

氨气敏电极法测定土壤全氮

安战士

(西北农业大学土壤农化系)

摘 要

用氨气敏电极测定土壤全氮, 方法简单、快速、准确, 操作安全, 无需蒸馏和滴定。按照本文拟定的方法: 首先在消解的溶液中加入 10M 的 NaOH, 使溶液近中性, 以免测定时因待测液中加入大量浓 NaOH 而引起液温剧烈变化。我们所制备的电极内充液可以减小电极薄膜内外两边溶液的渗透压差别。因此, 所述方法测定土壤全氮要比一般氨气敏电极法更为准确。用所述氨气敏电极法和常用的开氏蒸馏法对 17 个含氮范围很广的土样测定所得的结果完全一致。因而所述方法适宜于批量土样全氮的测定。

关键词 氨气敏电极; 电极内充液; 土壤消解液; 开氏蒸馏法

用氨气敏电极测定土壤全氮国内已有报道^[1-4], 但由于测定条件控制不够严格, 精度一般较低, 影响了广泛使用。两年来我们对氨气敏电极测定土壤全氮的条件和分析技术进行了一些试验探讨, 并对消解液加碱中和方式、电极内充液的组成等进行了选择和改进。将氨气敏电极法与蒸馏法测得结果进行对比, 证明所述方法准确度和精确度都能满足土壤全氮的测定要求, 并具有简便快速, 节省试剂, 无需蒸馏和滴定, 工作安全, 干扰性小, 不受沉淀影响等特点, 所以适宜于土壤全氮的批量分析。

一、氨气敏电极测定土壤全氮的条件

用氨气敏电极法测定水溶液中的 NH_4^+ 或 NH_3 , 方法比较简单, 无需预处理即可直接测定。但测定土壤全氮的开氏消解液中含有大量硫酸和催化剂 (K_2SO_4 、 CuSO_4) 以及消解过程中形成的硫酸盐类; 同时用 NaOH 中和时形成的大量 Na_2SO_4 , 致使消解液中离子浓度增大, 同时用 NaOH 中和 H_2SO_4 时还产生大量热量, 这都给氨气敏电极测定土壤全氮带来困难。我们针对这些问题进行了试验探讨。

(一) 测定液的温度控制

氨气敏电极测定土壤全氮, 首要条件是使消解液中的 NH_4^+ 成为 NH_3 释放出来,

因此必须用 NaOH 来中和消解液中的硫酸,但因中和时产生的大量热量,使液温突然升高,致使电极透气膜内外溶液产生较大温差,电极读数不易稳定,影响读数的准确性。为了减小液温变化,我们采用预先稀释、中和的方法,使之近中和,冷后定容。测定时补加稀 NaOH 溶液调节碱度,避免了电极透气膜两边液温产生大的差异。本文所述方法液温前后变化约 $1 \sim 2^\circ\text{C}$,故温度的影响可以忽略。

(二) 待测液 pH 的控制

按照上述方法加碱后,一般皆可达 $\text{pH} 11\text{--}13$,符合氨气敏电极测定条件。对个别样品因有机质含量太少,在消解液中残留 H_2SO_4 较多,加碱后未能完全中和(如空白消解液)的可由加碱后烧杯中溶液出现的颜色和浑浊程度来判断,当 pH 为 $11\text{--}13$ 时,溶液一般为棕褐色或蓝色;或者由毫伏计读数来判断,如果碱已加足,则毫伏计读数会逐渐上升,否则,表示碱未加够,应滴加 10M NaOH 数滴使达上述情况。此时液温不会发生明显变化。

(三) 电极内充液的选定

消解液中含有多种盐类,在所述方法中仅 Na_2SO_4 的浓度达 1.3N 。如果电极透气膜两边溶液浓度相差太大,则渗透压就会出现大的差异,水分子透过透气膜,改变内冲液浓度,使读数漂移,难以准确读数。我们的结果表明,选用 0.1M NH_4Cl 和 0.65M Na_2SO_4 溶液作为内充液,一般需 $1\text{--}3$ 分钟,无漂移现象,稳定时间可达数分钟,读数准确,结果可靠。17个含氮范围很广($0.033\sim 0.750\%$)的土样测定结果见表1。

