

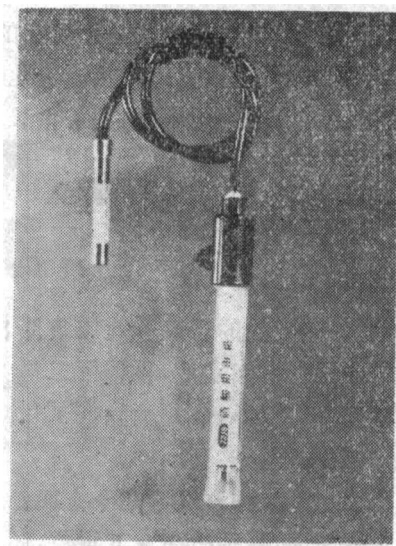
## 用硝酸根电极测定土壤中的硝态氮

中国科学院南京土壤研究所电极组

土壤中硝态氮的测定,在常规分析中多应用比色法,但受限制较多,精度也较差。还原氨法准确度较高,但需经蒸馏与滴定等手续。近年来,国外用新发展的硝酸根离子选择性电极测定土壤硝态氮已有某些结果<sup>[1,2]</sup>。我们遵照毛主席关于“独立自主,自力更生”的教导,研制成功一种科土 7210 型硝酸根液体电极<sup>[3]</sup>,本文报告用这种电极测定我国某些土壤中硝态氮的结果。

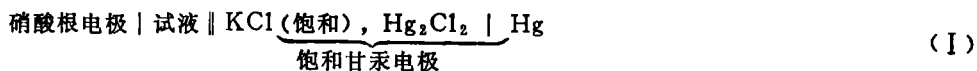
### (一) 试验电极和仪器

1. 电极和测量电池 7210 型硝酸根电极(见照片)的主要性能如下:线性范围:  $10^{-1} \sim 10^{-5} MNO_3^-$ ; 内阻,  $5^\circ C$  时小于  $30 M\Omega$ ; 选择比 ( $K_{NO_3^-/j}$ ):  $F^- 2.7 \times 10^{-5}$ ;  $SO_4^{2-} 3.8 \times 10^{-6}$ ;  $Cl^- 4.9 \times 10^{-3}$ ;  $S_2O_3^{2-} 3 \times 10^{-4}$ ;  $Br^- 1.8 \times 10^{-1}$ ;  $CH_3COO^- 7.6 \times 10^{-4}$ ;  $I^- 25.6$ 。



7210 型硝酸根电极

测量时使用以下电池:



试验表明这种电池的性质可以用如下关系式

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \log(a_{NO_3^-} + \sum_j k_j a_j^{1/n}) \quad (1)$$

来表示,式中  $a_{NO_3^-}$  为  $NO_3^-$  的活度,  $k_j$  为选择比,  $a_j$  为干扰离子的活度,  $n$  为干扰离子的电荷数,  $E$  为实测电动势,  $E^\circ$  为零电位。

实际制造的 7210 型硝酸根电极其斜率  $\vartheta \leq \frac{2.3026}{F} RT$ 。此式中,  $R$  为气体常数,  $T$

为绝对温度，F为法拉第常数。

2. 测量仪器 以振动电容静电计为阻抗转换器及示零器，以高阻直流电位差计读数，精度  $\pm 0.1$  毫伏。测定期间室温变化不超过  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

## (二) 方法试验

1. 提取剂对测定结果的影响 曾经比较了水，1%CuSO<sub>4</sub>，2%KCl，2%K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，0.01N Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 0.1N NaF 提取江苏启东 17 号土样的结果，如表 1 所示。

表 1 不同提取剂对测定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 结果的影响  
(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 毫克/100 克土)

试验方法	电 极 法						还原氨法 2% KCl 提取
	水	1% CuSO <sub>4</sub>	2% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.1N NaF	2% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01N Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
测定结果	16.5	14.8	16.5	13.2	16.2	5.8	16.3
提取效果	提取液浑浊，过滤后仍然浑浊	提取液清亮	提取液清亮	提取液浑浊带黄色，过滤后仍然浑浊显黄色	提取液清亮	提取液清亮，但与电活性物质液体反应生成紫红色产物	

