

2种快速测定仪和实验室国标法测定沼液中氨氮浓度的对照分析

樊战辉¹, 孙家宾¹, 陈光年¹, 彭朝晖¹, 郑丹², 杨琴¹

(1. 成都市农林科学院, 四川成都 611130; 2. 农业部沼气科学研究所, 四川成都 610041)

摘要 [目的]促进沼液商品化流通,实现田间地头快速测定沼液中的氨氮浓度。[方法]采用2种常见氨氮快速测定仪与实验室国标法中的纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)进行了标准样品和沼液样品的氨氮浓度测定试验。[结果]2种快速测定仪中SD90715氨氮测定仪试验结果优于TFC实用型田间土壤化肥速测仪,测定氨氮标准样品精度较高,与样品真实值相关系数(r)达到0.997 2,与国标法测定结果相关系数(r)达到0.995 2;测定沼液中的氨氮与实验室国标法测定结果具有一致的偏向性,相关系数(r)达到0.981 0,且操作简单,速度快、无需配制试剂,适合非专业人士;给予校正系数0.798 0(r 为0.978 4),可用于对沼液中的氨氮浓度进行快速定量。[结论]该研究可为沼液中氨氮的快速测定提供科学依据。

关键词 沼液;氨氮;快速测定;对照试验

中图分类号 X83 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)34-0050-03

Comparison of Two Rapid Determination Instrument and Laboratorial National Standard Method to Determine Ammonia-nitrogen Concentration in Biogas Slurry

FAN Zhan-hui, SUN Jia-bin, CHEN Guang-nian et al (Chengdu Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Chengdu, Sichuan 611130)

Abstract [Objective] To promote the commercialization circulation of biogas slurry and realize the rapid determination of ammonia-nitrogen in biogas slurry in the fields. [Method] Adopt two common rapid determination instruments and Nessler's reagent spectrophotometric method (HJ 535 - 2009) of laboratorial national standard method to test ammonia-nitrogen in standard sample and biogas slurry sample. [Result] The results showed that the test results of SD90715 ammonia-nitrogen determinator from the two rapid determination instruments were better than that of the TFC utility-type soil fertilizer rapid determination instrument; the accuracy was higher when testing the ammonia-nitrogen in standard sample; the correlation with the true value of the sample can reach to 0.997 2 and the correlation with the determination result of the laboratorial national standard method can reach to 0.995 2. The test results of the ammonia-nitrogen in biogas slurry were consistent biased with the results of the laboratorial national standard method and the correlation can reach to 0.981 0. SD90715 ammonia-nitrogen determinator was fast and simple to operate and needs no reagent preparation, which was suitable for non-professionals. The correction coefficient was 0.798 0 (r was 0.978 4), so it can be used for rapid quantitative determination of ammonia-nitrogen in biogas slurry. [Conclusion] This study can provide scientific basis for rapid determination of ammonia nitrogen in biogas slurry.

Key words Biogas slurry; Ammonia-nitrogen; Rapid determination; Comparison test

沼液是沼气工程回收可再生清洁能源——沼气后的残余物,其现状处理处置主要有工厂化处理、自然法处理和还田利用,因前2种处理方法投入成本和运行费用相对较高,另沼液中含有较丰富的植物所需养分,如氮、磷、钾、腐殖酸、植物生长调节物质等^[1],笔者认为将沼液还田(即养分回归农业体系)是比较好的选择。欧洲一些国家发展沼气工程的主要动力是发展有机农业^[2],国内最新的政策导向[2017年6月国务院发布《关于加快畜禽养殖废弃物资源化利用的意见》(国发办[2017]48号)]也有此趋势。

沼液回归农业体系的最优方式是市场商品化,沼液的养分含量受发酵原料、管理方式等因素的影响,目前由于没有专用的养分快速测定仪器,养分确定只能通过实验室进行测定,速度慢,成本高,导致现阶段在流通价格和田间施用量方面主要凭借经验^[3],笔者在研究中发现氨氮与总氮有一定的相关性,且市面上有氨氮快速测定仪器^[4-5]。基于此,笔者开展了市面上常见的2种快速测定仪和实验室国标法之一的纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)测定氨氮的试验研究,以期能在田间地头简单快速定量沼液中的氨氮,进而对

