

杜马斯燃烧法和凯氏定氮法在土壤全氮检测中的比较研究

秦琳, 黄世群, 仲伶俐, 周虹, 赵珊, 向冰, 雷绍荣*

(四川省农业科学院分析测试中心, 四川 成都 610066)

摘要: 选用 6 组不同全氮含量的土壤样品 (梯度为 0% ~ 0.06%、0.06% ~ 0.1%、0.1% ~ 0.2%、0.2% ~ 0.3%、0.3% ~ 0.4% 和 0.4% ~ 0.5%) 和 4 份土壤有效态成分分析标准物质为试验材料, 分别采用杜马斯燃烧法和凯氏定氮法测定其全氮含量, 并对两种方法测定结果的精密度、准确度和相关性进行检测成本进行了比较分析。对土壤有效态成分分析标准物质全氮含量的检测, 两种方法测定结果都接近于真实值, 比较两种方法的相对标准偏差 (RSD) 和相对误差 (RE) 值, 可确定杜马斯燃烧法精密度更高, 且准确度更好; 对于含氮量范围为 0% ~ 0.06% 的样品, 两种方法的测定值之比 (D/K) 为 0.692 ~ 0.965, 杜马斯燃烧法测定结果的变异系数为 0.00% ~ 9.96%, 测定结果不稳定, 两种方法的测定值间存在显著的线性相关, 但 R^2 仅为 0.904 9; 而含氮量大于 0.06% 的样品, 两种方法的测定值之比 (D/K) 为 0.940 ~ 1.104, 变异系数均小于 5%, 测定结果间存在显著的线性相关 ($R^2=0.997 9$)。在检测成本方面, 完成相同数量样品检测, 杜马斯燃烧法所需时间和人力都约是凯氏定氮法的 1/2。因而, 杜马斯燃烧法是一种环保、高效的土壤全氮检测方法, 对于含氮量范围为 0% ~ 0.06% 的土壤样品, 凯氏定氮法的测定结果更接近于真实值, 而对于含氮量大于 0.06% 的土壤样品, 杜马斯燃烧法更加适用。

关键词: 土壤; 全氮; 杜马斯燃烧法; 凯氏定氮法

氮素是作物生长的重要营养元素之一, 在生命体乃至整个生态系统都起着重要作用^[1-2]。土壤中氮素总量反映着土壤氮循环的状况, 是衡量土壤基础肥力、评价土壤资源的一项重要指标^[3]。土壤中氮素分为有机氮和无机氮, 其中绝大部分为有机结合形态的氮, 无机形态的氮一般仅占全氮的 1% ~ 5%^[4]。土壤中全氮量的检测是土壤分析的常规项目, 掌握合理方法准确测定出土壤中全氮的含量, 对合理施用氮肥具有重要意义。

土壤中全氮的分析方法主要有凯氏定氮法、红外光谱技术和杜马斯燃烧法^[5]。其中, 凯氏定氮法是测定土壤中全氮的标准方法^[6-8], 原理是试样土壤在加催化剂的条件下用浓硫酸高温消煮, 将土壤中的有机氮转化为 NH_4^+ 与硫酸结合为硫酸铵, 通过氢氧化钠强碱蒸馏出 NH_3 , 最后用标准酸溶液滴定 NH_3 量来确定全氮含量。但其测得的氮并不包括 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N, 因一般土壤中 NO_2^- -N 和

NO_3^- -N 含量不超过全氮量的 1%, 故忽略不计。如遇含有显著数量 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的土壤, 需要将样品中的 NO_2^- -N 氧化为 NO_3^- -N, 再用还原剂将 NO_3^- -N 还原为 NH_4^+ -N^[9]。使用凯氏定氮法时, 由于消煮时间过长, 操作过程繁琐危险, 且需要大量化学试剂 (如浓硫酸、氢氧化钠溶液和硼酸溶液等), 不仅加大了检测成本, 且严重污染环境, 对实验员健康存在潜在危害^[10-11]。相比之下, 杜马斯燃烧法具有环保、高效的优势, 已被欧美、日本等发达国家在多个行业采用^[12-13], 其测定原理是试样在纯氧 ($\geq 99.99\%$) 环境中高温燃烧, 燃烧过程中产生混合气体, 其中的碳、硫等干扰气体和盐类被吸收管吸收, 氮氧化物被全部还原成氮气, 形成的氮气流通过热导检测器 (TCD) 进行检测得出试样中的全氮含量^[14]。与凯氏定氮法相比, 杜马斯燃烧法测得的氮转化效率更高, 全氮更全^[5]。

目前, 国内外学者利用杜马斯燃烧法测定土壤中全氮含量的文献已有不少^[15-19]。王忻昱等^[15]采用凯氏定氮法和杜马斯燃烧法分别对农田、茶园、林地和草地土壤样品的全氮含量进行测定, 结果发现两种方法的检测结果无明显差异, 且相对标准偏差均小于 5%。张薇等^[16]采用凯氏定氮法和杜马

