

土壤中全氮的微量扩散测定法

戴自強

(湖南省农业科学院)

土壤中全氮的测定,凯氏法仍为标准方法。但它在应用于大批试样分析时,却存在不少困难。例如蒸馏手续冗长,要装置很多蒸馏装置,蒸馏过程中经常要人照管,试剂用量大,特别是在没有自来水的化验室,更带来了不便。虽然不少研究者对它作了很多修改,半微量及微量定氮装置已为国内外化验室所应用,但手续仍不简便。

比较简便快速的比色法,在全氮测定上应用也很普遍^[1,2]。但在某些情况下,由于干扰物质存在,使比色时往往发生试液浑浊或获得偏高的结果。虽然有人建议用氧化锌来克服上述弊端,但在大批试样分析上,仍不甚方便。

Conway 氏的微量扩散测定法,在土壤分析上,已应用于全氮^[3]、水解性氮^[4]、氨态氮和硝态氮^[5]及有机肥料中氨态氮的测定^[6],且都获得了满意的结果。该法不仅避免了比色法由于干扰物质存在而带来的困难,又比凯氏法省去蒸馏装置和节省试剂用量,宜用于农村基点化验室。本文对测定的某些条件:放置时间、试液中氮的最宜含量、温度影响等作了研究,以便在测定全氮时应用该法能获得令人满意的结果。

一、仪器、试剂和测定手续

1. 仪器:康维皿(外室内径7厘米,高1.5厘米,体积约25毫升;内室内径3.2厘米,高1厘米,体积约5毫升);微量滴定管(体积3毫升,刻度0.01毫升);其他玻璃仪器。

2. 试剂:

(1) 1:4 H_2SO_4 : 取1份浓 H_2SO_4 加入4份蒸馏水中。

(2) 混合盐: 称1份硫酸铜与9份硫酸钾混合,研磨均匀。

(3) 0.2% 甲基红 (60% 乙醇溶液)。

(4) 0.1% 亚甲基蓝 (60% 乙醇溶液)。

(5) 2% H_3BO_3 : 称2克 H_3BO_3 (A. R.) 溶于70毫升水中,加入20毫升无水乙醇、5毫升

0.2% 甲基红及5毫升0.1% 亚甲基蓝,搅匀(溶液呈紫红色)。

(6) 40% 氢氧化钠溶液。

(7) 碱性甘油: 于普通甘油中加入少量(几粒)固体氢氧化钠。

(8) 0.005N H_2SO_4 : 取精确标定后的0.1N H_2SO_4 50毫升,在容量瓶中稀释至1升。

(9) 标准氮液: 称 $(NH_4)_2SO_4$ (A. R.) 0.1173克溶于100毫升1:4 H_2SO_4 中,移入250毫升容量瓶中,用蒸馏水稀至刻度,摇匀。

3. 测定手续: 用吸管吸取一定量的试液移入康维皿外室,内室加入1毫升2% H_3BO_3 ^[7]。康维皿磨口边沿涂以碱性甘油(用小毛刷),再用涂有碱性甘油的毛玻璃盖好。稍移开玻盖,插入吸管尖嘴,迅速注入(可用口吹入)4毫升40% 氢氧化钠,立即密封,于桌面上稍作环形转动,使试液混匀,放置一定时间后,小心移开毛玻璃,用微量滴定管以0.005N H_2SO_4 滴定内室溶液,使由绿色变为紫红色(滴定时用小玻棒搅拌)。

二、结果和讨论

1. 氮的含量与放置时间的关系: 我们曾取100微克氮按上述手续测定,放置时间分别为1、2、4、6、8、12、24、48小时,结果表明,1—8小时回收率为31.6—91.8%,12—48小时则为95.4—99.8%。可见,为了保证氮的扩散完全,放置较长时间是必要的。在另一组试验中,取100 ppm 标准氮液1、1.5、2、4毫升,分别注入康维皿外室,并用空白液补足5毫升。按上述手续加入试剂,于25℃ 恒温下放置12—48小时,取出测定。结果如表1。

从表1中可知,试液中的含氮量以控制在150微克内为宜,这样放置24小时后即几乎可完全回收。

2. 放置时间与温度的关系: 150微克氮于不同温度下放置不同时间后的回收情况如表2所

表 1 不同含氮量与放置时间的关系(25℃)

加入氮 (微克) 放置时间 (小时)	100		150		200		400	
	测得氮 (微克)	回收率 (%)	测得氮 (微克)	回收率 (%)	测得氮 (微克)	回收率 (%)	测得氮 (微克)	回收率 (%)
12	95.4	95.4	141.3	94.2	186.5	93.3	336.0	91.5
24	99.8	99.8	148.7	99.1	194.2	97.1	376.6	94.2
48	99.8	99.8	148.7	99.1	195.7	97.9	381.6	95.4

表 2 150 微克氮素在不同温度不同时间内扩散吸收的回收率

放置 时间 (小时)	3℃		8℃		20℃		25℃		30℃		40℃	
	测得氮 (微克)	回收率 (%)	测得氮 (微克)	回收率 (%)	测得氮 (微克)	回收率 (%)	测得氮 (微克)	回收率 (%)	测得氮 (微克)	回收率 (%)	测得氮 (微克)	回收率 (%)
12	115.2	76.8	124.8	83.2	139.5	93.0	141.3	94.2	144.5	96.3	146.0	97.3
24	143.5	95.7	149.4	99.6	149.0	99.3	148.7	99.1	149.0	99.3	149.4	99.6
48	149.4	99.6	149.4	99.6	149.2	99.5	148.7	99.1	149.6	99.7	149.4	99.6

