

过硫酸盐消化法测定土壤全氮全磷^{*}

錢君先

张达弟

乐羊麟

(中科院南京地理与湖泊所)

(中科院南京土壤所)

(南京林业大学)

摘要

本文介绍了用过硫酸盐消化试样同时测定土壤、沉积物中全氮和全磷的方法。测定结果经与克氏定氮法及酸溶测磷法比较,证明此法准确、方便。

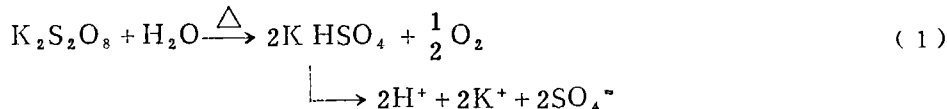
近百年来,测定土壤全氮量一般都沿用克氏法或是在克氏法的基础上作些改进^[1,2,3]。不少文献^[1,4,5,6]认为,此法操作繁琐,消化时间长,耗电量大,需使用大量强酸强碱,而且所测的氮未能将亚硝态氮和硝态氮包括在内。近年来国外报道了^[7]在高压下用碱性过硫酸盐氧化沉积物中的氮,消化产物为硝酸盐,其硝态氮的含量用离子选择性电极标准加入法测定。

测定土壤全磷的经典方法是 Na_2CO_3 熔融法^[1], 但因铂坩埚价格昂贵, 后改用 NaOH 在银坩埚中于 720°C 熔融。为了加快分析速度, 目前常用酸溶法^[1, 2, 3]。本文介绍的过硫酸盐法, 不仅能消化土壤、沉积物中的全部氮, 使之分解转化为硝态氮, 而且同时能消化其中的全部磷, 使之转化为(正)磷酸盐, 分别用紫外法和钼锑抗比色法测定。

过硫酸盐氧化法已被广泛地用于测定水中的全氮和全磷^[8,9]。但该方法用于测定土壤、沉积物的全氮和全磷时,我们发现,由于土壤成份的复杂性导致消化液对光的吸收背景,与一般水样测定就有不同,实验证明必须扣除背景的干扰。本文选择了有代表性的3种土类,即黑土、红壤和含 CaCO_3 高的寒漠土以及安徽巢湖不同剖面不同深度的底泥为试样,对本文介绍的方法测定的结果与克氏法、酸溶法测定的结果进行了比较,以便检验本文所述方法的准确性和可行性。

一、方法原理

过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)在60℃水溶液中,按下面的方程式分解,生成大量 H^+ 和 O_2 :



如果 1 摩尔 $K_2S_2O_8$ 中加有 1 摩尔 $NaOH$, 开始消化液呈碱性, 由于消化过程中生成大量 H^+ , 消化后的消化液就变成酸性。经试验把含有 $0.074M$ 的 $K_2S_2O_8$ 和 $0.075M$ 的 $NaOH$ 溶液作为消化溶液, 当它连同样品一起被稀释 1 倍时, 在高压蒸气灭菌器中 $120^\circ C$ 下加热半小

* 本工作得到中国科学院南京土壤研究所陈家坊、于天仁两位研究员和王振权高级工程师的悉心指导,在此表示衷心的感谢。

时,即完成土壤氮、磷的消化,其消化液的pH变化为12.5→2.0。实验证明,其消化产物为硝酸盐和(正)磷酸盐,证明高压高温下的 $K_2S_2O_8$ 。消化剂比克氏法所用的消化剂有更强的氧化力。实验还证明,土壤或沉积物中的氮只有在碱性条件下才能全部转化为硝酸盐,而由于 H^+ 对磷的分解消化又很重要,因此,NaOH的用量不宜过大,否则会导致磷消化不完全,使结果偏低。本文采用的消化剂浓度是经计算和实验而来的^[6],是最佳浓度。利用这种消化液开始时为碱性,消化过程中变成酸性的特点,使得土壤或沉积物中的全部氮和全部磷在一种消化剂中都得到消化。