表1中A是用本文所述内充液测定的土壤全氮结果,B是用OR10N951202号内充液测定结果,C是用开氏蒸馏法测定结果。就各样品变异系数的统计分析来看:A法精密度高于B法和C法,就三种方法的两两相差来看,三种方法之间无多大差别。本文所述方法和蒸馏法相比较,相关系数 $r = 0.9981^{**}$, $t_r = 61.9^{**}$ 。都达到极显著水平。

(四) 标准曲线和标准添加法测定土壤全氮的比较

测定土壤全氮因消解加入催化剂(K_2SO_4 和 CuSO_4),在 $\text{pH} > 11$ 时铜离子能和部分 NH_3 络合,形成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 络离子,依标准曲线法查得的氮浓度比标准添加法所测的 NH_3 浓度低(表2)。表2表明,标准曲线法所得全氮结果仅为标准添加法的 $48.9\sim 78.7\%$,平均为 64.8% 。

(五) 添加标准液的浓度

土壤含氮量范围较广,测定时应根据不同含氮量添加不同浓度的标准溶液。当样品第一次测定的电位值(E_1)接近某一级标准溶液浓度时,应添加比这级浓度高一级的标准液。当 E_1 值比某级标准液电位值大 20mV 时,应添加更高一级浓度的标准液。总之希望添加高一级浓度标准液后的电位值(E_2)与 E_1 之差(ΔE)在 $10\sim 50\text{mV}$ 之间,最好 $\Delta E = 20\sim 40\text{mV}$ 。一般 ΔE 值越小,误差越大,但 ΔE 值过大,则电极相应时间就会拖长。例如当斜率为 56mV ,添加标准液体积为待测液体积十分之一时, ΔE 值与浓度比率的关系如 ΔE 在 $10\sim 11\text{mV}$ 时,二者之差 1mV ,而浓度比率之差为 0.015 ;而当 ΔE 在 $25\sim 30\text{mV}$ 时,二者之差为 5mV ,而浓度比率之差仅为 0.0122 。所以添加标准液的浓度应该大些。当然 ΔE 值不能大于斜率值,否则也会影响测定的精确度。

添加标准液的体积,一般是样品测定体积的十分之一较为适宜,如果体积比过小,要达到 $\Delta E = 20\sim 40\text{mV}$ 时势必增加添加标准液的浓度。在分析测定中,因高浓度、小体积,而产生偶然误差的机会相对增大,所以添加标准液的体积不宜过小。

表1 不同内充液氨气敏电极和开氏蒸馏法测定土壤全氮结果比较

样号	A		B		C		两种方法相差		
	N%	CV%	N%	CV%	N%	CV%	A—B	A—C	B—C
	(N%)		(N%)		(N%)		(N%)	(N%)	(N%)
8201	0.094	5.2	0.093	7.5	0.098	7.3	0.001	0.004	0.005
8202	0.071	3.0	0.065	1.7	0.065	12.0	0.006	0.006	0
8203	0.092	1.4	0.087	4.8	0.091	9.7	0.005	1.001	0.001
8204	0.116	5.7	0.152	0.3	0.149	1.3	0.006	0.003	0.003
8205	0.068	1.2	0.060	2.5	0.077	10.7	0.006	0.011	0.017
8206	0.063	1.6	0.059	3.5	0.064	1.1	0.004	0.001	0.005
8207	0.047	1.7	0.040	2.5	0.044	8.2	0.007	0.003	0.004
8208	0.082	0.2	0.074	1.4	0.079	3.3	0.008	0.003	0.005
8209	0.105	11.5	0.086	1.1	0.081	3.9	0.019	0.002	0.021
8210	0.085	0.7	0.079	10.2	0.073	5.9	0.006	0.012	0.006
8211	0.094	1.8	0.092	4.9	0.094	5.3	0.002	0	0.002
8212	0.053	1.4	0.050	3.0	0.055	1.3	0.005	0	0.005
8212	0.033	7.8	0.025	4.0	0.026	4.1	0.008	0.007	0.001
8213	0.759	0.1	0.713	5.8	0.732	0.9	0.037	0.018	0.019
5213	0.341	2.5	0.365	6.4	0.374	4.0	0.021	0.033	0.009
8215	0.230	6.0	0.232	0.7	0.237	3.0	0.002	0.007	0.005
8216	0.151	4.5	0.147	11.6	0.154	1.2	0.004	0.003	0.007
n	17		17		17		17	17	17
$\bar{X}$	3.3		4.2		4.4		0.009	0.007	0.007
S	3.1		3.3		3.5				

