

过硫酸钾氧化法测定溶液中全氮含量的影响条件研究

杨 绒, 赵满兴, 周建斌

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 研究了过硫酸钾试剂质量、氧化条件(温度和时间)及试验用水类型对过硫酸钾氧化法测定溶液全氮含量的影响。结果表明,不同厂家生产的过硫酸钾产品氧化后,其在220和275 nm波长处的吸收峰存在极显著差异,空白校正吸光值($A_{220} - 2A_{275}$)高达2.5左右,严重影响测定结果的准确性;采用蒸馏水和去离子水对测定结果无明显影响,均可满足试验要求;120~124 °C高压锅氧化30 min的空白吸收值较低,并可定量回收溶液中的尿素态氮和铵态氮,是较为适宜的氧化方式;采用0.15 mol/L NaOH和30 g/L过硫酸钾氧化剂试配,当样品和氧化剂的加入体积比为1:1时,可氧化尿素态氮的最大范围为20 mg/L。

[关键词] 过硫酸钾氧化法;全氮含量测定;氧化条件;影响因素

[中图分类号] S132

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)12-00107-05

测定土壤溶液或水体中的全氮含量,对氮素的营养作用及其迁移的生态环境效应评价具有重要意义^[1]。与溶液中全氮含量的其他测定方法(如开氏法等)相比,过硫酸钾氧化法具有操作简单、快速、适合批量分析等优点,因而引起了不少学者的重视^[2~7]。研究^[8]发现,除了结构较复杂的偶氮键和NH=C基团的含氮化合物外,过硫酸钾氧化法对其余各种含氮化合物的回收率均在97%~100%。因此,该方法最早被应用于海水中全氮含量的测定,经过不断改进和完善,逐渐地被应用于雨水、土壤溶液、土壤浸提液以及植物样品中全氮及全磷的测定^[3,4,9~12]。

但一些研究^[2,6,13]发现,试剂和水的质量、氧化剂和样品的比例、容器中空气的体积、测定时波长定位的准确性以及样品的浑浊程度等因素,均会影响到过硫酸钾氧化法测定结果的准确性。笔者也在研究中发现,应用该法测定土壤浸提液中全氮含量时的空白值常常较高,对测定结果干扰严重。为此,本试验从试剂及水的质量、氧化条件等几个方面对可能产生上述问题的原因进行分析,以期确定该方法适宜的测定条件,从而为应用该方法准确测定土壤浸提液中的全氮含量提供参考。

1 材料与方法

1.1 过硫酸钾氧化法的原理

在60 °C以上的水溶液中,过硫酸钾($K_2S_2O_8$)可分解产生硫酸氢钾和原子态氧^[14],硫酸氢钾在溶液中解离而产生氢离子,故在氢氧化钠的碱性介质中可促使分解过程趋于完全。分解出的原子态氧在高温条件下,可将溶液中含氮化合物氧化为硝酸盐。可用紫外分光光度法于波长220和275 nm处,分别测定其吸光度 A_{220} 及 A_{275} ,通过校正吸光值($A_{220} - 2A_{275}$)计算出溶液中硝态氮的含量,即为溶液中的全氮含量。

不同学者^[2,3,5~7]在应用此法时所采用的氧化剂浓度及氧化条件都有所差别。其中氧化剂中 $K_2S_2O_8$ 和NaOH的浓度分别为10~50 g/L和0.075~0.375 mol/L不等,加入的样品和氧化剂的体积比也有很大差异。本研究中采用周建斌等^[7]曾经提出的0.15 mol/L NaOH和30 g/L $K_2S_2O_8$ 组成的碱性氧化剂,氧化剂和样品的体积比为1:1。目前应用较多的氧化条件有高压锅氧化法(120~124 °C, 30 min)和水浴氧化法(100 °C, 60 min)等^[2~7]。

[收稿日期] 2005-04-22

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30370288)

[作者简介] 杨 绒(1980—),女,陕西兴平人,在读硕士,主要从事土壤中可溶性有机氮的研究。

[通讯作者] 周建斌(1964—),男,陕西大荔人,教授,博士生导师,主要从事植物营养与旱地水肥调控研究。Email:jbzhou@public.xa.sn.cn

1.2 试剂

1.2.1 硝态氮标准贮备液(100 mg/L) 将硝酸钾放在 105~110℃ 烘箱中干燥 3 h, 在干燥器中冷却后, 称取 0.7218 g 溶于水并定容至 1 L, 在 0~10℃ 暗处保存。

