直接吸收利用的速效性氮素。它在土壤中的行为特性直接关系到环境生态问题。因此, 土壤和水体中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 成为土壤学和环境科学的一个研究热点。

土壤 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的测定主要分为直接蒸馏法和浸提后测定两类方法。直接蒸馏法易使结果偏高^[1], 故目前多采用 KCl 溶液浸出, 浸出液中 NH_4^+ 可选用比色法、流动注射法测定^[2]。比色法虽仪器易获取, 操作简单, 但所需试剂多且毒性大, 显色太久, 读数

易受浸提液中色度和浊度影响, 整个比色过程受人为影响比较大。流动注射法需要配置的试剂种类多, 易造成二次环境污染, 若分析大量土样时弊端较大, 寻找新的可替代且污染性较小的分析方法很有必要。

气相分子吸收光谱法(简称 GPMAS)是近年来新兴起的一种新颖分析技术, 其通过特定的化学反应, 将待测成分转化为气体来测定, 不受水体中色度和浊度的影响, 而且还具有批量分析速度快、试剂和样品消耗量少等优点。国内外很多学者利用气相分子吸收光谱法开展了环境水体中 N 成分的研究^[3-5], 并取得了很好的效果。但在土壤中 N 成分的分析方面, 仅有极少报道该仪器用于土壤中硝酸盐氮、全氮的测定^[6,7], 而对于测定土壤中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 尚未报道, 有待研究探索。因此, 本论文参照水体中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的气相分子吸收光谱测定法 HJ/T 198-2005 来测定土壤中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量, 旨在建立一种方法简便、快速、干扰

收稿日期: 2019-03-17

基金项目: 广西土壤污染与生态修复人才小高地; 广西突发污染事故应急技术研究岗位特聘专家岗位

作者简介: 吕保玉(1981-), 女, 高级工程师, 2008年毕业于广西大学化学化工学院环境工程专业, 硕士, 主要从事环境监测和重金属污染研究。

通信作者: 白海强(1983-), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境监测分析工作。

少、污染小的土壤 $\text{NH}_4\text{-N}$ 分析方法,以此推动气相分子吸收光谱分析技术在土壤分析领域的应用。

1 实验部分

1.1 原理

KCl 溶液提取土壤中的 $\text{NH}_4\text{-N}$,在酸性介质中,用次溴酸盐氧化剂将氨及铵盐($0 \sim 50\mu\text{g}$)氧化成等量亚硝酸盐,亚硝酸盐氮在盐酸和乙醇催化作用下瞬间分解成 NO_2 气体,于 213.9nm 波长处测得该气体的吸光度与亚硝酸盐氮的浓度符合比尔定律,从而得到的形式采用气相分子吸收光谱法测定 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的含量。

1.2 主要仪器与试剂

AJ-3000Plus 型全自动气相分子吸收光谱仪(带自动进样器上海安杰环保科技有限公司)。

$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 提取液; $\text{NH}_4\text{-N}$ 载流液:425mL 盐酸(1+1)+75mL 无水乙醇,充分混匀放气;

次溴酸盐氧化剂:200mL 无氨水 +6mL 次溴酸盐母液 +12mL(1+1)HCl 溶液,混匀后遮光静止 5~10min,切勿摇晃,后加入 200mL 40% NaOH 溶液,充分混匀放气静止 3~5min。以上试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.3 仪器工作条件

氮气瓶出口压力 0.3MPa;样品进样蠕动泵转速 $50\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,试剂蠕动泵转速 $40.0\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$;氧化剂蠕动泵转速 $30.0\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,加热关闭,测量时间:5s;读数方式:峰高,检测波长 213.9nm。

1.4 供试土壤

土样的采集和制备按照 HJ/T 166-2004《土壤环境监测技术规范》的要求进行。为使土壤中氮成分有差异以及方法的适用性广,特意选取不同用途的土壤进行试验。T1 环保厅院内的灌木土, T2 稻田土, T3 茶园土, T4 环保厅附近菜园土。将所采新鲜土样混匀后过 2mm 筛,待用。

按照土壤样品采集点,每种测定方法重复 5 次,并进行 5 水平 3 重复的回收率试验。

1.5 样品的前处理

参照标准《土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定氯化钾溶液提取-分光光度法》(HJ634-2012)中前处理进行,称取 40.0g 新鲜土样,放入 500 mL 聚乙烯瓶中,加入 200mL KCl 提取液,在 20℃的恒温水浴振荡器中震荡提取 1h。转移约 80mL 提取液于 100mL 聚乙烯离心管中,在 $3000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件

下离心分离 10min。将上清液分成 2 份,一份取 10.0mL 上清液至 100mL 具塞比色管中,用于比色,另一份取 20mL 上清液至气相分子色谱仪的样品管中,放于自动进样盘上测定。

2 结果与分析

2.1 标准曲线与检出限

将编号 103309 亚硝酸盐氮标准溶液 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀释成 $2.00\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的中间使用液,置于自动进样盘内,选择单标准定标法,仪器自动稀释 $2.00\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚硝酸盐氮标准溶液,得质量浓度分别为 0.100,0.200,0.400,0.800,1.000,1.600,2.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液系列,在波长 213.9nm 处测得相应的吸光度。以吸光度与所对应的亚硝酸盐氮(以氮计)的质量浓度绘制标准曲线,其线性范围为 $0.100 \sim 2.00\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,线性回归方程为 $y=0.10835x+0.00275$,相关系数为 0.9996。

依据 HJ 168-2010,采取空白样品加标的方式,使加标浓度为 $0.10\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,进行 7 次样品测定,得出检出限见表 1。