收稿日期: 2019-07-30; 录用日期: 2019-09-22

基金项目: 农产品质量安全风险评估 (猕猴桃中植物生长调节剂安全风险评估和营养品质评价) (GJFP2019041)。

作者简介: 秦琳 (1991-), 女, 陕西省渭南市人, 研究实习员, 硕士, 主要从事农产品理化性质检测工作。E-mail: QinlinL@126.com。

通讯作者: 雷绍荣, E-mail: leishaorong2004@163.com。

斯燃烧法对 10 种土壤有效态成分分析标准物质的全氮含量进行检测, 结果表明对于硝态氮和亚硝态氮含量较低的样品, 两种方法均可采用; 杜马斯燃烧法更适用于大批量样品的检测; 低氮含量的样品采用凯氏定氮法测定结果更加准确。Dhaliwal 等^[19]采用改进的凯氏定氮法(水杨酸-硫代硫酸铵-硫酸来消煮土壤样品)测定土壤的全氮含量(包含 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N), 但测定结果仍低于杜马斯燃烧法的测定结果。国内现行的测定土壤全氮含量的标准方法多采用的是凯氏定氮法^[6-7, 20], 仅在 LY/T 1228-2015 森林土壤氮的测定中采用了元素分析仪法(杜马斯燃烧法)。可见, 杜马斯燃烧法还没有完全取代凯氏定氮法成为测定土壤全氮含量的标准方法, 其测定结果与凯氏定氮法存在哪些差异, 是急需探索的。

本试验将采用传统的凯氏定氮法和杜马斯燃烧法对不同梯度全氮含量的土壤样品(全氮含量梯度为 0% ~ 0.06%、0.06% ~ 0.1%、0.1% ~ 0.2%、0.2% ~ 0.3%、0.3% ~ 0.4% 和 0.4% ~ 0.5%) 进行检测, 比较两种方法在测定结果的精密度、准确度及相关性和检测成本方面的差异性, 探讨杜马斯燃烧法用于土壤全氮检测的可行性, 以期为准快速测定土壤全氮含量提供方法参考和理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

供试土壤样品为 6 组不同梯度全氮含量的土壤样品(全氮含量梯度为 0% ~ 0.06%、0.06% ~ 0.1%、0.1% ~ 0.2%、0.2% ~ 0.3%、0.3% ~ 0.4% 和 0.4% ~ 0.5%), 每个梯度 10 个样品, 由农业农村部食品质量监督检验测试中心(成都)提供; 供试土壤有效态成分分析标准物质由国家标准物质研究中心研制, 共 4 份, 分别为华北平原土壤(GBW07427)、四川盆地土壤(GBW07428)、新疆灰钙土(GBW07459)和陕西黄绵土(GBW07460)。

所有的供试样品需经风干, 挑去石块、块茎等杂物, 过 2 mm 筛后进一步研磨, 使其全部通过 0.149 mm 筛后装入广口瓶备用。供试土壤标准物质均置于 65 °C 干燥箱内干燥 24 h, 待测。

1.2 仪器与试剂

1.2.1 仪器

rapid MAX N EXCEED 型元素分析仪(德国

Elementar 公司); FOSS2400 全自动凯氏定氮仪、消化炉(瑞典 FOSS 公司); AUY 220 电子天平(日本岛津公司, 精度为 0.1 mg)。

1.2.2 试剂与气体

浓硫酸; 催化剂($\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 10 : 1$); $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硼酸溶液; $400 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液; $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸标准滴定溶液(按照 GB/T 601-2016《化学试剂 标准滴定溶液的制备》规定配制并标定); 0.1% 甲基红乙醇溶液; 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液; 氧化铜和 Pt 催化剂; ESA-REGAINER; 氧化铝; 五氧化二磷; 氧气(纯度 $\geq 99.99\%$); 氮气(纯度 $\geq 99.99\%$); 标准品: 硫酸铵(N: 21.21%, 纯度 $\geq 99.99\%$, 天津市光复精细化工研究所生产); 天冬氨酸[N: 10.52%, 纯度 $\geq 98\%$, SIGMA 公司生产]。

1.3 测定方法

1.3.1 凯氏定氮法

称取待测样品约 1 g(准确至 0.000 1 g)于消化管中, 加入 5 g 催化剂($\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 10 : 1$)和浓硫酸 10 mL, 摇匀, 在消化炉上 420 °C 消化约 1 h, 待消煮液呈亮绿色并澄清透明后, 取下放冷, 缓慢加入约 20 mL 水。待液体冷却后, 置于 FOSS2400 全自动凯氏定氮仪上进行加碱蒸馏 3.5 min, 将试样中的氮通过冷凝由硼酸溶液直接吸收, 并用盐酸标准溶液滴定硼酸吸收液, 记录盐酸滴定体积, 计算样品中全氮含量。每个样品做 3 次重复测定, 同时做 5 份空白测定。称取硫酸铵标准品 20.0、30.0、40.0、50.0 和 60.0 mg, 进行蒸馏滴定, 得标准曲线。

