

电热板消解—连续流动分析仪法测定植物样品中的氮、磷

杨树俊, 韩张雄*, 金露, 张树雄, 李春苗, 端爱玲

(江苏省环境地质调查大队, 江苏 南京 210012)

摘要:为了提高植物样品中的氮、磷检测效率,本方法采用电热板消解法前处理样品,连续流动分析仪法同时测定样品中氮、磷含量,对电热板消解条件进行优化,缩短了消解时间,对流动分析仪操作过程进行调试,优化进样速率、稀释倍数等条件,结果显示氮和磷方法检出限分别为0.1%、0.009%。精密度和相对误差均小于5%,对新鲜植物样品进行加标回收检测,回收率范围为88.4%~111%,证明本方法可用于同时快速测定植物样品的氮、磷含量。

关键词:电热板消解;连续流动分析仪;氮;磷

中图分类号:O657 文献标识码:A 文章编号:1009-8143(2026)01-0023-05

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.01.04

Determination of Nitrogen and Phosphorus in Plant Samples by Electrothermal Plate Digestion and Continuous Flow Analyzer

Yang Shu-jun, Han Zhang-xiong*, Jin Lu, Zhang Shu-xiong, Li Chun-miao, Duan Ai-ling

(Jiangsu Provincial Environment Geological Survey Brigade, Nanjing, Jiangsu 210012, China)

Abstract:To enhance the detection efficiency of nitrogen and phosphorus in plant samples, this method employs an electric hot plate digestion method for sample pretreatment, and a continuous flow analyzer method for simultaneous determination of nitrogen and phosphorus content in the samples. The digestion conditions of the electric hot plate were optimized to shorten the digestion time, and the operation process of the flow analyzer was debugged to optimize conditions such as sample injection rate and dilution ratio. The results showed that the detection limits of nitrogen and phosphorus were 0.1% and 0.009%, respectively. The precision and relative error were both less than 5%. The recovery test was conducted on fresh plant samples, with a recovery rate ranging from 88.4%–111%. This proves that this method can be used for simultaneous and rapid determination of nitrogen and phosphorus content in plant samples.

Key words: electrothermal plate digestion; continuous flow analyzer; Nitrogen; Phosphorus

引言

氮作为“生命元素”,对植物的生长发育具有重要意义,植物对其需求量巨大^[1-2]。通过氮元素,植物可以合成所需的蛋白质,促进生长,植物叶面积增大,光合作用增强。氮元素影响植物生长和新陈代谢的全过程。磷元素同样是植物体中不可缺少

的营养元素。磷的存在会促进植物的生长发育,提高植物的抗逆性,提高果实质量;植物缺磷将导致其生长异常^[3-4]。因此快速准确测定植物体内的氮和磷含量意义重大。

目前,植物中氮的检测前处理主要采用硫酸与混合加速剂加热消解法^[12-13]。植物中磷的前处理方法很多,主要有干法灰化法^[5]、敞开湿法消解法^[6]、高

收稿日期:2025-08-12

基金项目:江苏省2023年“双创人才”项目(JSSCRC2023515);太湖流域重要生态功能区生态地质环境综合调查项目(2022503-8);紫金山英才先锋计划高层次创新人才项目(202206270)

第一作者简介:杨树俊(1992—),男,硕士/工程师,主要从事化学检测研究。E-mail:sjyang92@163.com

通讯作者简介:韩张雄(1982—),男,博士/高级工程师,主要从事土壤污染检测研究。E-mail:han10260@163.com

压密闭消解法^[7]、微波消解法^[8-10]、电热板消解法^[11]等,这些方法鲜有将两种元素同时进行检测。例如 NY/T 2017-2011《植物中氮、磷、钾的测定》中,全氮采用凯氏定氮仪法,全磷采用钒钼黄比色法^[14]分别检测。随着分析仪器技术的发展,检测效率提高,新的分析仪器被应用于植物中氮、磷的检测。杨亚丽^[13]等采用流动分析仪法检测总氮,避免了凯氏定氮法试剂消耗大的缺点。端爱玲^[9]等采用电感耦合等离子体光谱法检测总磷,减少人工比色法的繁琐过程,极大提高检测效率。此外有学者以比色原理为基础,采用连续流动法来代替人工比色,使得植物全磷检测更加流程化^[15-16]。由于体系干扰的存在,以上研究鲜有将二者联合检测。总结前人的研究,连续流动分析仪可用于植物总氮和总磷的检测,为此本研究以 NY/T 2017-2011 前处理过程为基础,将植物中总氮和总磷同时消解同时检测,极大地缩短样品检测时间,提高检测效率。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