表2 标准曲线法和标准添加法测定土壤全氮的结果

样号	(1) 标准曲线法	(2) 标准添加法	(1)占(2)的百分率
	(N%)	(N%)	(%)
8201	0.055	0.094	58.5
8202	0.048	0.071	67.6
8203	0.058	0.092	63.0
8204	0.102	0.146	69.9
8206	0.042	0.063	66.7
8207	0.023	0.047	48.9
8215	0.181	0.230	78.7

二、测定方法

(一) 主要仪器

1. 毫伏计 (ORION811型 pH/mv 仪);
2. 氨气敏电极 (ORION 95—12型);
3. 铝锭加热器;
4. 磁力搅拌器;

(二) 试剂

1. 电极内充液: 称取分析纯 NH_4Cl 0.54g, 分析纯 Na_2SO_4 9.3g 用水溶解, 定容100ml;
2. 10M NaOH 溶液;
3. 0.9M NaOH 溶液;
4. 浓 H_2SO_4 (1.84);
5. 混合催化剂: K_2SO_4 : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 : 1), 混合磨碎通过0.25mm筛孔;
6. 1000PPm 的 $\text{NH}_4\text{—N}$ 标准溶液。

(三) 操作步骤

1. 称取通过0.25mm筛孔的土样0.5000或1.000g, 放入24×200mm的编号试管中, 加入1.5g催化剂, 转动混合, 然后于试管内加水数滴, 使土样润湿, 并静置片刻。用5ml注射器注入浓 H_2SO_4 5ml, 立即摇动, 使 H_2SO_4 与土样充分混合, 及时消除所产生的泡沫。加盖口径2.5~3.0cm的漏斗, 以便加热时起冷凝作用。然后插入16孔的铝锭加热器中。将铝锭放在800~1000瓦电炉上, 在通风橱内进行加热消解, 沸后约30分钟管内液体黑色颗粒即可全部褪去, 再加热1小时左右, 消解即可完成 (约1.5小时)。

2. 消解液稍冷后, 转入100ml量瓶中, 每次约15~20ml水淋洗消解管3~4次, 使体积约80ml。摇动量瓶, 沿瓶壁缓缓加入10M NaOH 14ml, 使 NaOH 流入瓶底并及时轻轻摇动, 使 NaOH 和消解液作用。加蒸馏水约至刻度处, 摇匀, 待冷后, 定容备用。

3. 用25ml 量瓶量取待测液25ml, 转入50ml 烧杯中。

4. 取1000PPm $\text{NH}_4\text{—N}$ 标准液稀释至1, 10, 100和1000PPm $\text{NH}_4\text{—N}$ 标准液浓度系列。

5. 测定标准液的电位值时, 按照由低浓度到高浓度的顺序进行。将电极插入1PPm 标准液中, 用磁力搅拌器搅拌, 每50ml 标准液加入10M NaOH 0.5ml, 等电极稳定后读数。用水冲洗电极并用滤纸吸干, 依次测定10, 100, 1000PPm 标准液。求出10~100PPm或100~1000PPm $\text{NH}_4\text{—N}$ 浓度的电极斜率。

6. 置待测液于磁力搅拌器上, 将电极插入液中, 当电位计电位降至起始电位或1PPm 时的电位值时, 加入0.9M NaOH 10ml, 等读数稳定后, 记录电位值 E_1 , 根据 E_1 值大小确定添加100或1000PPm NH_4Cl 标准液3.5ml。例如, 当 E_1 值接近10PPm 标准液的电位值时, 添加100PPm 标准液; 当 E_1 值接近100PPm标准液的电位值时, 添加1000PPm标准液; 或者当 E_1 值比某一浓度级大20mv时, 加更高一级浓度的标准液, 再测读其电位值 E_2 。由二者之差求出相对电位值 ΔE ($E_2 - E_1$)。当第一次读数后, 按动灯按钮, 根据 E_1 值再添加100 (或1000) PPm NH_4Cl 标准液3.5ml, 等数字稳定后读数, 此数即相对电位值 (ΔE)。读数记录后将灯按钮在2秒钟内连