注：提取液均用普通定量滤纸过滤。

从测定结果看来，在水、2%KCl、2%K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 提取液中硝酸根电极的测定结果与还原氨法所得结果一致。1%CuSO<sub>4</sub> 及 0.1N NaF 引起误差。NaF 是强烈的分散剂，使土壤有机胶体析出。0.01N Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 提取液中的测定结果有更大的误差，此时电极的电活性物质与 Ag<sup>+</sup> 反应，产生紫红色的络合物，并在电极陶瓷板上出现灰褐色沉淀，使电极不能正常工作。

由于 Cl<sup>-</sup> 对电极的性能有一定的干扰，只有当 Cl<sup>-</sup> 的浓度不超过待测 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子浓度的 100 倍时，才能用 KCl 提取。因而 2%K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 是较好的提取剂。中性或微酸性的土壤不宜直接用水提取。

2. 回收试验 回收试验是用土壤浸提液进行的，其方法是先测定硝酸根电极——甘汞电极在一定体积的未知溶液中的电动势，然后加入一定体积（相当测定溶液体积的 1%）的已知浓度（浓度比土壤样品中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度约大 100 倍），再测定电动势，从第一次电动势和第二次电动势的差值，计算出加入溶液中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的含量，与按体积加入的化学量进行对比。从表 2 的结果可以看到，回收率是满意的。

表 2 土壤浸提液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的回收率

样品号	浸提液中 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 浓度 (M)	加入硝酸盐溶液后增加的 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 浓度 (M)	实测浓度 (M)	回收量 (M)	回收率 (%)
大寨 6-1	$2.138 \times 10^{-3}$	0.01	$1.236 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-2}$	102.0
启东 17	$2.36 \times 10^{-3}$	0.01	$1.238 \times 10^{-2}$	$1.002 \times 10^{-2}$	100.2
启东 47	$2.276 \times 10^{-3}$	0.01	$1.346 \times 10^{-2}$	$1.019 \times 10^{-2}$	101.9
东北 119	$3.98 \times 10^{-3}$	0.01	$1.370 \times 10^{-2}$	$0.97 \times 10^{-2}$	97.0

3. 标准计算法和已知添加法的试验 标准计算法的原理和标准曲线法是一样的。

设用电池(I)在未知  $\text{NO}_3^-$  浓度的溶液中测得电动势为  $E_x$ , 在干扰可以忽略不计时,

$$E_x = E^0 - \frac{RT}{F} \log a_{[\text{NO}_3^-]}_x \quad (2)$$

而在已知  $\text{NO}_3^-$  浓度的溶液中测得电动势为  $E_s$ .

$$E_s = E^{0'} - \frac{RT}{F} \log a_{[\text{NO}_3^-]}_s \quad (3)$$

在实际测量中, 控制条件, 使  $E^0 \approx E^{0'}$ , 令(2)-(3)求得

$$\log a_x = \log a_s - \frac{E_x - E_s}{\frac{RT}{F}} \quad (4)$$

在以 2%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  为提取剂时, 也同时以其作为本底配制  $\text{NaNO}_3$  的标准溶液。用对于较浓溶液的 Debye—Hückel 极限定律计算出在此本底中  $10^{-2}$ 、 $10^{-3}$ 、 $10^{-4}$  和  $10^{-5}$  M  $\text{NaNO}_3$  的平均活度系数分别为 0.6626, 0.6651, 0.6652 和 0.6653, 因此用电池(I)测量这些溶液间的浓度斜率与活度斜率差别很小, 即  $\frac{RT}{F}$  可以用实测的浓度斜率代替。

