

折光率测定尿素含量的方法研究

郑丽行¹, 樊小林¹, 刘 刚², 杨 一²

(1 华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642; 2 上海化工院国家化肥检测中心, 上海 200062)

[摘要] **【目的】**建立简便、快速、准确、可靠的尿素含量测定方法。**【方法】**参照折光率仪的工作原理,建立测定溶液中尿素含量的折光率法,并将其与 2 种标准方法(对二甲氨基苯甲醛(PDAB)比色法和 H_2SO_4 消化比色法)的测定结果进行比较,通过对比分析、相关分析和校验研究,评价 25 ℃ 恒温条件下折光率法测定溶液中尿素含量的准确性和可靠性。**【结果】**折光率与溶液中尿素含量呈极显著线性正相关,相关系数达 0.999 9 以上。折光率法与 PDAB 比色法、 H_2SO_4 消化比色法测定结果均呈极显著线性正相关(r 值均在 0.999 9 以上,标准误分别为 0.219 3 和 0.248 7),测定结果无统计学差异(t 值分别为 1.748 6 和 1.323 1)。折光率法测定尿素的平均回收率为 96.68%~101.18%,最小检测限为 0.5 g/kg,最大检测限为 600 g/kg,测定的尿素浓度范围远大于 PDAB 比色法和 H_2SO_4 消化比色法。**【结论】**用折光率法可直接测定溶液中尿素的含量,且该方法具有分析速度快、测定效率高、检测尿素浓度范围广、不需任何化学试剂和无污染等优点,可以替代 PDAB 比色法和 H_2SO_4 消化比色法,适用于尿素或包膜尿素企业及教学科研部门批量分析测定溶液中的尿素含量。

[关键词] 尿素;尿素态氮;折光率;相关分析;回收率;折光率法

[中图分类号] TQ441.41

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2010)12-0093-06

Study on refractive index method for determination of urea concentration

ZHENG Li-xing¹, FAN Xiao-lin¹, LIU Gang², YANG Yi²

(1 College of Resources and Environmental, South China Agricultural University, Guangzhou, Guangdong 510642, China;

2 Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract: **【Objective】**The purpose of the study is to establish a simple, rapid, accurate and reliable method to determine urea concentration. **【Method】** Referred to operating principle of refractive index, the contrast and correlation analysis as well as verification method were applied to evaluate the accuracy and reliability of refractive index method (RIM) to determine urea concentration in solution under the condition of 25 ℃ by taking paradimethylaminobenzal dehydredmaba (PDAB) colorimetric and H_2SO_4 digestive colorimetric method as standard. **【Result】** There was a significantly and positive correlation between refractive index value (RIV) and urea concentration in the solution, and the linear correlation coefficient was more than 0.999 9. Urea content tested by use of the RIM, i. e. the urea concentration measured by RIV regression equations (standard curve) of urea standard solution, was significantly linearly positive correlated to the urea concentration measured by PDAB colorimetric method and H_2SO_4 digestive colorimetric one respectively (r value being more than 0.999 9, SE less than 0.219 3 and 0.248 7 separately). There was no statistic difference between measurement results by RIM and the two standard methods respectively (t value less than 1.748 6 and 1.323 1). The average recovery rate of urea was between 96.68% and 101.18%,

* [收稿日期] 2010-08-18

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30871594, 31071857); 国家科技支撑计划项目(2006BAD10B02, 2008BADA03B10, 2006BAD05B08)

[作者简介] 郑丽行(1985—), 男, 福建莆田人, 在读硕士, 主要从事控释尿素质量检测研究。E-mail: zlx016@yahoo.com.cn

[通信作者] 樊小林(1958—), 男, 陕西三原人, 教授, 博士生导师, 主要从事新型肥料和作物营养研究。E-mail: xlfan@scau.edu.cn

and the test range was from 0.5 g/kg to 600 g/kg by use of refractive index method, much greater than PD-AB colorimetric and H_2SO_4 digestive colorimetric method. 【Conclusion】 The refractive index is able to be used to measure the concentration of urea in solution directly and the method possesses advantages, such as fast analysis, high efficiency, without any chemical reagent consumption and pollution-free. Therefore, RIM is suitable for urea enterprises, coated urea enterprises, slow or controlled release urea enterprises, institute and universities to measure the urea concentration in batch.

