

气相分子吸收光谱法测定土壤中氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐的研究

朱锦华

(广东省绿色产品认证检测中心有限公司, 广东 广州 510000)

摘要:分子吸收光谱的原理,通过测量样品中特定波长下的光谱吸收情况,从而确定样品中硝酸盐氮、氨氮和亚硝酸盐氮的含量,结果表明,硝酸盐氮、氨氮和亚硝酸盐氮质量浓度在 0.10~4.0 mg/L 之间具有很好的线性关系,检出限分别为 0.18、0.05、0.10 mg/kg,回收率为 88.6%~101%;方法重复性良好,可用于土壤中氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮的快速测定。

关键词:气相分子吸收光谱仪;土壤;硝酸盐氮;氨氮;亚硝酸盐氮

中图分类号:O657.3;X832

文献标识码:A

文章编号:1004-7050(2024)09-0061-04

土壤氮素研究是土壤学中历史悠久且十分活跃的一个研究领域,长期以来,这方面开展的研究工作很多。土壤氮素是农作物生长所必需的营养元素,通常以氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮形式存在,是评价土壤质量和土地生产力的重要指标。

氨氮是植物可以直接吸收利用的一种氮素形态。它在土壤中的存在形态主要取决于土壤 pH 值,通常在碱性或中性土壤中,氨态氮是主要的氮素形态。植物吸收氨态氮后,能够将其转化为蛋白质等有机物质,用于自身生长和维持生命活动。此外,氨氮还可以通过硝化作用转化为硝酸盐氮,进一步参与氮循环。

硝酸盐氮是植物从土壤中吸收的主要氮素形态之一。在土壤中,硝酸盐氮可以通过反硝化作用转化为氮气或一氧化二氮等气体,从而从土壤中释放氮素。此外,硝酸盐氮还可以作为植物吸收利用的一种氮素形态,参与植物的生长和代谢过程。

亚硝酸盐氮是氮循环中的一个中间产物,它在土壤中的含量通常较低。亚硝酸盐氮可以通过硝化作用转化为硝酸盐氮,也可以通过反硝化作用转化为氮气或一氧化二氮等气体。此外,亚硝酸盐氮还可以在某些情况下对植物造成毒害作用,因此需要控制其在土壤中的含量。

综上所述,氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮在土壤生态系统中起着重要的作用,它们通过参与氮循环、植物吸收利用等过程,对土壤肥力和植物生长产生重要影响。准确测定土壤中的氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮含量对于了解土壤质量、评估环境污染程度以及指导农业生产具有重要意义。

在国内,常见的土壤硝态氮测定方法有酚二磺酸比色法、镀铜镉还原-重氮化偶合比色法、紫外分光光度法,以及使用仪器自动化分析的流动分析法和离

子色谱法等。目前测定土壤中氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮的方法^[1]主要采用氯化钾溶液提取-分光光度法。其中氨氮的测定需用到苯酚这类有毒有害试剂,且显色时间长达 5 h。而且硝酸盐氮的不能直接测定,需先把提取液通过镉柱,将硝酸盐氮还原成亚硝酸盐氮,在酸性条件下,亚硝酸盐氮与磺胺反应生成重氮盐,再与盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺偶联生成红色染料,在波长 543 nm 处测得硝酸盐氮和亚硝酸盐氮总量,扣除土壤中亚硝酸盐氮含量,即为硝酸盐氮含量。此方法操作过程复杂,耗时较长,镉柱制备及维护比较麻烦,还原效率容易不稳定,准确度和灵敏度相对较低,使用的部分化学试剂有毒有害,对环境造成污染,且对操作者的身体健康有危害。

气相分子吸收光谱法是一种操作简单,灵敏、快速、准确的方法,可用于直接快速测定土壤中的氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮各指标的含量。

氨氮的测定原理是提取液中的氨氮被氧化成等量亚硝酸盐氮,再由盐酸和乙醇催化还原为 NO₂ 气体,用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪中,在特征波长测得吸光度与氨氮浓度遵守比耳定律^[2]。

