

烟田土壤及污泥 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提液中 N 素形态测定

邵孝侯¹, 张毅华¹, 汪耀富², 刘国顺²

(1. 河海大学水利水电工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 国家烟草栽培生理生化研究基地, 河南 郑州 450002)

摘要 对烟田土壤及污泥 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提液中 NH₄⁺-N, NO₃⁻-N 和可溶性有机态 N 的测定方法进行了探讨, 提出了简便、快捷、适合国内实验室分析条件的测定 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提液中 NH₄⁺-N, NO₃⁻-N 和可溶性有机态 N 的方法和步骤, 为烟田合理推荐施用 N 肥、污泥农用及防止土壤、水体 N 素污染提供了有效的监测分析手段。

关键词 烟田土壤; 污泥; 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提液; N 素形态; 测定方法

中图分类号 X795 **文献标识码** A **文章编号** 1000-198X(2002)02-0042-03

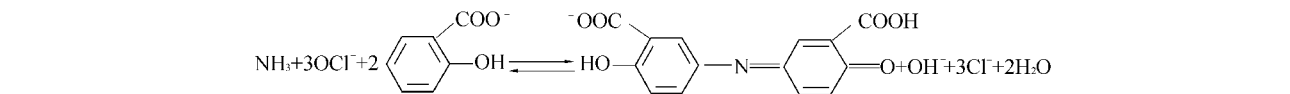
0.01 mol/L CaCl₂ 业已作为评价土壤、污泥中 Na, K, Mn, Mg, N, P 及过量 Zn, Cd, Pb 等元素植物有效性或毒性的通用提取剂, 同时用来测定土壤和污泥的 pH 值^[1, 2]。最近研究发现^[2~5] 0.01 mol/L CaCl₂ 除了能提取烟田土壤中 NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 外, 还能同时浸提出活性的有机态 N, 这部分 N 素虽然对植物有效, 但极易淋失污染地表和地下水体。

国外一般利用连续流动技术分析测定 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提液中 N 素各组分, 由于自动分析仪价格昂贵, 因此该技术近期在国内还不能普遍应用。本文依据国内实验室条件, 对 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提液中 N 素形态测定方法进行讨论, 以寻求一种简易、常规的测定 NO₃⁻-N, NH₄⁺-N 和可溶性有机态 N 的分析方法, 旨在为烟田合理推荐施用 N 肥、污泥农用及防止土壤、水体 N 素污染提供依据。

1 土壤浸提液中 N 素形态测定方法选择

1.1 NH₄⁺-N 测定方法

土壤及污泥中交换性铵含量不高, 0.01 mol/L CaCl₂ 弱提取剂(液/土为 10/1)所浸提的 NH₄⁺-N 尤低。浸提液中 NH₄⁺-N 可选用蒸馏、比色和氨气敏电极法测定^[6, 7]。蒸馏法虽操作简便, 但不适于微量铵的测定; 氨气敏电极法测定结果的准确度和再现性与电极质量关系甚大, 另外对水质的要求极为严格, 并存在一些离子的干扰。靛酚蓝比色法灵敏度高(0.03~0.5 mg/L), 且比色液为真溶液, 生成的蓝色很稳定, 此法已应用于大批样品 NH₄⁺-N 的自动化分析和环境监测中微量铵的测定。其原理为碱性介质中, NH₃ 和次氯酸钠及水杨酸在硝普钠的催化下生成一种偶氮染料——靛酚蓝, 化学反应方程式如下:



预备试验结果表明(表 1), 在 0.01 mol/L CaCl₂ 介质中, 只要严格遵守反应条件(显色 pH, Ca 离子掩蔽剂用量、时间和浓度等), 可以得到满意的分析结果。据此, 笔者认为选用靛酚蓝比色法测定 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提液中的 NH₄⁺-N 比较合适。

1.2 NO₃⁻-N 测定方法

土壤浸出液中 NO₃⁻-N 测定的方法有硝酸根电极法、比色法、紫外分光光度法和还原-蒸馏法等^[6, 7]。电极法测定速度虽快, 但干扰离子多, 尤其大量的氯离子干扰难于去除, 酚二磺酸比色法为测定土壤 NO₃⁻-N 的常

规方法,但操作手续较繁,特别是当待测液中 Cl⁻ 浓度大于 15 mg/L 时对测定干扰很大,显然也不宜选作测定 0.01 mol/L CaCl₂ 浸提液中 NO₃⁻-N 的方法^[8]。紫外分光光度法虽较灵敏,但前处理时间较长,当有机物含量较高时,准确度较差,还原-蒸馏法结果准确可靠,是测定 NO₃⁻-N 的标准方法,且碱解、还原和蒸馏同时进行,加快了分析速度。随着半微量和微量定 N 装置的改进和自动定 N 仪的研制,预期该方法将会得到广泛的应用。

从表 2 可以看出,还原-蒸馏法对有机态 N 的破坏不大,选择 30 ml MgO 悬液,3.0 g 达氏合金可使 NO₃⁻-N 还原率在 94.9%~99.2% 之间。

1.3 可溶性有机态 N 测定方法

可溶性有机态 N 为 0.01 mol/L CaCl₂ 提取液中可溶性总 N 减去 NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N。可溶性总 N 测定方法在 Houbart^[2] 基础上根据国内实验室条件进行修正和改进,即采用还原-消化-碱解还原-蒸馏法测定可溶性总 N。

在预备试验中笔者发现把(100±5) mg 达氏合金加到 50 mL 消煮管中放置 19 h,只能使 68%~78% 的 NO₃⁻-N 得以还原,但又不宜加大达氏合金的量,否则消煮过程中由于反应剧烈易使消煮液飞溅。为此笔者在加碱蒸馏前再加入 0.5 g 达氏合金,使未被还原的 NO₃⁻-N 在碱解过程中得以还原。从表 3 的结果可以看出,NO₃⁻-N 的回收率较为满意。

2 土壤和污泥 CaCl₂ 浸提液中 N 素形态测定步骤

2.1 浸提液制备

称 10.00 g 风干土样或污泥样,加 100 mL 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液,恒温振荡(25℃)2 h,离心(6000 r/min),得澄清浸提液。

2.2 待测液中 N 素形态的测定

2.2.1 NH₄⁺-N

移取 10.0 mL 澄清离心液于 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 4% EDTA (pH≈10),用少量去离子水洗涤容量瓶。再依次加入 5 mL 酚溶液和 5 mL 次氯酸钠缓冲液,定容 2 h 后在 625 nm 下比色测定,用空白试验液调整分光光度计吸收值零点。

吸取 5 mg/L NH₄⁺-N 标准液 0.5、1、2、3、4、5 mL 于 50 mL 容量瓶中,各加 0.01 mol/L CaCl₂ 液 10 mL,同上显色和测定,工作曲线的标准系列浓度为 0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mg/L N。

表 1 CaCl₂ 介质中靛酚蓝比色法 NH₄⁺-N 回收率试验结果

Table 1 Recovery ratio of NH₄⁺-N from CaCl₂ solution by azo dye colour method

标样/(mg·L ⁻¹)	测得值/(mg·L ⁻¹)	回收率/%
0.03	0.030	100.0
0.05	0.050	100.0
0.10	0.100	100.0
0.20	0.201	100.5
0.30	0.298	99.3
0.40	0.402	100.5
0.50	0.501	100.2

表 2 NO₃⁻-N 蒸馏回收率试验结果

Table 2 Recovery ratio of NO₃⁻-N by distillation

标样/(mg·L ⁻¹)	12% MgO/(mg·L ⁻¹)	达氏合金/g	测得值/(mg·L ⁻¹)	回收率/%
100	30	3.0	96.2	96.2
200	30	3.0	189.8	94.9
250	30	3.0	248.0	99.2
200	25	2.0	148.7	73.2
200	25	3.0	178.2	89.1
200	25	3.5	189.5	94.8
20	30	3.0	15.9	7.2*

* α-苏氨酸回收率。

表 3 可溶性总 N 测定过程中 NO₃⁻-N 回收率试验结果

Table 3 Recovery ratio of NO₃⁻-N during determination of total soluble N

标样/(mg·L ⁻¹)	H ₂ SO ₄ 介质中加达氏合金/g	碱解蒸馏前加达氏合金/g	测得值/(mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N 回收率/%
1.0	0.1	0	0.68	68.0
2.5	0.1	0	1.95	78.0
50.0	0.1	0	37.60	75.2
100.0	0.1	0	78.00	78.0
100.0	0.1	0.5	103.90	103.9
200.0	0.1	0.5	195.60	97.8
200.0	0.1	0.5	209.30	104.6
200.0	0.1	1.0	192.70	96.3
200.0	0	0.5	183.90	91.6

注(a)标样 1 2.5 mg/L 时 NO₃⁻-N 用靛酚蓝比色法测定;(b)碱解蒸馏中加 35% NaOH 25 mL。

土壤或污泥中 NH_4^+-N (mg/L) = 查标准曲线得的 mg/L $\times$ 液 / 土 $\times$ 稀释倍数

式中 液/土 = 100/10 = 10 稀释倍数 = 50/10 = 5.

2.2.2 $\text{NO}_3^- - \text{N}$

吸取 40.0 mL 离心液于蒸馏管中, 加入 3 g 达氏合金, 倒入 30 mL 12% MgO 悬浊液, 立即在自动定 N 仪或普通定 N 蒸馏仪上蒸馏测定.

土壤 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量为以上测得的 N 减去 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 求得.

2.2.3 可溶性有机态 N

称取 (100 $\pm$ 5) mg 达氏合金于 50 mL 消煮管中, 移入 20.0 mL 0.01 mol/L CaCl_2 浸提的澄清离心液, 再加入 6 mL 9 mol/L H_2SO_4 常温放置 16 h 以上, 然后在铝块上加热 (100 ~ 120 $^\circ\text{C}$) 待反应缓慢后, 逐渐升温, 至消煮液蒸发剩下约 50% 时, 取下消煮管冷却, 加 4 滴 30% H_2O_2 , 继续消煮, 再冷却, 再加 H_2O_2 , 连续 4 ~ 5 次. 当加最后一次 H_2O_2 时, 把铝块温度升至 220 $^\circ\text{C}$, 使剩余的水分蒸发掉 (消煮时间共需 6 ~ 7 h). 最后将经冷却的消煮液全部移入蒸馏管中, 加入 0.5 g 达氏合金, 再加 35% NaOH 25 mL, 在自动定 N 仪或普通定 N 蒸馏仪上蒸馏测定.

可溶性有机态 N (mg/L) = 可溶性总 N (mg/L) - ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$ + $\text{NO}_3^- - \text{N}$) (mg/L)

3 结 语

a. 本文探讨了烟田土壤和污泥 0.01 mol/L CaCl_2 浸提液中的 N 素形态测定方法, 提出了快速、简便和适合国内实验室条件的测定方法, 分析结果精度高.

b. 水体中的 N 主要为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和有机态 N, 所以以上测定方法可用于水体中 N 素各形态的测定分析.

参考文献:

- [1] Houba V J G. Comparison of soil extraction by 0.01 mol/L CaCl_2 by EUF and by some conventional extraction procedures[J]. Plant & Soil, 1986, 96: 433 ~ 473.
- [2] Houba V J G. Automatic determination of "total soluble N" in soil extracts[J]. Isndwirtschafts forsch, 1987, 40: 295 ~ 302.
- [3] 邵孝侯, Houba V J G. 0.01 mol/L CaCl_2 作为土壤有效态 N 浸提剂的研究[J]. 土壤学报, 1991, 28(1): 23 ~ 28.
- [4] 邵孝侯, Houba V J G. 土壤可溶性有机态 N 的释放动力学[J]. 南京农业大学学报, 1990, 23(3): 56 ~ 59.
- [5] 邵孝侯, Houba V J G. 土壤有效氮测定方法的研究进展[J]. 国外农业环境保护, 1991, 29(2): 13 ~ 16.
- [6] 城建部环保局编. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986. 32 ~ 45.
- [7] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 56 ~ 78.
- [8] Ellis K V. Surface water pollution and its control[M]. New York: The Macmillan Press Ltd, 1989. 65 ~ 90.

Determination of Nitrogen Fractions in 0.01mol/L CaCl_2 Extraction Solution Used in Tobacco Planting Soil and Sludge

SHAO Xiao-hou¹, ZHANG Yi-hua¹, WANG Yao-fu², LIU Guo-shun²

(1. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China;

2. National Tobacco Cultivation, Physiology and Biochemistry Research Center, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A discussion is made on the determination of fractions of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_4^- - \text{N}$, and soluble organic N in 0.01 mol/L CaCl_2 extraction solution used in tobacco planting soil and sludge. Related methods and steps for fraction determination, which are convenient, fast and suitable for laboratory use in China, are proposed, providing effective monitoring and analytical measures for reasonable recommendation of N fertilizer, agricultural use of sludge, and prevention of N pollution in water bodies and soils.

Key words: tobacco planting soil; sludge; 0.01mol/L CaCl_2 extraction solution; N fractions; determination method