

分析方法

土壤中全氮的库伦滴定*

郑春荣 张连弟 朱韵芬

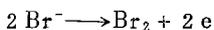
(中国科学院南京土壤研究所)

由Arcand和Swift〔1〕发展的用电发生次溴酸离子进行氮的库伦滴定是十分有效的。该法已应用于有机氮化合物〔2〕、饲料和肥料〔3〕、血液〔4〕和尿素〔5〕等样品中的氮的测定。

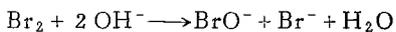
土壤中全氮的测定一般是将样品经克氏法消化以后,加碱蒸馏或比色测定。由于土壤体系较为复杂,用消化液直接进行土壤中全氮的库伦滴定至今尚未见报道。本文叙述了用该法研究土壤消化液直接测氮的条件,并列举了土壤、植物和肥料等样品中全氮的测量数据。结果表明此方法具有灵敏、快速、准确的优点,省去了费时的蒸馏滴定,并为分析自动化创造了条件。

一、方法原理

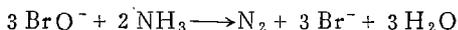
在pH为 8.6 ± 0.1 的溴化钾和四硼酸钠介质中,当有恒电流通过电解池时,则在铂阳极上定量产生 Br_2 。



Br_2 在碱性溶液中不稳定,进而歧化成



次溴酸离子氧化溶液中的氮成为氮



当到达终点时,电流或电位突跃。终点指示可采用电流法〔6、7〕或电位法〔8〕。本文采用电流法。

二、主要试剂和仪器

1. 主要试剂

(1) 氮标准溶液:称取经 $105^\circ C$ 烘过的分析纯 NH_4Cl 3.819克,溶于蒸馏水中,稀释至1升,即为1000ppm氮标准液;用逐级稀释法制备5, 10, 20, 30, 50, 100ppm的氮标准液。

(2) 缓冲剂:0.075M的四硼酸钠和1.5M溴化钾溶液,用2N H_2SO_4 调节pH到 8.6 ± 0.1 ,备用。

(3) 7.5N KOH溶液。

2. 仪器 测量装置如图1所示,但记时器可采用停表来代替。

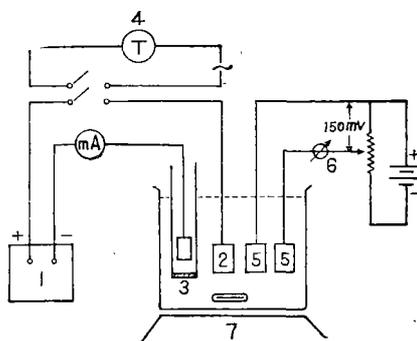


图1. 库伦滴定氮的装置简图

1. 恒流源 2. 工作电极 3. 辅助电极 4. 记时器
5. 指示电极对 6. 检流计 7. 磁力搅拌器

工作电极和辅助电极分别为2厘米²和0.8厘米²的铂片,辅助电极装在一玻璃套管中,套管底部镶有一微孔陶瓷片,与样品室隔开。指示电极对为两个2厘米²铂片,并由电位器提供约150毫伏的外加电压。检流计灵敏度为 3.9×10^{-9} 安培/毫米(选用分流倍率 $\times 10$ 一档)。ZD-2型自动电位滴定计(可调节pH和搅动溶液)。停表(精确到0.01秒)。

三、条件试验

1. 工作电流的选择 工作电流的大小对测定结果有较大的影响。含氮量低的样品用大的工作电流时,则测定误差大,常使结果偏高。含氮量高的样品选用小的工作电流,则滴定时间又太长。因此,进行样品测定需要选用合适的工作电流,使滴定时间在1—3分钟以内较好。我们在试验中,测定土样一般选用2—5毫安,植物样品用5—8毫安,较纯的化肥用10—12

* 该工作得到我所附属工厂、南京大学化学系陈洪渊老师的指导和帮助。

毫安的工作电流。

2. pH的选择 溶液的pH对测定影响较大, Arcand和Swift [1] 已进行了较为详细的讨论。我们试验了溶液pH值在8.0—9.2之间时标准氮的测定情况, pH低于8.5或高于8.7, 终点电流突跃均不够明显。在pH为 8.6 ± 0.1 时, 终点指示最好, 故试验条件采用 8.6 ± 0.1 。