1.3.2 杜马斯燃烧法

采用 rapid MAX N EXCEED 型元素分析仪进行测定。称取待测样品约 1 g(准确至 0.000 1 g)于坩埚中, 置于自动进样盘内, 在燃烧炉温度达 900 °C 以上、次级燃烧管温度达 900 °C 以上、还原管温度达 600 °C 以上、氧气(纯度 $\geq 99.99\%$)压力达 0.25 MPa、氮气(纯度 $\geq 99.99\%$)压力达 0.38 MPa, 仪器自动进样检测, 加氧时间为 120 s, 加氧流速为 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。每个样品做 3 次重复测定, 同时做 5 份空白测定。称取天冬氨酸标准物质 50.0、100.0、150.0、200.0 和 250.0 mg, 上机检测, 得标准曲线。

1.4 统计分析

采用 DPS 7.05 统计软件对数据进行方差分析

和多重比较,采用 Excel 2007 软件进行线性回归分析, $P<0.05$ 认为统计学检验有显著性差异。

2 结果与分析

2.1 杜马斯燃烧法与凯氏定氮法的精密度及质量控制比较

凯氏定氮法测定土壤全氮含量时,称取不同质量硫酸铵标准品,以称样量为横坐标、总氮含量为纵坐标建立标准曲线。总氮含量范围为 4.11 ~ 12.5 mg,标准曲线(图 1)为 $y=0.2104x-0.072$, $R^2=0.9998$ 。采用杜马斯燃烧法时,称取天冬氨酸标准物质,以总氮含量为横坐标,峰面积为纵坐标建立标准曲线。总氮含量范围为 5 ~ 25 mg,标准曲线(图 2)为 $y=2638.9x+299.3$, $R^2=1$ 。由此可见,两种方法测定标准品时,方法稳定,且回收率较高。

分别用凯氏定氮法和杜马斯燃烧法测定了 4 份土壤有效态成分分析标准物质的全氮含量,每个样品重复测定 6 次,结果见表 1。可看出,两种方法测定结果都接近于真实值。比较两种方法的相对标准偏差(RSD)和相对误差(RE)值,可确定杜马斯燃烧法精密度更高,且准确度更好。

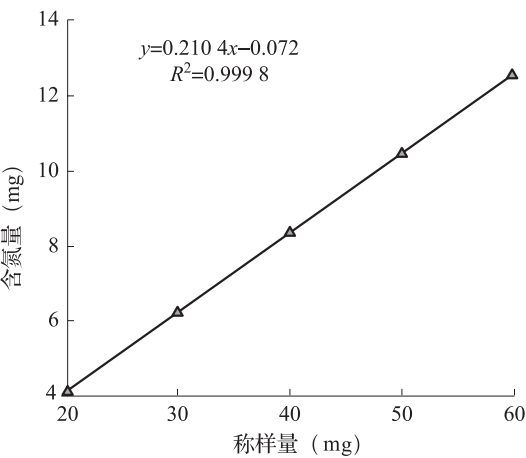


图 1 凯氏定氮法含氮量标准曲线

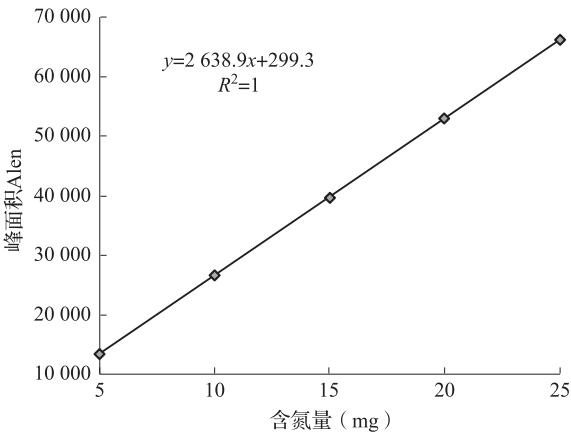


图 2 杜马斯燃烧法含氮量标准曲线

2.2 杜马斯燃烧法与凯氏定氮法测定土壤全氮含量结果分析

分别用凯氏定氮法和杜马斯燃烧法测定 6 组不同梯度全氮含量的土壤样品(全氮含量分别为 0% ~ 0.06%、0.06% ~ 0.1%、0.1% ~ 0.2%、0.2% ~ 0.3%、0.3% ~ 0.4% 和 0.4% ~ 0.5%),每个梯度 10 个样品,结果见表 2。6 组不同梯度全氮含量的土壤样品,两种方法的测定值之比(D/K)的范围分别为 0.692 ~ 0.965、0.940 ~ 1.104、0.993 ~ 1.079、0.995 ~ 1.058、1.008 ~ 1.057 和 1.000 ~ 1.092。对于含氮量范围为 0% ~ 0.06% 的样品,两种方法的测定值间差异较大,凯氏定氮法的测定结果均高于杜马斯燃烧法;含氮量范围为 0.06% ~ 0.3% 的样品,两种方法的测定结果表现出一致性;含氮量 0.3% ~ 0.5% 的样品,两种方法间差异较大,杜马斯燃烧法的测定结果均高于凯氏定氮法。对两组数据进行单因素方差分析,可以看出含氮量范围为 0% ~ 0.06%、0.3% ~ 0.4% 和 0.4% ~ 0.5% 的 30 个样品中,有 21 个样品两种方法的测定结果间存在显著性差异。可见,不同含氮量的土壤样品应选择合适的方法才能保证其测定的准确度。对于低氮含量(0% ~ 0.06%)的土壤样品,凯氏定氮法测定结果准确度更高,主要是因