按两次，便恢复到绝对电位测定程序。整个测定过程需要连续不断搅拌，其速度以不出现旋涡为度。

读数记录后，取出电极用水冲净、吸干插入下一个待测液中，使电极电位降至起始电位或1PPm标准液的电位值后，再加入0.9M NaOH 10ml 如上操作进行测定。

(四) 结果计算

土壤全氮含量(%)用下式计算：

土壤全氮(N%) = $\frac{0.1 \times \text{测定体积} \times C_s \times \text{分取倍数}}{(1.1 \times 10^{\Delta E/S} - 1) \text{土样重} \times 10^4}$ %

式中：Cs——添加标准溶液的浓度(PPm)；

ΔE——相对电位值(mv)

S——电极斜率(用10与100ppm或100与1000ppm之间的斜率)。

测定体积：加0.9M NaOH 后烧杯中液体体积。

分取倍数：测定时从100ml量瓶中吸取液体体积去除100($\frac{100}{\text{吸取体积}}$)。

为了使标准添加法测定土壤全氮的计算过程简化，我们编制了相对电位ΔE和斜率S查对土壤全氮含量表(见表3)，以供在实测中应用。

表3 相对电位ΔE和斜率S查对土壤全氮含量(N%)表

ΔE \ S	54	55	56	57	58	59	60
10.0	0.2044	0.2084	0.2123	0.2162	0.2201	0.2240	0.2278
10.2	0.2002	0.2041	0.2080	0.2118	0.2157	0.2195	0.2233
10.4	0.1961	0.2000	0.2038	0.2076	0.2114	0.2152	0.2189
10.6	0.1922	0.1960	0.1997	0.2035	0.2072	0.2110	0.2147
10.8	0.1883	0.1921	0.1958	0.1995	0.2032	0.2069	0.2106
11.0	0.1846	0.1883	0.1920	0.1957	0.1993	0.2030	0.2066
11.2	0.1810	0.1847	0.1883	0.1920	0.1956	0.1991	0.2027
11.4	0.1775	0.1812	0.1848	0.1883	0.1919	0.1954	0.1989
11.6	0.1742	0.1777	0.1813	0.1848	0.1883	0.1918	0.1953
11.8	0.1709	0.1744	0.1779	0.1814	0.1849	0.1883	0.1918
12.0	0.1677	0.1712	0.1746	0.1781	0.1815	0.1849	0.1883
12.2	0.1646	0.1680	0.1715	0.1749	0.1783	0.1816	0.1850
12.4	0.1616	0.1650	0.1684	0.1717	0.1751	0.1784	0.1817
12.6	0.1586	0.1620	0.1654	0.1687	0.1720	0.1753	0.1786
12.8	0.1558	0.1591	0.1624	0.1657	0.1690	0.1723	0.1755

