

- ⑥ 硝酸盐盐土
- 2. 沼泽盐土
 - ① 泥炭或腐泥沼泽硫酸盐—氯化物盐土
 - ② 泥炭或腐泥沼泽氯化物—硫酸盐盐土
 - ③ 泥炭或腐泥沼泽硫酸盐盐土
 - ④ 泥炭或腐泥沼泽石膏—硫酸盐盐土
 - ⑤ 草甸沼泽硫酸盐—氯化物盐土
 - ⑥ 草甸沼泽氯化物—硫酸盐盐土
 - ⑦ 草甸沼泽硫酸盐盐土
 - ⑧ 草甸沼泽石膏—硫酸盐盐土
- 3. 滨海盐土
 - ① 碱性滨海氯化物盐土
 - ② 中性滨海氯化物盐土
 - ③ 酸性硫酸盐盐土
- 4. 残余盐土
 - ① 氯化物—硫酸盐盐土
 - ② 硫酸盐盐土
 - ③ 石膏—硫酸盐盐土
- 5. 洪积盐土
 - ① 氯化物盐土
 - ② 硫酸盐—氯化物盐土
 - ③ 氯化物—硫酸盐盐土
 - ④ 硫酸盐盐土
- 6. 碱化盐土
 - ① 苏打盐土
 - ② 碳酸镁盐土
- I. 碱土
 - 1. 盐化碱土
 - ① 草甸碱土
 - ② 瓦碱
 - 2. 柱状碱土
 - ① 深位柱状碱土
 - ② 中位柱状碱土
 - ③ 浅位柱状碱土
 - 3. 龟裂碱土
 - ① 龟裂碱土(白僵土)
 - ② 青白土(?)
 - (4. 镁碱土)?

分析方法

土壤铵态氮与硝酸态氮的连续测定

陈 志 荣

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤铵态氮与硝酸态氮的测定,在常规分析中多应用比色法,虽较简便,但限制因素亦较多。本试验使用半微量定氮仪,用 $Zn-FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 粉剂在碱性介质中直接将

NO_3^- 还原成 NH_3 , 使还原和蒸馏同时进行, 做到 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 连续测定。对锌与亚铁的比例及其用量进行了试验, 并与 Devarda 合金还原法和 AOAC 法进行了比较。证明本法不仅快速, 再现性亦较好, 测定范围较广。本法也适用于化学肥料、肥水及饮水中硝态氮的测定。本法测定硝态氮的结果与硝酸根电极法比较, 取得基本一致的结果。

一、方法试验

(一) 还原剂的选择及 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的回收试验

硝酸盐可以被 Zn 还原为亚硝酸盐的文献介绍很多。Devarda^[1] 早期创造了铜、铝、锌合金, 将 NO_3^- 还原成 NH_3 然后进行测定。Bremner^[2] 1965 年建议使用 Devarda 合金和 MgO 在微量定氮仪中还原蒸馏法测定 $\text{NO}_3\text{-N}$, 测定范围 $\text{NO}_3\text{-N}$ 1 毫克以下。美国农业化学家协会 AOAC 分析法^[3] 曾规定用 Devarda 法, 硫酸亚铁—锌—烧碱法作为不含有机物、氰氨化钙肥料样品硝态氮的测定, 使用 600—700 毫升大烧瓶, 还原剂用量 3—7 克, 用 NaOH 蒸馏, 测定每个样品费时一小时多。

经一些试验发现, Devarda 合金用量 0.6—1.2 克使用半微量定氮仪在强碱中蒸馏时, 短时间内产生强烈而大量的小气泡, 由于带有碱性微细雾滴, 常使空白很大, 结果不稳定(蒸馏液没有被吸收时指示剂已经变色)。AOAC 法锌与亚铁比例较大(5:1), 蒸馏过程中产生大量的 H_2 气, 使蒸馏带来困难。进一步试验表明, 1 克 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在强碱中能将 1 毫克 $\text{NO}_2\text{-N}$ 在短时间内全部还原为 NH_3 , 0.2 克 Zn 粉在短时间内能将 1 毫克 $\text{NO}_3\text{-N}$ 还原成 $\text{NO}_2\text{-N}$, 还原率达 96% 以上。因此, 设想可以减少锌的用量就可减轻由于大量 H_2 气造成蒸馏的困难, 而并不影响结果。试验结果列于表 1, 表 2。