表 1 凯氏定氮法和杜马斯燃烧法测定 4 份土壤有效态成分分析标准物质的全氮含量 (n=6) (%)

土壤标准物质编号	全氮参考值	凯氏定氮法			杜马斯燃烧法		
		测定平均值	RSD	RE	测定平均值	RSD	RE
GBW07427	0.072	0.073	0.002	1.4	0.071	0.002	1.4
GBW07428	0.081	0.082	0.002	1.2	0.081	0.001	0
GBW07459	0.071	0.073	0.001	2.8	0.071	0.001	0
GBW07460	0.065	0.065	0.001	0	0.065	0.002	0

表 2 凯氏定氮法和杜马斯燃烧法测定土壤全氮含量

土壤样品		凯氏定氮法		杜马斯燃烧法		D/K
全氮含量范围 (%)	编号	测定值 (%)	CV (%)	测定值 (%)	CV (%)	
0 ~ 0.06	1	0.038 ± 0.002a	4.84	0.031 ± 0.002b	6.19	0.801
	2	0.043 ± 0.001a	2.19	0.033 ± 0.002b	5.73	0.763
	3	0.035 ± 0.001a	3.85	0.025 ± 0.001b	5.00	0.708
	4	0.067 ± 0.000a	0.15	0.060 ± 0.001b	1.19	0.900
	5	0.045 ± 0.001a	1.46	0.035 ± 0.001b	2.04	0.790
	6	0.028 ± 0.000a	1.47	0.019 ± 0.002b	9.96	0.692
	7	0.040 ± 0.002a	4.25	0.038 ± 0.001a	1.53	0.942
	8	0.038 ± 0.001a	1.47	0.035 ± 0.003a	8.65	0.941
	9	0.039 ± 0.001a	2.58	0.037 ± 0.002a	4.09	0.965
	10	0.051 ± 0.002a	3.92	0.047 ± 0.000a	0.00	0.922
0.06 ~ 0.1	1	0.081 ± 0.002a	1.87	0.076 ± 0.001b	0.94	0.940
	2	0.087 ± 0.002a	2.30	0.086 ± 0.001a	0.83	0.990
	3	0.098 ± 0.000a	0.06	0.099 ± 0.001a	0.73	1.007
	4	0.088 ± 0.000a	0.23	0.089 ± 0.001a	0.81	1.002
	5	0.096 ± 0.004a	0.42	0.097 ± 0.000a	0.00	1.007
	6	0.081 ± 0.002a	2.28	0.079 ± 0.001a	0.91	0.971
	7	0.098 ± 0.004a	4.08	0.106 ± 0.003a	2.95	1.082
	8	0.092 ± 0.001a	0.54	0.089 ± 0.001b	1.62	0.962
	9	0.078 ± 0.002a	2.39	0.080 ± 0.001a	0.90	1.031
	10	0.076 ± 0.001b	1.25	0.084 ± 0.001a	0.85	1.104
0.1 ~ 0.2	1	0.128 ± 0.002a	1.64	0.133 ± 0.003a	2.26	1.039
	2	0.139 ± 0.001b	0.83	0.145 ± 0.001a	0.85	1.047
	3	0.172 ± 0.001b	0.55	0.185 ± 0.000a	0.00	1.079
	4	0.145 ± 0.001a	0.73	0.144 ± 0.000a	0.00	0.993
	5	0.141 ± 0.003a	2.13	0.146 ± 0.004a	2.74	1.035
	6	0.140 ± 0.001b	0.54	0.148 ± 0.000a	0.00	1.056
	7	0.164 ± 0.003a	1.83	0.169 ± 0.004a	2.37	1.032
	8	0.152 ± 0.000a	0.30	0.155 ± 0.003a	2.02	1.016
	9	0.132 ± 0.001b	0.87	0.136 ± 0.001a	0.53	1.027
	10	0.135 ± 0.002b	1.34	0.142 ± 0.001a	0.50	1.050
0.2 ~ 0.3	1	0.265 ± 0.003a	0.95	0.264 ± 0.002a	0.65	0.995
	2	0.243 ± 0.001b	0.23	0.246 ± 0.001a	0.45	1.014
	3	0.204 ± 0.001a	0.56	0.204 ± 0.000a	0.00	1.000
	4	0.215 ± 0.001b	0.49	0.226 ± 0.001a	0.32	1.051
	5	0.213 ± 0.001a	0.52	0.214 ± 0.001a	0.52	1.007
	6	0.224 ± 0.000b	0.04	0.237 ± 0.001a	0.52	1.058
	7	0.255 ± 0.001b	0.24	0.267 ± 0.002a	0.84	1.045
	8	0.245 ± 0.001a	0.39	0.245 ± 0.002a	0.70	0.999
	9	0.231 ± 0.001b	0.44	0.235 ± 0.001a	0.63	1.014
	10	0.262 ± 0.002b	0.79	0.266 ± 0.001a	0.38	1.015

