

气相分子吸收光谱法和分光光度法 测定土壤中氨氮的比较

暴 玮¹, 黄 增^{* 2}, 吕保玉², 刘雄民³

(1. 桂林理工大学南宁分校, 南宁 530001; 2. 广西壮族自治区环境监测中心站, 南宁 530028;
3. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘 要: 对气相分子吸收光谱法和分光光度法的分析结果进行了对比。分别采用这两种方法对6种不同区域的土壤进行氨氮含量的测定, 通过样品标准偏差、回收率和操作步骤的繁琐程度对两种方法进行了比较。研究表明: 与分光光度法相比, 气相分子吸收光谱法在测定土壤中氨氮时, 实验步骤简单, 分析速度快、消耗的实验试剂较少, 精密度、准确性更高, 更能胜任实验样品较多时的实验任务。

关键词: 气相分子吸收光谱法; 分光光度法; 氨氮; 土壤

中图分类号: TQ441.9; S153.1

文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2019)12-1436-04

Comparison of gas-phase molecular absorption spectrometry and spectrophotometry for determination of ammonia nitrogen in soil

BAO Wei¹, HUANG Zeng^{* 2}, LÜ Bao-yu² and LIU Xiong-min³ (1. Guilin University of Technology at Nanning, Nanning 530001; 2. Guangxi Environmental Monitoring Center, Nanning 530028; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract: To explore the method of gas phase molecular absorption spectrometry (GPMAS) for determination of ammonia nitrogen content in soil, comparative study of GPMAS with spectrophotometry (SP) was conducted for determination of the contents of ammonia nitrogen in the soil samples. The standard deviation, recovery and complexity of operation steps were compared between the two methods. The results showed that GPMAS was simpler, the analysis speed was faster, the consumption of experimental reagents was lower, and the precision and accuracy higher. GPMAS was more applicable to test many experimental samples.

Keywords: Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry; Spectrophotometry; Ammonia Nitrogen; Soil

近年来, 土壤中氨氮污染日趋严重^[1-3] 并影响周边的水质^[4-6]。水中氨氮的分析方法有纳氏试剂比色法^[7,8]、水杨酸分光光度法^[9,10]、试剂盒快速测定法^[11,12]、连续流动注射分光光度法^[13]等; 在土壤中氨氮的测定方面, 目前测定方法主要有行业标准方法氯化钾溶液提取-分光光度法^[14]、连续流动分析仪法^[15]。

本文分别采用气相分子吸收光谱法、分光光度

法对土壤中的氨氮含量进行测定, 通过样品标准偏差、回收率和操作步骤的繁琐程度等指标对两种方法进行比较研究, 旨在优选出更为快捷、精确、可靠的土壤中氨氮的测定方法, 为进一步控制土壤中氨氮污染提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料、仪器和试剂

土样的采集按照《NY/T395-2000 农田土壤

收稿日期: 2019-03-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21776050)和广西壮族自治区中青年教师基础能力提升项目(2017KY0243)资助

* 通信作者, E-mail: 270888895@qq.com

环境监测技术规范规定》的相关要求执行。本研究的测试土样分别采自公路边(T_1)、环保大院内的灌木下(T_2)、大梧桐下(T_3)、樱花树下(T_4)和环保大院附近小溪边菜园土(T_5)、卫生间附近土壤(T_6),以保证土壤中氮成分存在一定的差异,6种土壤样品均为赤红壤。将所采土样按规范混匀后风干,过1 mm筛,待用。

AJ-3000 Plus 全自动气相分子吸收光谱仪(上海安杰公司)。

(1) 气相分子吸收光谱法

提取液: 1 mol/L KCl 溶液; 氮氮载流液: 将 425 mL 6 mol/L HCl 溶液缓慢倒入 75 mL 无水乙醇中,混匀; 氧化剂: 将 200 mL 无氨水、6 mL KBr-KBrO₃ 混合液与 12 mL 6 mol/L HCl 溶液混匀后遮光静置 5 ~ 10 min,后加入 200 mL 质量分数为 40% NaOH 溶液,充分混匀放气后静置 3 ~ 5 min。

(2) 分光光度法^[14]

苯酚溶液: 称取 70 g 苯酚用水定容至 1000 mL; 二水硝普酸钠溶液: 称取 0.8 g 二水硝普酸钠用水定容至 1000 mL; 硝普酸钠-苯酚显色剂: 量取 15 mL 二水硝普酸钠溶液及 15 mL 苯酚溶液和 750 mL 水,混匀; 缓冲溶液: 称取 280 g 二水柠檬酸钠及 22.0 g NaOH,溶于 500 mL 水中,定容至 1000 mL 容量瓶中; 二氯异氰尿酸钠显色剂: 称取 5.0 g 二氯异氰尿酸钠溶于 1000 mL 缓冲溶液中。实验中所用试剂均为分析纯,水为根据文献^[14]自制的无氨水。