连续流动分析仪:SAN⁺型,荷兰 Skalar 公司。

超纯水机:Milli-Q® IQ 7000 型,默克公司。

磷标准溶液:GBW(E)080584,1 000 mg/L±10 mg/L,山东省冶金科学研究院有限公司。

总氮标准溶液:GSB 04-2837-2011,1 000 mg/L±5 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心。

生物成分标准物质:柑橘叶(GBW10020)、大米(GBW10010a)、小麦(GBW10011a)、茶叶(GBW10016)、豆角(GBW10021),中科院地球物理地球化学勘查研究所。

过硫酸钾:分析纯,德国默克公司。

硫酸:分析纯,南京化学试剂厂。

1.2 实验方法

1.2.1 实验准备及仪器条件

(1)总氮(TN)需配制试剂

TN-A 氧化试剂:称取过硫酸钾 22.5 g,加 6 g 氢氧化钠,加纯水至 500 mL。

TN-B 硼酸溶液:12 g 硼酸溶于 500 mL 纯水中。

TN-C 蒸馏水+FFD6:1 000 mL 纯水中加 1 mL FFD6。

TN-(D1+D2)缓冲溶液:称取 50 g 氯化铵溶于

800 mL 纯水中,用约 1.5 mL 25% 氨水调 pH 为 8.2,定容至 1 000 mL,加入 1 mL Brij 35(30%)摇匀。

TN-E 显色剂:称取 5 g 磺胺和 0.25 g N-1-奈基乙二胺盐酸盐于 400 mL 纯水中,加入 75 mL 浓磷酸溶解,定容到 500 mL。

(2)总磷(TP)需配制试剂

TP-A 消化试剂:2.5 g 过硫酸钾溶解于 450 mL 纯水中,用浓硫酸调 pH=1.2,定容至 500 mL。

TP-B 硫酸溶液+FFD6:量取 67.5 mL 硫酸(95%~97%)小心稀释在 350 mL 蒸馏水中冷却,再用纯水定容至 500 mL,加入 0.5 mL FFD6 摇匀。

TP-C 氢氧化钠溶液:称取 25.2 g NaOH 溶于 400 mL 纯水中,冷却后定容至 500 mL。

TP-D 抗坏血酸溶液:称取 5.5 g 抗坏血酸溶于 250 mL 纯水中,再用纯水定容至 500 mL。

TP-E 钼酸铵溶液:取 15 mL 浓硫酸溶于 400 mL 纯水中,加入 3 g 钼酸铵和 0.112 5 g 酒石酸锑钾溶解,定容至 500 mL,存放于棕色瓶中。

TP-F 蒸馏水+FFD6:1 000 mL 纯水中加 1 mL FFD6。

(3)流动分析仪的工作参数设置

本研究同时检测总氮和总磷,采用一根管子进样,然后分流到不同的模块,因此进样时间和冲洗时间必须保持一致,具体的流动分析仪参数见表 1。

表 1 连续流动分析仪的工作参数

工作参数	总氮工作条件	总磷工作条件
加热器 S1	107℃	107℃
加热器 S2	/	40℃
进样时间	65 s	65 s
冲洗时间	100 s	100 s
空气时间	0 s	0 s