续表

土壤样品		凯氏定氮法		杜马斯燃烧法		D/K
全氮含量范围 (%)	编号	测定值 (%)	CV (%)	测定值 (%)	CV (%)	
0.3 ~ 0.4	1	0.319 ± 0.001b	0.36	0.337 ± 0.002a	0.56	1.057
	2	0.306 ± 0.000b	0.06	0.313 ± 0.001a	0.32	1.022
	3	0.333 ± 0.003b	0.81	0.346 ± 0.003a	0.73	1.039
	4	0.319 ± 0.003b	0.83	0.326 ± 0.002a	0.58	1.022
	5	0.367 ± 0.001b	0.34	0.374 ± 0.000a	0.00	1.020
	6	0.313 ± 0.001b	0.38	0.320 ± 0.002a	0.48	1.024
	7	0.392 ± 0.000b	0.06	0.395 ± 0.001a	0.25	1.008
	8	0.385 ± 0.000b	0.10	0.388 ± 0.002a	0.39	1.009
	9	0.326 ± 0.001b	0.45	0.333 ± 0.002a	0.52	1.023
	10	0.352 ± 0.000b	0.07	0.361 ± 0.001a	0.41	1.024
0.4 ~ 0.5	1	0.402 ± 0.002a	0.62	0.408 ± 0.003a	0.74	1.015
	2	0.458 ± 0.001a	0.19	0.458 ± 0.002a	0.33	1.000
	3	0.414 ± 0.002b	0.52	0.452 ± 0.001a	0.12	1.092
	4	0.468 ± 0.001b	0.11	0.480 ± 0.003a	0.63	1.027
	5	0.500 ± 0.003a	0.51	0.506 ± 0.006a	1.19	1.012
	6	0.497 ± 0.002a	0.40	0.498 ± 0.001a	0.12	1.003
	7	0.463 ± 0.001a	0.19	0.466 ± 0.003a	0.54	1.006
	8	0.402 ± 0.002b	0.51	0.407 ± 0.002a	0.38	1.013
	9	0.485 ± 0.002b	0.31	0.490 ± 0.003a	0.54	1.011
	10	0.433 ± 0.002b	0.40	0.438 ± 0.002a	0.48	1.010

注：土壤全氮含量测定值为平均值 ± 标准差 (n=3)，数据后不同字母表示同一行数据在 0.05 水平上差异显著；D/K 指杜马斯燃烧法和凯氏定氮法测定值的比值。

为含氮量极低的土壤中，其 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 含量一般也较低，半微量的凯氏法更加适用，与张薇等^[16]的研究结果一致；其次，杜马斯燃烧法测得的含氮量是通过换算样品在燃烧后形成的氮气气流量的峰面积得出，当样品含氮量极低时，通过计算峰面积的积分值来换算含氮量，准确度会降低。而对于含氮量（0.3% ~ 0.4% 和 0.4% ~ 0.5%）较高的土壤样品，杜马斯燃烧法的测定结果更加准确，主要是因为其测得的全氮包括了 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N，全氮更完全，因而测定结果高于凯氏定氮法。

由图 3 可看出，当含氮量范围为 0% ~ 0.06% 时，杜马斯燃烧法测定结果的变异系数为 0.00% ~ 9.96%；当含氮量大于 0.06% 时，其变异系数均小于 5%，且大多数样品测定值的变异系数比凯氏定氮法测定的低。而用凯氏定氮法对 6 组不同梯度含