表 1 Zn— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 比例及用量对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 回收率的影响*

加 入 $\text{NO}_3\text{-N}$ (毫克)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (克)	Zn (克)	回 收	
			$\text{NO}_3\text{-N}$ (毫克)	%
0.565	5	0.2	0.564	99.9
0.339	2	0.2	0.339	100.0
0.339	1	0.2	0.339	100.0
0.339	0.5	0.2	0.329	97.0
0.339	5	0	0.168	49.7
0.339	2	0	0.099	29.3
0.339	1	0	0.038	11.3
0.339	0.5	0	0.027	7.9
0.339	0	0.5	0.008	2.3
0.339	0	0.2	痕迹	—

* 蒸馏时 NaOH 浓度为 1N, 时间 5 分钟。

从上表中可以看到 Zn— $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的比例 1:5 是合适的, 用量 1.2 克已经足够, 蒸馏时产生的 H_2 气量较 AOAC 法少, 不影响操作, 和 AOAC 法比较测得结果相同。

表 2 本法与 AOAC 法回收结果比较

本 法					AOAC 法				
加 入 NO ₃ -N (毫克)	蒸 馏 时 间 (分)	NaOH (N)	Zn-FeSO ₄ ·7H ₂ O (1:5) (克)	回 收 NO ₃ -N (毫克)	加 入 NO ₃ -N (毫克)	蒸 馏 时 间 (分)	NaOH (N)	Zn-FeSO ₄ ·7H ₂ O (5:1) (克)	回 收 NO ₃ -N (毫克)
5.00	5	1.0	1.2	4.98	5.00	5	1.0	1.2	5.00
10.00	10	1.0	1.2	9.97	10.00	10	1.0	1.2	9.97

(二) 碱度及还原剂用量对 NO₃-N 还原速度的影响

土壤中硝酸态氮的含量一般在 10—100 ppm 之间, 在进行土壤浸提液测定时, 实际上 NO₃-N 绝对含量一般在 1 毫克以下, 因此对 NaOH 的浓度及还原剂的用量要求不很严格, 即使 0.6 克还原剂, 0.5 N NaOH 蒸馏也能进行正确的测定。只有进行肥水、肥料分析时才需考虑碱的浓度和混合还原剂的用量, 以保证短时间内测定完毕。试验结果列于表 3。

表 3 碱度及还原剂用量对 NO₃-N 还原速度的影响

加 入 NO ₃ -N (毫克)	蒸 馏 时 间 (分)	Zn-FeSO ₄ ·7H ₂ O (克)	NaOH (N)	回 收	
				NO ₃ -N (毫克)	%
2.00	3	1.2	1.0	2.00	100.0
5.00	5	1.2	1.0	4.98	99.6
10.00	10	1.2	1.0	9.98	99.8
10.00	10	2.4	1.0	9.97	99.7
10.00	5	1.2	1.0	8.35	83.5
10.00	5	1.2	4.0	9.97	99.7
10.00	5	2.4	4.0	9.80	98.0

试验结果说明, 蒸馏时 NaOH 浓度控制在 1N, 还原剂 1.2 克, NO₃-N 含量在 5 毫克以下, 3—5 分钟内还原为 NH₃, 10 毫克时, 10 分钟内还原为 NH₃。加大还原剂用量和提高碱度可以加快还原速度, 但过分提高是不适宜的, 由于反应过程中大量 H₂ 气产生, 使操作带来困难。