氨氮进行定量,对沼液进行定价,促进沼液的商品化。

1 材料与方法

1.1 仪器 快速检测仪:TFC实用型田间土壤化肥速测仪(北京强盛分析仪器制造中心),SD90715氨氮测定仪(上海昕瑞仪器仪表有限公司)。实验室国标法:UV-1800紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)。3种方法的简称分别为TFC、SD90715、国标法。

1.2 试剂 TFC专用试剂包,SD90715专用试剂包,氨氮标准溶液,蒸馏水,氧化镁,盐酸,纳氏试剂法,酒石酸钾钠,硫代硫酸钠,硫酸锌,氢氧化钠,硼酸。

1.3 沼液样品采集和保存 沼液取自成都周边3个区县正常产气的养殖场沼气工程沼液暂存池,装入封口严实的塑料瓶中,每个样品取1 L,在实验室冷藏柜储藏,3种方法同时进行测定。

1.4 测定方法 SD90715按照其使用说明书操作;TFC按照其使用说明书操作,其中省去浸提部分,并将测定结果按照使用说明书中的待测液处理方法换算成mg/L;国标法:采用国家标准方法中的水质氨氮的测定——纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)。

2 结果与分析

2.1 氨氮标准溶液测定分析 在实验室采取标准样品对3种测定方法进行比对试验,用氨氮标准溶液配制氨氮浓度分别为0.1、0.2、0.6、1.0、1.4、2.0 mg/L,分别用TFC、SD90715

基金项目 农业工程集成创新技术研究示范项目(2016-XT00-00007-NC)。

作者简介 樊战辉(1980—),男,陕西韩城人,工程师,硕士,从事农村能源与环境方面的研究与应用工作。

收稿日期 2017-10-11

和国标法 3 种方法测定(表 1)。将 3 种测定结果与标准样品进行回归分析,相关关系见图 1~3。

表 1 氨氮标准样品的 3 种方法分析结果及与氨氮标准样品的相关关系
Table 1 Analysis results of 3 methods for ammonia standard samples and their correlation with standard samples of ammonia nitrogen mg/L

样品序号 Sample No.	标准样品 Standard sample	国标法 National standard method	SD90715	TFC
1	0	0	0.033	0
2	0.1	0.084	0.112	1.2
3	0.2	0.214	0.235	2.4
4	0.6	0.604	0.589	1.0
5	1.0	1.005	0.956	1.2
6	1.4	1.420	1.422	1.0
7	2.0	2.033	2.178	3.0
相关系数(r) Correlation coefficient	—	0.999 9	0.997 2	0.533 9

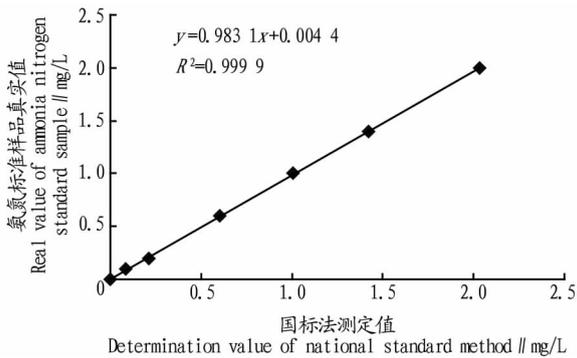


图 1 氨氮标准样品真实值与国标法测定值的相关关系
Fig. 1 Correlation between real value of ammonia nitrogen standard sample and measured value of national standard method

试验结果显示,以标准样品为真实值,国标法和 SD90715 测定结果精度较高,接近真实值,TFC 测定结果与真实值差异较大,可能是低于量程而随机显示(仪器自身设置的随机