氮量的土壤样品进行检测，其变异系数均小于 5%。相比较而言，当土壤样品含氮量大于 0.06% 时，选用杜马斯燃烧法进行全氮含量检测更为合适。

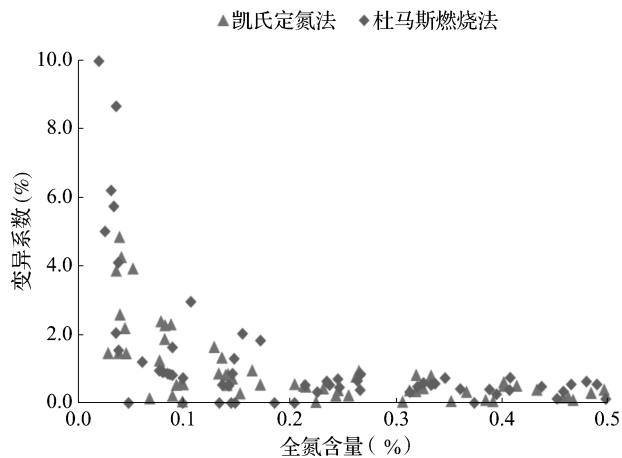


图 3 杜马斯燃烧法和凯氏定氮法测定土壤全氮含量的变异系数

2.3 两种方法的相关性分析

在对杜马斯燃烧法与凯氏定氮法测定土壤样品的全氮含量进行比较之后,对两种方法测定结果的相关性进行分析。如图4、5所示,含氮量范围为0%~0.06%的样品,两种方法的测定值之比(D/K)为0.692~0.965,且杜马斯燃烧法测定结果的变异系数为0.00%~9.96%,测定结果不稳定,两种方法的测定值间存在显著的线性相关,但 R^2 仅为0.9049。含氮量大于0.06%的土壤样品,两种方法的测定结果间存在显著的线性相关($R^2=0.9979$)。

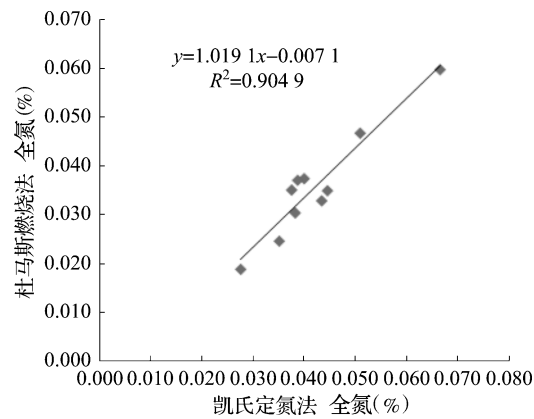


图4 杜马斯燃烧法和凯氏定氮法测定土壤全氮含量的相关关系(含氮量为0%~0.06%)

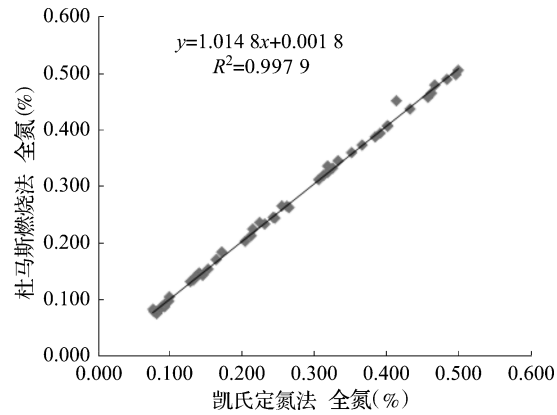


图5 杜马斯燃烧法和凯氏定氮法测定土壤全氮含量的相关关系(含氮量为0.06%~0.5%)

2.4 两种方法的检测成本对比

检测成本是除精密度和准确度之外,评价一项检测方法可行性的重要指标。因此,本文对两种方法的检测成本做了对比,分别对本试验中所有样品和标准品所需的试剂、时间、人力成本和仪器成本,以及排废情况进行比较(表3)。两种方法的土壤样品测定次数为 $60 \times 3 = 180$,标准品测定次数为 $4 \times 6 = 24$;凯氏定氮法的硫酸铵测定次数为5,杜马斯燃烧法的天冬氨酸测定次数为5;空白测定次数为5。

表3 杜马斯燃烧法和凯氏定氮法的检测成本比较

对比项		杜马斯燃烧法	凯氏定氮法
试剂成本 (主要耗材)	ESA-REGAINER	42.8 g	浓硫酸 2.04 L
	干燥剂	9.6 g	催化剂 (K ₂ SO ₄ : CuSO ₄ · 5H ₂ O=10 : 1) 1 020 g
	氧气	48.4 L	硼酸 74.9 g
	氮气	868 L	氢氧化钠 5 992 g
	燃烧管使用寿命折损	1/10	盐酸标准溶液 0.75 L
	还原管使用寿命折损	1/10	三级水 65.0 L
时间成本	称样	3 h	称样 3 h
	上机检测	19.3 h	消煮 20.4 h
			蒸馏滴定 14.3 h
			试剂配制 8 h
人工成本	熟练的实验员	1 人	熟练的实验员 2 人
仪器成本 (采购价格，不计入 仪器折旧费)		68 万（2018 年 11 月购买）	43.7 万（2009 年 9 月购买）
操作难点	a.	掌握不同样品的方法参数	a. 掌握不同样品的称样量
	b.	识别异常峰值	b. 排查仪器管路有无漏气等异常情况
	c.	根据异常峰值，判断仪器耗材使用情况是否正常	c. 滴定终点颜色把控
排废		少量废水和废气（CO ₂ 和 N ₂ 等）	大量强酸强碱废液、酸雾（消煮时）
潜在危害因素		无	使用强酸强碱对人体和环境的危害

