

土壤分析译文集

(上 集)

上海科学技术情报研究所

332/23-10 35

S151.9

3.10

土壤分析译文集
(上集)

*

上海科学技术情报研究所出版
新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 5 字数: 120,000
1976年2月第1版 1976年2月第1次印刷
印数: 1—10,200

代号: 151624·269 定价: 0.65 元

(只限国内发行)

出版说明

做好土壤调查分析,是提高农业生产的重要环节之一。过去国内外土壤研究工作者所用土壤分析方法大都限于化学分析方法,耗时费事。自本世纪六十年代以来,国外由于一般分析仪器和测定技术迅速发展和普遍提高,土壤学大量采用了仪器分析方法,对旧有方法也不断加以改进,大幅度提高了工作效率,其中有些可供我国借鉴。为此,本所查阅了最近十年来国外期刊中有关文献,作成摘要,在各省市有关单位的大力协助下,从中选译了三十余篇,编成译文集上下两集,以供参考。

目 录

用湿烧法测定土壤有机碳的改良方法	(1)
土壤有机氮的分别定量法	
用凯氏法蒸馏装置的简易测定法	(6)
水田土壤中脱氮量的测定	(11)
用柳本碳氮分析仪同时测定碳、氮	(13)
土壤化学分析方法上的几点改进和研讨	
关于柳本碳氮分析仪的定量值等的研讨	(19)
利用自动化燃烧技术分析土壤的全碳、全氮和全硫	(26)
测定哥斯达黎加土壤有机磷的三种方法的比较	(32)
测定尼日利亚土壤有机磷的两种方法的比较	(38)
用“自动分析器”同时测定土壤提出物中的磷、钾、钙、镁	(39)
用萤光法测定土壤提取液中的镁	(49)
土壤和液体试样中的有机质迅速定量法和有关糖类的几种定量法	(52)
土壤有机酸的提取分析	(59)
有机质分解速度的简易测定法	(65)
在测定土壤容重和持水性时用“萨冉”树脂涂盖天然土块	(67)
用陶瓷尖头棒采取土壤溶液样品	(68)
不受干扰的小块土样采取法	(72)

用湿烧法测定土壤有机碳的改良方法

土壤有机碳的测定可用干烧法,也可用湿烧法。二种方法都是将有机碳转化为 CO_2 ,再用任何一种常规分析法测定 CO_2 量。对于碳酸盐土壤,或用无机酸预处理样品,而后测定有机碳,或者分别测得总碳和无机碳而以两者之差为有机碳含量。在非石灰性土壤中,上面二种燃烧法所测得的有机碳比较一致。

为了测定土壤有机质的近似含量,现在已有好几种常规方法,其中一种用铬酸氧化有机质,然后回滴过量的 Cr^{+6} ,或者用比色法测定 Cr^{+3} 的强度。上述这类方法通常不能全部回收土壤中的有机碳。此外,根据铬酸还原的数值求得的结果将受到一系列可以造成误差的原因的影响。除其它原因外,腐殖质的元素组成(C:H:O:S的比例)将影响测定结果。在稳定的、高缩合的腐殖质中,C:O比例比在没有腐解的植物残体(litter)中较高,而C:H比例则较低。此外,还原了的铬酸量将受氯、铁(II)、锰(IV)及硫化物型硫的影响。

在湿烧法当中,在高温下用铬酸消化而后定量测定 CO_2 的一种方法无疑是测定土壤有机碳的最可靠方法。但此法手续繁琐,只能用在研究工作中。

本文介绍一个可作为常规分析用的测定土壤有机碳的改良湿烧法以及一个适用于定量测定的简易预处理操作。

一、试验方法

1. 仪器装置

土壤样品的氧化是在硬质玻璃(Pyrex

glass)的消化-蒸馏联合装置中进行的(图1)。这种联合装置包括一个容积约90毫升、外径42毫米的圆底消化管(A)。消化管再以磨沙接头(T 29/32)与双室截流装置(B,

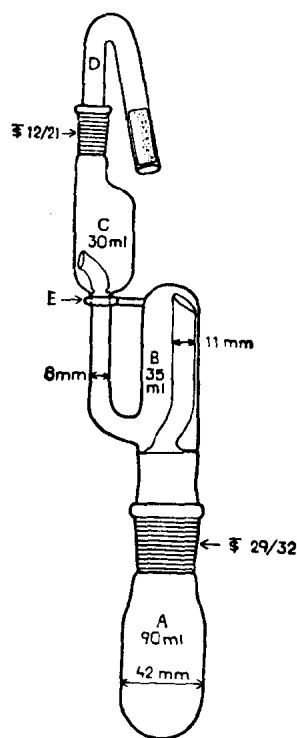


图1 测定有机碳的消化-蒸馏装置

C)连结。为了隔绝空气中的 CO_2 ,在截流装置(C)的上端接上一支玻管(D)。玻管(D)的一端用由2.5 M KOH浸湿的聚氨基酸乙酯塑料泡沫闭塞(塑料泡沫的密度为0.030克/厘米³,直径9厘米,长30厘米)。整个双室截流装置(B, C)的结构用一坚实的玻璃环(E)加固。每个消化装置均安放在一个320×480×60厘米并钻有与消化管相适合的圆孔(孔径42.5厘米,孔深50厘米)的石

墨底盘上。每个底盘共可放置 24 套消化装置, 石墨底盘用表面温度范围为 $20\sim 360^{\circ}\text{C}$ 的电热板加温。

2. 试剂

氧化液 将 200 克 CrO_3 及 2.5 克 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 800 毫升浓 H_3PO_4 (比重 1.74) 及 150 毫升水的混合液中(所有上述化学品均为试剂级)

2.5 M KOH 溶液 分析试剂级(防止空气中的 CO_2 进入)

1 M BaCl_2 溶液 试剂级

1 M HCl 溶液

偏磷酸片剂 纯, Baker (38~42% HPO_3 , 58~62% NaPO_3)

酚酞指示剂 将 1 克酚酞溶于 100 毫升 95% 的酒精中

混合指示剂 6 份百里酚蓝(0.1% 酒精溶液), 与一份甲酚红(0.1% 酒精溶液)混合

3. 方法

非石灰性土壤 称取土样 0.2~10 克(最高含碳量不超过 120 毫克), 放入消化管(A)中, 用自动移液管("Valgel pipette", tipet)加入 25 毫升氧化液。在移液时慢慢转动烧瓶, 以使烧瓶磨砂接头内表面也为溶液所湿润。为了防止 CO_2 的损失, 立即将烧瓶与截流装置(B, C)连接好, 在截流装置中曾经预先通过上端磨砂口(T12/21)准确注入 10 毫升 2.5 M KOH。截流器(B)中的 KOH 液面应在连接(B)(C)两室的管道的底孔之上, 在截流器(C)的上端连结玻管(D), 玻管(D)用经碱液处理过的聚氨基甲酸乙酯塑料泡沫闭塞, 这项消化-蒸馏装置(每次分析包括二个空白试验)都放置在 $155\sim 160^{\circ}\text{C}$ 的石墨底盘上(底盘上有为放置消化管用的圆孔), 加热三小时以完成氧化作用。在开始后 5~10 分钟以内, CO_2 的释放最为强烈。

将联合装置从石墨底盘上移至特制的样品架上, 再将截流装置(B, C)依次从烧瓶(A)上卸下, 并用蒸馏水仔细地冲洗磨砂接

头(T29/32), 以及(B)室的相应的内壁。然后把吸收液从(C)室的上端(T12/21)移入 300 毫升锥形瓶中, 用蒸馏水反复冲洗截流装置, 冲洗时把蒸馏水反复注入和倒出截流装置的上下两端的孔。淋洗液总重不超过 200~220 毫升。化验员必需有熟练的操作技术并经过一定的训练, 才能有效地完成截流装置的冲洗作业。

淋洗液加 20 毫升 1 M BaCl_2 和 2~3 滴酚酞指示剂, 所含的过量 KOH 用 1 M HCl 回滴(方法 A)。样品中碳的含量可按式求出。

$$\frac{(a_1 M - a_2 M) \times 12.01}{2} = C \text{ 毫克}$$

式中: M ——标准 HCl 溶液的克分子浓度;

a_1 ——空白(对照)处理的滴定, 毫升 HCl;

a_2 ——样品液的滴定, 毫升 HCl;

在用 ^{14}C 进行示踪时, 测定定量淋洗液中的活性, 可能比用沙盘法测定固体 BaCO_3 的活性较为便利。为此目的, 作者提出另一项滴定方法(方法 B)。这个方法是用酸滴定淋洗液至 pH 8.5, 即碳酸钾的半中和(half-neutralize) pH 值, 在这个 pH 值上, 系统中的全部碳酸盐皆以碳酸氢盐的形态存在。采用玻璃电极和电位滴定法, 以达到上述化学计量点最为方便。在常规分析中, 用百里酚蓝和甲酚红的混合物为指示剂, 可以同样满意地测定终点。为了计算 CO_2 的吸收量, 可以利用方法(A)的同一计算公式, 但不要除数 2。在对照试验中, 滴定方法(A)与方法(B)的重现性很好, 结果也很一致。

碳酸盐土壤 测定碳酸盐土壤中的有机碳时, 应预先用酸处理样品。通常是用硫酸或稀磷酸做这项预处理。在用湿烧法的场合, 预处理所产生的 CO_2 可以收集起来进行定量测定。该法假定这样处理时, 土壤有机物不发生显著的脱羧作用。

使用本文所述的消化-蒸馏装置时, 下面

的测定碳酸盐态碳的方法较为满意。

用 10 毫升水及 4 克偏磷酸片剂处理烧瓶(A)中的土壤样品,立即使烧瓶与装有 10 毫升 KOH 溶液的截流装置(B, C)连接。在室温下不时旋转振荡 30 分钟。过了这段时间,当有气体产生时,将该装置放在事先升温至 130°C 的石墨底盘上,使样品煮沸 30 分钟。将收集的 CO₂ 从截流装置中洗出,并照上文所述,用 HCl 滴定洗出液。除去了碳酸盐碳以后的样品残渣可供测定有机碳之用,其方法与前一样。

二、结果与讨论

为了检验所提方法的精确度和重现性,分析了一系列的土壤样品,并将所得结果与干烧法进行比较。干燃烧炉用 Edmund Bühler 氏炉,在氧气中燃烧,最终温度为 740°C。释放出的 CO₂ 用烧碱石棉剂(ascarite)吸收后称重。分析用的样品重为 50~500 毫克(<20 毫克碳)。以磺胺酸和葡萄糖为干烧法的检验物质(test substances)时,碳的回收率可达 99~100%。

供试样品包括 47 个不同土壤,其中 18 个是耕作土壤(表层),其余均为不同层次的森林土壤。表 1 的前 7 个耕作土壤来自 Uppland 地区,随后的 11 个土壤来自 Skane 地区。在森林土壤中,19~35 及 37~39 号样品来自 Garpenberg 地区的挪威松覆盖下的三个剖面,均属于不同深度的矿质土壤。36 号样品是同一地区的酸性腐殖质层,40~43 号样品取自酸性腐殖土层(Västerbotten)而 44~47 号为 Uppland 森林沼泽地带的泥炭土壤。以磺胺酸(含碳 41.6%)为检验有机碳回收的参考物质。

所用土壤样品经风干磨碎后,通过孔径 1 毫米的筛。每一个土样的分析重复二次,并计算二种不同方法所得数据的算术平均数的平均偏差。

从表 1 所载数据可以清楚地看到:关于矿质土壤,不论采自耕地或林地,用二种不同方法所得的结果,彼此都很一致。利用干烧法与湿烧法测定的 38 个矿质土壤的平均含碳量分别为 2.54% 及 2.50% (原书表 1 将 2.50% 误排为 2.05%,已予改正——译者注),而 9 个泥炭及酸性腐殖质土壤的相应数据分别为 41.5% 和 40.5%。湿烧法的结果普遍偏低,但在置信区间 95% 以内,这些差异都不显著。干烧法和本文报导的改良湿烧法的变差系数分别是 3.3% 和 1.7%。

尽管其他科学工作者已经注意到,利用湿烧法不能全部回收某些土壤中的碳素,但对它的机制仍不知道。可能的一种解释是碳在土壤中或许以各种单质形态(石墨、木炭、煤等)存在,它们在铬酸的消化液中只有一部分起化学变化。在以石墨粉(通过 100 孔筛)试验时,湿烧法只能回收 41% 的碳。在干烧法中,这些惰性状态的碳均被包括在有机碳之内。可是,即使在分析未经腐解的植物样品时,湿烧法的结果也要比干烧法低 2~5%。这样,问题似乎更加复杂。

对矿质土壤,这两种方法的一致性较高。这可能是由于这些材料含有较高量的氯和氟,两者分别蒸馏为 Cl₂ 和 HF,都会干扰碳酸钙溶液的酸当量滴定。在消化液中加硫酸银只能部分地消除氯的干扰。相反,样品所含硫化物型硫却不干扰碳的湿烧法测定。

用磺胺酸为参考物质时,两种方法都得到了碳的彻底回收。在消化液中添加不同的氧化催化剂(Cu 除外),或者用硫酸和磷酸混合物代替磷酸,都不能提高湿烧法的功效。

对于含碳酸盐的土壤,用偏磷酸预处理,较为满意,但所用样品的 pH 值应大于 7.5。用偏磷酸在 130°C 下处理土壤,其反应不大激烈(提取液的 pH 值为 1.5~2.5),有机碳化合物只有轻微的分解。因此,对不含

表1 干烧法与改良湿烧法对47个土壤样品的有机碳测定的比较(两次测定结果的平均数)

土壤编号	土壤类型	pH (水浸)	含 C 量	
			干 烧 法	湿 烧 法
1	耕作土壤	5.7	1.23	1.27
2	壤砂土	—	2.74	2.70
3	粘壤土	6.2	1.91	1.88
4	粉沙粘土	6.3	2.86	2.78
5	粉沙粘壤土	6.4	3.18	2.95
6	粘土	5.1	1.52	1.69
7	粉沙粘壤土	7.4	9.19	8.78
8	砂土	6.2	2.10	2.15
9	壤砂土	7.7	2.66	2.68
10	粉壤土	7.0	2.35	2.35
11	粉壤土	7.0	1.70	1.74
12	砂粘壤土	6.6	2.40	2.37
13	粘壤土	6.4	1.92	1.90
14	粘壤土	7.7	1.58	1.59
15	粘壤土	6.8	1.21	1.19
16	砂粘土	6.5	2.06	1.96
17	砂粘土	7.5	1.45	1.43
18	粘土	6.4	2.46	2.25
19	森林土壤			
20	砂质冰川泥, 0~5 厘米(剖面 I.)	3.8	3.94	3.95
21	砂质冰川泥, 5~10 厘米	4.1	2.04	2.13
22	砂质冰川泥, 10~15 厘米	4.3	2.34	2.42
23	砂质冰川泥, 15~20 厘米	4.5	1.99	2.01
24	砂质冰川泥, 20~25 厘米	4.6	1.77	1.79
25	砂质冰川泥, 25~30 厘米	4.6	1.49	1.49
26	砂质冰川泥, 30~35 厘米	4.7	1.19	1.22
27	砂质冰川泥, 35~40 厘米	4.7	1.10	1.09
28	砂质冰川泥, 40~45 厘米	4.8	0.77	0.79
29	砂质冰川泥, 45~50 厘米	4.8	0.68	0.67
30	砂质冰川泥, 0~5 厘米(剖面 II.)	4.0	5.92	5.79
31	砂质冰川泥, 10~15 厘米	4.4	2.72	2.82
32	砂质冰川泥, 15~20 厘米	4.6	2.12	2.12
33	砂质冰川泥, 20~25 厘米	4.6	2.51	2.46
34	砂质冰川泥, 25~30 厘米	4.7	2.04	1.89
35	砂质冰川泥, 30~35 厘米	4.8	1.46	1.51
36	砂质冰川泥, 40~45 厘米	4.8	0.82	0.84
37	A ₀ -层酸性腐殖土	3.9	30.23	30.10
38	A ₁ -层砂质冰川泥	3.8	10.11	9.75
39	A ₂ -层砂质冰川泥	4.0	4.98	4.45
40	B-层砂质冰川泥	4.7	2.03	1.98
41	酸性腐殖土, F-层	4.2	33.97	32.80
42	酸性腐殖土, F-层	3.8	47.86	44.98
43	酸性腐殖土, F-层	3.8	49.03	47.04
44	酸性腐殖土, H-层	4.2	9.81	12.38
45	水藓泥炭轻度腐殖化 0~20 厘米	3.5	50.43	49.07
46	森林沼地泥炭高度腐殖化 0~20 厘米	4.8	48.22	46.74
47	水藓属泥炭高度腐殖化 0~20 厘米	3.8	53.96	51.90
	苔属泥炭高度腐殖化 0~20 厘米	5.2	49.91	49.09
	全部样品平均数(M ₁)		10.00±0.18*	9.76±0.07*
	矿物质土壤平均数(M ₂)1~35, 37~39		2.54±0.50*	2.50±0.03*
	有机质土壤平均数(M ₃)36, 40~47		41.50±0.44*	40.46±0.21*

* 一次测定的平均偏差 $\bar{\Delta}$

碳酸盐的土壤样品进行上述预处理时, 平均只有 1% 的有机碳产生脱羧作用(变差范围为 0.5~1.5%)。上述数据必须修正, 以适于上述二部分碳。

与干烧法相比, 这里所介绍的湿烧法具有以下优点: (1) 能够进行较大数量样品的分析, 特别是对于质地粗而又不均匀的森林土壤, 更有价值; (2) 这种方法对测定土壤提取液(在已将溶剂蒸发之后) 中的碳更为方便; (3) 湿烧法能分离和定量测定碳酸盐和有机碳; (4) 这个方法可用于常规分析。一个熟练的化验员, 每天约可检查 30~40 个样品。

三、摘 要

叙述了测定土壤有机碳的改良湿烧法。此法的基础是将样品与铬酸-磷酸溶液在

160°C 下进行消化, 并用连接在烧瓶上的截流装置收集所形成的 CO_2 。 CO_2 是被收集在定量的 KOH 中, 碳酸盐用 Ba^{++} 使之沉淀, 过量的 KOH 则用标准 HCl 回滴。分析用的样品的重量要调整到最高含碳量不超过 120 毫克。

在石灰性土壤中, 这种方法可以同时测定碳酸盐中的碳, 但应在 130°C 下用偏磷酸对样品进行预处理。

与干烧法进行比较时, 本文报道的湿烧法从 47 个土样中得到的有机碳平均回收率为 97.6%, 而矿质土壤和有机质土壤的相应数值则分别是 98.4% 和 97.5%。干烧法与湿烧法的变差系数分别为 3.3% 及 1.7%。

(译自《Soil Science》111(5):

330~339, 1971 年)

华中农学院 刘武定译 陈华癸校

土壤有机氮的分别定量法

用凯氏法蒸馏装置的简易测定法

一、前言

土壤氮的大部分是有机氮。根据研究,这些有机氮大致可分为能够加酸水解的和不能加酸水解的两种,而前者又可分为酰胺氮,氨基糖式氮,氨基酸式氮等各种形态的氮。另外还有一种虽非有机态的但是固定在粘土矿物上的氮,经加酸水解后能够游离出来。除此以外,可能还有形态不明的氮,例如腐殖质氮,一部分核酸以及含有维生素和卟啉等物的氮化合物。

目前对于各种形式的有机氮,要同时并用微量扩散分析法、范·斯莱克(Van Slyke)电压测验法、比色法或色层分离法才能加以精密测定。本文作者则以日常所用凯氏(Kjeldahl)水蒸汽蒸馏装置分别定量土壤所含各种有机氮,所用装置和操作都比过去各种方法简便得多。

二、实验方法

1. 供试材料

纯净有机氮用市售的特级乙酰胺,门冬酰胺,葡糖胺、甘氨酸,门冬氨酸和苏氨酸。土壤用日本爱知县种畜场的属于砂壤土的矿质土壤, pH 值是 6.5, 所含全氮量是 0.135%、全碳量是 1.53%。

2. 测氮法

酰胺式氮和氨基糖式氮的总量用日本盐入松三郎在所著的《土壤学研究》中叙述的氮

蒸馏装置测定,其它如水解性全氮,氨基糖式氮,氨基酸式氮都用半微氮蒸馏装置测定。对蒸馏出来的氮,用 $N/50$ 或 $N/100$ 的硫酸接受并加入甲基红和溴甲酚绿的混合指示剂,然后用 $N/50$ 或 $N/100$ 的氢氧化钠滴定。

三、实验结果和研究

本实验先用纯净的酰胺,氨基糖、氨基酸等测试,用水蒸汽蒸馏装置来探索这些有机氮的回收率会因有无土壤掺混而受到怎样不同的影响,并据此判断这种水蒸汽蒸馏法是否适于测定土壤中各种有机氮。然后,研讨在种种不同的土壤水解的温度和时间条件下,用该测定法测定的各馏分的回收量,最后则具体地叙述土壤中有有机氮的测定法。

1. 酰胺氮的回收率

土壤的加酸水解液中含有大量的氮,根据过去的研究,这些氮中有一部分来源于酰胺,另一部分来源于固定在粘土矿物上的氮、氨基糖或某种氨基酸。但要分别测定上述二种来源的氮是比较困难的。过去的研究法都只能求得它们的总量。

表 1 所示是用乙酰胺为试验材料,以 $6N$ 盐酸进行水解时的时间、温度和蒸馏碱剂同酰胺氮破坏率之间的关系。据表 1,在 100°C 温度下水解 3~6 小时后,酰胺有 97% 到 100% 变成氨。酰胺对氧化镁是稳定的,对氢氧化钠那样的强碱是不稳定的,把酰胺直接用水蒸汽蒸馏,约有 83% 蒸馏成氨。

表 2 示出纯净乙酰胺单独水解时与加入

土壤水解时酰胺氮回收率的比较。据表 2, 纯净的酰胺氮加酸水解后也会成为氨态氮, 而其回收率在 90% 以上。

表 1 使酰胺氮遭到破坏的水解条件和蒸馏碱剂的影响

水解的条件			酰胺氮的破坏率(%)		
盐酸浓度(N)	温度(°C)	时间(小时)	MgO 蒸馏		NaOH 蒸馏
			乙酰胺	门冬酰胺	乙酰胺
6	100	1	93.1	88.5	97.8
6	100	3	97.2	99.0	97.8
6	100	6	98.2	99.5	97.8
6	100	20	99.2	99.7	98.2
不水解的水溶液			0	0	83.1

注: (1) 100°C 是在水浴中、110°C 是在砂浴中水解。
(2) MgO 是用 MgO 悬浊液蒸汽蒸馏, NaOH 是在蒸馏器中蒸馏成 1N 浓度的 NaOH。

表 2 酰胺氮回收率

试 样	酰胺氮回收量(毫克)	酰胺氮回收率(%)	
		无土壤	有土壤
乙酰胺(a)	2.31	98.7	—
土壤(b)	1.92	—	—
乙酰胺+土壤(c)	4.06	—	—
乙酰胺(c)-(b)	2.14	—	91.5

注: 对 7.58 克风干土(含全氮 10 毫克)和 9.85 毫克的乙酰胺(含氮 2.34 毫克)用 6N 盐酸在 110°C 水解 20 小时。

2. 氨基糖式氮的回收率

土壤中的氨基糖已被人鉴定为葡糖胺、半乳糖胺、软骨糖胺等, 在测定方法上也早就有了利用 Elson-Morgan 反应的氨基糖分离定量法。Bremner 曾用 1N 氢氧化钠蒸馏葡糖胺, 回收到了 98~100% 的氮。Stevenson 曾用 6N 盐酸在 100°C 温度下水解葡糖胺 6 小时而把氮损失了 12.5%, 在 120°C 温度下用高压灭菌器分解 4 小时而损失了 34.1%。井磧等人为了定量氨基糖式氮, 曾在 100°C 下水解土壤 6 小时, 然后用硼酸和硼酸钠的混合液进行水蒸汽蒸馏, 以求出酰胺氮和氨基糖式氮的总量。

由此可知, 一部分氨基糖会经过激烈的加酸水解而成为氨, 所以在测定土壤中的氨基糖式氮时, 必须创造水解的条件, 以使氨基糖多量生成且在水解中尽可能不遭破坏。

为此, 如表 3 所示, 首先对水解的盐酸浓度、温度和时间及蒸馏碱剂对氨基糖(葡糖胺)破坏情况的影响进行了研究。据表 3, 在氧化镁蒸馏时, 100°C 下破坏较轻, 总在 5% 左右, 110°C 下就有相当大的破坏了, 而且时间越长, 破坏越显著。另外, 用氢氧化钠蒸馏时, 不拘水解温度和时间怎样, 蒸馏过程中总有 85~90% 变成氨。

表 3 使氨基糖式氮遭受破坏的水解条件和蒸馏碱剂的影响

水解条件			葡糖胺式氮的破坏率%	
盐酸浓度(N)	温度(°C)	时间(小时)	MgO	NaOH
6	100	1	4.5	85.2
6	100	3	5.0	85.3
6	100	8	6.5	86.5
6	110	1	11.7	86.4
6	110	3	17.2	87.2
6	110	6	21.6	87.9
6	110	20	52.4	90.7
不水解的水溶液			3.1	85.1

根据表 3, 可以设想土壤在加酸分解时生成的氨基糖有一部分在水解中被破坏而成为氨, 所以又对三种不同的水解条件下葡糖胺的破坏和回收率进行了研究, 并将结果列为表 4。据表 4, 在用 6N 盐酸在 100°C 下水解 3~6 小时的条件下, 添加于土壤中的葡糖胺的回收率是 79.2~81.6%, 与不添加于土壤中的纯净品的回收率几乎一致。但在 110°C 下水解 20 小时的条件下, 葡糖胺的破坏很显著, 回收率也降低到 40.8% 以下。

根据以上两个实验和表 1, 作为土壤所含氨基糖式氮的定量方法, 可先用 6N 盐酸在 100°C 温度下水解土壤 6 小时, 然后对分解液以 1N 氢氧化钠进行水蒸汽蒸馏, 由此

表 4 氨基糖式氮的回收率

水解条件	试料	NaOH 蒸馏-氮	MgO 蒸馏-氮	葡萄糖-氮	葡萄糖-氮的回收率(%)	
					无土壤	有土壤
6N 盐酸 100°C 3 小时	葡萄糖(a)	0.844	0.046	0.798	79.8	—
	土壤(b)	1.744	1.252	0.492	—	—
	葡萄糖+土壤(c)	2.580	1.296	1.284	—	—
	葡萄糖(c) - (b)	0.836	0.044	0.792	—	79.2
6N 盐酸 100°C 6 小时	葡萄糖(a)	0.878	0.056	0.822	82.2	—
	土壤(b)	1.836	1.340	0.496	—	—
	葡萄糖+土壤(c)	2.664	1.352	1.312	—	—
	葡萄糖(c) - (b)	0.828	0.012	0.816	—	81.6
6N 盐酸 110°C 20 小时	葡萄糖(a)	0.907	0.524	0.383	38.3	—
	土壤(b)	2.390	2.072	0.318	—	—
	葡萄糖+土壤(c)	3.180	2.454	0.726	—	—
	葡萄糖(c) - (b)	0.790	0.382	0.408	—	40.8

注: 对风干土 7.58 克(含全氮 10 毫克)和葡萄糖 30.8 毫克(含氮 1 毫克)进行水解。

求得氨基糖式氮和氨-酰胺氮的总量。另外,再用氧化镁蒸馏测定氨-酰胺氮量。两测定值的差就是氨基糖式氮的值。但这一方法的回收率只有 79.2%,不能完全回收氨基糖,所以,要象以前的研究方法那样乘以一个修正系数(本实验中修正系数是 1.26),才能求出真正的氨基糖式氮。

3. 氨基酸式氮的回收率

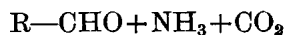
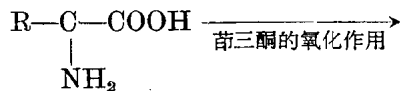
关于土壤中的氨基酸,已有很多研究报告。至于氨基酸式氮的测定法,一般常用范·斯莱克的电压测验法,在要逐一检测和定量各种氨基酸时,常用色层分离法。

在本实验中,为要简便地定量土壤加酸水解液中的氨基酸总量,曾对用水蒸汽蒸馏法定量茚三酮反应所生成的氨进行了研讨。取一定量的土壤酸解液,用盐入·奥田式氮蒸馏装置,以 1N 氢氧化钠进行水蒸汽蒸馏。通过这一项操作,属于酸解性的被碱分解为氨的氮(这种酰胺氮和氨基糖式氮对茚三酮都呈阳性反应)就被去掉了。然后对残液中的黑褐色沉淀(这是在加酸水解时由于碱的作用而沉淀的腐殖质)进行滤别。滤液含有对酸和碱都稳定的氨基酸,可供分析。

取一定量的此种试样放在 50 毫升的烧

杯里,浓缩到 10~15 毫升后,用甲基红为指示剂,以盐酸使之呈微酸性。然后再加入 pH 2.5 的缓冲液(把 4.12 克柠檬酸钠和 38.3 克柠檬酸溶解在 400 毫升的水里而制成)1 毫升,放在沸水浴中,保持其温度为 98~100°C,同时加入约 50 毫克的粉末状茚三酮,反应 30 分钟到 1 小时。茚三酮反应结束后,把反应液移到半微氮蒸馏器中,用 pH 11.2 的缓冲液(用 $M/3 \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $M/3 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 调制成的)为碱剂进行水蒸汽蒸馏。

这一测定方法是利用茚三酮的氧化作用使氨基酸脱去 α 位的氨基而成为氨的一种方法。



氨基酸和茚三酮的反应进行迅速,但在反应初期生成青紫色的物质(DYDA)。这是通过氨基酸的氧化而生成的氨同茚三酮缩合而成的物质,它随着反应时间的延长而逐渐消失。

表 5 所示是把纯净的甘氨酸,天门冬酰胺和苏氨酸加进土壤,然后求出氨基酸式氮

的回收率。表中各种氨基酸的回收率都很高,分别为93.5%、94.1%和94.7%。调制样品时,样品溶液里生成大量的食盐,而且有因土壤水解而生成的铁和铝混杂其中,曾担心这些共存盐类会对茚三酮反应有不良影

表5 氨基酸式氮的回收率

样 品	氨基酸式氮 的回收量 (毫升)	氨基酸式氮回 收率(%)	
		无土壤	有土壤
甘氨酸(a)	0.381	95.3	—
土壤(b)	0.189	—	—
甘氨酸+土壤(c)	0.563	—	—
甘氨酸(c)-(b)	0.374	—	93.5
天门冬酰胺(a)	0.425	99.5	—
土壤(b)	0.138	—	—
天门冬酰胺+土壤(c)	0.540	—	—
天门冬酰胺(c)-(b)	0.402	—	94.1
苏氨酸(a)	0.416	98.5	—
土壤(b)	0.138	—	—
苏氨酸+土壤(c)	0.538	—	—
苏氨酸(c)-(b)	0.400	—	94.7

注:甘氨酸、天门冬酸和苏氨酸供试液分别含氮0.400毫克、0.427毫克和0.422毫克。

响,但根据实验结果看,并没有大的影响。山根等用范·斯莱克的电压测验法检验了氨基酸的测定法,结果认为氯化钾、铁、铝的共存没有什么障碍。

4. 水解条件和各馏分的回收量

根据本节1至3的实验,已经得知土壤加酸水解液中的酰胺、氨基糖、氨基酸几乎都

能用水蒸汽蒸馏法定量地加以回收。现在进一步研讨一下,在用以上的测定法使土壤水解时,不同分解时间和分解温度对各馏分回收量的影响是怎样的。表6所列是这项研究的结果。

首先,酸解性全氮的回收率在水解温度为110℃时比在100℃时稍大一些,而且水解时间加长,回收量就逐步增加。其次,氨-酰胺氮随着水解的加剧而回收量增加的倾向比其它馏分的这一倾向更为显著,而增加部分也包括着从一部分氨基糖分解而成的氨在内。氨基糖式氮在作6小时以内的水解时,温度110℃的回收量比100℃稍多一些,但水解到12小时以上时,110℃的回收量锐减。氨基酸式氮随着水解的加剧而回收量增加,即使在110℃的温度下水解到20小时,还不曾达到最高值。这样从表6就看不出水解性全氮的最高值所需要的时间该有多长。据过去的文献记载,水解蛋白质的时间标准是12~24小时,于是本实验就对20小时以内的回收量进行了研讨。

以上的研究使作者重新认清过去的研究结果:土壤的加酸水解条件可因研究目的不同而异,只有氨基糖式氮一定要在6N盐酸、100℃的和缓条件下水解,而其它馏分的回收则必须在6N盐酸、100℃下水解到20小时以上。

5. 土壤有机氮的分别定量法

表6 加酸水解条件与有机氮回收量的关系(各馏分对土壤全氮的%)

水 解 条 件			酸 解 性 氮					非 酸 解 性 氮
盐酸浓度 (N)	温 度 (°C)	时 间 (小时)	全 氮	氨-酰胺氮	氨基糖式氮	氨基酸式氮	未鉴定氮	
6	100	3	62.5	12.0	4.7	22.8	23.0	37.5
6	100	6	66.6	13.3	4.8	24.6	23.9	33.4
6	110	3	63.6	12.5	4.5	22.5	24.0	36.4
6	110	6	67.0	14.3	4.2	25.0	23.5	33.0
6	110	12	68.8	17.4	3.9	26.7	20.8	31.2
6	110	20	71.8	20.7	3.2	27.6	20.3	28.2

注:未鉴定的馏分包括占土壤全氮1~2%的腐殖质氮。

根据以上研讨氨-酰胺氮、氨基糖式氮和氨基酸式氮测定法的结果可以看出,把一系列土壤有机氮分别定量是可能的。

图1是划分有机氮各馏分的模式图。以下将分别论述各馏分的定量法。另有把土壤的无机氮(氨态氮和硝态氮)在氯化钾中浸析而将其残渣进行水解的一种方法,本实验都省掉了这种操作。

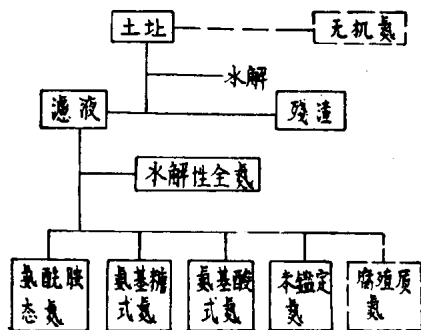


图1 土壤有机氮的划分

称取含全氮5~10毫克的风干土,放在装有冷却管的三角烧瓶里,加入1:1盐酸50毫升,在110℃的砂浴上水解20~24小时。水解物冷却后过滤,用热水洗净。把滤液定容到100毫升,供酸解性有机氮分析之用。先取一定量的水解液,用凯氏法定量酸解性全氮(A)。然后取一定量的这种水解液,加入6N氢氧化钠,使之接近于中和点,再把它放进盐入·奥田式氮蒸馏装置中。然后再在蒸馏器内加入一定量的氢氧化钠,进行水蒸汽蒸馏,使成1N氢氧化钠。这个馏分B中含有酸解性的并在碱条件下馏出的氨-酰胺氮和氨基糖式氮。因此假设另用下述方法测定得的氨基糖式氮是J,那么,氨-酰胺氮C就可通过 $C=B-J$ 来求得。再把用上述方法蒸馏的残液过滤,把滤液定容到100毫升。把滤纸上不溶于碱的部分和滤纸一起用凯氏法定量它的全氮,并把它作为酸解性腐殖质氮D。然后取一定量的滤液进行茚三酮反应,定量氨基酸式氮E。这样,剩下来的酸解性的未经鉴定的氮F就可通过 $F=A-(B$

+D+E)来求得。另外,水解性腐殖质氮只占土壤全氮的1~2%,所以与另外4个馏分相比,其含量是可忽略的。

氨基糖式氮的测定法如下:称取含土壤全氮5~10毫克的风干土放在三角烧瓶里,加50毫升1:1盐酸,在沸水浴中水解3小时。过滤水解物,定容滤液到100毫升,取其一定量与上述110℃下的水解液一样,用1N氢氧化钠进行水蒸汽蒸馏,在100℃下和缓的水解条件下测定氨-酰胺态氮和氨基糖态氮的总量G。另外,在用氧化镁水蒸汽蒸馏的条件下,测定氨-酰胺氮H,把这两个测定值的差 $G-H$ 作为实际测得的氨基糖态氮I。氨基糖态氮的回收率因土壤种类不同而稍异,上述实验结果大致是79.2%。所以要求得真正的氨基糖式氮J就得乘以修正系数1.26即 $I \times 1.26 = J$ 。

四、摘 要

分别定量土壤的各种有机氮时,以前必须用色层分离法或范·斯莱克电压测验法等比较高级的仪器操作,本实验却只用日常用的水蒸汽蒸馏装置,将一系列有机氮分别定量。经研讨后得出以下结果:

1. 对土壤中各种形态的有机氮,曾用各种化学药品添加到土壤中以求得回收率,结果,酰胺氮的回收率是92%,氨基糖式氮的是79~82%,氨基酸式氮的是94~95%。

2. 土壤酸解液中的有机氮大致可分为氨-酰胺氮,氨基糖式氮,氨基酸式氮和残余的未鉴定氮四种馏分,仅用水蒸汽蒸馏法就能分别定量各种馏分的氮。

(译自《日本土壤肥科学杂志》37

(11): 542~546, 1966年)

上海科学技术情报研究所译

上海市农业科学院土壤肥料植物保护研究所校

水田土壤中脱氮量的测定

关于土壤中氮的动态, Allison, 广濑、熊田等人广泛地研究了氮的表现形式和测定 ^{15}N 回收率方法等。但一般都把变成气体而损失了的氮当作不能定量的部分记载。特别是在施用 ^{15}N 的场合, 只能根据被作物吸收的氮和残余在土壤中的氮的总和大致推断变成气体而逃掉了那部分氮的量, 要想确实掌握土壤中氮的损失究竟有多少, 是非常困难的。

作者为了测定水田土壤中因脱氮而损失了的氮量, 造了一套容器和分析装置, 来分析水田土壤中气体化了的氮。

一、实验方法

先制成图1所示丙烯树脂容器, 把每边各约60厘米、高25厘米的铁框埋进经过耕翻、施肥、灌水、耙田的大田中深约12厘米, 把框内的表层土挖出来, 用4毫米的筛子筛过再填好。框内经常灌水5厘米深。在下文

所述气体交换时, 如果容器内也剩下5厘米深的水, 水就不向横流, 能在密封条件下保持容器内一定的水位, 不必添水。其次, 把丙烯树脂容器埋到心土层, 为使容器不为压力顶上来, 在气体交换时, 把由轻便角铁组成的框子打进大田一米深处, 牢固地固定好(实际操作时, 先估量容器的大小, 把四角上4根竖的角铁打进土中, 埋好容器后, 再用螺丝固定横的角铁)。容器应注意保持密封, 要用纱布遮阳, 防止温度上升。气体交换及采集样品的顺序如下:

1) 从E口灌入水, 从B口排掉容器内的空气, 使容器装满水。这时应注意玻璃管和容器的内壁上没有空气残留。

2) 从B口慢慢送进80%氮和20%氧的混合气体, 从E口排出与水置换。这时会有少量空气未被置换而残留下来, 氧和氮的高压储气瓶中也会混进少量的氮, 所以即使刚一置换, 也不可避免地会有0.8% (容积) 左右的氮气存在。容器内的气体容积要按照规定容积恒定不变。

3) 置换结束后, 每隔一星期把橡皮管塞进C口一次, 灌满水, 然后与100毫升注射器(注射器口也要预先灌满水)连接起来, 打开栓塞, 通过注射器活塞的操作以搅拌容器内气体, 然后采取50毫升的样品。气体的组成变化不大, 可以断定容器内的气体大致上是均匀的, 所以搅拌时也不必过分仔细。另外, 在取样口塞上硅橡皮塞, 把注射针戳进去抽取样品也是可以的。

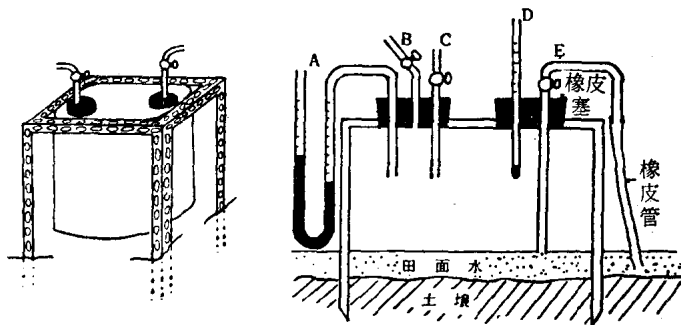


图1 容器剖面图和预设方法

注: 容器的外径30厘米, 内径27.9厘米, 土壤表面积611厘米², 容器高40厘米, 空间的体积因埋没的深度而不同。(表1的数值是用高25厘米[内径27.9厘米]的容器, 最初测定时的空间体积是5.2升。)

表 1 容器内气体含量的变化(容积 %)

日/月	11/6	18/6	25/6	2/7	9/7	16/7	16/7	23/7	30/7	14/8	21/8	28/8	4/9
气体的种类													
O ₂	25.39	24.34	22.51	22.64	22.42	22.16	14.98	14.37	11.52	7.12	5.65	5.42	4.93
N ₂	1.56	1.84	2.68	3.69	4.37	4.76	0.88	1.15	1.32	2.90	3.43	5.16	5.45
CO ₂	0.35	1.22	2.08	3.92	7.03	10.57	1.42	2.73	3.56	4.91	4.97	4.84	6.65
温度(°C)	22	21	27	26	29	24	23	23	30	26	22	27	26

注: 6月10日和7月16日进行气体交换。

4) 在水中把气体样品放进1毫升的注射器内, 然后由注射器把气体样品注射到装有硅胶和分子筛(都是60~80筛眼)的气相色谱仪的柱管内, 以分析O₂、N₂和CO₂。在本实验中, 其它气体被认为是N的氧化物而以迹量出现的, 大约有过两次。从容器中取样时, 读取温度和压力以修正容积。

5) 试验田的土壤条件如下:

试验田: 日本北陆农业试验田, 田川统, 潜育性重粘质土壤。

施肥量: 每公亩施N、P₂O₅和K₂O(氯化铵, 过磷酸钙和氯化钾)共0.5公斤。

二 实验结果和讨论

表1示出容器内气体含量的变化情况。从表清楚地看出N₂和CO₂逐渐增加, 而O₂逐渐减少。这时应特别注意容器内的气体是否与外部气体置换。由于没有看到N₂含量急骤上升而O₂含量减少, 可以推断: 容器内保持着气密状态。现在假定在算出CO₂中的氧的量, 把它加进O₂量中去, 容器内全O₂量上升到7月16日气体交换时为止, 以后则逐渐减少, 收支相抵, 接近于零。接下来应考虑的是溶解于田面水中的气体量。在容器内存在着5升气体和1升水的场合, 假设与一个大气压的气体平衡时的溶解气体量, 在25°C下, N₂是0.0174克, O₂是0.0393克, CO₂是1.45

克, 那么, 就可根据气体的容积百分率来算出溶解量。就气体的容积百分率讲, 当N₂是5%、O₂是20%、CO₂是5%的场合, 三者作为气体存在时的重量分别为0.287克, 1.31克, 0.458克; 溶解量分别为0.00087克、0.0079克、0.073克。因此, 就N₂和O₂而言, 在田面水中的溶存量是可以忽略的。

对于容器内生成的藻类, 作者们曾在气体交换时灌入很稀的硫酸铜溶液, 试图加以排除。但也可以认为: 水田中必然存在着的藻类, 其同化、呼吸作用以及氮的固定都应该包括在气体的收支之内。

图2是把以上容器内气体含量的变化换算为每公亩水田土壤中的气体收支。从图中可以看出土壤在水稻一熟中所产生的N₂量, 在施N0.5公斤的地区是0.8公斤。是否把这个值就当作脱氮量呢? 这个问题还得根据

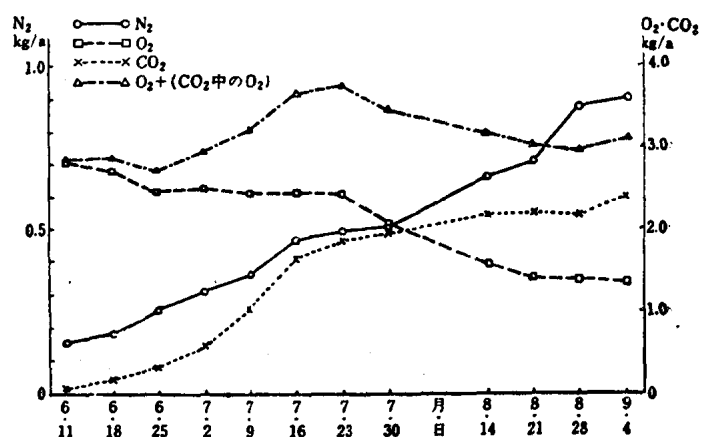


图2 每公亩的气体收支

注: 计算值不包含溶解于田面水中的量

(下接第25页)

用柳本碳氮分析仪同时测定碳、氮

一、前言

过去有机和无机化合物中的碳、氮定量法,一般都用 Pregl-Dumas 法和凯氏法。目前随着分析操作的简易化、仪器的自动化和快速化,这些方法已不能满足需要。为此,作者们试制了碳氮自动分析装置,用以定量高等植物中的全氮、饲料食品中的粗蛋白和土壤中的全氮和全碳。试验结果发现该仪器分析精度高,再现性强,操作简便。现将采用该法的日本柳本制作所所制的碳氮分析仪 MT-500 型的概况以及分析例和分析结果介绍于下。

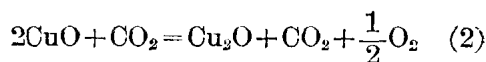
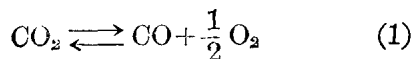
二、装置

本装置是以作者们几年前研究的碳、氢、氮自动定量装置为基础,略加改良而成。

1. 设计时考虑的几个问题

(1) 大量样品的热分解问题

本装置中热分解样品的燃烧系统是仿制 Pregl-Dumas 法的,但该法在氧化过程中,会因温度、氧化催化剂的活性、样品的结构等条件不同,有时可能产生 CO, CH₄, C₂H₄ 等不完全氧化物,在热分解刚一完成后,氮会成为 N₂ 以及 NO, N₂O, NO₂, NH₃ 等。这些东西由于还原铜层的关系,最终是否都会成为 N₂, 还是个问题;而且 CO₂ 会与高温加热的氧化亚铜通过下列(1)(2)(3)式所代表的热化学反应产生 CO 和 O₂。



为了解决这些问题,作者进行了一些改进,将在下文燃烧分解系统一节中叙述。

(2) 热导池探测器的线性问题

使用热导池探测器时,如组分气体浓度高,则信号浓度间的线性就差,所以,只有在把组分气体的浓度减缩到百分之几以内时定量,探测器的线性才好。为此,在本法中,因燃烧而生成的 CO₂ 和 N₂ 被收集到定量泵内,就被载气把它的浓度稀释到 2~3% 以内。

(3) 载气的选择问题

表 1 是各种载气的导热系数。载气一般用 He, H₂, N₂, Ar, CO₂ 等。用热导池探测器时,一般选用导热系数大的 He 和 H₂ 两种载气。但本法使用的载气是 He 和 CO₂。同时定量土壤或废水中的碳、氮时,载气一般用 He, 仅对植物体、饲料、食品中的氮做定量时,载气用 CO₂。

(4) 热导池探测器

用热导池探测器同时做碳、氮的定量时,定量泵内的气体组分是由载气 He 及样品燃

表 1 导热系数

	导热系数 (0°C) $\lambda \times 10^5$
He	34.31
CO ₂	3.52
N ₂	5.81
H ₂	41.81
Ar	3.89
O ₂	5.70