

湘常—A型氮、碳快速测定器的研制及其应用*

王庆保 唐志华

(湖南省常德地区农科所)

一、仪器的性能和应用概况

土壤中氮素及有机质含量的高低,是衡量土壤肥力水平的重要指标之一,是制定用土改土、施肥及水分管理措施的主要依据。为了适应科学种田发展的需要,我所从1980年以来,通过多次模拟试验,不断改进,研制成“湘常—A型氮、碳快速测定器”。本测定器可以测定土壤、肥料中的速效氮、铵态氮、硝态氮、碱解氮、全氮、有机质及碳酸盐的含量。我们用本速测器对我区六个主要土属进行了上千个样品次的氮素测试,并与常规分析方法①〔1〕比较,其测定结果稳定,重现性良好。慈利县土壤化实验室,应用此测定法对该县十三个土种进行碱解氮测定与扩散吸收法①比较,测定结果很接近,两法相差不到2 ppm。1982年6月由常德地区科委组织技术鉴定,经现场测试比较,证明此测定器是可靠的,测定结果的准确度和精密度较高,分析结果不超过允许误差范围〔1〕。同时,分析速度快,测定碱解氮从称样到计算结果,每批样品(1—10个)只需30分钟左右。对测定场所要求不严,有无电源均可工作。测定器体积小,重量不到150克,配件少,携带贮藏方便。生产速测器的造价低,测定中消耗的试剂较少,测定技术容易掌握,因此更适宜于目前地、县化验室及农村社推广应用。

二、仪器装置与测试方法

(一)仪器装置 湘常—A型氮、碳快速测定器是用硬质玻璃加工而成的。它是一套碱解、蒸馏联合装置(图1)。由平底代换皿(A),第一吸收室(B),第二吸收室(C)三个部分组成。代换皿(A)的磨沙接头中部,留有圆孔(D)以作加碱液用。代换皿(A)的磨沙接头(T34/35)与第一吸收室(B)相连接,(B)的磨沙接头(T24/25)与第二吸收室(C)连接。测定时将测定器安放在油浴中(变压器油、植物油均可,但以石蜡

最好),锅内油液深度以浸没代换皿(A)的1/3为宜。在距锅底1—2厘米处垫托一块有孔的白铁皮,测定器放置在铁皮上,既平稳又可以避免加热时的振动。外加热可任意选用藕煤炉、煤油炉、酒精炉、电炉、木炭土炉等。本试验所用的铝锅直径为19厘米,高11厘米,内盛石蜡1公斤。

(二)操作步骤

1. 土壤碱解氮的测定:称取土壤样品1—3克(精确至0.01克)放入代换皿(A)中,第一吸收室(B)中注入2%硼酸—指示剂溶液4毫升,第二吸收室(C)中注入1毫升,再将(A)、(B)、(C)相互连接;从(D)孔注入1N氢氧化钠溶液15毫升和液体石蜡油1毫升,移位封闭(D)孔,摇动测氮器,使土样与碱液充分混合均匀。然后将测氮器放入预先加热的油浴锅中(油浴锅中的温度上升至180℃左右时,停止加热,放入测氮器,此时,油浴锅内油的温度仍需保持在150—160℃之间,持续2分钟)。当(B)室中的硼酸吸收液变色,即计算时间,8分钟取出,此时的油温须保持在110℃以上。同时将(B)、(C)和(A)相脱离,待吸收室(B)、(C)稍冷,用蒸馏水清洗(C)中的硼酸吸收液于(B)中,用0.01N盐酸溶液滴定(B)中硼酸吸收液由绿色变至粉红色,为终点。记下滴定所消耗的盐酸数,计算土壤碱解氮的含量。

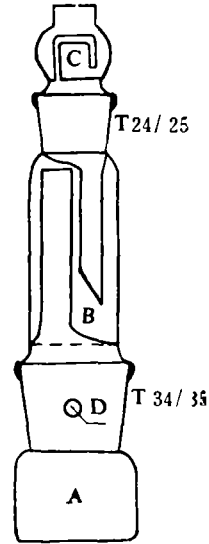


图1 速测器示意图

$$\text{土壤碱解氮(ppm)} = \frac{\text{滴定消耗的盐酸毫升数} \times 140}{\text{样品重量}}$$

140——为经验换算值

* 夏一纯、龙占玲、曹斌、彭武生等同志参加了部分测定工作。

① 湖南省土壤肥料工作站,湖南省第二次土壤普查技术规程(修正草案),85—88页,1981。

2. 土壤铵态氮的测定:操作方法基本和碱解氮测定相同。称取土样2.5—5克放入代换皿(A)中,加入氧化镁一小勺(约0.1克)。再加入15毫升蒸馏水和1毫升液体石蜡油,充分混匀。将测定器放入油浴中,当(B)中硼酸吸收液变色起持续5分钟取下,以标准盐酸进行滴定,计算土壤铵态氮的ppm数。