3. 标准曲线 分别选用2.9—15.2毫安之间的工作电流测试了1—500微克氮的标准线, 线性关系都较好(图2)。

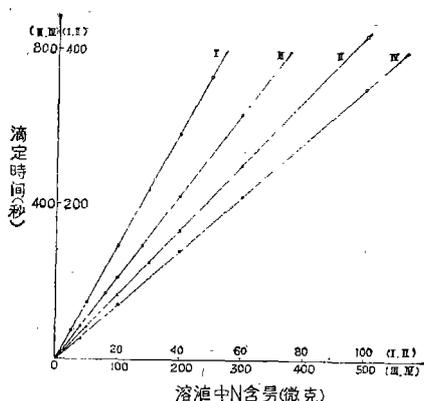


图2 不同工作电流时氮的标准曲线

工作电流: I、2.9毫安; II、5.2毫安; III、10毫安; IV、15毫安。

4. 氮的回收试验 在不同含氮量的土壤消化液中加入不同量的标准氮, 测得的回收率是98—101%之间(表1)。

表1 土壤消化液中氮的回收

样品含N量(微克)	加入标准N(微克)	测得N(微克)	回收N(微克)	回收率(%)
4.40	5.00	9.33	4.93	98.6
9.07	10.0	19.1	10.0	100
18.1	20.0	38.0	19.9	99.5
37.0	30.0	67.2	30.2	101
37.0	40.0	76.8	39.8	99.5

5. 重现性 我们将各种土壤消化液混合后做十次测定, 工作电流采用5.2毫安, 测得样品含氮量平均值为18.0微克, 标准偏差不大于0.1微克氮。

6. 干扰离子的影响 土壤消化液中, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 SiO_3^{2-} 对氮的测定均无明显干扰。实验表明, 二价锰离子超过一定含量时, 对测定结果有明显影响, 因 Mn^{2+} 与 BrO^- 作用引起正干扰(表2), 而且当存在较多的

表2 Mn^{2+} 对测定氮的干扰

加入N(微克)	Mn^{2+} 含量(微克)	N/ Mn^{2+}	测得N(微克)	回收(%)
10.0	0.77	13	10.3	103
10.0	3.1	3.2	10.9	109
10.0	5.4	1.9	11.4	114
10.0	9.3	1.1	11.8	118
10.0	13.9	0.72	13.0	130
30.0	7.0	4.3	31.1	104

Mn^{2+} 时, 电极很易沾污, 并使本底溶液的起始指示电流升高。 MnO_4^- 对氮的测定无明显干扰, 在碱性溶液中 MnO_4^- 与 Mn^{2+} 作用生成 MnO_2 沉淀。我们采取在缓冲液中加入一定量 $KMnO_4$ 来消除 Mn^{2+} 的干扰, 取得了较好的结果(表3), 但底液中有 $KMnO_4$ 存在时, 样品溶液酸度对测定有影响, 酸度太大产生负干扰(表4), 因此需控制样品溶液的酸度在0.4N以下。

表3 $KMnO_4$ 对 Mn^{2+} 干扰的消除

加入N(微克)	Mn^{2+} 含量(微克)	N/ Mn^{2+}	测得N(微克)	回收(%)
10.0	7.7	1.3	10.1	101
10.0	15.5	0.64	9.98	99.8
10.0	23.2	0.43	10.0	100
10.0	31.0	0.32	10.1	101
10.0	38.7	0.26	10.2	102

注: 底液中 $KMnO_4$ 起始浓度为 $10^{-4} M$

表4 待测液酸度对测定氮的影响

加入N(微克)	待测液酸度(N)	测得N(微克)	回收(%)
5.00	0.3	5.02	100.4
5.00	0.4	4.97	99.4
5.00	0.5	4.83	96.6
5.00	0.6	4.04	80.8
5.00	0.8	3.39	67.8
5.00	1.0	2.45	49.0

