

# 有機質肥料中硝酸態氮素 分析方法的研究

陳 尙 謹

(華北農業科學研究所)

## 一、緒 言

硝酸態氮素定量分析，普通多使用還原法與比色法兩種。但有機質肥料如厩肥、堆肥含大量有色體、尿素、氯化物等雜質，以上兩種方法，都不適用。

動物糞便中，每含有大量銨鹽及易於分解的各種氮的化合物。無論在酸性或鹼性溶液中還原，一部有機態氮素，將被分解為氨，每使結果太高。雖選用各種不同的還原劑，或在不同的酸鹼度溶液中進行，也無何效果。

有機肥料裏，硝酸態氮素含量甚低，並混大量有色體、氯化物及混濁膠體等雜質，使用各種藥劑如活性碳、硫酸鋁、硫酸銅、硫酸銀等<sup>(5)</sup>，也不能將上述雜質除淨。酚二磺酸比色法，靈敏度雖高，但因雜質不能完全除去，仍難適用。迄今有機質肥料中硝酸根的分析，還沒有理想而適用的方法<sup>(2)</sup>。在這樣情況下，Robertson<sup>(8)</sup>氏採用間接計算的方法如下：

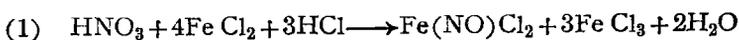
總氮量減去不溶水氮素等於水溶氮素。

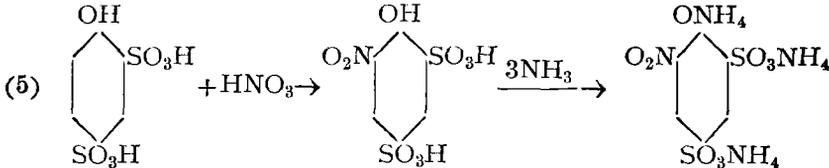
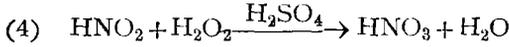
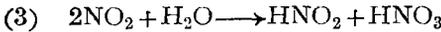
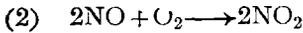
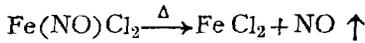
水溶氮素減去(水溶有機氮素與銨態氮素)等於硝酸態氮量。

一般有機肥料中硝酸態氮含量可低至0.005—0.010%，總氮量約為1.0—2.0%，普通實驗結果準確度不過 $\pm 0.005\%$ ，若利用多次分析結果之差，來計算硝酸態氮的含量，是不會準確的，理由極為顯明。所以有機質肥料中硝酸態氮素的分析方法，須加以研究。茲將作者初步研究結果，試擬一個分析方法，報告於下。

## 二、試擬分析方法的原理

試擬分析方法的原理，可用以下化學變化方程式表示：





以上各化學變化都經證明是正確的，可以利用。方程式(1)曾被 Schlösing 與 Tiemann<sup>(6)</sup> 二氏應用，測定水中硝酸態氮素的含量。先將硝酸還原為一氧化氮(NO)，再測量 NO 的體積。但一般有機肥料裏硝酸氮很少，同時又受到二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的影響很大，所以不能普遍應用。今利用這個化學變化作第一步，使硝酸與樣品中雜質分開。

方程式(2),(3),(4)曾被 Piccard 等<sup>(3,4)</sup>利用來分析火藥爆炸後所生成一氧化氮氣體的數量，方法準確可靠。

方程式(5)酚二磺酸與硝酸化合後再遇氨生成黃色物，可用比色計測量之<sup>(7)</sup>。

作者利用以上變化，先使硝酸根還原為一氧化氮，用二氧化碳帶入另一瓶內，再被氧化而為硝酸。在此瓶內所生成的硝酸，與樣品內所含硝酸根的數量，完全相等，而不含有任何雜質，再按酚二磺酸比色法測定。利用以上原理，有機質肥料中雖然含有各種有妨害的雜質，可以盡被除去，而直接分析。較 Robertson 氏間接計算的方法簡便而準確。