3. 土壤全氮量的测定:称取通过60号筛的风干样品1—2克(精确到0.001克)放入平底代换皿(A)中。用蒸馏水10—15滴湿润样品,1—2分钟后加5毫升浓硫酸,2滴60%高氯酸,轻轻摇匀,不要将样品摇到皿的磨口上,然后套上吸收室(B)。再放在电炉上消煮,温度不宜太高(一般电炉丝微红),消化5—8分钟,如果样品变成白色或灰白色,则表示消化完全。如样品仍是黑色或棕色,则表示高氯酸的用量不够,此时可把代换皿取下冷却,然后再补加60%高氯酸1—2滴(加入量切勿太多,应视消化液颜色的深浅而定,以免引起氮的损失),再在电炉上消化至样品呈白色或灰白色。取下平底代换皿,冷却。用蒸馏水冲洗吸收室(B),洗液收于代换皿(A)中,再用蒸馏水少量多次地把代换皿(A)内的消化液转入100毫升容量瓶中,冷却,定容至刻度,摇匀备测。

吸取5毫升消化液于代换皿(A)中,象测碱解氮

一样套上吸收室(B)和(C),从(D)孔注入40%氢氧化钠溶液15毫升。再放入油浴中碱解,从(B)室中硼酸吸收液变色起持续8分钟。用0.01N标准盐酸滴定(B)室中的硼酸吸收液,记下盐酸的用量,计算土壤全氮量。

$$N\% = \frac{V \times N \times 0.014 \times \text{分取倍数}}{\text{样品重(克)}} \times 100$$

式中: V——滴定时消耗标准盐酸的毫升数;
N——标准盐酸的当量浓度;
0.014——1毫克当量氮的克数;
100——换算成百分数。

三、结果与讨论

(一)测定条件的选择

1. 温度和时间对于碱解氮量的影响:应用氮、碳快速测定器测定土壤碱解氮时,外加热的温度不同,碱解蒸馏出的氮量差异很大,所测得的结果难以比较。为此,我们采用120—200℃的温度作为始温试验,当达到预定温度时,将油浴锅脱离热源,立即将测定器(每次一组,6个测定器)放入油浴中8分钟(此时油温将自然降低,但不能低于110℃),取出测定器,稍冷却,再用标准酸滴定,其结果如表1。

表1 不同温度对碱解氮的影响(单位: ppm)

| 重 复 | 温度℃ | | | | | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 | |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 37.8 | 56.0 | 147.0 | 147.0 | 126.0 | |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 35.0 | 53.2 | 143.0 | 147.0 | 134.0 | |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 28.0 | 119.0 | 140.0 | 147.0 | 134.0 | |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 33.6 | 112.0 | 147.0 | 147.0 | 141.0 | |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 33.6 | 112.0 | 147.0 | 148.0 | 108.0 | |
| 平均值 | 0 | 0 | 0 | 0 | 33.6 | 90.4 | 144.8 | 147.2 | 128.6 | |

注: 试验土样系盆栽用的黄泥田土壤, 蒸馏法测定碱解氮的含量平均为146.8ppm。

表2 碱解时间对碱解氮量的影响(单位: ppm)

| 重 复 | 时间(分) | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 3 | 5 | 8 | 10 | 15 |
| 1 | 70.0 | 142.8 | 153.0 | 151.0 | 144.0 |
| 2 | 56.0 | 135.8 | 146.0 | 152.0 | 147.0 |
| 3 | 75.6 | 117.6 | 147.0 | 152.0 | 146.0 |
| 4 | 65.8 | 142.8 | 151.0 | 149.0 | 158.0 |
| 5 | 56.0 | 126.0 | 151.0 | 151.0 | 162.0 |
| 平均值 | 64.7 | 133.0 | 149.6 | 151.0 | 151.4 |

注: 试验土样为沙泥田土壤, 蒸馏法测定碱解氮的含量平均为152.6ppm。

从表1中看出,油浴温度在150℃以下,短时间内无氨挥发扩散,温度升至160—170℃时开始有氨扩散,但碱解不完全,重复之间差异较大。当温度高于200℃时,反应过于激烈,造成氨的损失,使结果偏低,而温度为180—190℃时,所测定的结果与蒸馏法相一致,且重复之间差异很小。因此,我们将始温180—190℃定为最佳温度值。

在一定的温度条件下,碱解时间的长短对碱解氮量亦有很大影响。试验中升温至180℃,将油浴锅脱离热源,再将测定器放入,由表2结果可见,3分钟开始有氨的扩散,3分钟后大量扩散,8—10分钟基本稳定,所测得的结果接近于蒸馏法,且重复之间差异较小。扩散时间延长到15分钟,重复之间差异变大,这一方面可能是由于一部分较复杂的有机氮化合物发生了