测定实例: 样品为大寨大队土样 9 号。称风干土样 30 克, 用 2%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  150 毫升提取, 振荡 15 分钟, 平衡两小时, 用定量滤纸过滤, 取约 20 毫升滤液, 测得电动势为 98.4 毫伏, 而在  $10^{-4}$  M  $\text{NaNO}_3$  标准溶液中的电动势为 148.6 毫伏, 又在  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  M  $\text{NaNO}_3$  标准液测得电动势级差为 52.4 毫伏, 将测得结果代入公式(4)

$$\log a_x = \log 10^{-4} - \frac{98.4 - 148.6}{52.4} = -4.9618$$

$$\therefore a_x = 9.16 \times 10^{-4} \text{ M}$$

每 1 克分子  $\text{NO}_3^-$  相当于  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  14 克, 所以每 100 克土含  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的毫克数为

$$9.16 \times 10^{-4} \times 14 \times 10^3 \times 5 \times \frac{100}{1000} = 6.41 \text{ (毫克)}$$

而同日用还原氨法测得每 100 克土含  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  为 6.48 毫克, 二者是一致的。

此法的优点是可以克服电极本身的非 Nernst 性质, 任何具有一定线性的电极均可使用此技术。选择与未知浓度尽可能接近的标准溶液, 可获较准确的结果。此法的缺点是只有当试液的离子强度的影响可以忽略或尚未除去的干扰离子对指示电极没有明显的影响时才是有效的。在上述实例中, 用 2%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  提取土壤样品, 同时用 2%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  配制标准溶液, 这样使离子强度基本一致。表 3 是用这个方法测定若干土壤样品中硝态氮含量的结果。

用已知添加法测定土壤浸提液中的硝态氮的程序如下:

设  $C_0$  为的土壤浸提液的  $\text{NO}_3^-$  克分子浓度,  $C_A$  是添加标准溶液后增加的浓度,  $\Delta E$  是添加前后电动势的差, 则

$$C_0 = \frac{C_A}{\left(\text{anti log} \frac{\Delta E}{\frac{RT}{F}}\right) - 1} \quad (5)$$

测定实例: 样品为江苏省启东县土样 17 号。称土样 30 克, 用 2%  $\text{KCl}$  提取(水土比例为 5 : 1)。吸取滤液 50 毫升, 用电池(I)测得  $E_1$  为 36.0 毫伏, 用吸管加入 1 M  $\text{NaNO}_3$  标准溶液 0.5 毫升, 测得  $E_2$  为 -2.3 毫伏。在  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  M  $\text{NaNO}_3$  溶液间的电位级差为 53.4 毫伏, 将以上结果代入(5)式

$$C_0 = \frac{\frac{0.5 \times 1}{50}}{\left(\text{anti log} \frac{36.0 - (-2.3)}{53.4}\right) - 1} = 2.37 \times 10^{-3} \text{ M}$$

表3 某些土壤和水中  $\text{NO}_3^-$ -N 的测定结果  
( $\text{NO}_3^-$ -N 毫克/100克土)

样 品 号	电 极 法	还 原 氨 法	样 品 号	电 极 法	还 原 氨 法
大寨大队 (1)	2.60	2.87	启东 (17)水提取	16.5	15.6
" (9)	6.41	6.48	2%KCl 提取	16.5	16.3
" (18)	19.1	18.4	1%CuSO <sub>4</sub> 提取	14.8	16.3
东北水样* (71)	0.12	0.18	徐州土样 (1)	4.2	4.0
" (72)	0.28	0.25	(2)	15.0	14.1
" (73)	0.30	0.25	(3)	5.2	5.3
" (74)	0.28	0.28	四供 (1)	10.8	10.5
" (75)	0.28	0.18	(2)	3.4	3.5
东北井水 (79)	18.5	17.8	(3)	2.1	2.2
东北土样 (80)	7.5	7.5	土四供 (1)	21.0	21.6
" (87)	7.2	7.1	(2)	12.4	15.2
" (94)	12.9	12.3	(3)	9.2	8.0
" (98)	9.0	9.1	(4)	7.0	6.8
" (109)	8.2	7.8	(5)	4.5	4.2
" (113)	7.0	7.0	徐州水样: 徐铜(94)	10.9	10.0
" (115)	13.7	15.5	徐肥水(225)	1.2	1.2
" (145)-1	4.5	5.8	徐水(3)	5.18	5.25
" (145)-2	3.4	3.8	华南 粤 (18)	0.51	0.59
" (166)-1	1.6	1.7	粤 (26)	0.20	0.4
" (166)-2	1.7	1.9	粤 (28)	0.23	0.3
			马尾松林地(花)	0.11	0.2