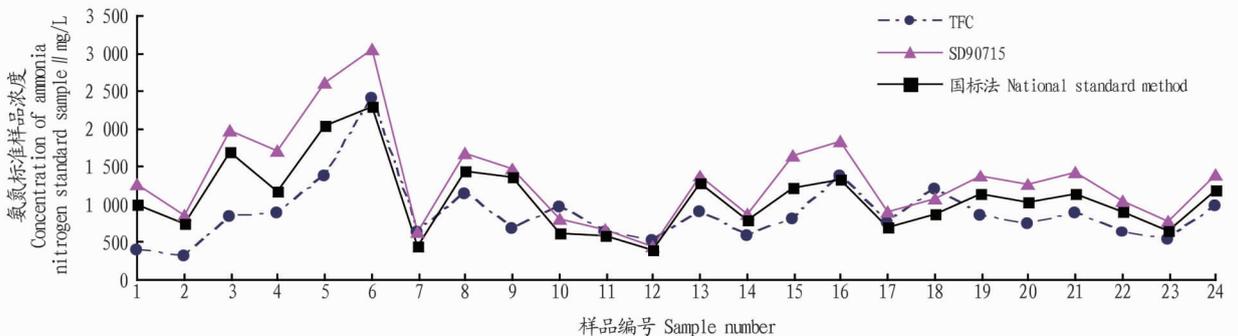


图 4 3 种方法测定氨氮浓度的结果比对
Fig. 4 Comparison of 3 methods for determination of ammonia nitrogen concentration

从图 4 可以看出,3 种方法测定沼液中氨氮浓度有差异,以 SD90715 测定出的氨氮浓度最大,其次为国标法,TFC 测定的氨氮浓度最小。其中 SD90715 测定的 24 个样品结果全部大于国标法测定结果,偏离方向一致,TFC 测定的结果 15

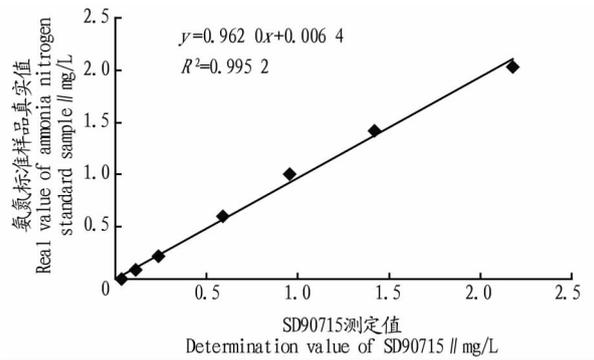


图 2 氨氮标准样品真实值与 SD90715 测定值的相关关系
Fig. 2 Correlation between real value of ammonia nitrogen standard sample and measured value of SD90715

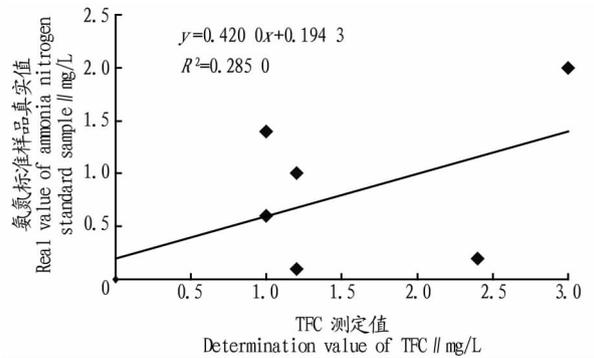


图 3 氨氮标准样品真实值与 TFC 测定值的相关关系
Fig. 3 Correlation between real value of ammonia nitrogen standard sample and measured value of TFC

值),测定结果无规律。国标法、SD90715 与真实值均呈正线性强相关,相关系数(r)分别达到 0.999 9 和 0.997 2,SD90715 与国标法测定结果相关系数(r)达到 0.995 2,表明测定氨氮标准样品具有很好的效果;TFC 和真实值相关系数(r)为 0.533 9,再结合测定结果可知,相关性不强(表 1)。

2.2 沼液样品测定结果 采取沼液样品对 3 种测定方法进行比对试验,分别用 TFC、SD90715、国标法对 24 组沼液样品进行测试,沼液中氨氮浓度测定结果见图 4。

个低于国标法测定结果,9 个大于国标法测定结果。

针对测定结果 SD90715 全部大于国标法,如果以国标法测定结果为真值,同向向上偏离,2 种方法都是光度法,分析测定过程中的干扰物质达到一定浓度之后(表 2 中所列离

子)会对测定有影响^[6]。原因可能是样品前处理差异所造成,沼液颜色较深、浊度大,含有 SO_4^{2-} 、 Cu^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等;而国标法测定中进行了干扰消除,采用离心使样品中悬浮物沉降,加入酒石酸钾钠掩蔽了阳离子的干扰;SD90715测定是直接稀释样品,在加入试剂显色测定,因而导致测定结果高于国标法测定结果。