注: 底液中 $KMnO_4$ 浓度为 $10^{-4} M$

四、分析方法

1. 样品处理 称取60孔风干土0.2—0.5克(视含氮量高低)于50毫升三角瓶中, 加1克 K_2SO_4 、40毫克 HgO 和3毫升浓 H_2SO_4 , 高温消化45—60分钟, 取下, 稍冷, 转入50毫升容量瓶中, 加入12毫升7.5N的含0.05M四硼酸钠的KOH溶液, 边加边摇动, 冷却, 定容。最后酸度应控制在0.4N以下。样品也可用 H_2O_2 — H_2SO_4 消化。

2. 测量和结果处理 滴定池中预先放入 30 毫升缓冲剂,然后用蒸馏水稀释至约60毫升,用注射器加入 1 毫升 $6 \times 10^{-3} M$ $KMnO_4$ 溶液, pH仍为 8.6 ± 0.1 ,同时预滴到等当点。吸取1毫升样品溶液到滴定池中,缓冲剂pH稍降低,用少量KOH溶液调节到pH 8.6 ± 0.1 ,然后进行样品滴定,到预定终点时记录滴定时间。再用同法进行第二、第三……份样品滴定,30毫升缓冲剂一般可进行10个左右的样品分析,以后需更换新的缓冲剂。在滴定中可随着样品体积的增加而适当增加搅拌速度。换液前用 1:1 HCl 清洗电极。

同时用相同方法测定与待测液含量相近的氮标准

液和空白,一般空白含氮量较少,可采用添加标准氮进行测定。

我们在实验中采用了标准计算法进行结果处理,设加入标准氮的微克数为 m ,滴定时间为 t 秒,样品液含氮量的微克数为 m_x ,滴定时间为 t_x 秒,空白溶液滴定时间为 t_0 秒,稀释倍数为 n ,样品重为 w 克,则:

$$m_x = (t_x - t_0) \times \frac{m}{t}$$

$$N\% = \frac{m_x \times n}{10^6 \times w} \times 100$$

也可采用工作曲线法进行计算。

表 5 库伦法和蒸馏法测定土壤中全氮的结果比较(N%)

采土地点	土壤名称	土层深度(厘米)	蒸馏法	库伦法
西 藏	在冷杉-杜鹃林下发育的紫棕色漂灰土	0-5	1.02	1.02
		6-10	0.310	0.315
		15-20	0.188	0.187
		35-40	0.109	0.112
		75-80	0.025	0.024
新 疆	胡杨林土	1-4	0.227	0.229
		4-10	0.241	0.239
贵 州	灰 土	0-8	0.111	0.110
		15-25	0.087	0.088
江 苏	次芦底土	0-12	0.117	0.127
		12-20	0.095	0.097
西 沙	磷质石灰土(鸟粪) 同 上	2-15	3.86	3.95
		0-10	1.38	1.40
海 南	砖红壤 水稻土	38-49	0.065	0.061
		20-40	0.041	0.037
江 西	红 壤	—	0.044	0.045

表 6 库伦法和蒸馏法测定植物和肥料中全氮的结果比较

样 品 名 称	蒸馏法 N%	库伦法 N%	
腐殖质黄壤	鲜 叶	1.44	1.37
	凋 落 物	1.04	1.05
	残 落 物	1.46	1.51
腐殖质黄壤	弯青冈叶	2.32	2.29
	残 落 物	1.63	1.66
氮钾复肥	11.7	11.5	
尿素(包膜肥料)	36.1	35.9	
碳酸氢铵包膜肥料	12.7	12.9	
碳酸氢铵包膜肥料	4.13	3.96	
释放液	2.86	2.84	