Key words: urea; urea-nitrogen; refractive index; standard regression curve; recovery rate; refractive index method

尿素是常用的氮肥品种^[1]。在尿素的生产和使用中,均要求能快速、准确地测定尿素的含量。目前,虽已有多种测定尿素含量的方法,但这些方法往往存在一定的局限性^[1-2],如通常采用的对二甲氨基苯甲醛(PDAB)比色法^[3-5]和 H_2SO_4 消化比色法^[6]等,这 2 种方法是间接测定溶液中尿素含量的方法,因测定结果准确可靠而被视为尿素溶液中尿素含量的标准测定方法,但这 2 种方法不能直接测定溶液中尿素含量,且样品前处理耗时费事。此外,以上 2 种方法的检测范围小($0\sim 0.2$ g/kg)^[3-5,7],只适用于低含量尿素溶液的测定,不适于直接测定尿素肥料中的尿素含量。鉴于尿素在常温常压下是稳定的有机分子,纯尿素溶液中尿素含量与溶液的折光率呈正相关,本研究首次将折光率仪引入尿素含量的检测中,建立了测定尿素含量的折光率法(简称折光率法),旨在为尿素应用、生产过程中的质量控制及包膜控释尿素的在线质量控制,提供简便、快速、准确的检测方法。

1 材料与方法

1.1 材 料

1.1.1 供试肥料 供试尿素为富岛尿素(含氮量 46.52%)。

1.1.2 主要仪器 日本产 ATAGO RX-5000 α 3261 型折光率仪、国产 T6S 紫外可见分光光度计、德国 BRAN+LUEBBE 公司制造的 AA3 连续流动分析仪等。

1.2 方 法

1.2.1 尿素标准溶液的配制 称取尿素和控释尿素 12.50 g(控释尿素按包膜内核芯尿素计),分别溶于 250.00 mL 高纯水中,即得尿素释放率为 100%(假设 1 份尿素全部溶于 20 份水中时的相对溶出率为 100%)的标准溶液,重复 3 次。分别吸取上述标准溶液 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00, 15.00, 20.00, 40.00, 60.00, 100.00 mL 于 100 mL 容量瓶

中,用高纯水定容至刻度,即得尿素释放率分别是 0, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60%, 100% 的系列标准液,备用。

1.2.2 折光率法的建立 (1) 折光率法的原理。由于光在 2 种不同介质中的传播速度不同,所以当光线从一种介质进入另一种介质时,若其传播方向与 2 种介质的界面不垂直,则光在界面处的传播方向会发生改变,这称为光的折射现象。折光率指光线在空气中的传播速度与在供试样品中的传播速度的比值,据文献报道,温度恒定时折光率与溶液中有机物质含量呈极显著的线性正相关^[8-14],但是溶液的折光率随着温度的升高而降低^[9-12]。基于上述原理,在恒温条件下用折光率就能直接衡量尿素溶液中尿素的含量。

(2) 折光率法的测定步骤。折光率法具体步骤为:在 (25 ± 0.02) °C 下,分别测定上述尿素系列标准溶液的折光率,以折光率值为自变量 x 、溶液中尿素实际含量为因变量 y ,进行回归分析,得出折光率与尿素含量的回归方程;测定待测尿素溶液的折光率,将其代入上步建立的回归方程,即可求得待测液中的尿素含量。

1.2.3 折光率法的回收率试验 准确称量不同质量的尿素(精确至 0.000 1 g)若干份,溶解后定溶至 100.00 mL 得到一系列高含量尿素溶液,在 (25 ± 0.02) °C 下测定溶液的折光率,将其代入 1.2.2 节建立的方程即可算出高含量尿素溶液中尿素的含量,然后按照下列公式计算折光率法测定尿素含量的回收率:

$$\text{回收率} = cv \times 10^{-3} / m \times 100\%。$$

式中: c 为折光率法测定的尿素含量(g/kg), v 为尿素待测液的体积(mL), m 为待测尿素的质量(g)。

1.2.4 折光率法与标准方法的比较 分别采用 PDAB 比色法^[3]和 H_2SO_4 消化比色法^[6] 2 种标准方法及折光率法测定相同尿素溶液中的尿素含量,将折光率法测定结果与 PDAB 比色法、 H_2SO_4 消化比