二、材 料

(一)试剂

所有试剂都应是分析纯(A·R);所有的溶液都是用去离子蒸馏水配制的。

1. 消化剂溶液:20g过硫酸钾($K_2S_2O_8$)和3g氢氧化钠(NaOH)溶于水中并稀释至1000ml。

2. 氮标准贮备液:称取0.7218g硝酸钾(KNO_3)溶于水中并稀释至1000ml。此液为100 μ g/ml的硝态氮(NO_3^-N)。

3. 磷标准贮备液:称取0.4394g经45℃烘干4—8小时的磷酸二氢钾(KH_2PO_4),用水溶解后加入1ml(1+1) H_2SO_4 溶液并稀释至1000ml。此溶液为100 μ g/ml的磷贮备液。

4. 6.5N硫酸的钼锑贮存液:取180.6ml浓硫酸(H_2SO_4),缓缓加入到400ml水中,不断搅拌,冷却。另称取钼酸铵 $[(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O]$ 20g溶于约60℃的300ml水中,不断搅拌,再加100ml0.5%酒石酸锑钾溶液,冷却后用蒸馏水稀释至1000ml,摇匀,贮于棕色试剂瓶中。

5. 钼锑抗混合显色剂:于100ml钼锑贮存液中,加入1.5g左旋抗坏血酸,此试剂有效期24小时,宜临用前配制。

(二)仪器

1. 50ml具塞比色管为消化容器。25ml具塞比色管供磷测定用。

2. 量液器:供添加试剂用。

3. 高压蒸气灭菌器。

4. 具有200—220nm和660—700nm波长的分光光度计。例如,751型分光光度计能测 NO_3^-N 和 $PO_4^{3-}P$,721型分光光度计能测 $PO_4^{3-}P$ 。

三、实验步骤

(一)消化 称10—50mg的过180目筛孔充分风干的土样或沉积物样于消化容器(干燥的50ml比色管)中(未知含量的土样的称量由文献值来估算^[1])*,加入25ml消化剂溶液,再用 H_2O 稀至50ml,加盖摇匀,用纱布扎紧盖子,放入高压蒸气灭菌器中,在120℃下高压消化30分钟,冷却后取出。吸消化液清液分别进行 NO_3^-N 和 $PO_4^{3-}P$ 测定。

* 见本文后面(八)消化高限中消化称量高限估算式。

另分别吸取 10 μ g/ml 的氮、磷混合标准液 0、1、2、3、4、5、6ml 于 7 个消化容器中,即每管中含氮、磷分别为 0、10、20、30、40、50、60 μ g,以组成标准系列。然后按上法与样品同时消化。

(二)NO₃⁻-N 的测定 由于消化液最后 pH 值为 2,它正好符合紫外测定的 pH 值要求,因此能直接对消化液的上清液进行 200—220nm(由扫描选最佳吸收波长)波长和 276nm 波长处,用 1cm 石英比色皿进行测定,其吸收之差(A₂₀₀—A₂₇₆)对应于工作曲线查出相应的含氮微克数(μ g),除以土重(mg),得全氮含量(μ g/mg),缩小10倍即为全 N%。

(三)PO₄³⁻-P 的测定 吸取消化液的上清液10ml于25ml比色管中,准确加入2.5ml 钼锑抗混合显色剂,加 H₂O 定容至 25ml,摇匀,置于 20—40℃ 温度下显色30分钟后,在 660—700nm 处,用 3cm 比色皿在 751 或 721 分光光度计上进行磷的测定。样品测定值 A₆₆₀ 对应于工作曲线查出相应的含磷量(μ g),除以土重(mg),得全磷含量(μ g/mg),缩小10 倍即为全 P%。

四、结果和讨论

(一)消化剂溶液中K₂S₂O₈和NaOH的浓度

本方法选用每升含K₂S₂O₈20g和 NaOH 3g的溶液(分别含量为0.074M和0.075M)为消化剂溶液,其浓度是根据方法原理计算和反复回收试验而得出的最佳浓度^[8, 9]。实验中发现,如果增加NaOH的浓度,磷的消化就不完全;当NaOH浓度降低时,则氮的消化就不能全部转化为硝酸盐,结果就偏低。

