

3. 磷矿粉肥对不同作物的增产效率：我们把“磷矿粉肥的实际增产量相当于施用化学磷肥实际增产量的%”称作磷矿粉肥的增产效率。根据以上试验结果，磷矿粉肥对不同作物的增产效率，有如下结果（以开阳磷矿粉肥为例）：

作物	苕子	油菜	小麦
增产效率	96	65	43

可见同一种磷矿粉肥，对于不同作物的增产效率是不一样的，其次序为：

苕子 > 油菜 > 小麦

这一“增产效率”似乎和作物利用难溶性磷的能力，有密切关系。

4. 磷矿粉肥的肥效和土壤、作物、磷矿来源等因素关系较大，这就要求在推广使用磷矿粉肥时要注意因地制宜。

## 分析方法

# 总氮量的测定

沈 壬 水

（中国科学院南京土壤研究所）

众所周知，对于富含  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N 的土壤、肥料、污水以及其他样品，用 K 氏法测得的全氮值不能反映出  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N 的含量，因此不能代表总氮量。虽然在此种情况下，可用测定样品中的全氮量和  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N 量的相加值来表示样品中的总氮量。但为使测定总氮量的工作简便快速起见，就需要一种能测定样品中所有氮含量的总氮测定法。

为此目的，某些研究者曾建立了  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -水杨酸 K 氏法<sup>[1]</sup>，还原铁法<sup>[2, 3]</sup>，Raney 触媒粉法<sup>[4, 5]</sup>，氯化亚铬还原法<sup>[6]</sup>，Perrin 的铬粉法<sup>[8]</sup>等。但总由于还原剂用量大，不易保存；或测定时间长；还原或消化不完全；不适用于含有机质样品和易受某种离子的影响等原因，而使方法不能令人满意。

1967年，Gehrke 等<sup>[7]</sup>对 Perrin 的铬粉法作了进一步的研究，提出采用未处理过的铬粉（200孔）在稀 HCl 中还原硝酸盐，并结合快速 K 氏法消化的方法。据试验结果认为此法在各种样品中测得的总氮值是令人满意的。经 Rerroad 和 Krause<sup>[9]</sup> 主持的合作研究后，要求推荐为 A. O. A. C. 分析法中的公认方法，以代替还原铁法和 Perrin 的铬粉法。

本文根据 Gehrke 等提出的铬粉法，以  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  快速消化法代替 K 氏快速消化法进行了试验，修改拟定了一种快速总氮测定法。

## 测定方法

### 试剂

1. 铬粒：含量 99% 以上，低 N (上海市金山县兴塔化工厂出品)。

2. 混合指示剂：1 份 0.1% 甲基红酒精 (95% 以上) 溶液和 5 份 0.1% 溴甲酚绿酒精 (95% 以上) 溶液、混合。然后用酸或碱调节至 pH4.5。

### 操作步骤

称取样品 0.5 克左右 ( $\text{NO}_3^- - \text{N} \leq 20$  毫克) 于 150 毫升 K 氏瓶中，加 0.6 克铬粒，2N HCl 20 毫升 (如果是水样则使其 20 毫升体积中含有 3.5 毫升的浓 HCl)，摇匀。放在电炉上低温加热 5 分钟，使铬粒全部作用完。取下，冷却至近室温。

加浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 毫升，摇匀。在 K 氏瓶上加一个短的弯颈小漏斗，放在电炉上加热煮沸，间断摇动，直到溶液变棕色，再加热 3—5 分钟，取下，冷却至室温，沿 K 氏瓶颈四周缓慢加入饱和重铬酸钾水溶液 5 毫升，放在电炉上，低温加热至微沸，延续 5 分钟 (在此步骤中切不可使有白烟发生，以免 N 损失)，取下，冷却。

用蒸馏水稀释至 K 氏瓶球约 1/3 体积处，摇匀。缓慢加入 40% NaOH 40 毫升，立即蒸馏。并用 2% 硼酸 25 毫升吸收蒸馏出的氨。蒸馏至纳氏试剂无氨反应，取下吸收瓶，用标准 HCl 滴定，以混合指示剂指示终点 (由蓝至微红)。

