

應用硫酸重鉻酸鉀消煮液的 土壤氮素測定法

陳家坊 方 柏

(中國科學院土壤研究所)

1883年著名化學家開道(Kjeldahne)所發明的“開氏定氮法”幾十年來雖有不少改進,但到目前止,所存在的缺點仍是消化費時,在分析土壤標本時,由於土壤的性質、氮的含量以及有機質中碳氮比例不同,所需的消化時間也因而有異。因此前人在如何加速消化和促進氧化完全這一問題上,曾經做了不少工作。例如白郎(Brown)^[4]在1927年就曾應用 $K_2Cr_2O_7$ 的氧化能力以濕燒法定有機碳的廢液來測定氮,其所測得的結果與騰寧(Tunning)法^[3]比較甚為一致。1937年高路貝夫(Голубев)^[2]在測定土壤全氮時就建議以 H_2SO_4 與 $KMnO_4$ 溶液先後消煮的方法來代替開氏法,使消化時間縮短至四、五十分鐘,並且也得到滿意的結果。最近有人建議以定有機質總量的容量法的廢液來定氮^[6],也有人建議消化時加 H_2O_2 ,既快又可得到較好的結果^[5],總之在定氮時用氧化劑來作催化劑已日見增多。

1954年方柏曾建議用邱林有機質容量測定法^[1]中的消煮,來代替開氏法中的消化步驟。當時即進行初步試驗,所得結果約為開氏法的80—92%,但是繼續擴大樣本的範圍時,則所得結果為開氏法的65—100%,說明在一定的消化操作中,由於土壤性質不同,有機質中碳素被氧化為二氧化碳雖均已完畢,而氮素礦質化作用的程度則彼此相差甚多。因此在繼續研究中我們放棄了把“碳”、“氮”在一次消化中予以測定的企圖,而應用重鉻酸鉀為消化劑來測定氮為目的,進行了各種試驗,得到了一個比較簡易的定氮的消化方法。

一. 試驗方法

供試標本包括中國分佈面積較廣的土壤,計紅壤、黃土性土壤及黑土三種。

分析方法: 消化步驟按下列三法進行,最後定氮部分都按照通常方法進行蒸餾,

用 3% 硼酸吸收, 直接用標準酸滴定, 以甲基紅与溴甲酚綠混合液為指示劑 (1 份 0.2% 甲基紅酒精溶液加 5 份 0.2% 溴甲酚綠酒精溶液)。

消化方法計有三种, 茲分述於下:

(1) 与測定土壤中有机質總量的容量法相同。称取土樣 0.2—2 克放入硬質試管 (18×150 毫米) 中, 用吸管加入 10 毫升 0.4 N $K_2Cr_2O_7$ 溶液 (H_2SO_4 為 1:1), 蓋上一小漏斗, 放入 170—180°C 的油浴中, 煮沸 5 分鐘, 稍冷後, 洗入開氏瓶進行蒸餾 (經過鋪有玻璃棉的漏斗, 把土壤的固体部分濾出, 以免在蒸餾時跳動, 不过分析紅壤時即可以直接洗入開氏瓶蒸餾而不致發生跳動現象)。

(2) 称風乾土 1—2 克放入 50 毫升三角瓶中, 加 (1) 法所用的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液 20 毫升, 蓋上一小漏斗在電爐上煮沸 5 分鐘, 然後同上法洗入開氏瓶中蒸餾。

(3) 称風乾土 1—2 克放入 50 毫升三角瓶中, 加濃硫酸 10 毫升, 上蓋一小漏斗在電爐上消煮 2—5 分鐘, 稍冷後, 小心加入 10 毫升飽和重鉻酸鉀溶液, 繼續煮沸 10 分鐘, 稍冷後即可按 (1) 法所述洗入開氏瓶中蒸餾, 全部消化時間約 25—40 分鐘。

二. 結 果

試驗 (3) 法是根據高路貝夫的方法, 但鑒於錳離子在鹼性溶液中變成氫氧化物沉澱而蒸餾時易於跳動, 因此改用重鉻酸鉀。關於硫酸的消煮時間曾以煮沸 2 分鐘与 5 分鐘進行比較, 結果証明煮沸 2—5 分鐘均已足夠。

表 1 硫酸消煮時間對於氮量測定 (N%)

標 本 号 碼	開 氏 法	2 分 鐘	5 分 鐘
25081	0.164	0.163	0.168
23700	0.106	0.106	0.105
24092	0.793	0.816	0.820
24142	0.145	0.151	0.149

同時又以 (1)、(2)、(3) 三法進行了比較。

表 2 三種消煮法所得氮量 (N%)

