



吴学丽,臧宏伟,于立芝.连续流动注射分析测定沼液中全氮和全磷含量[J].黑龙江农业科学,2021(10):103-106.

连续流动注射分析测定沼液中全氮和全磷含量

吴学丽¹,臧宏伟²,于立芝³

(1.中国科学院 海岸带研究所,山东 烟台 264003;2.山东省烟台市农业科学研究院,山东 烟台 265500;3.中国农业大学 烟台研究院,山东 烟台 264670)

摘要:为提高沼液中氮、磷含量的检测效率和准确性,采用石墨消解仪消解沼液样品,应用连续流动注射分析仪测定沼液中氮、磷含量,研究了该方法的正确度、精密密度、检出限和定量限。结果表明:氮的平均回收率为96.75%~104.50%,磷的回收率为100.82%~101.47%;测定结果具有较好的重复性和重现性;确定了全氮的检出限为10 mg·L⁻¹、定量限为30 mg·L⁻¹,全磷的检出限为4 mg·L⁻¹、定量限为12 mg·L⁻¹。该方法可用于沼液中全氮和全磷含量的快速高效测定。

关键词:连续流动注射分析仪;沼液;全氮;全磷

我国是畜禽养殖大国,每年产生大量的畜禽养殖粪水,经厌氧发酵后形成沼液,沼液农用是资源再利用的有效途径^[1]。沼液中含有一定氮、磷、钾等营养成分,以及作物所需的微量元素和B族维生素等^[2-5],对促进和调节植物生长发育过程、防治病害、提高作物的产量和质量具有重要的作用^[6-8]。及时准确地了解沼液中氮、磷的含量有利

于促进沼液在农业生产中的科学应用。传统的全氮测定方法主要有凯氏定氮法和杜马斯燃烧法^[9-11],传统测定磷的方法主要是磷钼酸喹啉重量法和钼酸铵分光光度法^[12-14],采用传统方法检测沼液中的氮、磷操作过程繁琐、成本比较高。连续流动注射分析方法具有速度快、精度高的优势,可以同时测定样品中的氮、磷,已有将该方法用于土壤、水质中氮、磷检测的相关研究^[15-19],但鲜见应用该方法测定沼液中氮、磷含量的报道。本研究探讨了应用连续流动注射分析仪同时检测沼液中的氮、磷含量正确度、精密密度、检出限和定量限等问题,以确定应用该方法测定沼液中氮、磷的可行性,为提高沼液中氮、磷含量检测的效率和准确性提供方法和依据。

收稿日期:2021-07-03

基金项目:2018年农业领域地方标准制修订计划(鲁质监标发[2018]18号)。

第一作者:吴学丽(1981—),女,博士,工程师,从事技术支撑和仪器研发工作。E-mail:xlwu@yic.ac.cn。

通信作者:于立芝(1963—),女,学士,教授,从事资源与环境、农业标准化方面的教学与科研工作。E-mail:yulizhi8656@sina.com。

Effect of Water Stress on Bamboo-willow (*Salix fragilis* L.) Growth

WU Chun-xia¹, LI Yang², LI Hao-yu², WANG Wen-quan², FAN Jing-long³, KUANG Dai-hong³

(1. Activated Carbon Branch of National Energy Group Xinjiang Energy Limited Company, Urumqi 830000, China; 2. College of Prataculture and Environmental Sciences, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China; 3. Xinjiang Institute of Ecology and Geography, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

Abstract: In order to promote the cultivation of bamboo-willow in constructed wetlands in arid areas of Xinjiang, in this experiment, the potted bamboo-willow seedlings were taken as the object, and five water treatment gradients were set up, which were flooding, wet, moderate, dry and extremely dry. Through the measurement of growth, physiological indexes and observation of cell morphology of bamboo-willow under different water conditions, the effects of water stress on the growth of bamboo-willow were studied. The results showed that: with the extension of water stress time, the bamboo-willow in the flooding group took root by air, and the leaves became yellow and slender. The leaves in 21 d and 30 d groups were curled and fell off, and the branches shrank and dried. The survival status of the three and seven day groups was the best. The cell membrane permeability and MDA content of each treatment showed flooding > 3 d > 7 d > 21 d, indicating that long-term drought stress will destroy the biofilm structure of bamboo-willow. The best survival state of bamboo-willow was to keep the soil moisture content in the range of 15.5%~53.5%.