硝酸盐氮测定原理是在 3 mol/L 盐酸介质中,于 70 °C ± 2 °C 温度下,三氯化钛可将硝酸盐迅速还原分解,生成的一氧化氮用空气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中,在特征波长处测得的吸光度与硝酸盐氮浓度遵守比耳定律^[3]。

亚硝酸盐氮的测定原理是提取液中的亚硝酸盐氮由盐酸和乙醇催化分解成 NO₂ 气体,用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪中,在特征波长测得吸光度与亚硝酸盐氮浓度遵守比耳定律^[4]。

本研究旨在探讨气相分子吸收光谱法在测定土壤中氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮的检出限,准确度,

收稿日期:2024-04-10

作者简介:朱锦华,男,1985 年出生,毕业于韶关学院,本科,助理工程师,主要从事环境监测分析工作。

稳定性,实现土壤中氮元素的快速检测。

1 实验部分

1.1 试剂

本方法所用试剂除另有注明外,均为符合国家标准和分析纯化学试剂。实验用水为新制备的去离子水;盐酸: $\rho(\text{HCl})=1.12 \text{ g/mL}$,广试 GR;氨基磺酸:10%水溶液;三氯化钛(TiCl_3):15%原液,化学纯;无水乙醇:分析纯。

次溴酸盐溶液:称量 2.81 g 溴酸钾(AR)及 30 g 氯化钾(AR),溶于 500 mL 纯水中,混匀,存放于棕色玻璃瓶中。

氨氮氧化剂:吸取 12 mL 次溴酸盐溶液于 500 mL 棕色磨口试剂瓶中,加入 400 mL 纯水及 24 mL 盐酸溶液(1+1),混匀静置 2 h。

氨氮载流:移取 500 mL 盐酸(1+1),加入 150 mL 无水乙醇和 350 mL 无氨水,混匀,在暗处放置 2 h 以上。

硝酸盐氮载流:75 mL 盐酸加入 225 mL 去离子水、150 mL 三氯化钛溶液和 50 mL 无水乙醇,充分摇匀/超声,静置 2 h 以上。有效期 15 d,低温密封遮光保存。

亚硝酸盐氮载流:移取 400 mL 盐酸溶液(1+3),加入 80 mL 无水乙醇,混匀,在暗处放置 2 h 以上。

1 mol/L 氯化钾(KCl)溶液:称取 74.55 g 氯化钾(优级纯),用适量水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,混匀。

硝酸盐氮标准溶液:1 000 mg/L,编号 GBW(E)082687,坛墨;氨氮标准溶液:1 000 mg/L,编号 GBW(E)082818,坛墨;亚硝酸盐氮标准溶液:1 000 mg/L,编号 BW20002-1000-W-50,坛墨。

1.2 仪器及工作条件

1.2.1 仪器

气相分子吸收光谱仪(带自动进样器):AJ-3700型,配备氘灯光源、自动进样器等,上海安杰环保科技有限公司;水浴恒温振荡器:SHZ-C 型,上海博讯医疗生物仪器有限公司;离心机:转速可达 3 000 r/min,50 mL 聚乙烯离心管。

1.2.2 工作条件

1.2.2.1 硝酸盐氮

空心阴极灯电源:50.00 mA;载气(空气)流量:0.5 L/min;工作波长:214.4 nm;负高压:200 V;测量光方式:峰高;狭缝宽度:0.2 nm。

1.2.2.2 氨氮

空心阴极灯电源:50.00 mA;载气(空气)流量:0.5 L/min;工作波长:213.9 nm;负高压:228 V;测量光方式:峰高;狭缝宽度:0.2 nm。

1.2.2.3 亚硝酸盐氮

空心阴极灯电源:50.00 mA;载气(空气)流量:0.5 L/min;工作波长:213.9 nm;负高压:148 V;测量光方式:峰高;狭缝宽度:0.2 nm。

1.3 样品的制备

称取 20.0 g 新鲜土壤样品(去除杂物,手工混匀后)于 250 mL 塑料瓶中,加入 100 mL 1 mol/L 的氯化钾溶液,在 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下以 130 r/min 转速在恒温水浴振荡器中振荡提取 1 h。转移约 50 mL 提取液于 50 mL 聚乙烯离心管中,在 3 000 r/min 的条件下离心分离 10 min,取上层清液直接分析。