1.3 实验方法

1.3.1 标准曲线的制作

(1) 气相分子吸收光谱法

将亚硝酸盐氮标准溶液稀释成 2.0 mg/L 的中间使用液,置于自动进样盘内,选择单标准定标法,由仪器进一步自动稀释得质量浓度分别为 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 1.6, 2.0 mg/L 的标准溶液系列,在波长 213.9 nm 处测得相应的吸光度。

(2) 分光光度法^[14]

分别量取 0, 0.10, 0.20, 0.50, 1.0, 2.0, 3.5 mL 氮氮标准使用液(10 mg/L)于 100 mL 具塞比色管中,加水至 10 mL,制备标准系列。向标准系列中加入 40 mL 硝普酸钠-苯酚显色剂,静置 15 min。然后加入 1.0 mL 二氯异氰尿酸钠显色剂,在 15℃ ~ 35℃ 条件下至少静置 5 h 于 630 nm 波长处测量吸光度。

1.3.2 样品处理与测定^[14] 称取 40.0 g 新鲜土样置于 500 mL 聚乙烯瓶中,加入 200 mL KCl 提取液,在 20℃ 的恒温水浴振荡器中震荡提取 1 h。转移约 80 mL 提取液于 100 mL 聚乙烯离心管中,在 3000 r/min 的条件下离心 10 min,静置后将上清液分成 2 份。

(1) 气相分子吸收光谱法

取 20 mL 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。气相分子吸收光谱仪工作条件: 气瓶出口压力 0.3 MPa; 样品进样蠕动泵转速 50 r/min,试剂蠕动泵转速 40 r/min; 氧化剂蠕动泵转速 30 r/min,测量时间: 5 s; 检测波长: 213.9 nm。

(2) 分光光度法

精确量取 10 mL 上清溶液于 100 mL 比色管中,按照制作标准曲线的方法加入相应试剂,在 630 nm 波长处测量吸光度。

1.3.3 重复性、加标回收实验^[16] 将样品溶液平行测定 5 份,以确定方法的精密性。在已知浓度的样品中分别加入标准溶液,加入元素的量控制在加标样品元素量的 0.5 ~ 2 倍之间,测定加标回收率,以确定方法的准确性。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线和相关系数

2.1.1 气相分子吸收光谱法 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 0.10 ~ 2.0 mg/L,线性回归方程为 $y = 0.2654x - 0.0053$,相关系数为 0.9993。

2.1.2 分光光度法 以吸光度与所对应的氮氮质量浓度绘制标准曲线,线性回归方程为 $y = 1.1464x + 0.0033$,相关系数为 0.9998。

2.2 精密度实验结果

对供试 6 种土壤 $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$ 的新鲜样品进行 5 次测定。气相分子吸收法测定 6 种土样平均 RSD 为 2.1%,显色法为 3.1%。由表 1 可见,气相分子吸收法测点土壤中氮氮的重现性优于比色法。

2.3 准确度

通过测定加标回收率以进行准确度评价,测定结果如表 2 所示。由表 2 可知: 气相分子吸收光谱法测得加标回收率为 95.3% ~ 103.6%,其平均回收率为 99.5%; 比色法测得加标回收率为 92.8% ~ 102.1%,其平均回收率为 95.7%。

表 1 气相分子吸收光谱法与分光光度法测定土壤氨氮比对结果

Table 1 Comparison of GPMAS and SP for determination of nitrogen in soil

Sample	No.	GPMAS		SP		Result of T	
		Sample content/ (mg/kg)	RSD/%	Sample content/ (mg/kg)	RSD/%	P	Conclusion
T ₁	1	0.856	1.7	0.866	2.0	0.67	No significant difference
	2	0.868		0.859			
	3	0.849		0.876			
	4	0.829		0.846			
	5	0.856		0.833			
T ₂	1	1.68	2.1	1.71	4.2	0.15	No significant difference
	2	1.72		1.68			
	3	1.75		1.79			
	4	1.66		1.75			
	5	1.70		1.87			
T ₃	1	3.89	2.5	4.08	3.7	0.066	No significant difference
	2	3.75		3.94			
	3	3.91		4.12			
	4	3.85		4.03			
	5	3.69		3.75			
T ₄	1	6.22	1.7	6.33	1.9	0.057	No significant difference
	2	6.28		6.64			
	3	6.19		6.37			
	4	6.44		6.51			
	5	6.37		6.45			
T ₅	1	9.05	2.3	9.25	2.5	0.058	No significant difference
	2	9.17		9.34			
	3	8.92		9.58			
	4	9.24		9.61			
	5	8.73		9.05			
T ₆	1	11.8	1.4	12.0	2.3	0.59	No significant difference
	2	11.6		11.6			
	3	11.5		11.8			
	4	11.9		11.5			
	5	11.8		11.3			