色法测定结果进行回归分析(r)、拟合度(SE)检验、尿素回收率试验。若 r 值较大(达极显著正相关)、 SE 最小、回收率最大,则测定结果较好。

采用 1.2.3 的方法,从小到大制备一系列低含量尿素待测液,测其尿素含量,然后根据测定结果的稳定性和回收率及 1.2.3 节测定结果确定折光率法的适宜测定范围。

1.2.5 数据处理 数据均采用 Excel 2003 程序和 SPSS 13.0 统计分析软件处理。

2 结果与分析

2.1 溶液中尿素含量与折光率的相关性分析

由图 1 可以看出,25 ℃ 条件下,尿素溶液的折光率随尿素含量的增加而增大,两者间呈极显著的线性正相关,相关性曲线为 $y = 7\,025.7x - 9\,361.7$,相关系数 $r = 1.000\,0$ 。由此可知,在 25 ℃ 条件下,通过测定折光率即可准确判断溶液中尿素及尿素态氮的含量。

表 1 高含量尿素溶液折光率法测定值与理论值的比较

Table 1 Verification of high concentration of urea solution refractive index measure value and theoretical value

尿素含量/(g·kg ⁻¹) Urea concentration		回收率/% Recovery	相对相差/% Relative difference	尿素含量/(g·kg ⁻¹) Urea concentration		回收率/% Recovery	相对相差/% Relative difference
理论值 Theoretical value	测定值 Measured value			理论值 Theoretical value	测定值 Measured value		
5.25	5.18±0.00	98.70	1.30	33.19	32.90±0.00	99.13	0.87
7.52	7.43±0.01	98.74	1.27	36.54	36.33±0.01	99.43	0.57
11.17	11.00±0.00	98.22	1.79	39.14	38.87±0.00	99.33	0.67
14.57	14.37±0.00	98.63	1.38	41.53	41.18±0.00	99.16	0.84
16.43	16.33±0.00	99.39	0.61	43.81	43.42±0.00	99.12	0.88
18.75	18.64±0.01	99.41	0.59	100.52	100.55±0.02	100.41	0.41
21.60	20.88±0.00	96.68	3.37	200.05	201.06±0.02	100.49	0.49
24.23	23.94±0.01	98.79	1.21	300.256	303.81±0.02	101.18	1.18
26.17	25.90±0.00	98.96	1.04	400.25	402.86±0.02	100.65	0.65
29.16	28.88±0.00	99.05	0.95	500.02	499.08±0.02	99.81	0.19
31.18	30.94±0.00	99.25	0.76	600.04	596.90±0.02	99.47	0.53

注:表中数据为 3 次重复的平均值。

Note:Numbers in the table are averages of three replications.

2.3 折光率法与标准方法测定结果的比较

2.3.1 测定结果的准确性 折光率与溶液中尿素含量呈极显著正相关,表明折光率法具有较高的精度,但其是否可以准确测定尿素的含量,还需将该方法的测定结果与 2 种标准方法的测定结果进行比较。对 3 种方法的测定结果(表 2)进行分析,结果显示,折光率法与 PDAB 比色法和 H₂SO₄ 消化比色法测定结果间均呈极显著的线性正相关,相关系数 r 均为 0.999 9,标准误(SE)分别为 0.219 3 和 0.248 7,配对 t 检验(t 值分别为 1.748 6 和 1.323 1)发现, P 值(分别为 0.148 1 和 0.215 2)均

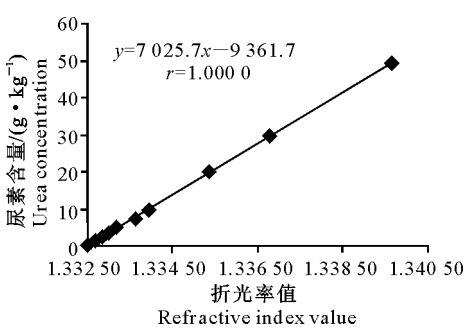


图 1 尿素含量与折光率值的相关性曲线

Fig.1 Relationship between urea concentration and refractive index of urea solution

2.2 折光率法的回收率

从表 1 可以看出,在标准曲线范围内,各种尿素待测液含量的折光率法测定结果的回收率为 96.68%~101.18%,相对相差为 0.19%~3.37%,最小标准误为 0,最大标准误为 0.02 g/kg。说明用折光率法可以获得满意的回收率,有极高的可信度。