注:“/”表示未设置温度。

(4)标准曲线绘制

用胖肚移液管分别吸取 1 000 mg/L 氮、磷标准溶液 10 mL,用纯水定容至 100 mL,稀释成含目标物浓度为 100 mg/L 的中间使用液。再用刻度移液管分取一定量的中间使用液配制标准系列,配制过程中,为了消除试剂空白带来的影响,在各标曲点中加入适量的空白样品,与样品的基体保持一致。其中氮元素的标准曲线浓度范围为 0~5 mg/L,磷元素为 0~2 mg/L。

1.2.2 植物样品前处理

称取植物样品 0.100 0 g 于 150 mL 三角瓶内,用纯水润湿后,加入 5 mL 浓硫酸,摇匀,在瓶口盖上小型漏斗,置于电热板上加热消煮。第一阶段:设定温度 200℃ 加热 1 h;第二阶段:设定温度 300℃,加热 1 h,样品冒白烟,溶液呈现褐色,取下稍冷后,滴加 10 滴过氧化氢;第三阶段:设定温度 340℃,继续加热消煮 5 min;冷却,再滴加 10 滴过氧化氢加热消煮 5 min,如此反复至溶液呈无色或清亮后,定容至 100 mL。分取 2.5 mL 定容至 25 mL,稀释 10 倍后用于仪器检测。

1.2.3 样品的测定及计算

选择合适的稀释倍数,设置好仪器参数,在连续流动分析仪上测定消解好的植物样品,根据仪器自动拟合好的曲线,计算得出植物样品中的氮和磷元素的含量,见公式(1)。

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times 25 \times \frac{100}{V}}{m \times 10\,000} \quad (1)$$

式中: w ——样品中元素含量,%;

V ——稀释过程中分取的消解溶液体积,mL;

ρ ——仪器读出样品的元素含量,mg/L;

ρ_0 ——仪器读出样品空白的元素含量,mg/L;

m ——样品的取样质量,g;

25——稀释过程中的定容体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 不同稀释倍数试验

由于在消解过程中加入了双氧水,总氮、总磷检测过程中需要加热、加压。在高温、高压下残留的双氧水容易气化,在流动管路中易形成气泡,干扰测定。此外由于植物中总氮含量较高,容易超出

标准曲线的线性范围。因此需要确定合适的稀释倍数来消除干扰,确保测定值在线性范围内。本研究分别选取了 2、5、10、20 四种稀释倍数对 5 种标准物质进行测定,稀释过程中都定容至 25 mL。检测结果如表 2 所示,总氮的峰形图如图 1 所示。可以发现稀释 2 和 5 倍时总氮的检测值偏低,峰形出现了双峰,稀释 10 倍时总氮出峰正常,结果正确,可以很好地消除体系中残留试剂双氧水带来的影响。继续增加稀释倍数,总磷的仪器检测值偏低,因此确定 10 倍为合适的稀释倍数。但在消解过程中若双氧水加入量过大,可能需进一步加大稀释倍数,或者延长消煮时间来降低样品中双氧水的含量。

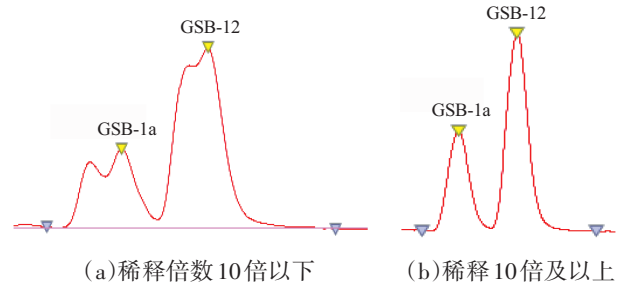


图 1 总氮的峰形

2.2 方法检出限

按照以上条件,首先建立标准曲线,得出总氮标准曲线的线性相关系数为 0.999 2,总磷为 0.999 1。然后取 7 份空白试样消解后进行平行测定,按 HJ 168-2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》附录 A 公式(A.1)计算目标物的方法检出限,得出总氮的检出限为 0.1%,总磷的检出限为 0.009%。

2.3 方法精密度和正确度

采用低中高浓度水平的 5 种植物样品一级标准物质,分别取 7 个平行样按照本方法前处理后进行检测,结果详见表 3。可以看出不同浓度水平的检

表 2 不同稀释倍数对检测结果的影响($n=3$)