\* 本表所列水样中硝态氮含量系  $\text{NO}_3^-$ -N 毫克/升

表4 是用硝酸根电极按已知添加法对某些土壤样品硝态氮的测定结果。由表可见, 各方法所得结果是接近的。

表4 用已知添加法测定某些土壤浸提液中硝态氮的结果  
( $\text{NO}_3^-$ -N 毫克/100克土)

样 品 号	电 极 法	还 原 氨 法
大 寨 (12)	1.68	1.78
(14)	1.76	1.82
(21)	1.64	1.66
(13)	1.76	1.73
启 东 (6)	0.64	0.64
(17)水浸提	14.5	15.6
2%KCl 浸提	16.5	16.3
1%CuSO <sub>4</sub> 浸提	14.8	16.3
东 北 (107)	0.58	0.50
(126)	6.61	7.06
华 南 粤 (18)	0.55	0.59
粤 (26)	0.30	0.4
粤 (28)	0.2	0.3
马尾松林地(花)	0.1	0.2

4. 结论 用7210型硝酸根电极测定土壤中的硝态氮时, 无论是应用标准计算法或

已知添加法，所得结果均与还原氨法的结果基本一致。

但在实际应用中，尚有几个较难肯定的因素，这就是在土壤浸提液中各种干扰阴离子的影响、土壤浸提液中硝酸盐平均活度系数的变化、pH的影响，甘汞电极与土壤浸提液间液接界电位的变化以及硝酸根电极液膜本身的不稳定性等。综合这些因素，再结合与还原氨法进行对比的结果看来，我们认为，用硝酸根电极测定土壤浸提液中硝态氮含量的相对误差不低于5%。

### 参 考 文 献

1. J. K. Myers and E. A. Paul, Can. J. Soil Sci., 48, 369—371, 1968.
2. A. R. Mack and R. B. Sanderson, Can. J. Soil Sci., 51(1), 95—104, 1971.
3. 科土7210型硝酸根电极使用说明书，中国科学院南京土壤研究所，1974年。

## 分析方法

# 土壤和水稻植株的营养诊断方法

中国科学院南京土壤研究所营养诊断组

在毛主席“农业学大寨”的伟大号召下，我国广大贫下中农意气风发、战天斗地，农业生产不断出现新的高潮。为了进一步发展农业生产，必须科学种田。在连续获得丰收的基础上，查明高产作物生产过程中需要养分的关键时期及数量，并及时调整作物对营养元素的需求，把肥料施用到最需要的地方，施用在作物关键需肥的时期，实行经济合理的施肥。因此土壤与作物的营养诊断就成为生产实践中迫切需要的重要手段，也是群众性科学种田运动中急待解决的问题。为此，我们比较了国内外已有的化学诊断方法，进行了初步筛选和新方法的探索。对水稻植株的测试部位初步进行了试验研究。本文是将田间、温室和实验室试验中认为比较简单易行、灵敏度较高和重现性较好的有关氮、磷、钾化学诊断的方法整理、综合如下。

## 氮 的 测 定

氮是植物生长过程中大量需要的一种元素。它是蛋白质的重要组成成分，并参与许多有机化合物的组成。水稻对氮素的需求又较其他元素多，在整个生长期中都大量需要。实际上，在大田条件下稻田最常见的缺乏症就是氮的不足。因此，在可见症状表现之前，科学地加以判断，调整施肥方案，经济合理地进行施肥便显得十分重要。

植物根系自土壤中吸收的氮素，大部分是以铵离子或硝酸根离子态吸入的。生长良好的旱作植物组织中，常存在游离态的 $\text{NO}_3-\text{N}$ ，在一定范围内其浓度可反映作物的氮素状况。但在水稻中情况并不相同，它所吸收的氮素几乎全部以 $\text{NH}_4^+$ 的形式进入，因