杜马斯燃烧法检测前仅需根据需要填充 ESA REGAINER 和更换干燥剂后,称样就可上机检测,且试剂耗材不用配制;而凯氏定氮法检测前需要配制大量化学试剂,需要消煮样品,且消煮过程繁琐费时,蒸馏滴定时使用的酸碱对试验人员和环境都有较大危害。由表 3 可看出,完成本试验中所有样品的检测,杜马斯燃烧法仅需 22.3 h,且 1 名实验员就可完成;而凯氏定氮法需 45.7 h,需 2 名实验员,时间、人力和耗电量都约是杜马斯燃烧法的两倍。虽然杜马斯燃烧法仪器成本和试剂成本高于凯氏定氮法,但基于降低时间、人工成本和环保的角度来说,杜马斯燃烧法更具有优越性。

3 结论

杜马斯燃烧法和凯氏定氮法测定土壤有效态成分分析标准物质的全氮含量,两种方法测定结果都接近于真实值。比较两种方法的 RSD 和 RE 值,可确定杜马斯燃烧法精密度更高,且准确度更好;对于含氮量范围为 0% ~ 0.06% 的样品,两种方法的测定值之比 (D/K) 为 0.692 ~ 0.965,且杜马斯燃烧法测定结果的变异系数为 0.00% ~ 9.96%,测定结果不稳定,两种方法的测定值间存在显著的线性相关,但 R^2 仅为 0.904 9;而含氮量大于 0.06% 的样品,两种方法的测定结果表现出一致性,其测定值之比 (D/K) 为 0.940 ~ 1.104,变异系数均小于 5%,测定结果间存在显著的线性相关 ($R^2=0.997 9$)。在检测成本方面,完成本试验中所有样品的检测,杜马斯燃烧法所需时间和人力都约是凯氏定氮法的 1/2,上机检测前,免去了消煮、配制试剂等诸多繁琐程序。在环境保护方面,杜马斯燃烧法不使用强酸强碱,不污染环境,不危害人体健康,是一种环保、高效检测方法。综上所述,对于含氮量范围为 0% ~ 0.06% 的土壤样品,凯氏定氮法的测定结果更接近于真实值,而对于含氮量大于 0.06% 的土壤样品,杜马斯燃烧法更加适用。

参考文献:

- [1] Galloway J N. The global nitrogen cycle: Changes and consequences[J]. Environ Pollut, 1998, 102(1, suppl. 1): 15-24.
- [2] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科

技出版社, 1999.

- [3] Buondonno A, Coppola E, Palmieria G, et al. Monitoring nitrogen forms in soil/plant systems under different fertilizer managements. A preliminary investigation [J]. Eur J Agron, 1997, 7 (4): 293-300.
- [4] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [5] 陈春霖, 付洁, 梁鹏, 等. 土壤中全氮分析方法的研究进展 [J]. 中国环境监测, 2018, 34 (1): 112-119.
- [6] NY/T 53-1987, 土壤全氮测定法 (半微量开氏法) [S].
- [7] LY/T 1228-2015, 森林土壤氮的测定 [S].
- [8] HJ 717-2014, 土壤质量 全氮的测定 凯氏法 [S].
- [9] 李桂花, 叶小兰, 吕子谷, 等. 元素分析仪和全自动凯氏定氮仪测定土壤全氮之比较 [J]. 中国土壤与肥料, 2015, (3): 111-115.
- [10] 张秀莲, 赵卉, 张志东, 等. 杜马斯燃烧法和凯氏定氮法在人参蛋白质含量检测中的对比研究 [J]. 特产研究, 2015, 4: 38-40.
- [11] 樊霞, 肖志明, 张维, 等. 杜马斯燃烧法与凯氏定氮法测定植物源性饲料原料中粗蛋白质含量的比较 [J]. 饲料工业, 2014, 35 (24): 47-53.
- [12] BeljkašB, mati J, Milovanovi I, et al. Rapid method for determination of protein content in cereals and oilseeds: Validation, measurement uncertainty and comparison with the Kjeldahl method [J]. Accreditation and Quality Assurance, 2010, 15 (10): 555-561.
- [13] Miller E L, Bimbo A P, Barlow S M, et al. Repeatability and reproducibility of determination of the nitrogen content of fishmeal by the combustion (Dumas) method and comparison with the Kjeldahl method: interlaboratory study [J]. Journal of AOAC International, 2007, 90 (1): 6-20.
- [14] GB 5009. 5-2016, 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定 [S].
- [15] 王忻昱, 何腾兵. 杜马斯燃烧法测定农业土壤中全氮效果分析 [J]. 耕作与栽培, 2012, (2): 48-49.
- [16] 张薇, 付昀, 李季芳, 等. 基于凯氏定氮法与杜马斯燃烧法测定土壤全氮的比较研究 [J]. 中国农学通报, 2015, 31 (35): 172-175.
- [17] 许超. 杜马斯燃烧法快速测定土壤中全氮的方法研究 [J]. 现代农业技术, 2018, (1): 187-190.
- [18] 高翠萍, 李岩, 刘美英, 等. Vario MACRO cube 元素分析仪测定土壤碳氮方法研究 [J]. 北方农业学报, 2017, 45(1): 76-79.
- [19] Dhaliwal G S, Gupta N, Kukal S S, et al. Standardization of automated Vario EL III CHNS analyzer for total carbon and nitrogen determination in soils [J]. Commun Soil Sci Plant Anal, 2011, 42 (8): 971-979.
- [20] NY/T 1121. 24-2012, 土壤检测第 24 部分: 土壤全氮的测定 自动定氮仪法 [S].