1.2.2 硝态氮标准系列 分别吸取上述硝态氮标准贮备液 0, 2, 4, 5, 6, 8 和 10 mL 于 100 mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。

1.2.3 过硫酸钾溶液 分别称取 2 个不同生产厂家的 $K_2S_2O_8$ 3 g, 各自溶解并定容至 1 L 容量瓶中, 然后将其各稀释 10, 20 和 100 倍。

1.2.4 氧化剂溶液 将 6 g NaOH 和 30 g $K_2S_2O_8$ 溶于蒸馏水中并定容至 1 L, 2 个厂家的 $K_2S_2O_8$ 各制 1 份。

1.2.5 尿素态氮溶液(10 mg/L) 称取 0.2174 g 尿素溶解定容至 1 L 容量瓶中, 使用时将溶液稀释 10 倍, 即为 10 mg/L 的尿素态氮溶液。

1.2.5 铵态氮溶液(10 mg/L) 称取 0.4720 g 硫酸铵溶解定容至 1 L 容量瓶中, 使用时将溶液稀释 10 倍, 即为 10 mg/L 的铵态氮溶液。

1.2.6 尿素+硝酸钾溶液(15 mg/L) 吸取 100 mg/L 的尿素态氮溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中, 再加入 5 mL 硝态氮标准贮备液, 定容, 摇匀。

1.3 仪器

25 mL 具塞试管, 高压锅, 水浴锅, UV-7500 型紫外可见分光光度计。

1.4 试验步骤

吸取试样 10 mL (标准系列与样品进行同样处理) 置于 25 mL 带塞的刻度试管中, 加入等体积的氧化剂溶液, 立即加塞, 用布和绳子扎紧管塞, 以防加热氧化时塞子冲出。充分摇匀后进行氧化, 到达规定时间后取出, 冷却至室温后于波长 220 和 275 nm 处, 用 1 cm 石英比色杯以空白作参照测定吸光度 A_{220} 和 A_{275} 。因为在氧化的过程中, 此溶液的 pH 由 12.59 变至 2.28^[7,11], 氧化后的溶液酸度正好符合紫外分光光度法测定硝态氮的酸度要求, 故可直接进行测定, 无需酸化。

2 结果与分析

2.1 不同浓度过硫酸钾溶液在 220 和 275 nm 的吸收值

研究^[13]发现, 过硫酸根离子在 220 nm 波长处有很强的吸收作用, 若氧化后溶液中残留有过硫酸根离子, 则会对总氮测定产生干扰。因此, 本研究选用 2 个不同厂家生产的 $K_2S_2O_8$, 配制成不同浓度的溶液, 测定其吸收值, 结果如表 1 所示。

表 1 不同质量浓度过硫酸钾在波长 220 和 275 nm 处的吸收值

Table 1 Effects of persulfate concentration on the absorbance in 220 and 275 nm

$K_2S_2O_8$ 质量浓度/ (g · L ⁻¹) Concentration of $K_2S_2O_8$	甲厂 Company A			乙厂 Company B			t 值 t value
	A_{220}	A_{275}	$A_{220}-2A_{275}$	A_{220}	A_{275}	$A_{220}-2A_{275}$	
0.03	0.026	0.000	0.026	0.027	0.000	0.027	0.500
0.15	0.119	0.004	0.111	0.116	0.002	0.112	0.866
0.30	0.232	0.009	0.214	0.231	0.006	0.219	0.920
3.00	2.092	0.069	1.954	2.091	0.069	1.953	0.521

注: (1) 表中所列数据为 2 次测定结果的平均值(下同); (2) 对同一浓度下甲厂与乙厂的 $A_{220}-2A_{275}$ 进行 t 检验, 其中 $t_{0.05}=2.776$, $t_{0.01}=4.604$ 。

Note: (1) The data in the table was average of two replications (It's the same for the following tables). (2) The t test was performed on the $A_{220}-2A_{275}$ of the same concentration between the two companies in. $t_{0.05}=2.776$, $t_{0.01}=4.604$.