分解,另一方面可能由于(B)室中的硼酸吸收液因时间太长,温度升高,吸附氨逃逸,据我们试验观察,(B)室中的硼酸吸收液的温度如果太高,就有可能产生氨的挥发。但在本试验条件下,当温度升至180℃,停止加热让其自然降温,测定器放入后,(B)室的温度在短时间内(8分钟)一般不会太高,但时间延长,(B)室的温度将继续上升,影响测定结果。因此,碱解的时间最好控制为8—10分钟。

2. 碱解温度和时间对铵态氮的影响:用弱碱氧化镁在加热的条件下,代换铵态氮量与温度和时间有密切关系。我们用标准铵态氮液分别在同一时间、不同温度条件下和同一温度、不同时间内进行氮的回收测定,其结果列于表3和表4。

由表3可以看出,测定铵态氮和测定碱解氮的温

表3 同一时间(7分钟),不同温度对铵态氮的影响(单位:ppm)

| 重 复 | 160 | | 170 | | 180 | | 190 | | 200 | |
|--------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| | 测定值 | 回收(%) | 测定值 | 回收(%) | 测定值 | 回收(%) | 测定值 | 回收(%) | 测定值 | 回收(%) |
| 1 | 10.5 | 17.5 | 59.9 | 99.8 | 62.0 | 103.3 | 59.5 | 99.2 | 56.7 | 94.5 |
| 2 | 9.8 | 16.3 | 60.9 | 101.2 | 59.2 | 98.6 | 59.5 | 99.2 | 64.4 | 107.3 |
| 3 | 10.9 | 18.1 | 60.9 | 101.2 | 56.4 | 93.9 | 61.6 | 102.7 | 57.4 | 95.7 |
| 4 | 9.8 | 16.3 | 59.9 | 99.8 | 60.9 | 101.2 | 58.8 | 98.0 | 56.0 | 93.3 |
| 5 | 11.2 | 18.7 | 60.2 | 100.3 | 63.4 | 105.6 | 59.5 | 99.2 | 53.5 | 89.3 |
| 平均值 | 10.4 | 17.4 | 60.3 | 100.5 | 60.3 | 100.5 | 59.8 | 99.6 | 57.6 | 96.0 |

注:试验用标准铵态氮液为60ppm。

表4 同一温度(180℃),不同时间对铵态氮的影响(单位:ppm)

| 重 复 | 5 | | 6 | | 8 | | 10 | |
|--------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| | 测定值 | 回收(%) | 测定值 | 回收(%) | 测定值 | 回收(%) | 测定值 | 回收(%) |
| 1 | 54.6 | 91.0 | 62.0 | 103.3 | 62.3 | 103.8 | 60.2 | 100.3 |
| 2 | 57.8 | 96.3 | 57.1 | 95.1 | 59.9 | 99.8 | 59.5 | 99.2 |
| 3 | 57.1 | 95.1 | 56.7 | 94.5 | 61.3 | 102.1 | 60.6 | 100.9 |
| 4 | 59.2 | 98.6 | 58.1 | 96.8 | 58.8 | 98.0 | 60.2 | 100.3 |
| 5 | 53.2 | 88.7 | 52.2 | 86.9 | 59.2 | 98.6 | 63.4 | 105.6 |
| 平均值 | 56.4 | 93.9 | 57.2 | 95.3 | 60.27 | 100.5 | 60.8 | 101.3 |

注:试验用的标准铵态氮液为60ppm。

度相同。始温160℃,就有氨扩散,170—180℃,扩散完全,回收率平均达到100%,而温度超过200℃时,便有氨的逃逸,回收率降至96%。表4表明在180℃的温度条件下,5分钟氮的回收率平均在90%以上,8分钟氮的回收率达100%。

(二)方法的准确度和精密性

为了检验所提方法的准确度和重现性,我们进

行了碱解氮和铵态氮的回收试验,并对我区几种主要类型土壤进行了重复测定。将所得的结果与碱解蒸馏法[1]进行比较,从表5、6、7可以看出:用湘常—A型快速测氮器测定标准氮液的回收率可达98—100%。以土壤作吸收体加入标准铵态氮液,其回收率为99.9—100.8%。加入酰胺氮液,回收率虽低于铵态氮,但仍稳定在90%以上。从多次重复测定结果来看