## 结果和讨论

参照 Gehrke 等的铬粉法，我们首先对铬粒还原硝酸盐的条件进行了试验，其结果分别绘于图 1、2、3 和列于表 1，从这些试验，我们认为不用铬粉而用铬粒还原硝酸盐同样能得到满意的结果。而且铬粒更易保存 (因颗粒大，氧化面积小)。图 1 表明，10 毫克  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  用 0.6 克铬粒还原已能使回收率达 99.3%；0.9 克铬粒则为 99.5%。而 0.6 克铬粒的还原效率可达到 25 毫克  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  (图 2)。因此在 20 毫克  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的情况下，用 0.6 克铬粒可达到良好的还原程度。虽然还原  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  时用 42 毫升 0.86N HCl 即使能使结果达到 98.7% (图 3)，但是用 2N 的 HCl 是更可靠些 (99.4%)。在采用 0.6 克

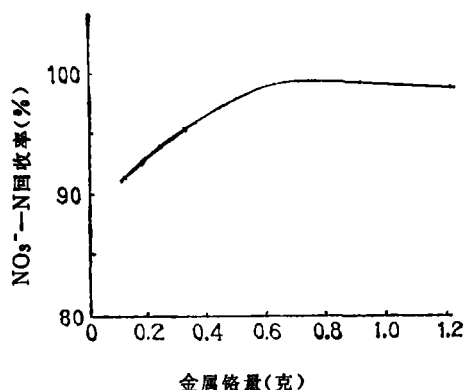


图1 不同重量的金属铬对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的还原作用

( $\text{NO}_3^- - \text{N}$  量为 10 毫克)

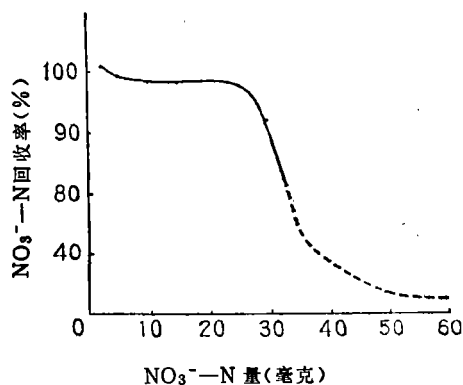


图2 定量金属铬对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的还原能力

(金属铬量为 0.6 克)

铬粒和 2N HCl 的情况下, 进行还原硝酸盐的操作方法试验(表 1)的结果表明, 5 种不同的操作方法都得到良好的结果。考虑到方便和不影响下步有机态氮消化的速度, 看来采用第 5 种方法是适宜的。即用 0.6 克铬粒, 加入 20 毫升 2N 的 HCl 后, 立即煮沸 5 分钟。

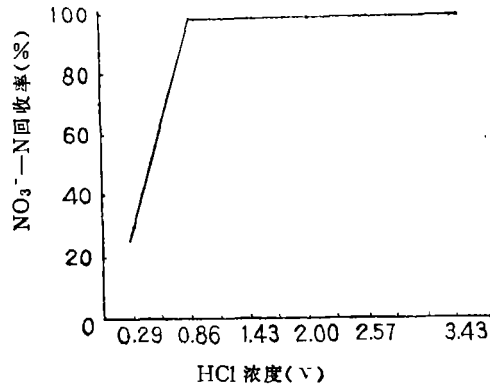


图 3 不同浓度的 HCl 对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原的影响  
(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 量为 20 毫克, 金属铬量为 0.6 克, HCl 溶液体积为 42 毫升)