由表 1 可以看出, 2 个厂家的 $K_2S_2O_8$ 溶液的吸收值之间无显著性差异。随着 $K_2S_2O_8$ 溶液浓度的升高, 溶液在 220 和 275 nm 波长处的吸收值显著升高, 当浓度为 3 g/L 时, 在 220 nm 波长处的吸收值高达 2.09 左右。说明溶液中只要有 0.15~3.00 g/L 的 $K_2S_2O_8$ 残留, 就会对测定产生严重干扰。据胡雪峰等^[15]报道, K_2SO_4 溶液在 220 和 275 nm 波长处的吸收很弱, 当其质量浓度为 40 g/L 时, A_{220}

和 A_{275} 分别为 0.022 和 0.013。因此, 消化过程中应尽量使 $K_2S_2O_8$ 分解转化成 K_2SO_4 , 以消除其对测定结果的影响。

2.2 氧化条件对空白溶液 220 和 275 nm 处吸收值的影响

研究^[16]发现, 过硫酸根离子在 0~126℃ 的分解程度因温度的不同而有差异, 随着温度的升高, $K_2S_2O_8$ 分解逐渐加快直至完全。因此, 本试验选用 2

个不同生产厂家的 $K_2S_2O_8$ 试剂配制氧化剂,分别采用高压锅氧化和水浴氧化 2 种氧化方式,比较不同氧化时间后空白吸收值的大小。

由表 2 可以看出,无论是用高压锅氧化还是用水浴氧化,在相同氧化条件下,2 个厂家生产试剂的空白吸收值之间均存在极显著差异,乙厂 $K_2S_2O_8$ 的空白吸收值明显地高于甲厂,但 2 个厂家的 $K_2S_2O_8$ 溶液吸收值之间无显著差异(表 1);当氧化时间至 90 min 时,乙厂 $K_2S_2O_8$ 的空白吸收值仍高达 2.5 左右,但其空白吸收值如此高的原因尚不清楚。所以,在试验过程中出现空白值过高的现象时,必须对试剂的质量加以检验,否则将严重影响测定结果的准确性。

从表 2 还可知,不同氧化方式相比,在相同氧化时间,高压锅氧化空白溶液的吸收值均明显低于水浴氧化,对于甲厂生产的 $K_2S_2O_8$ 来说,用高压锅氧化 30 min 的空白吸收值甚至低于水浴氧化 90 min 的空白吸收值,这可能与高压锅氧化时温度较高,有利于 $K_2S_2O_8$ 的分解有关。随着氧化时间的延长,用水浴氧化不同时间段的空白吸收值间存在显著差异,时间延长至 90 min 时才与 60 min 时的吸收值无显著差异;而随着氧化时间的延长,用高压锅氧化空白溶液的吸收值之间无显著性差异,说明用高压锅氧化 30 min 时,过硫酸钾就已经几乎完全分解。其他学者也发现^[11],用高压锅氧化 16.15 min 时,有 99.9 % 的 $K_2S_2O_8$ 已经完全分解。

表 2 不同氧化条件对不同氧化剂空白吸收值的影响

Table 2 Effects of oxidizing condition and oxidizers on absorbance of the blanks

氧化时间/min Time	水浴氧化法 Boiled in water			高压锅氧化法 Autoclaving		
	甲厂 Company A ($A_{220}-2A_{275}$)	乙厂 Company B ($A_{220}-2A_{275}$)	t 检验 t test	甲厂 Company A ($A_{220}-2A_{275}$)	乙厂 Company B ($A_{220}-2A_{275}$)	t 检验 t test
30	1.740±0.140 a	2.662±0.010 a	9.249 *	0.270±0.057 a	2.595±0.110 a	26.607 **
45	0.956±0.010 b	2.610±0.010 b	229.369 **	0.261±0.000 a	2.591±0.120 a	26.829 **
60	0.715±0.060 bc	2.511±0.010 c	43.410 **	—	—	—
90	0.433±0.160 c	2.508±0.000 c	17.909 **	0.177±0.040 a	2.576±0.070 a	40.428 **

注:(1)表中同列数据后具有相同字母者,表示同一厂家产品在不同氧化时间 $A_{220}-2A_{275}$ 的方差分析(DMRT)在 5%水平上无显著差异。
(2)**和*表示不同厂家产品在相同氧化时间的 $A_{220}-2A_{275}$ 进行 t 检验,其在 5%和 1%达到显著水平(以下相同),其中 $t_{0.05}=4.303, t_{0.01}=9.925$ 。

Note: (1) Different letters in a same column showed that there were significant differences between the different oxidizing times of the same companies at the 0.05 significant level. (2) ** and * represents the 0.05 and 0.01 levels of significances between the same time of the different companies by the method of t test, respectively ($t_{0.05}=4.303, t_{0.01}=9.925$). It's the same in the following tables.