Keywords: bamboo-willow; water stress; growth characteristics; physiological characteristics; cell morphology

1 材料与方法

1.1 原理

在高温的条件下,沼液经浓硫酸消解,稀释后用连续流动注射分析仪测定氮和磷的含量。

1.2 仪器与试剂

智能石墨消解仪(SH220N),山东海能科学仪器有限公司生产;连续流动注射分析仪(Auto-Analyzer III),德国 Seal 公司生产。

主要试剂有硫酸、硫酸铵、Brij-35、二氯异氰脲酸钠、乙二醇四乙酸二钠、盐酸、氢氧化钠、硝普钠、水杨酸钠、柠檬酸钠、丙酮、钼酸铵、酒石酸钾锑、抗坏血酸、磷酸二氢钾、十二烷基硫酸钠和酒石酸锑钾。

1.3 样品的消解与测定

石墨消解仪消解沼液,准确吸取充分混匀的沼液 5 mL,置入凯氏消解管的底部,加 10 mL 硫酸,瓶口放置小漏斗或连接废气收集罩,石墨消解仪缓慢升温至 420 ℃消解,直至样品溶液清亮透明,取出消解管,室温下冷却。将消解液移入 100 mL 容量瓶中,加水定容。同时做空白试验。采用连续流动注射分析仪测定氮和磷。

1.4 测定方法的正确度

根据国家标准“GB/T 27417—2017”^[20],测量结果的正确度用于表述无穷多次重复性测定结果平均值与参考值之间的接近程度,正确度意味着存在系统误差,通常用偏倚表示,测定结果的偏倚通过回收试验进行评估。

$$R=(C_1-C_2)/C_3$$

式中: C_1 为加标之后测定的浓度; C_2 为加标之前测定的浓度; C_3 为加入目标物后的理论浓度。

沼液中氮的含量为 124.5 mg·L⁻¹,磷的含量

为 35 mg·L⁻¹。氮设置 3 个添加水平,分别为 50, 100 和 500 mg·L⁻¹;磷设置 3 个添加水平,分别为 5,10 和 50 mg·L⁻¹。石墨消解仪消解,消解方法同沼液样品。

1.5 测定方法的重复性精密度

采用实验室内重复测定的变异系数评价方法的重复性^[7],重复性测定通常应当在自由度为 6 的情况下测定,根据重复测定数据的变异系数确定重复性精密度。

1.6 测定方法的再现性精密度

采用实验室内再现性表示其再现性精密度^[20]。制定 3 个浓度氮标准系列溶液分别为 50, 100 和 500 mg·L⁻¹,制定 3 个浓度的磷标准溶液分别为 5,10 和 50 mg·L⁻¹,石墨消解仪消解,消解方法同沼液样品。

1.7 测定方法的检出限及定量限

采用空白标准偏差法评估检出限^[20],样品空白独立测试 10 次,样品空白平均值+3 即为检出限(适用于标准差非零时)。3 倍的检出限作为定量限。空白试验,蒸馏水代替样品,加浓硫酸 5 mL,420 ℃条件下,石墨消解仪消解 2 h,消解液定容至 100 mL,流动注射分析仪测定氮、磷含量。

1.8 数据分析

试验数据采用 SPSS 17.0 进行分析。

2 结果与分析

2.1 测定方法的正确度

由表 1 可知,氮平均回收率为 96.75%~104.50%,磷的回收率为 100.82%~101.47%,符合国家标准 GB/T 27417—2017 中关于回收率的要求^[20]。

表 1 沼液中氮和磷测定方法正确度结果

元素	添加水平/ (mg·L ⁻¹)	回收率/%						平均回 收率/%	标准要 求/%
		1	2	3	4	5	6		
氮	50	103.60	99.46	93.86	93.06	93.46	97.06	96.75	90~110
	100	103.70	104.5	105.90	105.50	109.70	113.50	107.10	90~110
	500	102.50	105.10	105.10	105.80	104.70	104.10	104.50	95~105
磷	5	98.70	110.30	99.20	106.30	92.30	99.60	101.04	90~110
	10	89.70	109.60	103.60	95.90	97.20	112.80	101.47	90~110
	50	102.40	98.50	101.80	95.80	104.80	101.60	100.82	90~110

