

92-96

第25卷 第3期
1997年6月西北农业大学学报
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol. 25 No. 3
Jun. 199720
土壤和生物中全磷样品的高压蒸汽消解法黄彩海¹ 李合义¹ 段敏² 杨艳红³

(1 陕西省环境监测中心, 西安 710061) (2 陕西省农业科学院, 陕西杨陵 712100)

(3 西安市食品质量监督检验所, 西安 710061)

摘要 利用自制“自控式高压蒸汽消解器”研究了测定土壤、肥料、粮食、蔬菜、食品中全磷时样品的最佳消解条件和方法。消解后样品的全磷, 用钼锑抗光度法测定, 其准确度和精密密度可与凯氏瓶敞口消解法媲美, 但试剂用量和消解时间只需敞口法的 1/3~1/5, 且无实验室环境污染, 可作为有机生物样品的常规消解装置和方法。

关键词 样品消解法, 全磷测定, 生物样品 高压蒸汽消解

中图分类号 O652.4, S132

测定土壤、肥料、粮食、食品等生物样品中的全磷, 样品多采用凯氏瓶敞口消解法^[1,2], 试剂(HNO_3)用量大, 加热时间长, 且消解过程伴有大量 SO_2 , NO_x , Cl_2 等有毒气体放出, 严重污染实验室环境, 不便批量分析。用高压消解弹或罐在烘箱或微波炉中消解样品^[3~5], 温度高, 消解时间短, 可解决实验室环境污染, 但烘箱或微波炉是一种常压加热热源, 放入其中的消解弹或罐在消解样品时, 会产生很大的内压力, 如果消解弹或罐制作质量和密封稍有问题, 会出现漏酸、漏气, 甚至发生爆炸。本文介绍的“自控式高压蒸汽消解器”, 为圆柱形, 用不锈钢卷焊成, 表观容积约 15 dm^3 , 为内热式, 消解温度、压力、时间等用微机控制, 控温范围常温至 175 $^{\circ}\text{C}$, 对应的最大蒸气压力约 0.8 MPa, 控时 0~9 h。消解样品时, 将盛样品和有关试剂的玻璃管或瓶(用 HF 时, 用聚四氟乙烯管或瓶)加塞后放入消解器中, 密封, 接通电源, 在微机控制键盘上输入所需的温度和时间后, 消解器即自动升温、恒温、记时、关机, 这种消解器曾被用于快速消解各种废水, 测定有毒重金属^[6]、化学耗氧量^[7]、总磷、总氮和土壤有机质等。本文报道了用这种消解器消解土壤、肥料、粮食、蔬菜、食品样品, 测定其全磷的方法及结果。

1 材料与方法

1.1 仪器

自控式高压蒸汽消解器(西安国营 262 厂生产); 消解瓶, 100 mL 具塞玻璃三角瓶(用石英砂片竖着塞壁刻一条约 0.5 mm 宽、0.2 mm 深的槽痕); 721 型分光光度计。

1.2 试剂

磷标准贮备液、使用液、钼锑抗混合溶液等试剂按文献[1]配制。所用 HNO_3 , NaOH , HClO_4 , KH_2PO_4 为优级纯, 其余为分析纯, 实验用水为市售高纯水。

收稿日期 1996-09-27

课题来源 陕西省科委资助项目

作者简介 黄彩海, 男, 1952 年生, 高级工程师

1.3 标准曲线

分别吸取 2.00 mg/L 磷标准使用液 0.0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 mL 于 50 mL 比色管中,加水至 25 mL 刻度。加入抗坏血酸 1 mL,摇匀,再加入钼锑混合溶液 2 mL,充分摇匀,放置 15 min,最后用水定容至 50 mL 标线。用 2 cm 比色皿于 700 nm 波长,以试剂空白为参比,测定吸光度,绘制标准曲线。

1.4 样品消解和测定

准确称取过 100 目筛土壤、肥料样,或用粉碎机粉后过 1 mm 筛的粮食、蔬菜等生物样 0.1~0.3 g 于消解瓶中。土壤、肥料样加入 2 mL 6 mol/L HNO_3 和 1.0 mL HClO_4 ,粮食、蔬菜等样加入 20 mL 4.5 mol/L HNO_3 和 1.5 mL HClO_4 ,轻轻摇动,使样品较均匀地分布在三角瓶底部,加塞,放入“自控式高压蒸汽消解器”中,密封,设定消解温度 150℃、恒温时间 1 h,使消解器启动运行,到时间后(自动关电),自然冷却至消解器上压力表指针回零,再旋动放气阀,放掉消解器内余压,开启密封盖,取出三角瓶,转入 50 mL 容量瓶中,冷至室温后定容至标线。土壤、肥料样,测定前用中速滤纸干滤,开始 5 mL 滤液弃去;粮食、蔬菜等消解后,清亮无色,直接分取测定,若因硅含量高,不清亮,也干滤后测定。