2.3 不同氧化方式的氧化效果比较

以尿素为试验材料,比较了水浴氧化 60 min 和高压锅氧化 30 min 对尿素及其加入 KNO_3 标准溶液后的回收率。由表 3 可以看出,对尿素和尿素+ KNO_3 溶液而言,用水浴氧化时的回收率分别为

84.74%和 76.46%,而用高压锅氧化时的回收率分别为 100.85%和 96.07%。所以从省时和节能方面综合考虑,用高压锅氧化 30 min 为合适的氧化方式。

表 3 不同氧化方式对尿素回收率比较

Table 3 Recoveries of urea and urea added with potassium nitrate by different oxidized methods

氮化合物 Nitrogen compound	加入氮浓度/ (mg·L ⁻¹) Concentration of added N	测得氮浓度/(mg·L ⁻¹) N concentration measured		氮回收率/% Nitrogen recovery		t 检验 t test
		水浴氧化法 Boiled in water	高压锅氧化法 Autoclaving	水浴氧化法 Boiled in water	高压锅氧化法 Autoclaving	
尿素 Urea	10	8.47	10.25	84.74±2.58	100.85±2.56	9.94 **
尿素 + 硝酸钾 Urea + KNO_3	15	11.47	14.41	76.46±1.77	96.07±1.12	20.92 **

注:对两种氧化方法所得的氮回收率进行 t 检验, $Df=8, t_{0.05}=2.306, t_{0.01}=3.355$ 。

Note: The t test was performed on the nitrogen recovery of the two methods ($Df=8, t_{0.05}=2.306, t_{0.01}=3.355$).

2.4 试验用水类型对全氮测定的影响

采用高压锅氧化 30 min, 评价了试验用蒸馏水和去离子水对不同形态氮素回收率的影响。由表 4 可知, 采用 2 种类型水对尿素和硫酸铵的回收率为

98.9%~100.4%, 各处理的标准差均小于 3%。由此可见, 2 种类型的水均可满足试验要求。其他学者的研究^[17]也得到了类似结果。

表 4 试验用水类型对氮素回收率的影响

Table 4 Effect of experimental water on the recoveries of urea and ammonium sulfate

氮化合物 Nitrogen compounds	加入氮浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) Concentration of added N	测得氮浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) N concentration measured		氮回收率/% Nitrogen recovery		<i>t</i> 检验 <i>t</i> test
		蒸馏水 Distilled water	去离子水 Deionized water	蒸馏水 Distilled water	去离子水 Deionized water	
尿素 Urea	10	10.03	9.92	100.3±1.68	99.2±0.6	1.24
硫酸铵 Ammonium sulfate	10	10.04	9.89	100.4±3.00	98.9±1.3	0.90

注 (Note): $Df=8$, $t_{0.05}=2.306$, $t_{0.01}=3.355$ 。

2.5 高压锅氧化法的氧化范围

用高压锅氧化 30 min 后, 0, 10, 15, 20, 25, 50, 75 和 100 mg/L 的尿素态氮标准系列的回收率分别为 100.36%, 102.93%, 98.16%, 90.45%, 85.76%, 44.61%, 28.32% 和 22.97%。说明选用 0.15 mol/L NaOH 和 30 g/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 这一氧化剂配比, 用高压锅氧化法进行氧化, 其氧化尿素态氮的最大范围为 20 mg/L。Yu 等^[3]报道, 选用 0.075 mol/L NaOH 和 10 g/L 过硫酸钾配成氧化剂, 样品和氧化剂体积比为 1:1 时, 对尿素态氮的测定上限为 50 mg/L。而 Ebina 等^[11]采用 0.075 mol/L NaOH 和 20 g/L 过硫酸钾配成的氧化剂以及同样的氧化剂和样品的体积比例, 测定的氮氧化范围却为 20 mg/L, 比 Yu 等^[3]报道的氮氧化范围低了 30 mg/L。Hagedorn 等^[2]采用 0.175 mol/L NaOH 和 20 g/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 配成氧化剂, 加入样品和氧化剂体积比为 3:2, 其测定氮被完全氧化的范围为 18 mg/L。不同学者结果的不同, 除与采用的氧化剂浓度及加入的样品和氧化剂比例不同有关外, 也可能与采用的不同氧化方法有关。

3 结 论

(1) 过硫酸钾本身在 220 nm 波长处有较强的吸收值, 只要溶液中有 0.15~3.00 g/L 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 残留, 就会对测定产生严重干扰。因此, 保证氧化过程结束后加入的过硫酸钾完全分解是降低试验测定误差的基本途径。水浴氧化和高压锅氧化两种氧化方式相比, 高压锅氧化 30 min 的空白吸收值低, 并且可定量回收尿素态氮和铵态氮, 是较为适宜的氧化方式, 采用蒸馏水或去离子水均可满足试验要求。