表 2 回收率实验结果

Table 2 The recovery results

Sample	GPMAS		SP	
	Sample content/(mg/kg)	Standard recovery/%	Sample content/(mg/kg)	Standard recovery/%
T ₁	0.851	100	0.856	102.1
T ₂	1.70	103.6	1.76	96.2
T ₃	3.82	98.3	3.98	95.2
T ₄	6.30	95.3	6.46	94.3
T ₅	9.02	103.6	9.37	92.8
T ₆	11.7	96.3	11.6	93.6

3 结论

两种方法对土壤中氨氮的测定结果表明: 气相分子吸收光谱法测定的相对标准偏差为 1.4% ~

2.5%; 加标回收率为 95.3% ~ 103.6% , 平均回收率为 99.5%; 比色法测定的相对标准偏差为 1.9% ~ 4.2%; 加标回收率为 92.8% ~ 102.1% , 平均回

收率为 95.7%。说明气相分子吸收光谱法测定结果的精密度、准确性更高。

对两种方法的结果及操作繁琐程度进行对比: 气相分子吸收光谱法消耗的实验试剂相对少, 实验步骤简单, 分析时间短、准确度高, 更能胜任实验样品较多时的实验任务。

目前实验室分析工作者关注较多的是水质中氮氮含量的测定, 而对于土壤中氮氮含量测定方法的研究较少。对土壤中氮氮含量测定方法进行探索, 并优选出准确、高效的测定方法, 对于指导农用地中土壤氮肥的供给和掌握其污染状况均具有积极的意义。

参考文献

- [1] Jin R, Li L, Guo P *et al.* J. Soil Water Conserv, 2018, 32 (6): 214
金 容, 李 兰, 郭 萍, 等. 水土保持学报, 2018, 32 (6): 214
- [2] Lv X L, Han Z T, Zhang H L *et al.* Drought Zone Res & Environ, 2018, 32(12): 176
吕晓立, 韩占涛, 张海岭, 等. 干旱区资源与环境, 2018, 32 (12): 176
- [3] Xie Y C, Tan C Y, Zhang C *et al.* Environ. Sci. Res, 2019, 32 (3): 465
谢雨呈, 谭长银, 张 朝, 等. 环境科学研究, 2019, 32 (3): 465
- [4] Chen H, Liu X, Lu X *et al.* Oil and Gas Field Environ Prot, 2017, 27(1): 21
陈 宏, 刘 翔, 卢 欣, 等. 油气田环境保护, 2017, 27 (1): 21
- [5] Liu K G, Chen W Q. Chem Eng & Equipment, 2018, (12): 309
刘开国, 陈武强. 化学工程与装备, 2018, (12): 309
- [6] Zong G, Yang K. Chin J Inorg Chem, 2016, 45 (12): 2336
宗 刚, 杨 凯. 应用化工, 2016, 45 (12): 2336
- [7] Gao T. Comprehensive Utilization of Chin Res, 2018, 36(9): 10
高 婷. 中国资源综合利用, 2018, 36 (9): 10
- [8] Zhu M H, Ge S F, Wang Q G, *et al.* Energy Environ Prot, 2018, 32(2): 51
朱美华, 葛沐锋, 王庆刚, 等. 能源环境保护, 2018, 32 (2): 51
- [9] Zhang W, Sun Y, Wang L L. Int. J. Chem. Biol. Eng., 2017, 34(8): 68
张 卫, 孙 奕, 王亮亮. 化学与生物工程, 2017, 34 (8): 68
- [10] Du Y. Adv. Environ. Sci. Technol., 2018, 23 (5): 59
杜 永. 环保科技, 2018, 23 (5): 59
- [11] Huang H H, Han Z Q, Lei Y J. Chin J Anal Lab, 2017, 36(1): 29
黄海洪, 韩志琦, 类延菊. 分析试验室, 2017, 36 (1): 29
- [12] Yan W M, Ma L, Yang J L. Chin J Anal Lab, 2017, 36(5): 399
燕文明, 麻 林, 杨家亮. 分析试验室, 2017, 36 (5): 399
- [13] Wang S X, Chen J L. Adv Measure & Lab Manag, 2009(1): 9
汪数学, 陈甲蕾. 现代测量与实验室管理, 2009 (1): 9
- [14] HJ 634 - 2012 Determination of Soil Ammonia, Nitrite Nitrogen and Nitrate Nitrate Nitrogen by Extraction of Potassium Chloride Solution-Photometric Method
HJ 634 - 2012 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
- [15] Xie T, Guo X Q. Sci Techn Innov Herald, 2013, 26: 109
谢 涛, 郭小强. 科技创新导报, 2013, 26: 109
- [16] Zhang Y X, Wang L Q, Deng X Q. Chin J Anal Lab, 2008, 27(S2): 362
张榆霞, 王立前, 邓晓庆. 分析试验室, 2008, 27 (S2): 362