13.0	0.1530	0.1563	0.1596	0.1628	0.1661	0.1693	0.1725
13.2	0.1503	0.1536	0.1568	0.1600	0.1632	0.1664	0.1696
13.4	0.1477	0.1509	0.1541	0.1573	0.1605	0.1636	0.1667
13.6	0.1452	0.1483	0.1515	0.1546	0.1578	0.1609	0.1640
13.8	0.1427	0.1458	0.1489	0.1520	0.1551	0.1582	0.1613
14.0	0.1402	0.1433	0.1464	0.1495	0.1526	0.1556	0.1586
14.2	0.1379	0.1409	0.1440	0.1470	0.1501	0.1531	0.1561
14.4	0.1356	0.1386	0.1416	0.1446	0.1476	0.1506	0.1536
14.6	0.1333	0.1363	0.1393	0.1423	0.1452	0.1482	0.1511
14.8	0.1311	0.1341	0.1371	0.1400	0.1429	0.1458	0.1488
15.0	0.1290	0.1319	0.1348	0.1378	0.1407	0.1435	0.1464
15.2	0.1269	0.1298	0.1327	0.1356	0.1384	0.1413	0.1442
15.4	0.1249	0.1277	0.1306	0.1334	0.1363	0.1391	0.1419
15.6	0.1229	0.1257	0.1285	0.1314	0.1342	0.1370	0.1398
15.8	0.1209	0.1237	0.1265	0.1293	0.1321	0.1349	0.1376
16.0	0.1190	0.1218	0.1246	0.1273	0.1301	0.1328	0.1356
16.2	0.1172	0.1199	0.1227	0.1254	0.1281	0.1308	0.1336
16.4	0.1154	0.1181	0.1208	0.1235	0.1262	0.1289	0.1316
16.6	0.1136	0.1163	0.1190	0.1216	0.1243	0.1270	0.1296
16.8	0.1119	0.1145	0.1172	0.1198	0.1225	0.1251	0.1277
17.0	0.1102	0.1128	0.1154	0.1180	0.1207	0.1233	0.1259
17.2	0.1085	0.1111	0.1137	0.1163	0.1189	0.1215	0.1241
17.4	0.1069	0.1095	0.1120	0.1146	0.1172	0.1197	0.1223
17.6	0.1053	0.1078	0.1104	0.1129	0.1155	0.1180	0.1205
17.8	0.1037	0.1063	0.1088	0.1113	0.1138	0.1163	0.1188
18.0	0.1022	0.1047	0.1072	0.1097	0.1122	0.1147	0.1172
18.2	0.1007	0.1032	0.1057	0.1081	0.1106	0.1131	0.1155
18.4	0.0992	0.1017	0.1042	0.1066	0.1091	0.1115	0.1139
18.6	0.0978	0.1003	0.1027	0.1051	0.1075	0.1100	0.1124
18.8	0.0964	0.0988	0.1012	0.1036	0.1060	0.1084	0.1108

19.0	0.0950	0.0974	0.0998	0.1022	0.1046	0.1070	0.1093
19.2	0.0937	0.0961	0.0984	0.1008	0.1031	0.1055	0.1078
19.4	0.0924	0.0947	0.0971	0.0994	0.1017	0.1041	0.1064
19.6	0.0911	0.0934	0.0957	0.0980	0.1004	0.1027	0.1050
19.8	0.0898	0.0921	0.0944	0.0967	0.0990	0.1013	0.1036
20.0	0.0886	0.0908	0.0931	0.0954	0.0977	0.0999	0.1022
20.2	0.0873	0.0896	0.0919	0.0941	0.0964	0.0986	0.1009
20.4	0.0861	0.0884	0.0906	0.0929	0.0951	0.0973	0.0995
20.6	0.0850	0.0872	0.0894	0.0916	0.0938	0.0960	0.0982
20.8	0.0838	0.0860	0.0882	0.0904	0.0926	0.0948	0.0970
21.0	0.0827	0.0849	0.0870	0.0892	0.0914	0.0936	0.0957
21.5	0.0799	0.0821	0.0842	0.0863	0.0885	0.0906	0.0927
22.0	0.0773	0.0794	0.0815	0.0836	0.0857	0.0877	0.0898
22.5	0.0748	0.0769	0.0789	0.0809	0.0830	0.0850	0.0870
23.0	0.0724	0.0744	0.0764	0.0784	0.0804	0.0824	0.0844
23.5	0.0701	0.0721	0.0740	0.0760	0.0779	0.0799	0.0818
24.0	0.0679	0.0698	0.0718	0.0737	0.0756	0.0775	0.0794
24.5	0.0658	0.0677	0.0696	0.0714	0.0733	0.0752	0.0771
25.0	0.0638	0.0656	0.0675	0.0693	0.0711	0.0730	0.0748
25.5	0.0619	0.0637	0.0655	0.0673	0.0691	0.0709	0.0727
26.0	0.0600	0.0618	0.0635	0.0653	0.0671	0.0688	0.0706
26.5	0.0582	0.0599	0.0617	0.0634	0.0651	0.0669	0.0686
27.0	0.0565	0.0582	0.0599	0.0616	0.0633	0.0650	0.0667
27.5	0.0548	0.0565	0.0581	0.0598	0.0615	0.0631	0.0648
28.0	0.0532	0.0549	0.0565	0.0581	0.0597	0.0614	0.0630
28.5	0.0517	0.0533	0.0549	0.0565	0.0581	0.0597	0.0613
29.0	0.0502	0.0518	0.0533	0.0549	0.0565	0.0581	0.0596
29.5	0.0488	0.0503	0.0519	0.0534	0.0549	0.0565	0.0580
30.0	0.0474	0.0489	0.0504	0.0519	0.0534	0.0550	0.0565
30.5	0.0461	0.0476	0.0490	0.0505	0.0520	0.0535	0.0550