Comparison of Dumas combustion and Kjeldahl methods for determining total nitrogen content in soil

QIN Lin, HUANG Shi-qun, ZHONG Ling-li, ZHOU Hong, ZHAO Shan, XIANG Bing, LEI Shao-rong* (Analysis and Determination Center, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu Sichuan 610066)

Abstract: In order to compare and analyze the precision, accuracy, correlation and testing cost of Dumas combustion and Kjeldahl methods for determining total nitrogen (TN) content in soil, this study was conducted to examine the determination of TN contents in 6 groups of soil samples with different TN content (0% ~ 0.06%, 0.06% ~ 0.1%, 0.1% ~ 0.2%, 0.2% ~ 0.3%, 0.3% ~ 0.4% and 0.4% ~ 0.5%) and 4 national standard substances using Dumas combustion and Kjeldahl methods, respectively. The result showed that RSD and RE of Dumas combustion method for determination of TN content in 4 national standard substances were lower than those of Kjeldahl method, which indicated Dumas combustion method was better. For samples with nitrogen content ranging from 0% to 0.06%, the range of coefficient of variation (CV) was 0.00% ~ 9.96% with Dumas combustion method and the ratio of Dumas combustion and Kjeldahl methods (D/K) was 0.692 ~ 0.965. Good linear correlations ($R^2=0.9049$) were obtained between the two different methods. For samples with nitrogen content greater than 0.06%, the ratio of D/K was 0.940 ~ 1.104 and the range of coefficient of variation (CV) were less than 5% with Dumas combustion and Kjeldahl methods. Good linear correlations ($R^2=0.9979$) were obtained between the two different methods. The time and manpower required by Dumas combustion method is about 1/2 of that of Kjeldahl method for the same number of samples. Therefore, Dumas combustion method is an environmentally friendly and efficient method for TN determination in soil. For samples with nitrogen content ranging from 0% to 0.06%, the result was closer to the real value with Kjeldahl method. For samples with nitrogen content greater than 0.06%, Dumas combustion method was more applicable.

Key words: soil; total nitrogen content; Dumas combustion method; Kjeldahl method



江苏省淮安大华生物科技有限公司 为您提供……
高效、绿色、环保发酵剂——酵素菌速腐剂



许可证号：微生物肥（2003）准字（0107）号、国环有机农业生产资料认证号：OP-0109-932-201

淮安市大华生物科技有限公司是以研制生产酵素菌系列微生物制品为主的科技型企业，集科研、生产、销售于一体，技术力量雄厚、设备先进、设施完善。本公司主要产品微生物发酵剂——酵素菌速腐剂，是采用生物技术制成的一种好（兼）气性复合微生物制剂，高效、绿色、环保，内含大量有益微生物、活性酶，适用于秸秆腐熟、畜禽粪便处理、垃圾堆肥、污泥堆肥和饼粕肥、农家肥等有机物固体发酵和人畜粪便液体发酵，是生产有机生物肥的优质、高效发酵剂。

主要功效：1. 发酵分解能力强，快速腐熟有机材料。2. 改良土壤，增强地力。3. 增产效果显著。4. 减轻病虫害，克服连作障碍。5. 改善农产品品质。我公司可为生物有机肥生产厂家提供发酵原料配比、工艺等资料。

机插秧育苗专用肥——机插水稻育苗基质

[苏农肥（2005）准字 0365-02 号]

机插水稻育苗基质（拌土型）是根据无土栽培学、植物营养学、肥料学、土壤微生物学原理研制而成，内含有多钟有益微生物、有机物及植物所需的大量、微量平衡营养元素，既是一种栽培基质又是一种良好的土壤调理剂。根据江苏农垦多年应用结果，具有“五省三增”的效果，即：省工、省肥、省药、省地、省机械费用，增加产量、增强抗病性、增加效益。

功效特点：1. 改良育秧土壤结构，提高土壤通透性和保水性能，提高养分利用率。2. 有机、无机、微生物肥三元配比科学，营养全面，苗期无需追肥。3. 根际形成的优势菌种能抑制和减少病原菌的产生，减轻病虫害的发生，增强植物抗性。4. 采用天然可降解有机物等经多重生化处理制成，属绿色环保型产品，符合绿色无公害农业的要求。5. 节本增效，每盘育苗成本仅需 0.2 元。

我公司还生产国环有机认证产品“华丰有机液肥”，并为有机基地提供种植方案，现诚征各地经销代理商。

地址：江苏省淮安市楚州区白马湖农场 邮编：223216

电话：0517-85751101、85751488 传真：0517-85751488

联系人：陈忠良 手机：18952315919 网址：<http://www.jsdh.com> E-mail: dahua@jsdh.com