2 结果与讨论

2.1 标准工作曲线和检出限

2.1.1 硝酸盐氮

准确移取 0.020、0.040、0.100、0.200、0.400 mL 硝酸盐氮标准溶液(1 000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,加入 2 滴氨基磺酸,用 1 mol/L 氯化钾定容至刻度,摇匀。配制成质量浓度分别为 0.200、0.400、1.00、2.00、4.00 mg/L 硝酸盐氮溶液。按照仪器参考条件,管路连接硝酸盐氮载流溶液,从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,扣除相应空白后的吸光度为纵坐标,绘制标准工作曲线(表 1、图 1)。得出线性方程为 $y=0.0305x+0.0006$,相关系数 $r=0.9999$ 。

表 1 硝酸盐氮系列质量浓度与吸光度

质量浓度 / (mg/L)	0.200	0.400	1.00	2.00	4.00
吸光度 A	0.006 9	0.013 3	0.031 2	0.061 7	0.122 5

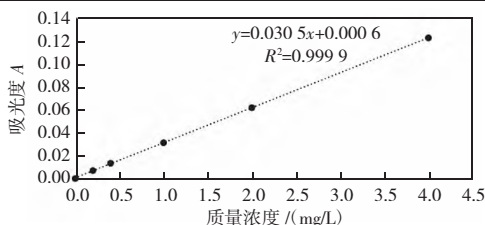


图 1 硝酸盐氮工作曲线

2.1.2 氨氮

准确移取 0.010、0.020、0.050、0.100、0.200 mL 氨氮标准溶液(1 000 mg/L)于 100 mL 容量瓶中,用 1 mol/L 氯化钾定容至刻度,摇匀。配制成氨氮的质量浓度分别为 0.100、0.200、0.400、1.00、2.00 mg/L。按照仪器参考条件,管路连接氨氮氧化剂和载流溶液,从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,扣除相应空白后的吸光度为纵坐标,绘制标准工作曲线(表 2、图 2)。得出线性方程为 $y=0.1179x-0.0003$,相关系数 $r=0.9993$ 。

2.1.3 亚硝酸盐氮

准确移取 0.010、0.020、0.050、0.100、0.200 mL 亚

表 2 氨氮系列质量浓度与吸光度

质量浓度 / (mg/L)	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00
吸光度 A	0.008 4	0.022 6	0.008 4	0.022 6	0.008 4

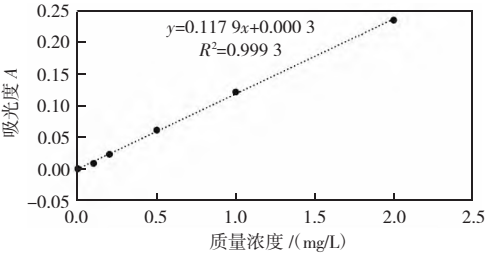


图 2 氨氮工作曲线

硝酸盐氮标准溶液(1 000 mg/L)于 100 mL容量瓶中,用 1mol/L 氯化钾定容至刻度,摇匀。配制成氨氮的质量浓度分别为 0.100、0.200、0.400、1.000、2.000 mg/L。按照仪器参考条件,管路连接载流溶液,从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,扣除相应空白后的吸光度为纵坐标,

绘制标准工作曲线(表 3、图 3)。得出线性方程为 $y=0.128\ 9x+0.003\ 4$,相关系数 $r=0.999\ 7$ 。

表 3 亚硝酸盐氮系列浓度与吸光度

质量浓度 / (mg/L)	0.100	0.200	0.400	1.00	2.00
吸光度 A	0.017 0	0.030 2	0.068 9	0.133 7	0.260 0