示。表 2 结果表明，如放置时间为 24 小时，则温度在 8—40℃ 范围内对氮的回收影响极微，都趋于完全扩散(回收率在 99.1% 以上)。温度为 3℃ 时，如果放置时间延长至 48 小时，扩散亦能趋于完全(回收率 99.6%)。由此看来，含氮量如控制在 150 微克内，室温在 8—40℃ 范围内，放置 24 小时后扩散都能达到完全。如室温过低(在 3℃ 左右)则放置时间须延长至 48 小时。

3. 氮的回收率与方法的再现性：试验结果证明，不论标准氮液或试样溶液，当其含氮量在 25—150 微克的范围内时，应用本法测定均能得到满意的结果，氮的回收率均在 99% 以上。这表明，试液中存在的其它离子对本法测定并无干扰作用。

根据对不同含氮量的 14 个土壤样品的平行测定结果来看，两次测定的偏差(%)在 0.00—0.006 之间，均在允许误差范围之内，表现了良好的再现性。

如表 3 所示，本法与蒸馏法所得的结果也很

表 3 两个方法的全氮含量(N%)

土 号	蒸 馏 法 (%)	扩 散 法 (%)
1	0.269	0.274
2	0.219	0.205
3	0.119	0.121
4	0.096	0.098

接近。

三、土壤全氮测定手续

根据上述条件试验结果，拟订土壤全氮测定手续如下。

准确称取通过 0.25 毫米筛孔的风干土样 1 克，于 250 毫升的凯氏瓶中加入 1 克混合盐，沿瓶壁慢慢注入 40 毫升 1:4 H₂SO₄ 小心摇匀。凯氏瓶上加盖一小漏斗。于通风柜中消煮呈淡绿色。消煮完毕后，取下冷却。用少许蒸馏水洗滌小漏斗及瓶壁。放入 100 毫升容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，静置澄清。取澄清液 2.5—5 毫升(视试样含氮量(N%)而定，<0.25% 取 5 毫升，0.250—0.350% 取 3 毫升，0.350—0.500% 取 2.5 毫升)移入康维皿外室，内室加入 1 毫升 2% H₃BO₃。康维皿磨口边沿用小毛刷涂以薄层碱性甘油，再用涂有碱性甘油的毛玻璃盖好。将玻盖稍移开一小口，插入吸管尖嘴，迅速注入 4 毫升 40% 氢氧化钠(可用口吹入)，立即密封。然后在桌面上稍作环形转动，使试液混匀，放置 24 小时(放置过程中，内室溶液慢慢由紫红色变至绿色)，然后小心移开毛玻璃，用微量滴定管，以 0.005N 标准 H₂SO₄ 滴定内室溶液自绿色至紫红色(滴定时用一小玻棒搅动溶液)。

本法在应用于植株中全氮的测定时，称样可减至 0.2—0.5 克。按前述手续消煮，然后定容于

250 毫升容量瓶中。取适量试液(控制所取试液中氮量在 100 微克左右为宜),按前述手续测定。

结果计算如下:

$$N\% = \frac{N_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4} \times 0.014 \times V_1}{\text{风干样重} \times X \times V_2} \times 100$$

$N_{H_2SO_4}$ 为标准硫酸的当量浓度, $V_{H_2SO_4}$ 为滴定时消耗标准硫酸的毫升数, V_1 为试样定容的毫升数(土样为 100 毫升, 植株为 250 毫升), V_2 为扩散时所取试液之毫升数, X 为含水量, $X = \text{烘干样重} / \text{风干样重}$ 。

四、摘 要

1. 本文对氮的微量扩散法的测定条件(放置时间、扩散最宜氮量、温度影响等)作了研究。所拟定的土壤及植株中全氮的微量扩散测定方法, 准确并简便, 仪器设备简单, 节省试剂。

2. 试验表明, 所取试液中氮量以控制在 150 微克以下为宜, 这样放置 24 小时后扩散已达完全。室温变化在 8—40℃ 范围内, 对测定结果无影响。

3. 在本法条件下, 不论在标准氮液中或试样溶液中, 氮的回收率都在 99% 以上。这表明了本法的准确可靠, 试样溶液中氮的回收结果表明, 该

液中所含有的其它离子对测定结果没有干扰。

4. 试样的平行测定结果表明, 本法的再现性良好。与蒸馏法比较, 获得了一致的结果。

参 考 文 献

- [1] Щетинина, Л. Л. и Бутенко, В. А.: Колориметрический метод определения общего азота в почве и растениях. Почвоведение, № 8, 98—101, 1957.
- [2] 易品仙: 土壤中铵态氮及全量氮的比色分析研究. 土壤通报, 5 期, 60—62 页, 1959 年。
- [3] Мякина, Н. Б.: Видоизмененный метод определения общего азота по Кьольдалю. Почвоведение, № 1, 106—110, 1958.
- [4] Гольдберг, С. Г.: Видоизмененный метод определения легкогидролизуемого азота по Тюрину-Кононовой. Почвоведение, № 3, 101—103, 1961.
- [5] Bremner, J. M. and Shaw, K.: Determination of ammonia and nitrate in soil. J. Agric. Sci., 46: 320—328, 1955.
- [6] 莫淑勋、俞金洲: 有机肥料中氮态氮的测定——微量扩散法. 土壤学报, 10 卷 3 期, 305—307 页, 1962 年。
- [7] M. L. 杰克逊(蒋柏藩等译): 土壤化学分析. 科学出版社, 1964 年。