样品编号	N 标准值(%)	氮含量检测值(%)				P 标准值(%)	磷含量检测值(%)			
		稀释 2 倍	稀释 5 倍	稀释 10 倍	稀释 20 倍		稀释 2 倍	稀释 5 倍	稀释 10 倍	稀释 20 倍
GSB-1a GBW10010a	1.30± 0.05	0.83	1.03	1.34	1.33	0.078± 0.003	0.068	0.081	0.076	0.064
GSB-12 (GBW10021)	2.79± 0.14	1.57	2.08	2.68	2.66	0.38±0.03	0.286	0.356	0.365	0.370
GSB-2a (GBW10011a)	2.1±0.1	1.33	1.56	2.08	2.18	0.18±0.01	0.171	0.191	0.188	0.184

表3 方法精密度和准确度($n=7$)

样品编号	氮含量平均值(%)		RSD (%)	相对误差 δ (%)	磷含量平均值(%)		RSD (%)	相对误差 δ (%)
	标准值	测定值			标准值	测定值		
GSB-1a GBW10010a	1.30±0.05	1.34	2.29	3.08	0.078±0.003	0.076	2.78	-2.56
GSB-12 (GBW10021)	2.79±0.14	2.68	0.85	-3.94	0.38±0.03	0.365	1.74	-3.95
GSB-2a (GBW10011a)	2.1±0.1	2.08	1.43	-0.95	0.18±0.01	0.188	1.11	4.44
GSB-7 GBW10016	5.1±0.3	5.14	1.02	0.78	0.45±0.03	0.466	0.59	3.56
GSB-11 GBW10020	2.47±0.06	2.42	2.06	-2.02	0.125±0.009	0.130	1.10	4.00

测值均在标准值的不确定度范围内。其中氮元素的相对标准偏差为0.85%~2.29%,磷元素为0.59%~2.78%,两种元素的相对误差均在5%范围内。这表明方法的精密度和正确度满足实际检测需求。

2.4 新鲜样品的加标回收试验

为了进一步考察方法的适用性,本研究选取了3种不同的新鲜样品(白菜、芹菜、冬瓜)进行加标来开展实际样品验证。加标方法:取一份鲜样(原样品)消解后检测,另取一份鲜样加入标准物质(加标样)消解后检测。根据两次结果的差值与加标量值之比计算出加标回收率,结果见表4,加标回收率范围为88.4%~111%。

3 结论

本研究通过调整稀释倍数消除双氧水对仪器的干扰,并对方法开展检出限、精密度、正确度实验。根据实验结果,植物样品中总氮的检出限为0.1%,总磷为0.009%,相对标准偏差和相对误差均小于5%,新鲜样品的加标回收率范围为88.4%~111%,表明可用连续流动分析仪同时开展植物中的氮、磷检测。与传统的农业标准NY/T 2017-2011相比,氮、磷同时检测极大地提高了检测效率,同时也减少了凯式定氮法过程中试剂的消耗。如今流动分析仪的模块为氮磷模块,后期可加上钾的比色模块,可实现氮磷钾的同时测定,进一步提高检测效率。

表4 加标回收试验结果

样品种类	元素	样品测定值 (mg/kg)	标准加入量 (mg/kg)	加标样品测定值 (mg/kg)	回收率(%)
白菜	P	408	500	962	111
	N	2 652	3 000	5 528	95.9
芹菜	P	411	500	853	88.4
	N	3 309	4 000	7 108	94.9
冬瓜	P	255	300	599	98.8
	N	2 322	3 000	5 429	104

参考文献

- [1] 段美红,杨益,王磊,等. 施氮量对栓皮栎幼苗生长及生理特性的影响[J]. 北京农学院学报, 2025, 40(03): 76-81+88.
- [2] 巩金壮,焉学倩,苏德悦,等. 氮元素对土壤及人参生长发

- 育的影响[J]. 分子植物育种, 2023, 21(9): 3127-3132.
- [3] 陈益芳,王毅,武维华. 植物钾、磷养分吸收利用机制的研究进展[J/OL]. 科学通报, 2025, 1-13.
- [4] 桑雨璇,杨珈乐,熊怡,等. 不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较[J]. 环境科学, 2020, 41(6): 196-203.