標 本 号 碼	開 氏 法	(1)	(2)	(3)
24983	0.050	0.037 0.042	0.044	0.052
24978	0.116	0.101	0.112	0.120

根據表 2 的結果, (3) 法所得結果高於(1)、(2)兩法, 与開氏法接近且略高於開氏法所得, 可見 (3) 法氧化較為完全。因此, 最後選擇了 (3) 法作為消化方法应用于紅壤、黃土性土壤及黑土中与開氏法進行比較。其結果見表 3。

表 3 各种土壤的測定比較 (N%)

土壤 名称	標本號碼	開氏法 (%)			第 (3) 法 (%)			二法的絕對 差誤	相對差誤 (%)
				平均			平均		
紅 壤	25372	0.165	0.164	0.165	0.163	0.163	0.163	- 0.002	- 1.2
	24981	0.142	—	0.142	0.147	0.145	0.146	+ 0.004	+ 3.6
	24978	0.113	0.118	0.116	0.119	0.120	0.120	+ 0.004	+ 3.9
	25031	0.110	0.113	0.112	0.108	0.110	0.109	- 0.003	- 2.8
	24965	0.078	—	0.078	0.082	0.083	0.083	+ 0.005	+ 6.3
	24983	0.049	0.050	0.050	0.050	0.053	0.052	+ 0.002	+ 4.0
	25443	0.010	0.011	0.011	0.013	0.014	0.014	+ 0.003	+ 27.0
黃 土 性 土 壤	23704*	0.208	—	0.208	0.197	0.198	0.198	- 0.010	- 5.0
	25081	0.164	—	0.164	0.167	0.168	0.168	+ 0.004	+ 2.3
	23700	0.134	0.130	0.132	0.135	0.137	0.136	+ 0.004	+ 3.0
	24495	0.106	—	0.106	0.105	0.104	0.105	- 0.001	- 1.0
	23694	0.090	—	0.090	0.088	0.087	0.088	- 0.002	- 2.1
	25094	0.060	0.059	0.060	0.062	0.062	0.062	+ 0.002	+ 3.0
	25121	0.038	0.037	0.038	0.039	0.040	0.040	+ 0.002	+ 3.0
	25111	0.029	—	0.029	0.031	0.031	0.031	+ 0.002	+ 6.4
黑 土	24092*	0.793	0.793	0.793	0.818	0.821	0.820	+ 0.027	+ 3.5
	24093*	0.612	0.617	0.615	0.600	0.610	0.605	- 0.010	- 1.8
	24129	0.382	—	0.382	0.394	0.401	0.398	+ 0.016	+ 4.0
	24161	0.211	—	0.211	0.215	0.215	0.215	+ 0.004	+ 2.0
	24236	0.190	0.189	0.190	0.199	0.199	0.199	+ 0.009	+ 4.7
	24142	0.145	0.144	0.145	0.148	0.149	0.149	+ 0.004	+ 2.7
	24165	0.077	—	0.077	0.076	0.080	0.078	+ 0.001	+ 1.2
	24210	0.054	—	0.054	0.055	0.058	0.056	+ 0.002	+ 3.8

* 開氏法結果由刘浦生同志測定。

根據上表所示結果，(3)法本身的重複差誤大部分(約佔62%)在0.8%以下，一小部分(30%)在3—1%，個別在6%；與開氏法比較的差誤，大部分在4%以下，因此應用於紅壤、黃土性土壤及黑土的大批分析中，可以得到令人滿意的結果。

三. 結 論

硫酸重鉻酸鉀消煮法可以應用於上述土壤的大批分析，它的優點是：

- (1) 易於控制，重複差誤低；
- (2) 與開氏法比較其誤差一般 $<4\%$ ；
- (3) 儀器設備比開氏法簡單，並且更易於大批進行，同時硫酸的消煮時間不久，根據我們經驗不在烟厨中也可以進行；
- (4) 消化時間可以縮短至25—40分鐘；
- (5) 如結合蒸汽蒸餾(約需15—20分鐘)，在1.5小時到2小時半可以結束一批全氮的測定。

參 考 文 獻

- [1] 李慶遠、魯如坤，1953. 土壤分析法。中國科學院出版。
- [2] Голубев, И. Ф., 1937. *Почвоведение*, №. 10. Стр. 1489.
- [3] A. O. A. C., 1945. *Method of Analysis*. 6th Ed., 27.
- [4] Brown, B. E., *J. Ind. Eng. Chem.* b 19, 629 (見於 *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6, 277).
- [5] *Chemical Abstracts*, 2818—h (1951).
- [6] *Chemical Abstracts*, 4160—G (1954).