### 三、實驗方法

#### 1. 試藥的配製

(1) 氯化低鐵溶液——用鐵釘 20 克溶於 100 毫升(ml) 的鹽酸內。在暗處置放。

(2) 吸收液——10 毫升當量硫酸加水至 100 毫升，再加過氧化氫 1 毫升。

(3) 標準硝酸鉀溶液——0.1444 克硝酸鉀加水至 100 毫升，每 5 毫升溶液中含有硝酸態氮素(NO<sub>3</sub>-N) 1 毫克(mg)。

(4) 酚二磺酸試藥——可按標準方法配製<sup>(7)</sup>，不再贅述。

## 2. 儀器的裝備

如圖 1 所表示，Knop 氏二氧化碳發生瓶(1)與洗氣瓶(3)連好，用二氧化碳將瓶內空氣排淨後備用。

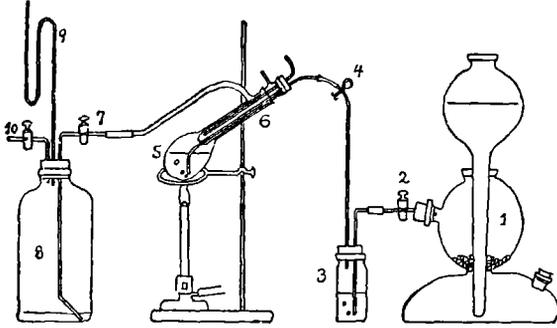


圖1 儀器按裝圖

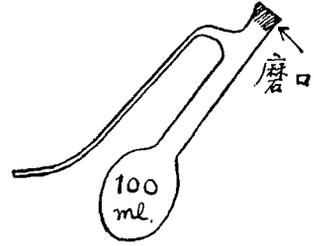


圖2 還原瓶

還原瓶(5)構造詳見圖2，為100毫升分解瓶，有磨口並附一支管。

冷凝器(6)係特製試管，詳見圖3，管之上部較粗，外側有磨口，與還原瓶(5)磨口吻合。管上有雙孔橡皮塞。中間長玻璃管由管底下部穿出。另一玻璃管與一支管，係作通過冷水之用。吸氣瓶(8)係4升細口瓶，瓶塞上接有水銀低壓計(9)。栓(2)、(4)、(7)、(10)接連如圖1，功用詳見下段。

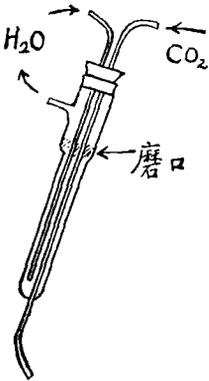


圖3 冷凝器

## 3. 處理方法

取樣品 5—10 克，或 5—10 毫升，(相當於  $\text{NO}_3\text{—N}$  0.05—10.0 毫克)，放入還原瓶(5)，加二氯化鐵( $\text{FeCl}_2$ )溶液 20 毫升，1:1 鹽酸 10 毫升，蒸餾水 10 毫升，與小玻璃球兩個。吸氣瓶(8)放入吸收液 10—50 毫升，關閉栓(7)，用抽氣機將瓶內空氣壓力減低至 5 厘米的水銀栓，將栓(10)關好。然後將冷凝器、二氧化碳發生瓶、洗氣瓶等按圖 1 緊密接好，絕不漏氣。

使用時先將栓(4)關閉，打開栓(7)，使還原瓶內空氣，排入瓶(8)，再將栓(2)、(4)微徐打開，使二氧化碳慢慢向左方流動。每分鐘移動速度約為 40—50 毫升。俟各瓶及各管內空氣完全排入瓶(8)以後，加微火將瓶(5)內液體燒沸(注意調節火力及通氣速度，瓶(5)內壓力不可一時過高)。最初，瓶(5)內液體先變為黑褐色( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ )，一氧化氮排出後即變為黃色。繼續煮沸與通二氧化碳氣體 30 分鐘，將栓(2)、(4)、(7)關好並停火。將吸氣瓶取開，開栓(7)使空氣放滿，再將栓(7)

關好。搖蕩兩分鐘，靜置 30 分鐘後，將瓶內液體洗至 100 毫升量瓶內，用吸管提出 20 毫升或相當  $\text{NO}_3\text{—N}$  0.2 毫克，放入玻璃皿內，加氫氧化鈉中和後蒸乾，按酚二磺酸比色法測定  $\text{NO}_3\text{—N}$  量，比較方法可參閱普通定量分析，不再贅述<sup>(7)</sup>。