表2 水体中对光度法测定的干扰物质

Table 2 Interfering substances in water to spectrophotometry determination

序号 No.	浓度 Concentration//mg/L	干扰离子 Interfering ions
1	1 000	Cl^- , SO_4^{2-}
2	500	K^+ , Na^+ , Ca^{2+}
3	50	CO_3^{2-} , NO_3^- , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Zn^{2+} Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}
4	25	Fe^{2+}
5	10	Sn^{2+}
6	5	Pb^{2+}
7	2	Ag^+

TFC测定结果62.5%小于国标法测定结果,苏伟波等^[7]在研究中也出现快速浓度测定结果低于国标法浓度测定结果。这一结果与该研究“2.1”中测定的结果不同,测定沼液中氨氮结果低可能是仪器自身抗干扰补偿过度引起,测定结果忽高忽低可能与仪器本身对温度敏感引起误差浓度有关,在试验中有出现对同一样品中午测定结果高于早上测定结果的情况。TFC具有土壤、有机肥和植株3种样品中氮、磷、钾多种测试功能,仪器为满足多种测试可能会在准确性上有所降低,与SD90715单一测定水体中氨氮浓度、国标法经典测定氨氮浓度相比出现结果差异也属正常。

以国标法测定结果为真实值,国标法测定结果与SD90715测定结果进行回归分析可知,相关系数(r)达到0.981 0。两者之间相互依存的程度密切,属于强正相关。两者相关关系见图5。

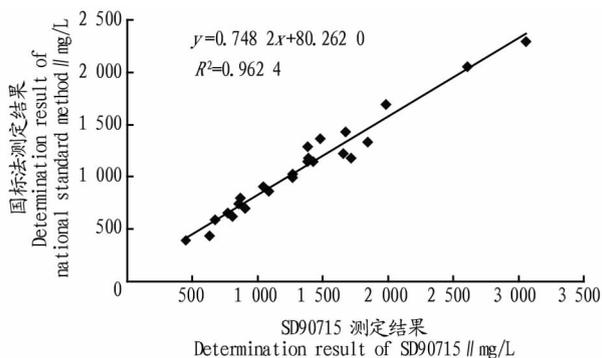


图5 沼液氨氮国标法测定值与SD90715测定值的相关关系

Fig. 5 Correlation between measured value of biogas slurry ammonia nitrogen GB method and measured value of SD90715

以国标法测定结果为真实值,国标法测定结果与TFC测定结果进行回归分析,相关系数(r)为0.748 1,属于中度正相关。两者相关关系见图6。

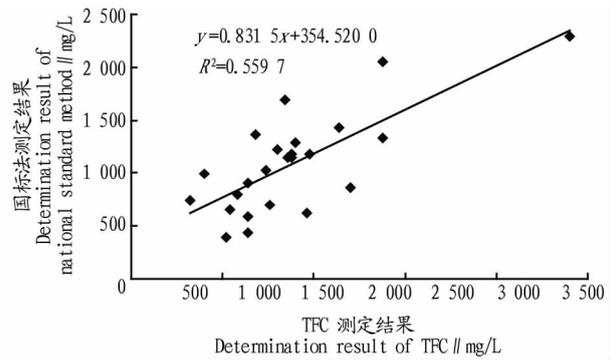


图6 沼液氨氮国标法测定值与TFC测定值的相关关系

Fig. 6 Correlation between measured value of biogas slurry ammonia nitrogen GB method and measured value of TFC

为了适用实际农业生产,将回归方程截距设为0,国标法测定结果与SD90715、TFC测定结果回归方程分别为 $y = 0.789 0x$ ($r = 0.978 4$)和 $y = 1.161 7x$ ($r = 0.672 1$),即SD90715校正系数为0.789 0, TFC校正系数为1.161 7。

根据以上分析,2种快速测定仪中,SD90715在定量沼液中的氨氮性能上比较稳定,与国标法相关系数(r)0.981 0,远高于TFC与国标法相关系数(r)0.748 1,测定结果单向偏离国标法测定结果即属于系统误差,给予0.789 0校正系数可以用于沼液中氨氮的定量。TFC测定沼液中氨氮性能稍差,但也可作为基本定性,不否认其在测试土壤中营养成分的准确性和实用型。