2.2 测定方法的重复性精密度

由表 2 可知,在各添加水平下试验室内的氮、磷测定重复变异系数分别为 3.66%和 3.70%,均符合国家标准 GB/T 27417—2017 的要求^[20],说明该测定方法重复性良好。

2.3 测定方法的再现性精密度

由表 3 氮和磷的测定方法再现性试验结果可以看出, F 小于 F_{crit} ,所以 3 个浓度氮、磷重复测定数据之间无差异,说明同一实验室内沼液中氮、磷测定结果具有较好的重现性。

2.4 测定方法的检出限(LOD)及定量限(LOQ)

由表 4 中可知,全氮的检出限为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,定量限为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;全磷的检出限为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,定量限为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 2 实验室内氮和磷测定方法的重复性精密度结果

项目	氮的测定值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	磷的测定值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	103.7	53.6
2	104.5	51.2
3	105.9	50.9
4	105.5	50.8
5	109.7	49.3
6	113.9	52.4
7	113.5	47.9
变异系数/%	3.66	3.70
标准要求/%	5.3	7.6

注:测定氮的添加水平为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,磷的添加水平为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 3 实验室内氮和磷测定方法再现性精密度测定结果

标准系列/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		测定值/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)			F	P	F_{crit}
		重复 1	重复 2	重复 3			
氮	50	58.1	57.3	57.9	2.89E-06	0.999997	5.143253
	100	104.5	105.9	105.5			
	500	525.5	525.1	523.5			
磷	5	4.93284	4.96024	4.97864	0.000331	0.999669	5.143253
	10	10.95524	10.36024	9.71964			
	50	51.17564	50.88364	50.78324			

表 4 空白试验氮和磷测定结果

项目	氮的含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	磷的含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	7.80	0.855
2	7.20	0.703
3	6.00	0.685
4	5.60	0.653
5	6.20	0.675
6	5.60	0.630
7	8.20	0.668
8	5.80	0.631
9	7.20	1.197
10	6.00	1.369
平均值	6.56	0.8066
平均偏差	0.832	0.2002
标准偏差	0.9559	0.2622
相对平均偏差/%	12.6829	24.8202
相对标准偏差/%	14.5719	32.5021

3 讨论与结论

应用连续流动注射分析仪测定沼液中的全氮和全磷含量量,该测定方法正确度和精密度符合国家标准 GB/T 27417—2017 要求^[20]。氮的平均回收率为 96.75%~104.50%,磷的回收率为 100.82%~101.47%;重复性精密度,实验室内的氮、磷测定重复变异系数分别为 3.66%和 3.70%;再现性精密度,3 个浓度氮、磷重复测定数据之间无差异,测定结果具有较好的重现性。确定了该方法全氮的检出限为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、定量限为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;全磷的检出限为 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、定量限为 $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

本方法具有快速、方便的优点,回收率、正确度和精密度均符合相关要求,适用于大批量沼液样品的测定,该方法可替代传统常规的方法应用于沼液中全氮、全磷的测定。

在研究流动注射分析方法测定沼液中的全

氮、全磷的正确度、精密度、检出限和定量限等方面的问题时,有必要选用常规的方法进行对比分析,并对样品的消解条件进行优化研究。通过试验样品和批量样品分析对比研究,科学分析该方法替代传统方法理论依据和实证案例,科学设置仪器的参数,确保仪器处于最佳试验条件,提高分析效率、降低分析成本。样品消解的温度、时间,硫酸的用量等条件均需要进一步研究,并进行优化。

参考文献:

- [1] 安龙,王晓丽,张新建.沼液利用技术及风险分析[J].天津农业科学,2016,22(8):48-50,60.
- [2] 陈为,孟红英,王永军.沼渣、沼液的养分含量及安全性研究[J].安徽农业科学,2014,42(23):7960-7962.
- [3] 沈其林,单胜道,周健驹,等.猪粪发酵沼液成分测定与分析[J].中国沼气,2014,32(3):83-86.
- [4] 霍翠英,吴树彪,郭建斌,等.粪发酵沼液中植物激素及喹啉酮类成份分析[J].中国沼气,2011,29(5):7-10.
- [5] 宋成芳,单胜道,张妙仙.畜禽养殖废弃物的浓缩及其成分[J].农业工程学报,2011,27(12):256-259.
- [6] 赵麒麟.旱旱轮作模式下沼液连续施用对土壤质量和玉米产量及品质的影响研究[D].雅安:四川农业大学,2012.
- [7] 陈艳.沼液沼渣在番茄生产中的应用研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2013.
- [8] 曹云,常志州,马艳,等.沼液处理对土壤辣椒疫霉菌抑制效果及土壤性状的影响[J].农业环境科学学报,2014,33(3):539-546.

- [9] 秦琳,黄世群,仲伶俐.杜马斯燃烧法和凯氏定氮法在土壤全氮检测中的比较研究[J].中国土壤肥料,2020(4):258-265.
- [10] 中华人民共和国农业部.水溶肥料 总氮、磷、钾含量的测定:NY/T 1977—2010[S].北京:中华人民共和国农业部,2010.
- [11] 中华人民共和国农业部.肥料 总氮含量的测定:NY/T 2542—2014[S].北京:中华人民共和国农业部,2014.
- [12] 颜军,沈月,陈思力.水溶肥料中磷含量测定方法研究[J].磷肥与复肥,2021,36(3):35-36,39.
- [13] 吴思慧,吴彩红,薛文超.钼酸铵分光光度法测定总磷的方法研究[J].广州化工,2020,48(7):96-97,159.
- [14] 国家环境保护局.水质 总磷的测定钼酸铵分光光度法:GB 11893—1989[S].北京:国家环境保护局发布,1990.
- [15] 徐立松.连续流动注射分析法测定土壤中全氮、全磷[J].中国资源综合利用,2020,38(10):34-36.
- [16] 吴晓荣,叶祥盛,赵竹青.流动注射法与凯氏定氮法测定土壤全氮的比较[J].华中农业大学学报,2009,28(5):560-563.
- [17] 林云生.流动注射分析仪同时测定水样中的总氮和总磷[J].化工管理,2019,4:35-36.
- [18] 谢文强,QUAArTuo 型连续流动注射仪同时测定水中总磷总氮[J].绿色科技,2020(4):55-57.
- [19] 庞世花,沈彦辉,杨元光.连续流动分析仪测定土壤有效磷方法的优化[J].北方园艺,2018(7):94-98.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.合格评定 化学分析方法确认和验证指南:GB/T 27417—2017[S].北京:中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局、中国国家标准化管理委员会发布,2018.

Determination of Total Nitrogen and Total Phosphorus Content in Biogas Slurry by Continuous Flow Injection Analyzer

WU Xue-li¹, ZANG Hong-wei², YU Li-zhi³

(1. Institute of Coastal Zone, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264002, China; 2. Yantai Agricultural Science and Technology Institute, Yantai 265500, China; 3. Yantai Institute, China Agricultural University, Yantai 264670, China)

Abstract: In order to improve the efficiency and accuracy of the total nitrogen and phosphorus content detection in biogas slurry, the samples of biogas slurry were digested by graphite digester and the content of nitrogen and phosphorus in biogas slurry was determined by continuous flow injection analyzer. The accuracy, precision, detection limit and quantitative limit of the method were studied. The results showed that the average recoveries of nitrogen and phosphorus were 96.75%-104.50% and 100.82%-101.47%, respectively. The results showed good repeatability and reproducibility. The detection limit of total nitrogen was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the quantitative limit was $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the detection limit of total phosphorus was $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ the quantitative limit was $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. This method can be used for rapid and efficient determination of total nitrogen and total phosphorus in biogas slurry.

Keywords: continuous flow injection analyzer; biogas slurry; total nitrogen; total phosphorus