取适量消解液(磷含量在 20 μg 以下)于 50 mL 比色管中,稍加稀释,加入 1 滴 1 g/L 酚酞,用 4 mol/L NaOH 溶液中和至刚呈红色,然后用 0.5 mol/L H_2SO_4 中和至红色刚好褪去,加水至 25 mL 刻度,按标准曲线显色方法显色并测定吸光度。

2 结果与讨论

取农田表层土(垆土),风干,过 100 目筛,作为确定土壤、肥料消解条件的试样;以麦乳精(配料有麦精、炼乳、全脂奶粉、奶油、鸡蛋、葡萄糖等)作为确定有机生物样消解条件的试样,不同条件对消解效果的影响程度用磷的测定结果考核。但有机物消解不完全,溶液常呈淡黄色,故对麦乳精还将消解液在 420 nm 波长处的吸光度作为考核指标。

2.1 消解体系的选择

在消解温度、时间等相同条件下,用麦乳精试验了 HNO_3 - HClO_4 , HNO_3 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_4 - HClO_4 , H_2SO_4 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系的消解效果。结果从感观上看,其中 HNO_3 - HClO_4 , HNO_3 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系消解液清亮无色,而 H_2SO_4 - HClO_4 体系消解液呈棕褐色,这是有机物炭化的结果; H_2SO_4 - HClO_4 体系,消解液虽然清亮,但呈淡黄色,表明有机物消解不完全。实验发现,用 A·R 级 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,试剂空白较高,G·R 级未见市售,所以以下实验选择 HNO_3 - HClO_4 消解体系。

2.2 消解温度对消解效果的影响

对土壤和麦乳精样,在 HNO_3 起始浓度分别为 3 和 1.6 mol/L, HClO_4 起始浓度均为 0.04 mol/L,消解时间均为 0.5 h 的条件下,试验了消解温度对消解效果的影响,结果(图 1)表明,在实验范围内,温度对土壤的消解影响不十分明显,超过 135℃,磷的测定值趋于恒定(曲线 1)。但温度对麦乳精消解的影响比较显著,随着温度升高,磷的测定值几乎呈直线上升(曲线 2), $A_{420\text{ nm}}$ 几乎呈直线下降(曲线 3)。这是由于土壤主要是无机矿物质,温度超过一定范围,不再受其影响;而麦乳精主要为有机物,温度越高,越有利 HNO_3 和 HClO_4 对其的氧化分解作用,综合考虑,宜选择 150℃ 消解温度。

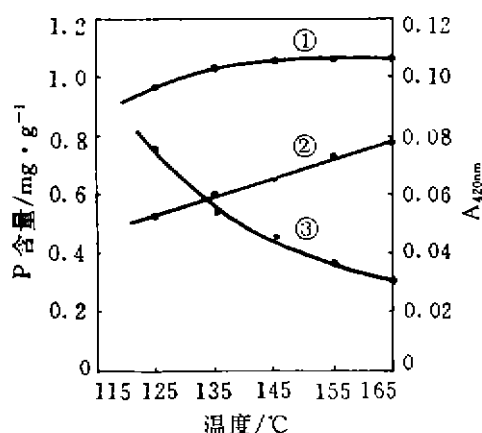
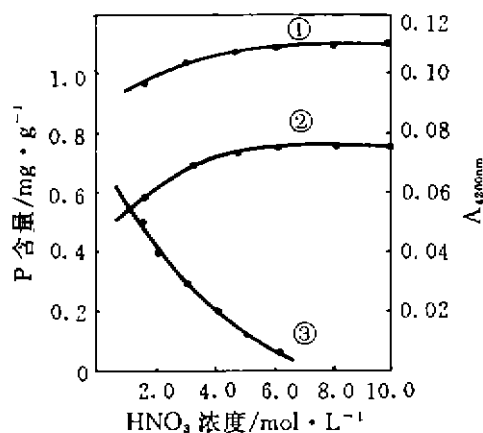


图 1 温度对消解的影响

①土壤;②麦乳精;③麦乳精消解液吸光度(下图同)