2.3 快速测定仪操作性能及成本分析 2种快速测定仪均属于较为常见和实用的快速测定仪器,与实验室国标法相比较,均具有体积小,质量轻,携带方便,操作简单,无需配制试剂和绘制标准曲线,具有成品试剂,按滴使用,非专业实验室人员也可操作,成本低,测定样品耗时短等特点^[8]。两者操作性能及测试样品成本比较见表3。

表3 TFC、SD90715测定方法的操作性能及测试样品成本对比

Table 3 Comparison of operation performance and test sample cost between TFC and SD90715 methods

方法 Method	常见性 Common nature	主要用途 Main uses	测定耗时 Determination time min/个	成本 Cost 元/个
TFC	较常见	土壤、肥料、植株中氮、磷、钾(氮是铵态氮)	20	0.5
SD90715	较常见	工矿企业、生活等水体中氨氮	15	4.0

工矿企业常用SD90715法,农业生产中常用TFC法,以该研究中实际使用分析,SD90715与TFC相比,测定样品耗时短,但试剂消耗成本高,单个样品测定消耗试剂成本是TFC的8倍。

3 结论与建议

(1)SD90715测定氨氮标准样品精度较高,与样品真实值相关系数(r)达到0.997 2,与国标法测定结果相关系数(r)达到0.995 2;SD90715测定沼液中的氨氮与实验室国标法测定结果具有一致的偏向性,相关系数(r)达到0.981 0,

(下转第83页)

基准剂量值。食品辐照所适用的电离辐射有⁶⁰Co、¹³⁷Cs等放射性核素产生的 γ 射线、加速器产生的10 MeV或10 MeV以下的电子束和加速器产生的5 MeV或5 MeV以下的X射线^[8],参照重铬酸盐剂量计测量标准,低量程重铬酸盐剂量计仅适用于 γ 食品辐照,而高量程重铬酸钾(银)剂量计则对 γ 、X射线和电子束辐照都是适用的。

5.2 运行鉴定阶段(OQ) 运行鉴定的目的是在不同运行条件下,为每一套辐照装置参数和加工参数建立基准数据用以评估装置的有效性、可预测性和可重复性。食品辐照的运行鉴定是使用剂量计测定密度均一的测试材料中剂量分布,将常用的剂量计三维布置在装有测试材料的辐照容器内辐照,在选择布置模式时要在可能最大及最小剂量点放置较多剂量计,而中等剂量点可以少布置一些,以便确定辐照容器内最大及最小剂量点位置。

剂量分布记录应包括辐照容器描述、辐照运行条件、使用的材料、剂量测量和所得出的结论。对 γ 辐照装置来说,通过测定剂量分布建立计时器设定值、传输速度和吸收剂量之间的关系。在电子束和X射线装置中,对每一种用于加工的产品配置应建立起束流性能、传输速度和剂量之间的关系。

5.3 性能鉴定阶段(PQ) 性能鉴定的目的是证明辐照装置是始终按照预期运行,并能满足加工工艺的要求,其主要工具是测定剂量分布。在进行食品辐照性能鉴定时,辐照工厂使用日常辐照加工的食品产品,按照一定的装载模式装载到辐照容器内,测定剂量分布。辐照工厂运行人员根据剂量分布中所得到的信息,可以确定食品辐照日常生产时产品最大、最小剂量点大小、位置及它们与参考剂量点之间的数量关系,同时能确定加工参数值,这些参数值包括 γ 辐照加工中计时器设定值、电子束辐照加工中传输速度等^[9]。

5.4 产品加工阶段 在食品辐照日常生产中,运行人员通常在辐照容器内的产品上放置工作剂量计用以监测辐照加工。工作剂量计放置的位置可以选择最大、最小剂量点或合

格的参考剂量点。当最大、最小剂量点位于产品箱内部时,运行人员则无法布置剂量计进行监测,这时通常的做法是使用参考剂量计。参考剂量计的位置选在产品箱或辐照容器的表面,这个位置应方便运行人员布置并可重复操作。在装载模式、传输通路等确定后,通过剂量分布测定最大、最小剂量点和参考剂量点之间的数量关系,这样在读取参考剂量计的数值后即可计算出最大、最小剂量点量值,从而评估剂量监测值是否符合食品辐照工艺剂量要求^[10]。