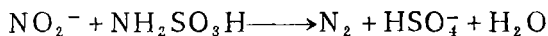
(三) 铵态氮与硝酸态氮连续测定标准液回收试验

试验吸取 NH₄-N、NO₃-N 混合标准液一份, 加碱按常规定氮法测定铵态氮。测定完毕后另取一份硼酸吸收液吸收, 加还原剂 1.2 克, 继续蒸馏测定 NO₃-N。试验结果列于表 4。

表 4 铵态氮与硝酸态氮连续测定标准液回收结果

加 入		回 收	
NO ₃ -N (毫克)	NH ₄ -N (毫克)	NO ₃ -N (毫克)	NH ₄ -N (毫克)
5.00	5.00	4.94	4.99
5.00	0.05	4.98	0.05
0.05	5.00	0.06	4.97

在进行样品分析时,样品中常含有少量的 NO_2^- 存在,可在加碱前加入 2% 氨基磺酸 1 毫升,并通气数秒钟破坏 NO_2^- 〔4〕。化学反应如下:



(四) NO_3-N 添加试验及与 pNO_3 电极法结果比较

先将土壤样品制备成待测液,吸取试液一份测定 NO_3-N ,另取同一试液一份加 2 毫克标准 NO_3-N 测定含量。试验结果列于表 5。

表 5 土壤浸提液添加标准 NO_3-N 回收结果

样品编号	试液中 NO_3-N (毫克)	添加 NO_3-N (毫克)	合量 NO_3-N (毫克)	测得 NO_3-N (毫克)
江苏启东 6	0.08	2.00	2.08	2.09
江苏启东 17	0.44	2.00	2.44	2.41
江苏启东 47	0.42	2.00	2.42	2.38

表 6 本法与 pNO_3 电极法结果比较

土样编号	本法 NO_3-N (毫克/100克土)	pNO_3 电极 (毫克/100克土)	水样编号	本法 NO_3-N (ppm)	pNO_3 电极 (ppm)
徐州四供 1	10.50	10.78	徐铜 94	10.0	10.9
徐州四供 2	3.52	3.39	徐肥水 225	1.2	1.2
徐州四供 3	2.24	2.10	徐水 3	5.25	5.18

使用本法对土壤浸提液、地下水及肥水中 NO_3-N 与 pNO_3 电极法进行了结果比较,试验结果本法一般不受盐分的影响,两法测得结果比较一致,部分结果列于表 6。

二、分 析 方 法

1. 称取通过 20 孔筛风干土样 50 克于 200 毫升三角瓶中,加入 10% NaCl 125 毫升,加塞振荡半小时。

2. 吸取滤液 30—40 毫升于半微量定氮仪中,加入 2% 氨基磺酸 1 毫升,通蒸气数秒钟破坏 NO_2^- 。

3. 加 10 *N* NaOH 5 毫升,通蒸气蒸馏测定铵态氮,用硼酸吸收液一份吸收。完毕后加入 $\text{Zn}-\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉剂 1.2 克,通蒸气蒸馏测定硝酸态氮,另取一份硼酸吸收液吸收。

详细操作步骤与试剂配制基本同全氮的测定。 $\text{Zn}-\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 还原剂配制是按重量 1:5 混合,磨细通过 60 孔筛,贮存于棕色瓶中,不宜长期保存。肥料和肥水样品中如不含有 NH_4^+ 及 NO_2^- 进行硝酸态氮测定时可以省去破坏 NO_2^- 和铵态氮的蒸馏手续。

参 考 文 献

- 〔1〕 I. K. Phelps, J. A. O. A. C., 6, 391, 1923.
- 〔2〕 J. M. Bremner, Anal. chim. Acta, 32, 485—495, 1965.
- 〔3〕 徐宗稼等译,农业化学分析法,上册, 1963.
- 〔4〕 C. A. Strenli, The Analytical chemistry of Nitrogen and Its compounds, 126—133, 1969.