图 2 HNO₃ 浓度对消解的影响

2.3 HNO₃ 浓度对消解的影响

在确定的温度和同 2.2 的其他条件下,实验了 HNO₃ 浓度对消解的影响(图 2),结果表明,HNO₃ 浓度对麦乳精消解的影响较大,随着 HNO₃ 浓度增加,磷的测定值迅速上升,A_{420nm}迅速下降,HNO₃ 浓度超过 4.5 mol/L 磷测定值趋于恒定,以后消解实验选用 4.5 mol/L 的 HNO₃ 浓度。HNO₃ 浓度在 3 mol/L 以前,对土壤消解影响也很明显,超过 4.5 mol/L 时,磷测定值稳定不变,但考虑到土壤与麦乳精等有机物的耗酸机理不同,土壤主要由无机物组成,主要靠消耗 HNO₃ 中的 H⁺ 离子,使土壤微粒中各种矿物成份溶解,而麦乳精则主要靠 HNO₃ 中的 N 的氧化性使有机物分解,由于 HNO₃ 还原产生的 NO_x 有重新溶解再变 HNO₃ 而可逆利用的可能,所以土壤宜用 6 mol/L HNO₃ 浓度。

2.4 HClO₄ 浓度对消解的影响

在选择温度、HNO₃ 浓度和同 2.2 的其他实验条件下,试验了 HClO₄ 浓度对消解的影响,结果绘于图 3。由于土壤中有有机物含量较少,所以图中曲线①较平坦,HClO₄ 浓度高于 0.04 mol/L 足够,但考虑到有些土壤有机质含量较高,所以选择 0.06 mol/L。对含有机质的麦乳精从磷测定结果看,HClO₄ 浓度超过 0.04 mol/L 也已够,但是从 A_{420nm} 看,有机物并没有分解完全,随着 HClO₄ 浓度增加,A_{420nm} 还在不断下降,所以对有机生物样品的消解,HClO₄ 浓度选 0.08 mol/L。

凯氏瓶敞口法消解样品时,为了防止爆炸,HClO₄ 总是在用 HNO₃ 将大部分有机物氧化分解掉后加入,而且溶液温度不能太高。本消解法允许 HClO₄ 和 HNO₃ 在常温下同时加入,消解是在高压密封条件下进行,而且消解器中的消解瓶内、外受压基本平衡。实验表明,在加热情况下,只发出微弱崩裂声,不会使消解瓶中溶液溅出,也从未出现玻璃消解瓶破裂。相反,这种微爆炸作用,对内部溶液起搅拌作用,对样品消解完全有促进作用。

2.5 时间对消解的影响

在上述实验确定的条件下,试验了消解时间对消解影响(图4)。从图4可以看出,消解时间超过30 min,土壤和麦乳精中磷的测定值都基本上趋于恒定,麦乳精消解液 $A_{420\text{nm}}$ 值已变得很小,说明高压蒸汽消解样品是快速的,但考虑到有些样品可能比麦乳精更难消解,所以以后实验消解时间选择1 h。