大于 0.01,表明折光率法与上述 2 种标准方法测定的尿素含量没有统计学上的差异。由此可知,折光率法测定溶液中尿素含量既有极高的精度,又有极高的准确度,可以代替 PDAB 比色法和 H₂SO₄ 消化比色法用于尿素含量的测定。

2.3.2 检测范围 上述 2 种标准方法检测的尿素质量浓度范围较小,为 0~0.2 g/kg^[3,7],不适于高含量尿素溶液的测定。由 2.1 节中尿素含量与折光率的回归方程可知,折光率法的最小检测量(即折光率值变化一个单位时溶液中尿素的含量)为 0.07 g/kg。表 3 表明,在溶液中尿素含量较低的情况下,

折光率法回收率较低,相对相差较大,当溶液中尿素含量达到 0.5 g/kg 以上时,折光率法可以准确测定尿素的含量。结合表 1 结果可见,当溶液中尿素含量为 0.5~600 g/kg 时,折光率法能准确测定溶液中的尿素含量,但是当尿素含量大于 600 g/kg 时,由于测定过程中有尿素晶体析出,导致测定结果不稳定,由此可以认为折光率法测定的上限为 600

g/kg。结果表明,折光率法能准确、快速地测定溶液中的尿素含量,检测范围远大于上述 2 种标准方法,且操作简便、快捷、不需要任何其他化学试剂。在尿素生产企业中,待测液中尿素含量往往高达到几十甚至几百 g/kg,这时采用折光率法便可直接而准确地测定溶液中的尿素含量。

表 2 折光率法与 PDAB 比色法、H₂SO₄ 消化比色法测定尿素含量结果的比较

Table 2 Comparison of urea concentration measured by use of PDAB colorimeter, H₂SO₄ digestion colorimeter and refractive index method g/kg

待测液 Sample	PDAB 比色法 PDAB colorimeter	H ₂ SO ₄ 消化比色法 H ₂ SO ₄ digestion colorimeter	折光率法 Refractive index method	待测液 Sample	PDAB 比色法 PDAB colorimeter	H ₂ SO ₄ 消化比色法 H ₂ SO ₄ digestion colorimeter	折光率法 Refractive index method
1	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00	7	7.52±0.03	7.28±0.06	7.47±0.02
2	1.07±0.01	1.16±0.02	0.94±0.02	8	10.45±0.06	9.95±0.09	10.04±0.00
3	2.10±0.01	2.19±0.02	1.90±0.04	9	19.83±0.09	19.35±0.28	20.1±0.02
4	3.02±0.02	3.05±0.05	2.93±0.02	10	31.11±0.16	28.46±0.28	30.1±0.02
5	3.91±0.03	4.12±0.02	3.91±0.02	11	52.13±0.33	47.68±0.45	49.78±0.00
6	5.17±0.01	5.234±0.03	4.92±0.00				

注:方差分析采用配对 *t* 检验;数据为 3 次重复的平均值。
Note:Pair *t* test is used for variance analysis;numbers in the table are averages of three replications.

表 3 低含量尿素溶液折光率法测定值与理论值的比较

Table 3 Verification of low concentration of urea solution refractive index measure value and theoretical value

尿素含量/(g·kg ⁻¹) Urea concentration		回收率/% Recovery	相对相差/% Relative difference	尿素含量/(g·kg ⁻¹) Urea concentration		回收率/% Recovery	相对相差/% Relative difference
理论值 Theoretical value	测定值 Measured value			理论值 Theoretical value	测定值 Measured value		
0.00	0.00±0.00	—	0.00	0.20	0.21±0.00	105.00	4.88
0.04	0.02±0.02	56.91	54.92	0.51	0.49±0.00	99.65	3.41
0.08	0.05±0.02	60.61	49.06	1.06	1.05±0.00	99.15	0.85
0.11	0.14±0.00	123.89	21.34	2.20	2.17±0.00	98.77	1.24

注:数据为 3 次重复的平均值。
Note:Numbers in the table are averages of three replications.

3 讨论

尿素是重要的工业产品,同时也是主要的农业生产资料之一。无论是在工业制造过程中,还是在农业生产中,都要随时测定尿素的含量。鉴于尿素是有机化合物,在水中溶解后呈均匀的有机分子溶液,本研究参照折光率仪的工作原理^[15]及其在相关领域的应用^[16-20],采用精度为 0.000 01 的日本 AT-AGO 公司的 RX-5000α 型折光率仪直接测定尿素溶液的折光率,通过标准溶液中尿素含量与折光率值的线性回归方程,计算溶液中尿素含量,建立了测定尿素含量的折光率法。结果表明,折光率法测定结果与 PDAB 比色法、H₂SO₄ 消化比色法测定结果均呈极显著线性正相关,无统计学意义上的差异,回收率为 96.68%~101.18%。因此,折光率法可以替代 PDAB 比色法和 H₂SO₄ 消化比色法,作为溶液

中尿素含量的分析方法。

应用折光率法测定尿素含量时需注意以下几个问题。第一,在一定范围内待测液的尿素含量越高,测定结果越准确。在尿素含量较高时,折光率法能准确地测定溶液中的尿素含量,避免因稀释待测液,甚至多次稀释待测液造成的试验误差。但是用折光率法测定低含量尿素溶液时,回收率较低,相对相差较大,因此在低含量溶液中用折光率法得到的结果不如高含量尿素溶液准确。在尿素工业和农业生产中,尿素待测液的尿素含量往往偏高,所以说折光率法适用于尿素工业和农业中。第二,折光率易受溶液中无机离子及其他有机分子干扰,因此在配制尿素待测液时,所用纯水应采用二级以上纯水,同时应做空白对照,并以空白为零点校对折光率仪。第三,尿素待测液以及尿素标准液制备好后要在 1 个工作日内完成测定。根据本试验结果可知,pH 7 以下尿

素溶液中的尿素虽在 25 ℃可转化为 NH_4^+ 或进一步转化为 NO_3^- ,但转化率在 1 d 内可忽略不计,对尿素溶液的折光率没有影响。

本研究建立的折光率法具有检测范围广、准确度高、精度高、测定速度快、工作效率高、简单易行等特点,这扩大了折光率法的应用领域;另外,该法测定过程不需任何化学药品,在节约成本的同时,还避免了化学试剂可能造成的环境污染。鉴于上述优点,折光率法既可作为尿素企业及缓/控释尿素企业尿素释放率在线质量控制的检测方法,也可以作为教学、科研部门测定尿素含量的方法。

4 结 论

1) 在恒定温度(25 ℃)下,溶液中尿素的含量与其折光率呈极显著线性正相关。

2) 当溶液中尿素含量为 0.5~600 g/kg 时,折光率法测定结果与传统 PDAB 比色法、 H_2SO_4 消化比色法测定结果均呈极显著正相关,其间无统计学差异。

3) 折光率法测定结果准确度高、尿素回收率高、误差小、测定范围广,且操作简单,无需化学试剂,可以代替传统 PDAB 比色法和 H_2SO_4 消化比色法用于测定溶液中的尿素含量,适合尿素、树脂包膜尿素、硫衣尿素企业作为生产过程中的质量控制检测方法。

〔参考文献〕

- [1] 孙宝慈. 国内外尿素生产及技术进步综述 [J]. 大氮肥, 2009, 32(1): 1-9.
Sun B C. Overview of advances of urea technology and production at home and abroad [J]. Large Scale Nitrogenous Fertilizer Industry, 2009, 32(1): 1-9. (in Chinese)
- [2] Francis P S, Lewis S W, Lim K F. Analytical methodology for the determination of urea: current practice and future trends [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(5): 389-400.
- [3] 左秀锦, 王祯鑫, 戴小敏, 等. 紫外分光光度法测定控释尿素的透膜扩散速率 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(6): 1151-1154.
Zuo X J, Wang Z X, Dai X M, et al. Rate of controlled-release urea pervasion through membrane determined by ultraviolet spectrophotometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(6): 1151-1154. (in Chinese)
- [4] 刘志刚, 赵庆良, 孙丽欣, 等. PDAB 比色法直接测定液相中的常量尿素 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2008, 40(8): 1214-1217.
Liu Z G, Zhao Q L, Sun L X, et al. Determination of medium concentration urea in solution by p-dimethylam inobenzalde-

- hyde colorimetry [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2008, 40(8): 1214-1217. (in Chinese)
- [5] 李 敏, 郑长立, 张 勇. 对二甲氨基苯甲醛比色法测定解析废液中的微量尿素 [J]. 化工技术与开发, 2005, 34(3): 42-43, 53.
Li M, Zheng C L, Zhang Y. Recovery process of p-Chlorobenzenesulfonic acid from waste acid of dicofol production [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2005, 34(3): 42-43, 53. (in Chinese)
- [6] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 355-356.
Lu R K. Analytical methods of soil and agricultural chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000: 355-356. (in Chinese)
- [7] 张英利, 许安民, 尚浩博, 等. AA3 型连续流动分析仪测定土壤和植物全氮的方法研究 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(10): 128-132.
Zhang Y L, Xu A M, Shang H B, et al. Determination study of total nitrogen in soil and plant by continuous flow analytical system [J]. Journal of Northwest A&F University: Nat Sci Ed, 2006, 34(10): 128-132. (in Chinese)
- [8] 王 彬, 倪永全. 聚甘油的折光率与聚合度 [J]. 无锡轻工大学学报, 2000, 19(3): 273-275.
Wang B, Ni Y Q. Refractive index and polymorization degree of the polyglycerols [J]. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2000, 19(3): 273-275. (in Chinese)
- [9] 陈婉玉, 叶卫胜. 蜂王浆水分含量的快速测定 [J]. 福建农业大学学报, 1995, 24(4): 461-465.
Chen W Y, Ye W S. Rapid testing of the water content in royal jelly [J]. Journal of Fujian Agriculture University, 1995, 24(4): 461-465. (in Chinese)
- [10] 戈 芳. 双液体系折光率-组成工作曲线的绘制 [J]. 三明师专学报, 2000(2): 70-72.
Ge F. Refractive index of liquid-liquid system-composed calibration curve's drawing [J]. Journals of Sanming Teachers College, 2000(2): 70-72. (in Chinese)
- [11] 童克锦, 史子瑾, 陈忠仁. 乙丙橡胶正己烷溶液的物性研究, I 折光率、密度的测定 [J]. 合成橡胶工业, 1985, 8(4): 246-250.
Tong K J, Shi Z J, Chen Z R. Properties of EPDM solution in Hexane, I Determination of refractive index and density [J]. Synthetic Rubber Industry, 1985, 8(4): 246-250. (in Chinese)
- [12] 周锡堂, 樊栓狮, 梁德青. 折光率法测定四氢呋喃溶液的组成 [J]. 中国测试技术, 2007, 33(1): 15-17.
Zhou X T, Fan S S, Liang D Q. Determination of composition of THF solutions by using refractive index [J]. China Measurement Technology, 2007, 33(1): 15-17. (in Chinese)
- [13] 陈志斌. 以折光率法测定甘露醇含量 [J]. 现代实用医学, 2001, 13(6): 296.
Chen Z B. Determination the cotent of mannitol by using refractive index [J]. Modern Practical Medicine, 2001, 13(6): 296.
- [14] Basker D. Relationship between refractive index and specific gravity of aqueous glycerol solutions [J]. The Analyst, 1978, 103(1223): 185. (in Chinese)

[15] 竺 美,胡亚芹,杨 平. 折光率法和电导率法测定稀土废水中氯化铵 [J]. 环境监测管理与技术,2006,18(2): 29-31.
Zhu M,Hu Y Q,Yang P. Determination of ammonia chloride in rare-earth wastewater by conductometric and refractometric [J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2006,18(2):29-31. (in Chinese)

[16] 高海涛,葛 新,范玉贤,等. 头孢唑啉钠溶液的折光率测定 [J]. 黑龙江医药,1995,8(3):154-155.
Gao H T,Ge X ,Fan Y X,et al. Determination refractive index of Cefazolin solution [J]. Heilongjiang Medical Journal, 1995,8(3):154-155. (in Chinese)

[17] 田 丰,李传枚. 折光率因数法测定 100 g/L (10%)水合氯醛溶液的含量 [J]. 医药导报,2005,24(12):1167-1168.
Tian F,Li C M. Refractive index factor method determination 100 g/L (10%)chloral hydrate content [J]. Herald of Medicine,2005,24(12):1167-1168. (in Chinese)

[18] 孙镇之,万世义,孙洪伟. 折光率法测定煤焦油中酚类含量 [J]. 太原工业大学学报,1989,20(3):94-98.
Sun Z Z,Wang S Y,Sun H W. Determination of phenol content in coal-tar by refractive index method [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1989, 20 (3): 94-98. (in Chinese)

[19] 张 莉,何善全,杨 亮. 浅析 DR-45 密度和折光率仪在精细化工质量控制分析中的应用 [J]. 仪器仪表与分析检测,2007 (4):39-40.
Zhang L, He S Q, Yang L. Application of DR-45 combined meter in the fine chemical lines [J]. Instrument and Analysis Determination,2007(4):39-40. (in Chinese)

[20] 徐 徐,王琳琳,陈小鹏,等. 折光率法快速测定松节油主要成分的含量 [J]. 化学世界,2008(11):660-661,656.
Xu X,Wang L L,Chen X P,et al. Refractometric determination of the content of turpentine [J]. Chemistry World,2008 (11):660-661,656. (in Chinese)

(上接第 92 页)

[17] 吴伟祥,叶庆富,闵 航. 不同生长期转 Bt 基因水稻秸秆还土对淹水土壤酶活性的影响 [J]. 生态学报,2003,23(11):2353-2358.
Wu W X,Ye Q F,Min H. Enzyme activities variation in flooded soils amended with Bt transgenic rice straws at different stages of plant development [J]. Acta Ecologica Sinica,2003, 23(11):2353-2358. (in Chinese)

[18] Frankenberger W T,Dick W A. Relationships between enzyme activities and microbial growth and activity indices in soil [J]. Soil Science Social America Journal,1983,47: 945-951.

[19] Poorter H. Interspecific variation in the growth response of plants to an elevated ambient CO₂ concentration [J]. Plant Ecology,1993,104/105:77-97.

[20] Bentson G M,Bazzaz F A. Elevated CO₂ and the magnitude and seasonal dynamics of root production and loss in *Betula papyrifera* [J]. Plant and Soil,1997,190:211-216.

[21] Norby R J. Issues and perspectives for investigating root responses to elevated atmospheric carbon dioxide [J]. Plant and Soil,1994,165:9-20.

[22] Darrah P R. Rhizodeposition under ambient and elevated CO₂ levels [J]. Plant and Soil,1996,187:265-275.

[23] Pregitzer K S,Zak D R,Curtis P S,et al. Atmospheric CO₂, soil nitrogen, and turnover of fine roots [J]. New Phytologist, 1995,129:579-585.

[24] Rogers H H,Runion G B,Krupa S V. Plant responses to atmospheric CO₂ enrichment with emphasis on roots and the rhizosphere [J]. Environment Pollution,1994,83:155-189.

[25] Van G J H,Gorissen A,van V J A. Carbon and nitrogen allocation in *Lolium perenne* in response to elevated atmospheric CO₂ with emphasis on soil carbon dynamics [J]. Plant and Soil,1997,187:299-308.

[26] 李伏生,康绍忠,张富仓. 大气 CO₂ 浓度和温度升高对作物生理生态的影响 [J]. 应用生态学报,2002,13(3):1169-1173.
Li F S,Kang S Z,Zhang F C. Response of plant physiology to elevated atmospheric CO₂ [J]. Chin J Appl Ecol,2002, 13 (3):1169-1173. (in Chinese)

[27] 韩士杰,周玉梅,王琛瑞,等. 红松幼苗对 CO₂ 浓度升高的生理生态反应 [J]. 应用生态学报,2001,12(1):27-30.
Han S J,Zhou Y M,Wang C R,et al. Ecophysiological response of *Pinus koraiensis* seedlings to elevated CO₂ [J]. Chin J Appl Ecol,2001,12(1):27-30. (in Chinese)

[28] 周玉梅,韩士杰,张军辉,等. CO₂ 浓度升高对长白山三种树木幼苗碳水化合物和氮含量的影响 [J]. 应用生态学报,2002, 13(6):663-666.
Zhou Y M,Han S J,Zhang J H,et al. Photosynthetic characteristics of three tree species seedlings in Changbai Mountain under diffeent CO₂ concentrations [J]. Chin J Appl Ecol, 2002,13(1):663-666. (in Chinese)