31	0.0448	0.0462	0.0477	0.0492	0.0506	0.0521	0.0535
32	0.0424	0.0438	0.0452	0.0466	0.0480	0.0494	0.0508
33	0.0401	0.0414	0.0428	0.0441	0.0455	0.0469	0.0482
34	0.0380	0.0393	0.0406	0.0419	0.0432	0.0445	0.0458
35	0.0360	0.0372	0.0385	0.0397	0.0410	0.0423	0.0436
36	0.0341	0.0353	0.0365	0.0377	0.0390	0.0402	0.0414
37	0.0323	0.0335	0.0347	0.0359	0.0370	0.0382	0.0394
38	0.0307	0.0318	0.0330	0.0341	0.0352	0.0364	0.0375
39	0.0292	0.0302	0.0313	0.0324	0.0335	0.0347	0.0358
40	0.0277	0.0287	0.0298	0.0309	0.0319	0.0330	0.0341
41	0.0263	0.0273	0.0284	0.0294	0.0304	0.0315	0.0325
42	0.0250	0.0260	0.0270	0.0280	0.0290	0.0300	0.0310
43	0.0238	0.0248	0.0257	0.0267	0.0276	0.0286	0.0296
44	0.0226	0.0236	0.0245	0.0254	0.0264	0.0273	0.0283
45	0.0216	0.0224	0.0233	0.0242	0.0252	0.0261	0.0270
46	0.0205	0.0214	0.0223	0.0231	0.0240	0.0249	0.0258
47	0.0195	0.0204	0.0212	0.0221	0.0229	0.0238	0.0247
48	0.0186	0.0194	0.0202	0.0211	0.0219	0.0227	0.0236
49	0.0177	0.0185	0.0193	0.0201	0.0209	0.0217	0.0225
50	0.0169	0.0177	0.0184	0.0192	0.0200	0.0208	0.0216

参数:1g土样, 消解后加碱近中和, 定容100ml, 量取2.5Aml, 加0.9MNaOHAmI, 添加100PPmNH—N标准液0.35Aml, 测得△E后, 直接查得土壤全N%。如土样0.5g, 查得N%×2; 添加100PPm标准液, 查得N%×10; 添加10PPm标准液, 查得N%×0.1。

参 考 文 献

- [1] 葛致远等:《土壤通报》15(3)1984:130—133。
- [2] 葛致远等:《土壤通报》3(5)1979:32。
- [3] 中科院南京土壤研究所:《土壤》(3)1977:173—176。
- [4] 全国统编教材编写组:《土壤农化分析》,1980年,第55页。
- [5] 安战士:《土壤肥料》,(2)1984:33。

TOTAL NITROGEN IN SOILS DETERMINED BY MEANS OF THE AMMONIA—SENSING ELECTRODE

An Zhanshi

(*Department of Soil and Agrochemical, Northwestern Agricultural University*)

Abstract

The ammonia-sensing electrode used in determining total nitrogen in soils is simple, fast, accurate and safe to handle without distillation and titration. According to the method suggested in this paper, 10 M NaOH should be, first of all, added to the digested soil solution so as to make it roughly become neutral lest a drastic rise in temperature should occur when a large amount of concentrated NaOH is added to soil solution in determination. Electrodes prepared by us are filled with ions which can minimize the differences of osmotic pressure on both the inside and outside solutions of thin membrane of the electrodes. Thus, the method described here is more accurate in determining total nitrogen in soils than the usually ammonia-sensing electrode method. 17 soil samples with a wide range of N contents were determined by the above-described ammonia-sensing electrode method and Kjeldahl distillation method, and their results are entirely agreeable with each other. Thus far, the method described is suitable to the determination of total N of a mass of soil samples.

Key words the ammonia-sensing electrode; the electrode filled with solution; soil digested solution; Kjeldahl distillation method