(二)消化过程中pH的变化

据文献报道^[8],当消化液连同样品一起被稀释1倍的情况下消化时,它初始和最后的pH值为12.5和2,我们实验测得值与之基本相同,且消化液中硝酸盐和(正)磷酸盐很稳定,因此,消化液即使放置数日也不致影响分析结果。消化液最后pH为2,正好符合紫外测定 NO₃⁻-N和钼锑抗比色PO₄³⁻-P的要求,而无需再调pH,即可直接进行比色测定。

(三)不同含氮化合物的回收

据文献^[8]报道及作者的实验结果^[9](表1),除了偶氮键和NH=C基团的含氮化合物用碱性过硫酸盐消化法回收率较低外,其余各种含氮化合物的回收率均在97~100%。说明过硫酸盐消化法优于克氏法。

表1 几种含氮化合物的回收

化 合 物	氮加入量 (mg/L)*	氮测得量 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
硫酸铵	2.00(5)	1.95	97.6	3.9
氨基乙酸	2.00(5)	1.98	99.2	1.4
尿 素	4.00(5)	3.96	98.9	0.3
硝 酸 钾	2.00(5)	1.98	99.2	0.5

* 括号内数字为重复次数

(四)各种含磷化合物的回收

对9种含磷化合物进行了回收试验,其回收率在96.5—100.8%^[9],回收较好。

(五)不同方法测定土壤中全氮和全磷的精密度和回收试验

以土39试样(含CaCO₃高的寒漠土)进行试验,其结果见表2。

(六)过硫酸盐消化法与传统方法测定值的相关性

为了比较过硫酸盐消化法和传统方法

表2 不同方法对测定土壤全氮全磷精密度及回收的影响

项目	样号	方法*	含量平均值(%)	样品重复数*	RSD(%)	回收(%)
氮全	土39	TPN	0.104	10	3.8	104
		TKN	0.102	10	3.5	103
全磷	土39	TPP	0.110	10	2.5	101
		TSP	0.110	3	2.8	—

* TPN、TPP分别代表过硫酸盐法测定全氮、全磷；TKN代表克氏氮，TSP代表酸溶法测定全磷。

(克氏氮和酸溶法测全磷)的测定结果,选择巢湖底泥样18个,土壤样5个(黑土1个,红壤2个,含CaCO₃高的黄壤2个),分别用本法和传统方法测定全氮和全磷,其比较结果用回归方式列于表3。

从回归结果可以看出:全氮的相关系数为0.982,全磷的相关系数为0.972,表明过硫酸盐消化法测得值与传统方法之间的相关良好。从回归线斜率看:全氮斜率=1.01,全磷斜率=0.997,即回归线斜率近似为1,回归线差不多通过原点。表明过硫酸盐消化法同时测定土壤和沉积物中的全氮和全磷方法是可行的。

表3 过硫酸盐消化法(y)和传统方法(x)的比较

项目	传统方法	样品数	回归线	相关系数
全氮	TKN	23	$y = 1.01x + 0.001$	0.982**
全磷	TSP	21	$y = 0.997x + 0.0002$	0.972**

** 达1%显著水准。

(七)用紫外法测定NO₃-N,必须扣除背景干扰

开始,我们仅仅测定了消化液上清液的A₂₀₀,其全氮结果总是大于克氏法。后来将标准系列的消化液、水样消化液和土壤消化液上清液分别在DU-7分光光度计上进行190-300nm的自动扫描,发现准标系列和水样的扫描图型相似,而土样的扫描图型就不一样,在265-300nm范围出现一个准平台,即背景,见图1。实测在276nm处的吸收值为最低点,因此选此波长处的吸收值为背景。用两波长吸收之差(A₂₀₀-A₂₇₆)查对工作曲线而算得的全氮量与克氏法相一致。扫描图中的“准平台”是什么引起的?我们进行了下列实验:

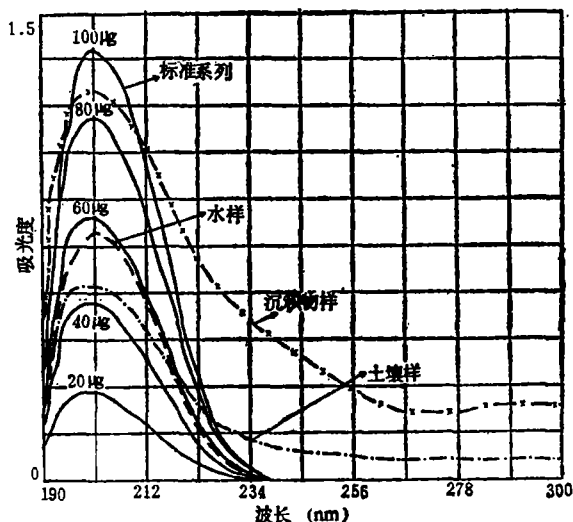


图1 不同样品及标准系列溶液的扫描图

1. 将土样消化上清液分成3份, 其中1份直接在190—300nm扫描, 另2份分别用高速离心1.5万转/分离心10分钟和用不含氮、磷的活性炭吸附, 然后再在190—300nm扫描, 结果3者的扫描图重合, 说明此“准平台”并非是由土壤胶体, 土壤溶胶引起。

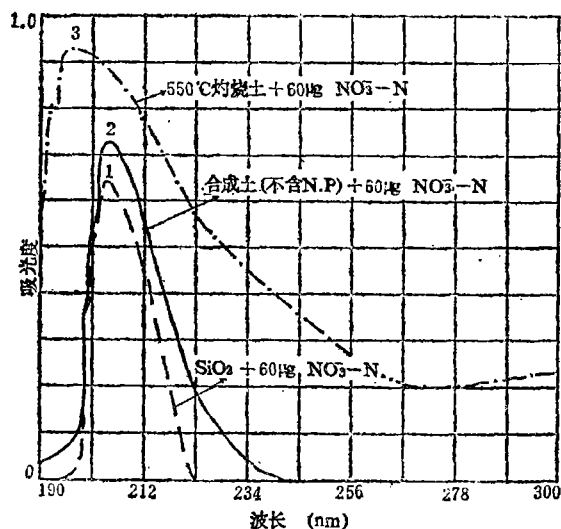


图2 不同处理消化液的扫描图

(八) 消化高限

据文献^[8]介绍, 水样测试的消化高限, 氮为20mg/L。由于土壤或沉积物样品中有机质含量比水样高得多^[1]。土样在进行消化时需消耗大量的氧化剂, 因此消化高限近似为: 水的高限 / $\frac{C}{N}$ (碳与氮含量之比)。通过计算和土壤回收试验, 其称量应为10—60mg。例如土39, $TPN = 0.104\%$, $TPP = 0.110\%$, $\frac{C}{N} = 12$, 根据计算, 其称量高限为40.06mg*。实验发现, 土39的称量为30—40mg时, 全氮全磷的测定值非常满意; 称量为50mg时, $TPN = 0.085\%$, $TPP = 0.088\%$, 称量>50mg时, 全氮全磷值就更低, 说明消化不好。如果土壤样品称量欲增加(超过高限), 在氧化剂浓度不变的情况下, 则用量要相应增加。

参 考 文 献

- [1] 于天仁、王振权主编, 土壤分析化学, 科学出版社, 1988。
- [2] 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, 科学出版社, 1983。
- [3] 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析, 上海科学技术出版社, 1978。
- [4] APHA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, 1193pp, American Public Health Association, New York, 1976。
- [5] Environmental Protection Agency., Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. 460pp. USEPA. Washington, DC. 1979。
- [6] Smrt M. M., Reid F. A. & Jones J. R., Water Res., 15, 919-921, 1981。
- [7] Miles M. Smart, Donald G. Rada and Gary N. Donnermeyer., Water Res. Vol. 17, No. 9, PP. 1297-1211, 1983。
- [8] Junco Ebina, Tsuyoshi Tsutsut and Toyozo Shirai, Water Res. Vol. 17, No. 12, pp. 1721-1726, 1983。
- [9] 钱君龙、府灵敏, 环境科学, 8卷1期, 81—84, 1987。

* 消化称量高限估算式为: $\text{水样消化高限} = \frac{20\mu\text{g/ml}}{\text{全氮含量}(\mu\text{g/mg})} \times \text{碳氮含量比值} \times \text{氧化剂用量(ml)}$