注: 植物采用 $H_2SO_4 - HClO_4$ 消化; 碳酸氢铵包膜肥料系用盐酸溶解。

对不同地区的土壤, 植株和肥料中的全氮进行了库伦法和蒸馏测定的比较, 其结果基本一致(表5、6)。

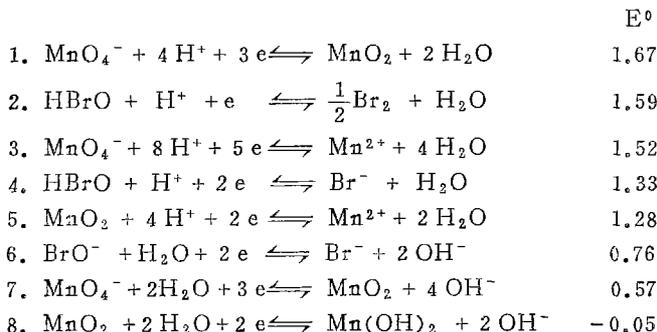
五、讨 论

1. 电极的清洁程度对测定的影响很大, 如果不清洁, 到达终点的时间将增长, 且突跃不明显。我们曾用浓HNO₃, H₂SO₄-K₂Cr₂O₇洗液, H₂O₂, HCl等几种溶液对电极的清洗情况进行了比较, 发现用1:1HCl

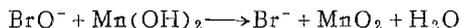
溶液清洗电极时, 效果最好。

2. Mn²⁺干扰的消除, 我们曾试用高硫酸钾, 氯酸钾, 高碘酸钾来氧化土壤消化液中的Mn²⁺, 也曾试用酒石酸, 柠檬酸, 邻啡罗啉来络合Mn²⁺, 以期消除Mn²⁺的干扰, 但均不理想。最后选用了高锰酸钾来消除Mn²⁺的干扰。

关于Mn²⁺的干扰来源与消除依据可以用标准电位来说明:



(1) 无论在酸性或碱性条件下, Mn²⁺存在都将消耗BrO⁻, 从而产生正误差。这是因为E⁰₂, E⁰₄ > E⁰₅, E⁰₆ > E⁰₈, 因此可能发生以下反应:



(2) 在碱性溶液中, 可用KMnO₄消除Mn²⁺的干扰。MnO₄⁻不能将Br⁻氧化成BrO⁻(E⁰₆ > E⁰₇), 因此不会产生负误差, 但却可将Mn(OH)₂氧化成MnO₂(E⁰₇ > E⁰₈)以消除两价锰的干扰。

(3) 在酸性溶液中加入MnO₄⁻时, 因E⁰₁, E⁰₃ > E⁰₄, 所以MnO₄⁻可将Br⁻氧化成HBrO, 从而产生负误差, 但由于所选定的测定pH在碱性范围内, 因此不存在这种干扰问题。可是当将高酸度的样品溶液加入滴定池中时, 致使局部酸度过大, MnO₄⁻也可与Br⁻作用生成BrO⁻而氧化NH₃, 产生负误差, 因此必须控制制备液的酸度。

3. KMnO₄的用量如果少了, 掩蔽效果不好。实验表明, 底液中KMnO₄起始浓度在10⁻⁴M—10⁻²M之间, 样品溶液酸度在0.4N以下, 均不干扰氮的测定, 因而选用了KMnO₄起始浓度为10⁻⁴M。KMnO₄的浓

度再大也不必要, 因为在10⁻⁴M KMnO₄底液中N:Mn²⁺为1:4时亦能去除Mn²⁺的干扰, 而一般土壤消化液中较少达到这一比例。对于含Mn²⁺量低的土壤、植物和肥料亦可不加KMnO₄进行测定。

参 考 文 献

- [1] Arcand, G. M., Swift, E. H., Anal. Chem., 28, 440—443, 1956.
- [2] Krivis, A. F., Microchem. J., 5, 559—564, 1961.
- [3] Christian G. D., Jung, P. D., J. Assoc. offic. Agr. Chemists, 49, 865—869, 1966.
- [4] Christian, G. D. et al., Clin. Chem., 11, 413—421, 1965.
- [5] Christian, G. D. et al., ibid, 11, 700—707, 1965.
- [6] Christian, G. D. et al., Anal. Chem., 35, 2217—2219, 1963.
- [7] Krivis, A. F. et al., Anal. Chem., 35, 2216—2217, 1963.
- [8] Bostkóm, C. Å. et al., Talanta, 21, 1123—1127, 1974.