表5

精密度试验结果

| 供试土样 | 碱解氮测定结果 (ppm) | | | | | | \bar{X} | 标准差 S | 相对偏差 (%) | 变异系数 (%) |
|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 紫潮泥 | 141.4 | 144.2 | 145.6 | 145.6 | 145.6 | 141.4 | 144.0 | 2.06 | 1.20 | 1.4 |
| 河沙泥 | 135.8 | 135.8 | 140.0 | 140.0 | 140.0 | 140.0 | 138.6 | 2.17 | 1.35 | 1.6 |
| 红黄泥 | 139.8 | 141.4 | 142.8 | 141.4 | 144.2 | 141.4 | 141.8 | 1.50 | 0.77 | 1.1 |
| 黄泥 | 147.0 | 151.2 | 145.6 | 145.6 | 145.6 | 147.0 | 147.0 | 2.17 | 0.95 | 1.5 |
| 石灰性土 | 152.6 | 152.6 | 152.6 | 149.8 | 152.6 | 151.2 | 151.9 | 1.17 | 0.61 | 0.8 |
| 沙泥田鲜样 | 100.6 | 100.6 | 99.3 | 104.7 | 103.7 | 102.5 | 101.9 | 2.08 | 1.70 | 2.0 |

表6

铵态氮及酰胺态氮回收率检验

| 供试样品 | | 测得的铵态氮 | | 测得的碱解态氮 | |
|---------|------------------|----------|---------|----------|---------|
| | | 含量 (ppm) | 回收率 (%) | 含量 (ppm) | 回收率 (%) |
| 标准铵态氮液 | 20ppm | 19.6 | 98.0 | — | — |
| 标准铵态氮液 | 40ppm | 39.8 | 99.5 | — | — |
| 标准酰胺态氮液 | 50ppm | — | — | 50.4 | 100.8 |
| 标准酰胺态氮液 | 100ppm | — | — | 99.9 | 99.9 |
| 黄泥田 | 土壤 | 14.5 | — | 148.6 | — |
| | 土 + 标准铵液 20ppm | 33.8 | 98.0 | — | — |
| | 土 + 标准铵液 40ppm | 54.3 | 99.6 | — | — |
| | 土 + 标准酰胺液 50ppm | — | — | 180.6 | 90.9 |
| | 土 + 标准酰胺液 100ppm | — | — | 231.9 | 93.3 |
| 沙泥田 | 土壤 | 14.3 | — | 41.7 | — |
| | 土 + 标准铵液 20ppm | 34.9 | 101.7 | — | — |
| | 土 + 标准铵液 40ppm | 53.6 | 98.7 | — | — |
| | 土 + 标准酰胺液 50ppm | — | — | 86.1 | 93.9 |
| | 土 + 标准酰胺液 100ppm | — | — | 133.0 | 93.9 |

注：沙泥田土壤作铵态氮试验时系用耕作层土壤，作碱解氮试验时系用潜育层土壤。

表7

快速测定法与蒸馏法测定碱解氮的结果比较

(单位, ppm)

| 供试土壤 | 蒸 馏 法 | | | | | 快 速 测 定 法 | | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 平均值 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
| 桃源黄泥 | 147.8 | 151.7 | 144.8 | 145.8 | 147.5 | 151.2 | 148.4 | 147.0 | 147.0 | 149.8 | 148.4 | 148.6 |
| 安乡紫潮泥 | 135.3 | 135.3 | 137.2 | 138.1 | 136.5 | 140.0 | 130.2 | 130.2 | 133.0 | 141.0 | 135.8 | 135.1 |
| 临澧红黄泥 | 135.3 | 140.0 | 129.7 | 131.1 | 134.0 | 130.2 | 133.0 | 133.0 | 135.8 | 137.2 | 134.4 | 133.9 |
| 桃源红黄泥 | 113.8 | 113.8 | 117.1 | 116.2 | 115.2 | 105.0 | 109.2 | 112.0 | 113.4 | 116.2 | 116.2 | 112.0 |
| 常德红黄泥 | 157.2 | 158.6 | 156.3 | 156.8 | 157.2 | 151.0 | 154.0 | 147.0 | 149.8 | 151.0 | 156.0 | 151.5 |
| 本所沙泥田A层 | 92.4 | 96.6 | 105.3 | 102.7 | 99.2 | 112.0 | 105.0 | 106.4 | 105.0 | 102.2 | 105.0 | 105.9 |
| 本所沙泥田P层 | 79.2 | 78.9 | 81.2 | 82.9 | 80.5 | 84.0 | 85.4 | 84.0 | 81.2 | 85.4 | 84.0 | 84.0 |
| 本所沙泥田W层 | 34.7 | 37.3 | 38.6 | 37.3 | 36.9 | 40.6 | 42.0 | 40.6 | 40.6 | 40.6 | 40.6 | 40.8 |

(表7), 方法的重现性良好。测定结果与蒸馏法相接近, 绝对误差不超过 5 ppm。可见, 这个方法的准确度和精密度完全可以满足分析要求。

参 考 文 献

[1] 中国科学院南京土壤研究所, 土壤理化分析, 第62—92页, 553—554页。上海科学技术出版社, 1978。