2 min 左右,使样品温度降低后加入草酸钠溶液,防止草酸钠分解,测试结果偏低;滴定的总时间控制在 2 min 以内,防止时间过长导致溶液温度过低;滴定时建议在锥形瓶下方衬上白色纸观察滴定终点。

参考文献

- [1] 邵磊,潘淑,褚衍龙,等.高锰酸盐指数标准物质氧化率研究[J].化学分析计量,2018,27(1):99-102.
- [2] 李睿舛.高锰酸盐指数化学检测实践中的问题分析[J].地下水,2018,40(3):96-97.
- [3] 明东,韩丽娟.浅析准确测定高锰酸盐指数的条件[J].广东化工,2022,49(14):182-183.
- [4] 国家环境保护局.水质 高锰酸盐指数的测定:GB 11892-1989[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [5] 潘志强,陈伟华,华远见,等.影响高锰酸盐指数测定准确度的因素分析[J].分析仪器,2020(3):93-95.
- [6] 马莹,杨永,谭铃,等.环境监测用高锰酸盐指数和氨氮标准溶液量值比对研究[J].中国环境监测,2024,40(2):198-204.
- [7] 张丽敏.高锰酸盐指数测定条件的探讨[J].污染防治技术,2019,32(4):65-67.
- [8] 李亚琴,翟世明,范力,等.高锰酸盐指数消解条件的数学模型研究[J].中国测试,2022,48(11):82-87.
- [9] 樊文艳.浅谈水质高锰酸盐指数的测定方法[J].中国标准化,2021(12):190-193.
- [10] 罗婷婷,张蒙,陈金刚,等.酸性高锰酸盐指数测定中高锰酸钾标准溶液配制常见问题分析及方法改进[C].中国环境科学学会 2021 年科学技术年会,天津,2021.
- (上接第 26 页)
- [5] 乔爱香,曹磊,江冶,等.干法灰化和微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中 22 个主次量元素[J].岩矿测试,2010,29(1):29-33.
- [6] 徐爱平,文典,杜瑞英,等.微敞开体系快速石墨消解-ICP-OES 法测定植物样品中的磷和钾[J].热带农业科学,2022,42(11):85-89.
- [7] 刁星,万欣,丛志远,等.高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定青藏高原气溶胶样品中磷及其他 18 种元素[J].中国无机分析化学,2023,13(1):19-24.
- [8] 苗雪雪,苗莹,龚浩如,等.不同消解方法测定植株中磷含量的比较研究[J].中国农学通报,2018,35(20):132-137.
- [9] 端爱玲,王思远,董艳红,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定植物样品中的磷、硫[J].中国无机分析化学,2021,11(6):126-130.
- [10] 薛庆海,董刘敏,李紫薇,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定婴幼儿米粉中磷含量[J].粮食与饲料工业,2023,(03):61-63.
- [11] 熊满艳,王美娥,王巧环,等.HNO₃-H₂O₂消解体系对植物中磷和钾元素的快速定量分析[J].环境化学,2024,43(08):2803-2810.
- [12] 孙羽婕,陈璐,叶善蓉,等.植物样品中全氮含量测定的方法研究[J].山东化工,2024,53(15):199-201,215.
- [13] 杨亚丽,蔡顺林.流动分析法与凯氏定氮法测定植物全氮的比较[J].玉溪师范学院学报,2016(8):4.
- [14] 中华人民共和国农业部.植物中氮磷钾的测定:NY/T 2017-2011[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [15] 李朝英,郑路.流动分析仪同时快速测定植物全氮、全磷含量的方法改进[J].中国土壤与肥料,2021,(2):336-3242.
- [16] 黄莹,方界群,卢颖林,等.连续流动分析仪快速测定甘蔗植株全氮、全磷含量[J].甘蔗糖业,2017,(1):58-61.