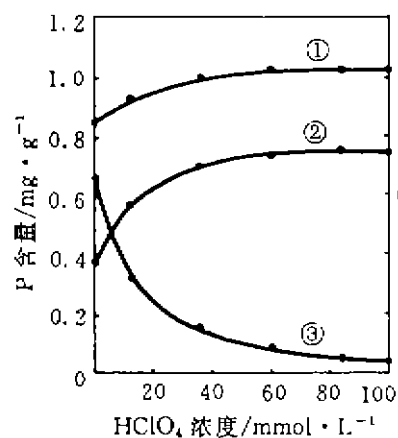


图3 HClO_4 浓度对消解的影响

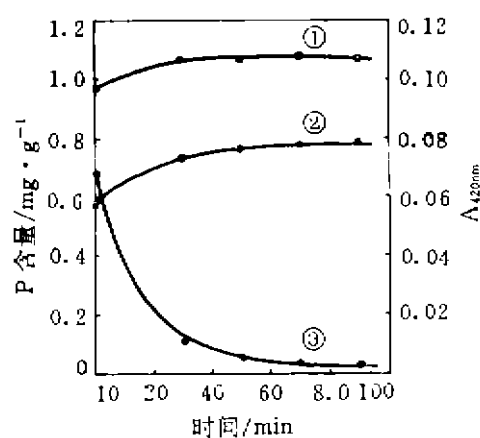


图4 时间对消解的影响

2.6 试样分析的精密性与准确度

附表 用不同消解法测定土壤和生物样品全磷的结果

样 品	高压蒸汽消解 ($n=5$)		凯氏瓶敞口消解 ($n=3$) (mg/kg)	相对误差 (%)
	测定结果 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)		
壤土 1	1105.93	0.2	1094.23	1.1
壤土 2	549.73	0.1	549.67	0.0
黄绵土	383.01	3.4	391.96	-2.3
褐 土	582.27	2.8	585.51	-0.6
水稻土	449.15	3.8	446.91	0.5
牛 粪	2396.65	0.8	2433.41	-1.5
人 粪	611.97	3.1	612.50	0.0
羊 粪	735.30	0.4	736.75	-0.2
鸡 粪	1724.71	0.3	1723.98	0.0
大 米	1100.69	2.3	1080.51	1.9
小 麦	3009.98	3.4	2974.08	1.2
玉 米	2307.37	3.0	2311.23	-0.2
谷 子	2077.20	1.1	2088.44	-0.5
大辣子	4226.09	2.4	4104.73	3.0
大青菜	5609.78	1.2	5560.51	0.9
大白菜	2950.84	1.8	3020.24	-2.3
麦 苗	2706.19	2.8	2713.53	-0.3
麦乳精	755.80	1.4	764.92	-1.4
牛奶粉	5956.00	0.8	5966.60	-0.2
桂圆精	30.88	3.8	29.78	3.7
豆浆晶	1302.79	1.2	1288.40	1.1
黑芝麻糊	2349.27	1.0	2325.65	1.0
葫芦虾	785.17	3.8	787.84	0.3

用所拟定的高压蒸汽消解法消解了 5 种土壤、4 种肥料、3 种蔬菜、1 种植物、4 种粮食、6 种食品样,消解后样品中全磷用钼锑抗光度法测定,5 次平行消解测定结果的最大相对标准偏差为 3.8%,同时用凯氏瓶敞口消解法作对照,结果不同消解方法的测定值非常吻合,相对误差在-2.3%~3.7%(附表)。

3 结 论

测定土壤、肥料、粮食、蔬菜、植物、食品等生物样品中全磷,试样用高压蒸汽消解法消解,温度、时间实现自动化控制,操作简单,试样分解完全,分析结果可靠。尤其对一些有机样品,密封消解,试剂不易挥发,利用率高,消解时间和试剂用量约为凯氏瓶敞口消解法的 1/3~1/5,无实验室污染,批量分析性能好,一次可同时消解 25~30 个样品,实验室使用安全,可作为有机生物样品的常规消解装置和方法。

参 考 文 献

- 1 南京农学院.土壤农化分析.北京:农业出版社,1980,63
- 2 上海商品检验局.食品化学分析.上海:上海科学技术出版社,1979,97
- 3 薛澄泽.增压溶样及其应用.西北农学院学报,1981,(2):89~102
- 4 王定勇,石孝均,樊建.增压溶样——冷原子荧光法测定煤样中的汞.中国环境监测,1996,12(4):20
- 5 张太生,吴忠祥,陈超五.微波消解法在生物样品分析中的应用.中国环境监测,1996,12(3):20~21
- 6 黄彩海,李合义,魏学东等.高压蒸汽消化法测定废水化学需氧量的再研究.中国环境监测,1996,12(3):21~24
- 7 黄彩海,李合义,吴振德.测定废水重金属样品的高压蒸汽消解方法.中国环境监测,1996,12(5):28~30

High Pressure Digestion Method for the Determination of Total Phosphorus Samples of Soil and Organisms

Huang Caihai¹ Li Heyi¹ Duan Min² Yang Yanhong³

(1 Shaanxi Environmental Monitoring Center, Xi'an Shaanxi 710061)

(2 Shaanxi Academy of Agricultural Sciences, Yangling, Shaanxi 712100)

(3 Institute of Food Quality Examination, Xi'an, Shaanxi 710061)

Abstract The optimum conditions and methods to digest the samples with automatic control high pressure digester have been studied so as to determine the total phosphorus in soils, fertilizers, grains, vegetables and foods. The total phosphorus in samples digested is determined spectrophotometrically with Mo-Sb-V, C method. Its accuracy and precision are better than those with open-mouthed kjeldahle bottle method. The quantity of the agents used and the time consumed are only 1/3~1/5 compared with those with open-mouthed kjeldahle bottle method. And the air pollution in the lab can also be avoided. Thus, it can be used as a routine digestion device and method for organic samples.

Key words sample digestion method, total phosphorus determination, organic sample