表 1 还原过程的操作方法试验\*

操 作 方 法	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 回收率 %
1. 加入 0.6 克铬粒后, 放置半天, 加 42 毫升 2 <sup>N</sup> HCl, 立即煮沸 5 分钟	99.4
2. 加入 0.6 克铬粒和 42 毫升 2 <sup>N</sup> HCl 后, 立即煮沸 5 分钟	99.7
3. 加入 0.6 克铬粒和 42 毫升 2 <sup>N</sup> HCl, 放置 5 分钟后, 煮沸 3.5 分钟	99.3
4. 加入 0.6 克铬粒和 42 毫升 2 <sup>N</sup> HCl, 放置 1 分钟, 预热 7 分钟后, 煮沸 5 分钟	99.2
5. 加入 0.6 克铬粒和 20 毫升 2 <sup>N</sup> HCl 后, 立即煮沸 5 分钟	99.2

\* 试验加入的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 为 20 毫克。

为了使有机态氮的消化过程与我们常用的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 测定全氮的方法连成一个系统, 并且具有比原铬粉法中用的快速 K 氏消化法更简便、快速和安全。我们采用了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 消化法。并在上述确定的还原条件的基础上, 进行了以土壤为样品

表 2 消 化 方 法 试 验

消 化 方 法	含 N %	
1. 还原后, 加浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 毫升, 煮沸 10 分钟	0.039*	0.148**
2. 还原后, 加浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 毫升, 消化至丰富白烟消失	0.033	
3. 还原后, 加浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 毫升, 消化至丰富白烟消失	0.042	
4. 还原后, 加浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 毫升, 消化至溶液变棕色	0.046	0.153
5. 同 1.	0.002	
6. 同 2.	0.008	
7. 同 3.	0.044	
8. 同 4.	0.048	0.175
9. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 一饱和 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 消化法(测定全氮法)	0.047	0.180

\* 供试土壤为江西红壤。 \*\* 供试土壤为启东 37。

的消化方法的试验。表2所列1-8种消化试验(最后一项9为不加还原步骤的 $H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ 消化法作对照)的结果表明,第8种消化方法与第9种对照法的结果一致。

根据以上两方面的试验,我们总结制定了上述方法,并按此法进行了一系列土壤样品中 $NO_3^-N$ 的回收率试验。表3所列三种测氮方法(1) $H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ 法<sup>[10]</sup>,(2)本文铬粒法;(3) $H_2SO_4$ -水扬酸法<sup>[11]</sup>的结果表明,对于土壤中氮的测定其结果大体相近,与表2的结果相符。但当土壤中加入 $NO_3^-N$ 后,三种方法所测得的总氮量却有很大的差别。从 $NO_3^-N$ 的回收率说明,用本法测得的 $NO_3^-N$ 的平均回收率可达到99.1%;用水扬酸法只得到61.1%,与别人报导的结果有很大的差别,但我们重复数次仍然如此;而用 $H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ 法测定 $NO_3^-N$ 的回收率最高的只得到28%,有的甚至得到负数。其趋势似乎与土壤中有机物质的含量有关。这与通常认为的 $H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ 法只能测定土壤中的全氮量而不能测定包含有 $NO_3^-N$ 的总氮量是一致的,而值得注意的是负数的出现说明在某些情况下甚至对全氮的测定也会得到不正确的结果。

表3 土壤\*中 $NO_3^-N$ 的回收率(%)