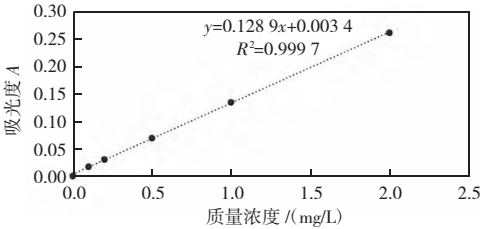


图 3 亚硝酸盐氮工作曲线

分别称取 7 个石英砂作样品进行加标实验,按样品分析的全部步骤,进行平行结果测定,结果见表 4,计算标准偏差,按公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)}\times s$ 计算出硝酸盐氮、氨氮、亚硝酸盐氮的方法检出限分别为 0.18、0.05、0.10 mg/kg。

表 4 测定结果

参数	平行测定结果 /(mg/kg)							平均值 / (mg/kg)	相对偏差 s	t 值	检出限 MDL/ (mg/kg)
硝酸盐氮	1.86	1.93	1.85	1.84	1.92	1.98	1.97	1.91	0.057 7	3.143	0.18
氨氮	1.91	1.92	1.94	1.94	1.92	1.90	1.94	1.92	0.016 2	3.143	0.05
亚硝酸盐氮	1.82	1.79	1.87	1.88	1.84	1.82	1.85	1.84	0.031 3	3.143	0.10

2.2 精密度实验

选取新鲜土壤样品,按样品分析的全部步骤进行处理,在仪器工作条件下平行测定 7 次,测定结果见表 5。

表 5 精密度试验结果

参数	平行测定测定值 /(mg/kg)							平均值 / (mg/kg)	RSD/ %
硝酸盐氮	6.22	6.32	5.92	5.86	6.27	6.17	6.09	6.12	2.9
氨氮	18.70	18.42	18.35	18.61	18.73	18.58	18.61	18.57	0.75
亚硝酸盐氮	1.04	1.06	1.05	1.03	1.03	1.03	1.03	1.04	1.2

由表 5 可知,硝酸盐氮、氨氮、亚硝酸盐氮的相对标准偏差分别为 2.9%、0.75%和 1.2%,表明该方法的精密度良好。

2.3 加标回收实验

选取新鲜土壤样品,分别加入 100 μg 硝酸盐氮、100 μg 氨氮、100 ug 亚硝酸盐氮含量的标准溶液,按样品分析的全部步骤进行处理,平行 7 次进行测定,结果见表 6—表 8。

由表 6—表 8 可知,对硝酸盐氮含量为 6.12 mg/kg、氨氮含量为 18.57 mg/kg、亚硝酸盐氮含量为 1.04 mg/kg

的土壤样品进行了加标分析测定,各参数加标量均为 100 μg,实际样品中硝酸盐氮的加标回收率为 88.6%~101%,氨氮的加标回收率为 89.9%~97.8%,亚硝酸盐氮的加标回收率为 92.3%~ 94.6%,结果表明该方法的准确度高。

表 6 硝酸盐氮加标回收实验结果

测定 序号	本底值 / (mg/kg)	添加量 / (mg/kg)	测定值 / (mg/kg)	回收率 /%	回收率平均 值 /%
1	6.12	9.49	15.74	101	95.1
2	6.12	9.85	15.15	91.7	
3	6.12	9.84	14.84	88.6	
4	6.12	9.73	15.60	97.4	
5	6.12	9.88	15.32	93.1	
6	6.12	9.57	15.37	96.7	
7	6.12	9.78	15.64	97.3	

表 7 氨氮加标回收实验结果

测定 序号	本底值 / (mg/kg)	添加量 / (mg/kg)	测定值 / (mg/kg)	回收率 /%	回收率平均 值 /%
1	18.57	9.49	27.47	93.8	94.7
2	18.57	9.85	28.20	97.8	
3	18.57	9.84	27.42	89.9	
4	18.57	9.73	27.44	91.2	
5	18.57	9.88	28.10	96.5	
6	18.57	9.57	27.76	96.0	
7	18.57	9.78	28.11	97.5	

表 8 亚硝酸盐氮加标回收试验结果

测定序号	本底值 / (mg/kg)	添加量 / (mg/kg)	测定值 / (mg/kg)	回收率 / %	回收率平均值 / %
1	1.04	9.49	10.02	94.6	93.4
2	1.04	9.85	10.20	93.0	
3	1.04	9.84	10.29	94.0	
4	1.04	9.73	10.02	92.3	
5	1.04	9.88	10.23	93.0	
6	1.04	9.57	9.94	93.0	
7	1.04	9.78	10.20	93.7	