6 结语

重铬酸盐剂量计已有40多年的应用历史,具有性能稳定、制备简单、成本低廉、剂量响应特性良好等优点,在食品辐照加工中按照相关剂量测量标准建立重铬酸盐剂量测量系统,包括测量程序文件、经过校准的测量器具、经过培训的合格的测量人员等,并进行校准,建立量值溯源性。剂量测量系统要始终贯穿于食品辐照的加工确认和日常控制过程,确保辐照加工的质量。

参考文献

- [1] 徐宏青,殷俊峰,董军,等. 欧盟食品辐照的现状与发展趋势[J]. 安徽农业科学,2015,43(2):289-291.
- [2] 张彦立,李承华. 辐射加工剂量测量的标准化[C]//中国食品辐照技术研讨会论文集. 北京:中国同位素与辐射行业协会,2002:31-38.
- [3] IAEA. Guidelines for the development, validation and routine control of industrial radiation processes[M]. Vienna:IAEA,2013:12.
- [4] 中国计量科学研究院. 使用重铬酸盐剂量计测量 γ 射线水吸收剂量标准方法:JJG 1028—91[S]. 北京:中国计量出版社,1991.
- [5] 中国计量科学研究院. 辐射加工剂量学与质量控制[M]. 北京:中国计量科学研究院,1997:16-17.
- [6] IAEA. Manual of good practice in food irradiation[M]. Vienna:IAEA,2015:19-30.
- [7] 中国计量科学研究院. 使用重铬酸钾(银)剂量计测量 γ 射线水吸收剂量标准方法:JJG 1018—90[S]. 北京:中国计量出版社,1990.
- [8] 中国农业科学院原子能利用研究所. 食品辐照通用技术要求:GB/T 18524—2001[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [9] International Organization for Standardization. Food irradiation-Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food; ISO 14470:2011[S]. Geneva:ISO,2011.
- [10] IAEA. Dosimetry for food irradiation[M]. Vienna:IAEA,2002:7-8.

(上接第52页)

两者测定结果之间相互依存的程度特别密切,给予校正系数0.798 0,可用于对沼液中的氨氮浓度进行快速定量。

(2)TFC在测定成本上具有一定优势,且在农业生产中常见性高于SD90715,尽管测定氨氮结果准确性差,但也可作为一定参考。

参考文献

- [1] 牛希成,董泰丽,刘静. 畜禽粪污沼液的综合利用及处理方式研究综述[J]. 安徽农业科学,2016,44(29):26-29.
- [2] 邓良伟. 沼气工程[M]. 北京:科学出版社,2015:199.

- [3] 胡启春,孙家宾,汤晓玉,等. 四川沼液流转新模式调查分析[J]. 中国沼气,2016,34(3):85-89.
- [4] 韩鲁佳,胡峥峥,阎巧娟,等. 畜禽粪便成分快速测定方法的比较研究[J]. 中国农业大学学报,2002,7(4):104-112.
- [5] 祝琳琳. 便携式分光光度计快速测定水中氨氮方法研究[J]. 农业与技术,2012,32(7):15,18.
- [6] 罗澍,严少红,黄远峰,等. 四种氨氮自动监测仪与实验室国标方法测定氨氮的比较分析[J]. 中国环境监测,2010(3):32-36.
- [7] 苏伟波,杨张青,张玉民. 2种检测方法对土壤中氮、磷、钾测定结果的相关性对比研究[J]. 中国农学通报,2016,32(7):135-139.
- [8] 曹美苑,任露陆,兰青,等. 应用快速测定仪测定废水样中的氨氮含量[J]. 广东化工,2014,41(9):209-210.

本刊提示 来稿请用国家统一的法定计量单位的名称和符号,不要使用国家已废除了的单位。如面积用 hm^2 (公顷)、 m^2 (平方米),不用亩、尺²等;质量用t(吨)、kg(千克)、mg(毫克),不再用担等;表示浓度的ppm一律改用mg/kg、mg/L或 $\mu\text{L/L}$ 。