方法 比较 土壤 样品	$H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ 法			本 法			水 扬 酸 法		
	土壤含 N量 (%)	加入土中 $NO_3^-N$ 量(毫克)	$NO_3^-N$ 回收率 (%)	土壤含 N量 (%)	加入土中 $NO_3^-N$ 量(毫克)	$NO_3^-N$ 回收率 (%)	土壤含 N量 (%)	加入土中 $NO_3^-N$ 量(毫克)	$NO_3^-N$ 回收率 (%)
枯枝落叶	1.18	5.0	28.0	1.24	5.0	97.5	1.11	5.0	69.0
粤1红壤 (表土)	0.224	5.0	2.6	0.222	5.0	97.8	0.203	5.0	46.0
山西典型褐土 (表土)	0.616	5.0	—	0.630	5.0	97.8	0.638	5.0	68.8
甘肃灰褐土 (表土)	0.511	5.0	—	0.512	5.0	99.2	0.523	5.0	63.0
句容黄棕壤 (表土)	0.096	5.0	-5.8	0.100	5.0	102.0	—	—	—
桂1黄壤 (表土)	0.599	5.0	14.6	0.622	5.0	99.8	0.600	5.0	51.2
皖碱化育黑土 (表土)	0.066	5.0	-4.2	0.075	5.0	99.8	0.074	5.0	59.0
皖粗肥	0.119	5.0	-5.3	0.116	5.0	98.0	0.103	5.0	67.4
皖精肥	0.159	5.0	8.1	0.172	5.0	98.0	0.162	5.0	51.2
江西靖核	0.075	5.0	-5.8	0.068	5.0	98.8	0.070	5.0	74.0
江西红壤				0.048	2.0	104			
同上					10.0	98.8			
同上					15.0	98.4			
同上					20.0	97.7			
启东37(表土)				0.175	1.0	99.0			
同上					3.0	100			
同上					10.0	98.0			

\* 土壤样品均为放置较久的风干土。

## 结 语

从本试验的范围来看,所制定的方法是适用的,且具有简便、快速、安全、重现性好和一定准确度的优点。但试验样品的种类还有待于在今后工作中进一步扩大,以及从试验

结果所反映的现象来看,例如对某些土壤样品中硝态氮的回收率还未能达到完全令人满意的程度;又如从表2消化到棕色不加重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )和加重铬酸钾再消化的结果比较来看,对于有机态氮含量少的样品的结果可认为完全相同,而对有机态氮含量高的样品其结果亦只有相差12%,因此今后如若设法在铬粒对硝酸盐还原后,提高铬的氧化能力以使有机态氮的消化趋于完全,省去加 $K_2Cr_2O_7$ 再消化的步骤,使本法更简便、快速,是可以进一步探索的问题。这些都有待进一步工作。

### 参 考 文 献

- [1] Official Methods of Analysis of The Association of Official Agricultural Chemists, 10th Ed., Sec. 2.047, 2.045, 1965.
- [2] Ford, O. W., J. A. O. A. C., 39, 263—765, 1956.
- [3] Gehrke, C. W., Beal, B. W. & Johnson, F. J., J. A. O. A. C., 44, 239—245, 1961.
- [4] Burch, W. G. Jr. & Brebson, J. A., J. A. O. A. C., 48, 1111—1115, 1965.
- [5] Buabson, J. A. & Woodis, T. C. Jr., J. A. O. A. C., 52, 23—30, 1969.
- [6] Nelson, E. L., J. A. O. A. C., 43, 468—472, 1960.
- [7] Gehrke, C. W. et al., J. A. O. A. C., 50, 965—975, 1967.
- [8] Daus, H. A. & Owen B. Durgin, J. A. O. A. C., 46, 595—599, 1963.
- [9] Rexroad, P. R. & Krause, G. F., J. A. O. A. C., 53, 450—456, 1970.
- [10] 南京农学院,土壤通报(土壤常规分析方法专辑), 2, 18—19, 1965.
- [11] 徐宗稼等译,农业化学分析法,第25页 2.037, 科技出版社, 1963.

## 综 述

# 国外森林土壤研究的一些近况

林 伯 群

(东北林学院)

近十年来,在国外森林土壤学研究方面,如林木施肥、林木和土壤之间的相互关系,森林土壤水分物理性质、森林土壤调查分类改良、木本植物的菌根和根瘤、森林覆盖层等在原有的基础上取得了一些进展。同时,对森林土壤污染与生物净化、以及森林低等小动物等问题开始进行了研究。尖端技术、放射性同位素及教学方法也得到了应用,从事这方面的科学工作者企图用量的鉴别指标来精确地解释林地土壤的某些形态特征、理化特性与土壤生产力之间的相关性。

现就其中几个重要问题概述如下: