

F-HZ-DZ-TR-0049**土壤—全氮的测定—半微量凯氏法**

1 范围

本方法适用于土壤全氮的测定。

2 原理

土壤氮分为有机态和无机态两部分，两部分之和称为土壤全氮，它不包括土壤空气中的氮。氮素是作物生长的重要营养元素之一，在土壤肥力中起重要作用。分析土壤全氮及其各种形态氮的含量是评价土壤肥力和合理使用氮肥的主要依据。全氮的测定常采用凯氏消煮法，消煮时间较长。现改进以硫酸铜、硫酸钾和硒粉作催化剂，加入浓硫酸消煮，在高温下将土壤中的含氮化合物转变为硫酸铵，然后用氢氧化钠碱化，加热蒸馏出氨，经硼酸吸收后，用盐酸标准溶液滴定而计算全氮量。

3 试剂

3.1 混合催化剂，按 100：10：1 比例称取硫酸钾（ K_2SO_4 ）、硫酸铜（ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ）和硒粉（Se），混合，研细，过 0.25mm 筛孔。

3.2 硫酸（ ρ 1.84g/mL）。

3.3 氢氧化钠溶液：称取 400g 氢氧化钠，溶于水，再加水稀释至 1000mL。

3.4 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂：称取 0.099g 溴甲酚绿和 0.066g 甲基红，溶于 100mL 乙醇中，变色范围 pH 4.4(红)—5.4（蓝），贮存期不超过 2 个月。

3.5 硼酸指示剂溶液：称取 20g 硼酸（ H_3BO_3 ），溶于 1000mL 水中。使用前每 100mL 硼酸溶液中加入 2mL 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，以稀氢氧化钠溶液或稀盐酸溶液调节溶液至紫红色(pH 4.5)，即为硼酸指示剂溶液。

3.6 盐酸标准溶液：0.02mol/L，每 1000mL 水中加入 1.8mL 盐酸（ ρ 1.19g/mL），混匀。

标定：称取 1.9068g 硼砂（ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ），精确至 0.0001g，加水溶解后稀释至 500mL，得 0.0200mol/L 硼砂标准溶液。吸取 20.00mL 0.0200mol/L 硼砂标准溶液置于 100mL 锥形瓶中，加 1 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，用盐酸标准溶液滴定至溶液由蓝色变为紫红色为终点。同时做空白试验。盐酸标准溶液的浓度按下式计算：

$$C = \frac{C_1 \times V_1}{V_2 - V_0}$$

式中：

C ——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

C_1 ——硼砂标准溶液浓度，mol/L；

V_1 ——硼砂标准溶液体积，mL；

V_2 ——盐酸标准溶液用量，mL；

V_0 ——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，mL。

注：标定用硼砂必须保存于相对湿度 60%~70%的空气中，以确保硼砂含有 10 个化合水，通常可在干燥器的底部放置氯化钠和蔗糖的饱和溶液（有两者的固体存在），此时干燥器中空气的相对湿度即为 60%~70%。

4 仪器

4.1 凯氏烧瓶，50mL 或 100mL。

4.2 半微量定氮蒸馏装置。

4.3 锥形瓶，150mL。

5 试样制备

风干粉末土样，粒度小于 0.149mm。称样测定时，另称取一份试样测定吸附水，最后换

算成烘干样计算结果。

6 操作步骤

6.1 称取通过 0.149mm 筛孔的风干土样 1.0000g(精确至 0.0001g)，将土样小心移入凯氏烧瓶底部。加入 2g 混合催化剂，摇匀，加数滴水使土样湿润。然后加 5mL 硫酸，在凯氏烧瓶口放一小漏斗，用电炉加热消煮。最初宜用低温，待无泡沫发生后（约需 10min~15min），提高温度，控制凯氏烧瓶内硫酸蒸气回流的高度约在瓶颈上部的 1/3 处，并须经常振动凯氏烧瓶，勿使干涸，直至消煮液和土粒全部变为灰白色稍带绿色后（约需 15min），再继续消煮 1h，全部消煮时间约 85min~90min。消煮完毕后，取下凯氏烧瓶，冷却，准备蒸馏。同时做空白试验。

6.2 在 150mL 锥形瓶中加入 5mL 硼酸指示剂溶液，将锥形瓶套在半微量定氮蒸馏装置的冷凝管下端，管口置于硼酸指示剂溶液液面以上 3cm~4cm 处。将消煮液全部移入蒸馏器的内室，并用水洗涤凯氏烧瓶 4 次~5 次，总量不超过 40mL。打开冷凝水，经三通管加入 20mL 氢氧化钠溶液，立即关闭蒸馏室，打开蒸气夹，蒸气蒸馏。当锥形瓶内馏出液达 50mL~55mL 时（约需 8min~10min），用广泛 pH 试纸在冷凝管口试验蒸馏液，如已无碱性反应，表示氨已蒸馏完毕，否则继续蒸馏。停止蒸馏后，用少量水冲洗冷凝管下口，取下锥形瓶。

6.3 吸收在硼酸指示剂溶液中的氨，用盐酸标准溶液滴定至溶液由蓝绿色变至紫红色为终点。同时滴定空白试验蒸馏液。

注：本方法测得的氮不包括硝态氮、亚硝态氮，一般土壤中硝态氮、亚硝态氮含量不超过全氮量的 1%，可以忽略不计。

注：硼酸指示剂溶液最好在使用时混合，如混合过久，可能有终点不灵敏的现象发生。

7 结果计算

按下式计算土壤全氮量：

$$W_N = \frac{(V_1 - V_0) \times C \times 0.014}{m \times K} \times 1000$$

式中：

W_N ——全氮量，g/kg；

V ——盐酸标准溶液用量，mL；

V_0 ——空白试验消耗盐酸标准溶液体积，mL；

C ——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

0.014——氮原子的毫摩尔质量，g/mmol；

m ——风干土样质量，g；

K ——风干土样换算成烘干土样的水分换算系数。

8 允许差

样品进行两份平行测定，取其算术平均值，取两位小数。两份平行测定结果允许差按表 1 规定。

表 1 全氮测定允许差

全氮量 (g/kg)	允许差(g/kg)
>5	0.15~0.30
1~5	0.05~0.15
0.5~1	0.03~0.05
<0.5	<0.03

9 参考文献

[1] LY/T1228-1999.森林土壤全氮的测定.

[2] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述. 北京: 中国标准出版社. 1996, 93.

[3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社. 1999, 147.