3 结论

根据实验结果,对气相分子吸收光谱法测定土壤中硝酸盐氮、氨氮和亚硝酸盐氮的检出限、稳定性和准确性等方面进行了深入研究,建立了气相分子吸收光谱法快速测定土壤中硝酸盐氮、氨氮和亚硝酸盐氮的方法,结果准确、可靠,操作简单易行,可用于土壤样品的批量检测。

4 展望与建议

随着环境保护意识的不断提高,土壤质量监测已成为一项重要的研究领域。气相分子吸收光谱法作为一种具有高灵敏度和准确性的分析方法,在未来将发挥越来越重要的作用。为更好地应用该方法,建议未

来研究重点关注以下几个方面:

- 1)进一步优化实验条件和方法,提高测定方法的稳定性和可靠性;
- 2)加强与其他测定方法的比较研究,验证气相分子吸收光谱法的优势和适用范围;
- 3)开展实际应用研究,将气相分子吸收光谱法应用于不同类型土壤、不同环境条件下的硝酸盐氮、氨氮及亚硝酸盐氮的测定;
- 4)推动方法标准化和规范化,促进气相分子吸收光谱法的广泛应用。

参考文献

- [1] 环境保护部、中华人民共和国国家环境保护标准.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:HJ 634—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [2] 国家环境保护总局,中华人民共和国环境保护行业标准.水质氨氮 气相分子吸收光谱法:HJ/T 195—2005[S].北京:中国环境科学出版社,2005.
- [3] 国家环境保护总局,中华人民共和国环境保护行业标准.水质硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 198—2005[S].北京:中国环境科学出版社,2005.
- [4] 国家环境保护总局,中华人民共和国环境保护行业标准.水质亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法:HJ/T 197—2005[S].北京:中国环境科学出版社,2005.

Study on the Determination of Ammonia Nitrogen, Nitrate Nitrogen, and Nitrite in Soil by Gas-phase Molecular Absorption Spectroscopy

Zhu Jinhua

(Guangdong Green Product Certification and Testing Center Co., Ltd., Guangzhou Guangdong 510000, China)

Abstract: The principle of molecular absorption spectroscopy is to determine the content of nitrate nitrogen, ammonia nitrogen, and nitrite nitrogen in the sample by measuring the spectral absorption at a specific wavelength. The results show that there is a good linear relationship between nitrate nitrogen, ammonia nitrogen, and nitrite nitrogen between 0.10 and 4.0 mg/L, with detection limits of 0.18 mg/kg, 0.05 mg/kg, 0.10 mg/kg, and recovery rates between 88.6% and 101%, respectively. The method has good repeatability and can be used for rapid determination of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen, and nitrite nitrogen in soil.

Key words: gas phase molecular absorption spectrometer; soil; nitrate nitrogen; ammonia nitrogen; nitrite nitrogen

(上接第 43 页)

Preparation and Analysis of Thermal and Electrical Conductivity of Graphene-reinforced Cyanate Resin

Yuan Yong

(College of Automotive and Mechanical Engineering, Zhoukou Vocational and Technical College, Zhoukou Henan 466000, China)

Abstract: In order to improve the thermal and electrical conductivity and properties of cyanate resin, graphene (GNPs) was used to enhance the cyanate resin. The thermal and electrical conductivity of cyanate resin material with different graphene content was studied. The results show that the thermal conductivity of the sample increases with the increase of GNPs addition. When the addition amount is 10%, the thermal conductivity of the sample reaches 0.318 W/(m.K). With the increase of GNPs addition, the electrical conductivity increases rapidly. When GNPs content is 10%, the conductivity of the sample is 0.92×10^{-3} S/m, which is many orders of magnitude higher than that of pure cyanate. This research is helpful to improve the basic properties of cyanate resin materials, and plays a certain theoretical support for the subsequent application in the field of electronics.

Key words: graphene; cyanate ester; thermal conductivity; electric conductivity