(2) 尽管 2 个厂家生产的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的 A_{220} 和 A_{275} 间无显著差异, 但是经氧化后其空白溶液的 A_{220} 和 A_{275} 之间却存在极显著差异, 其原因目前尚不清楚, 还有待于进一步研究。误用了质量差的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 产品是空白吸收值偏高的主要原因。

(3) 氧化剂浓度及加入样品和氧化剂的比例不同, 其氧化范围也有很大不同, 本试验采用 0.15 mol/L NaOH 和 30 g/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 配比, 且样品和氧化剂的加入比例为 1:1 时, 其氧化尿素态氮的最大范围为 20 mg/L。

[参考文献]

- [1] 周建斌, 陈竹君, 郑险峰. 土壤可溶性有机氮及其在氮素供应及转化中的作用[J]. 土壤通报, 2005, 36(2): 244-248.
- [2] Hagedorn F, Schleppe P. Determination of total dissolved nitrogen by persulfate oxidation[J]. J Plant Nutr Soil Sci, 2000, 163: 81-82.
- [3] Yu Z S, Northup R R, Dahlgren R A. Determination of dissolved organic nitrogen using persulfate oxidation and conductimetric quantification of nitrate-nitrogen[J]. Commun Soil Sci Plant Anal, 1994, 25: 3161-3169.
- [4] Murphy D V, Macdonald A J, Stockdale E A, et al. Soluble organic nitrogen in agriculture soils[J]. Biol Fertil Soils, 2000, 30: 374-387.
- [5] Bronk D A, Lomas M W, Glibert P M, et al. Total dissolved nitrogen analysis: comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods [J]. Marine Chemistry, 2000, 69: 163-178.
- [6] Cabrera M L, Beare M H. Alkaline persulfate oxidation for determining total nitrogen in microbial biomass extracts [J]. Soil Sci Soc Am J, 1993, 57: 1007-1012.

- [7] 周建斌,李生秀. 碱性过硫酸钾氧化法测定溶液中全氮含量氧化剂的选择[J]. 植物营养与肥料学报,1998,4(3):299-304.
- [8] 钱君龙,潘红玺,张连弟,等. 纸和纸板中有机氮测试新法[J]. 林产工业,1995,22(2):42-43.
- [9] Koroleff F. Determination of nutrients[A]. Koroleff F. Methods of seawater analysis[C]. Weinheim, Germany: Verlag Chemie, 1983. 168-169.
- [10] Cornell S E, Jickells T D. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric aerosol: a comparison of UV and persulfate oxidation methods [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 833-840.
- [11] Ebina J, Tsutsui T, Shirai T. Simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in water using peroxodisulfate oxidation [J]. Water Res, 1983, 17(12): 721-726.
- [12] 吕伟仙,葛 滢,吴建之,等. 植物中硝态氮、铵态氮、总氮测定方法的比较研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(2): 204-206.
- [13] 张维东,林 峰. 对提高水质总氮测定结果准确度的探讨[J]. 山东环境, 1998, (4): 15-16.
- [14] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 第3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 278-280.
- [15] 胡雪峰,沈铭能. 碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测水体总氮[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(1): 40-41.
- [16] 蒋燕敏,何 燕. 温度对总氮测定的影响研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(2): 41-43.
- [17] 王栋春,蒋风华. 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测水中总氮空白用水的选择[J]. 黑龙江环境通报, 2003, 27(1): 80-81.

Effects of different conditions on the determination of total nitrogen in solution by persulfate oxidation method

YANG Rong, ZHAO Man-xing, ZHOU Jian-bin

(College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: This study evaluated the effects of the potassium persulfate products from two different companies, oxidizing methods (boiled water and autoclave) and the types of pure water used in the experiment on the accuracy of total nitrogen in solution determined by persulfate oxidation method. The results showed that there were significant differences in absorbance (at 220 and 275 nm) after autoclaving between the different potassium persulfate products produced by different companies; the blank absorbance of a product was as high as 2.5, and had a significant effect on the determination of the method. The types of water, i. e., distilled water or deionized water, had no significant effects on the N recovery of urea. Autoclaving oxidation method (30 min at 120 °C) was considered to be the optimum oxidizing method, which had a lower blank absorbance, and the urea-nitrogen and ammonium-nitrogen could be recovered completely. When the volume ratio of oxidizing reagent (0.15 mol/L NaOH and 3.00 g/L $K_2S_2O_8$) to sample was 1:1, the maximum oxidation concentration of urea-nitrogen was about 20 mg/L.

Key words: potassium persulfate oxidation method; determination of total N; oxidizing conditions; affecting factors