表 1 检出限测定结果
Tab.1 Results of detection limits

$\text{NH}_4\text{-N}$ 加标 浓度	/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				t 值	RSD /%
	测定值	平均值	标准 偏差	检出限		
	0.44					
	0.42					
	0.44					
0.40	0.47	0.44	0.0207	0.065	3.143	4.7
	0.45					
	0.47					
	0.42					

测定结果表明,检出限为 $0.065\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,满足 HJ 634-2012 标准给出的检出限要求。

2.2 精密度试验

对供试 4 种土壤 T1、T2、T3、T4 的新鲜样品进行 5 次测定。结果见表 2。

表 2 气相分子吸收光谱法测定土壤 $\text{NH}_4\text{-N}$ 精密度结果
Tab.2 Determination of soil ammonia nitrogen concentration by GPMAS

测定 序号	测定值 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				RSD/%			
	T1	T2	T3	T4	T1	T2	T3	T4
1	1.68	3.89	6.22	9.05	2.1	2.5	1.7	2.3
2	1.72	3.75	6.28	9.17				
3	1.75	3.91	6.19	8.92				
4	1.66	3.85	6.44	9.24				
5	1.70	3.69	6.37	8.73				

由表 2 可知,4 个土壤样品的 RSD 分别为 2.1%、2.5%、1.7%和 2.3%,均小于 5%,相对标准偏差较小,符合精密度检验的要求。说明仪器测定土壤中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 有较好的重现性和精密度。

2.3 加标回收测定

在 4 个新鲜样品中加入以 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液为溶剂的不同铵态氮标准溶液,浸提液加入量相应减少,试验结果见表 3。

表 3 气相分子吸收光谱法测定土壤 $\text{NH}_4\text{-N}$ 回收率

Tab.3 Determination of soil ammonia nitrogen recovery rate by GPMAS

标准浓度 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	测定值 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				平均回 收率 $\%$
	T1	T2	T3	T4	
0.5	0.44	0.47	0.52	0.45	94.0
1	0.94	0.98	0.93	1.02	96.8
2	2.05	2.08	1.94	1.92	99.9
5	5.11	5.04	4.97	5.18	101.5
10	9.91	9.89	9.75	9.82	98.4

表 3 结果表明,4 种土壤每个标准浓度的平均加标回收率在 94.0%~101.5%之间,回收率较高,方法准确度可达到检测要求。结果表明仪器方法测定土壤中铵态氮有较高的准确性。

2.4 方法对比试验

用气相分子吸收光谱仪和 HJ 634-2012 标准中的苯酚显色法作比对,测定土样中的铵态氮的准确度和精密度结果见表 4。

由表 4 可知,根据 t 检验结果,气相分子吸收法与比色法测定结果无显著性差异,说明 KCl 提取-气相分子吸收光谱法测定土壤中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的方法可行。气相分子吸收法测定 4 种土样平均 RSD 为 2.1%,显色法为 3.1%。两种方法的重现性都较好,气相分子吸收法重现性优于比色法。

3 结论

采用气相分子吸收光谱法测定土壤中的 $\text{NH}_3\text{-N}$,检出限为 $0.065\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相对标准偏差为 1.7%~2.5%,回收率为 94.0%~101.5%,有较好的重现性、精密度和准确度,加标回收率较高。用气相分子吸收光谱法测定土壤中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 与行标苯酚显色法相比,结果无显著差异。它是一种可替代行标的方法,而且,它还具有方法简便快速,试剂用量少、毒性低,分析结果稳定可靠,可用于大批量土壤样品的分析工作。

表 4 气相分子吸收光谱法与比色法测定土壤 $\text{NH}_4\text{-N}$ 比对结果

Tab.4 Determination of soil ammonia nitrogen ratio by GPMAS and colorimetry

样 品	测 定 序 号	气相分子吸收法		苯酚显色法		t 检验结果	
		测定值 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	RSD $\%$	测定值 $/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	RSD $\%$	p	结论
T1	1	1.68	2.1	1.71	4.2	0.15	无 显 著 差 异
	2	1.72		1.68			
	3	1.75		1.79			
	4	1.66		1.75			
	5	1.7		1.87			
T2	1	3.89	2.5	4.08	3.7	0.066	无 显 著 差 异
	2	3.75		3.94			
	3	3.91		4.12			
	4	3.85		4.03			
	5	3.69		3.75			
T3	1	6.22	1.7	6.33	1.9	0.057	无 显 著 差 异
	2	6.28		6.64			
	3	6.19		6.37			
	4	6.44		6.51			
	5	6.37		6.45			
T4	1	9.05	2.3	9.25	2.5	0.058	无 显 著 差 异
	2	9.17		9.34			
	3	8.92		9.58			
	4	9.24		9.61			
	5	8.73		9.05			

参 考 文 献

- [1] 弓晓峰,张静,等.纳氏试剂比色法测定土壤铵态氮的研究[J].环境科学与技术,2006,29(1):43-45.
- [2] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.160-162.
- [3] 迟伟伟,许秋红.气相分子吸收光谱法测定污水中的氨氮[J].污染防治技术,2018,31(3):58-60.
- [4] 刘雅.气相分子吸收光谱法与纳氏试剂分光法测定氨氮的对比研究[J].现代农业科技,2016,16:181-184.
- [5] 龚娴,陈芬,邱兰.环境监测中气相分子吸收光谱法测定水质氨氮的应用研究[J].绿色科技,2017,18:117-119.
- [6] 周启艳,余海霞,等.碱性过硫酸钾氧化-气相分子吸收光谱法测定土壤中全氮含量[J].理化检验-化学分册,2017,53(4):468-469.
- [7] HJ/T 198-2005 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法[S].