在煮沸與通過二氧化碳的期間，冷凝器內通過冷水，效用極佳。瓶(5)雖有鹽酸，吸收液內僅含有極微量的氯根，氯根濃度在 5 p. p. m. 之下，不致影響結果。

#### 四、實驗結果

用上述方法，分析標準硝酸鉀溶液，所得結果，列入表 1：

表 1 標準硝酸鉀溶液中  $\text{NO}_3\text{—N}$  量分析表

實 驗 次 數	已知 $\text{NO}_3\text{—N}$ 含量 (毫克)	分析結果 $\text{NO}_3\text{—N}$ (毫克)	差 誤 %
1	0.010	0.011	—
2	0.010	0.012	—
3	0.050	0.050	—
4	0.050	0.054	—
5	0.100	0.102	+ 2.0
6	0.100	0.094	- 6.0
7	0.500	0.515	+ 3.0
8	0.500	0.480	- 4.0
9	1.000	1.05	+ 5.0
10	1.000	1.00	0.0
11	2.000	2.08	+ 4.0
12	2.000	2.03	+ 1.5
13	2.500	2.50	0.0
14	5.000	5.05	+ 1.0
15	5.000	5.05	+ 1.0
16	10.000	10.3	+ 3.0
17	10.000	9.80	- 2.0
平 均	—	—	1.0%

由表 1 可知， $\text{NO}_3\text{—N}$  含量在 0.10—10.0 毫克時，準確度約為  $\pm 5\%$ ，平均誤差約為  $+1\%$ ，普通比色計對黃色的誤差亦約為  $\pm 5\%$ ，故認為上述方法，尚稱準確可靠。為了再證明各種雜質，對本方法的影響，舉行以下試驗。先分析堆肥與馬糞中所含  $\text{NO}_3\text{—N}$  的數量，另取該樣本加入石灰氮素 0.1 克，尿素 0.1 克，硫酸銨 0.1 克，與標準硝酸鉀溶液 5 毫升，再按上述方法分析，前後二次所得結果，列入表 2：

表2 雜質對本分析方法的影响

肥料種類	克樣本中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量(毫克)	加入雜質與硝酸鉀後 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量(毫克)	硝酸鉀溶液內 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量(毫克)
堆肥	1.132	2.180	1.048
堆肥	1.160	2.150	0.990
馬糞	1.590	2.580	0.990
馬糞	1.550	2.580	1.030
平均	—	—	1.015
5 ml. $\text{KNO}_3$ 中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量	—	—	1.000

由表2結果證明，上述分析方法，在原理與實用上，都不受有機肥料中一般雜質的影響。

## 五、結 論

直接測定有機質肥料中硝酸態氮素，迄今還沒有理想與適用的方法。作者利用二氯化鐵先將硝酸還原為一氧化氮，由樣品分開，至另一瓶內，再被空氣與過氧化氫氧化成硝酸，再用酚二磺酸比色法測定。樣品中所有雜質，可完全除去。對一般有機質肥料、各種土壤、或污水樣品，皆可直接分析，而獲得準確結果。

本分析方法將  $\text{HNO}_2$  與  $\text{HNO}_3$  合併一起，不能分開，這是一個缺點。不過土壤與肥料中  $\text{NO}_2\text{-N}$  含量甚微，並極不穩定，很快可以變成硝酸。所以將這兩種氮素數量，合併一起，問題不大。

新擬分析方法僅係初步研究，操作上仍嫌繁雜，若能參用上述原理，加以簡化，即可能變為最理想而實用的方法。現在對某些土壤肥料樣品，所含雜質較多，不能用直接分析方法測定時，可以試用上述的方法。

## 參 考 文 獻

1. Francis, A.G, etc. 1925. *Analyst* 50:262.
2. Griffin, R. C. Technical method of Analysis 2nd Ed. p. 683.
3. Harper, H. J. 1924. *Ind. Eng. Chem.* 16:180.
4. Piccard, J. and etc. 1930. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 2: 249-
5. Roller and Mckaig. 1939. *Soil Sci.* 47:379.
6. Treadwell and Hall. *Analytical Chem.* 2:401.
7. Wright, C. W. 1935. *Soil Analysis* p. 133.
8. Method of analysis, A. O. A. C. 4th Ed. p. 506.

## A New Method for the Determination of Nitrate-Nitrogen in Compost and Animal Manures.

Shang-Chin Chén

A new method is used to determine the nitrate-nitrogen content in organic fertilizers which contain large amounts of ammonia, colored organic matter, and colloidal substances that can not be removed by usual methods. In this method the nitrate is reduced into nitric oxide by ferrous chloride and thus removed from the impurities, and then converted back into pure nitric acid by air and hydrogen peroxide. The nitric acid formed is determined by the usual phenoldisulfonic acid method.

It is to be noted that this method is sensitive to 0.005 mg. of nitrate-nitrogen. Samples containing from 0.01 to 10 mgs. of nitrate-nitrogen can be easily determined without preliminary treatments. The accuracy of this method is about 5% within the precision limit of a simple colorimetric determination for yellow colors.