

## 凯氏法测定土壤全氮的方法改进

王琳

(天津市环境监测中心,天津 300191)

**摘要:** 采用凯氏法测定土壤全氮对9种不同类型的土壤进行测定,通过实验比较不同的还原剂、氧化剂和催化剂,发现以五水合硫代硫酸钠做还原剂,以硫酸为主要氧化剂,以  $K_2SO_4 + CuSO_4 + TiO_2$  做催化剂,具有操作简便、省时、无污染的优点。该方法加标回收率 82.5% ~ 96.0%, 标样测试相对误差 1.4%, 精密度 1.9% ~ 10.8%, 检出限 14 mg/kg。

**关键词:** 土壤全氮;凯氏法;方法改进;不同类型的土壤

中图分类号: X833

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-03-0033-05

### Method Improvement of Kjeldahl Method for Determination of Total Nitrogen in Soil

WANG Lin

(Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

**ABSTRACT:** The total nitrogen in soils of 9 different types was determined by Kjeldahl method. By comparing the different reductant, antioxidants and catalyst in the environment, it proves that it is best to take the Sodium Thiosulfate Pentahydrate as reductant; the Sulfuric acid as the main antioxidant; and the  $CuSO_4 + K_2SO_4 + TiO_2$  as catalyst. It is convenient, time saving and no pollution. The results shows that the recoveries of nitrogen are 82.5% ~ 96.0%, the relative error of reference material of soil are 1.4%, the relative standard deviations of soils of 9 different types are between 1.9% ~ 10.8%, and the detection limit is 14 mg/kg.

**KEY WORDS:** total nitrogen in soils; Kjeldahl method; method improvement; soils of different types

测定土壤氮含量的方法主要有干烧法和湿烧法,沿用至今已有百余年的历史。湿烧法消煮液中的铵态氮可用蒸馏法、扩散法、比色法、流动注射法、光谱法和电极法等测定<sup>[1,2]</sup>。干烧法使用专门的仪器将还原的氮气用气相色谱、差分热导和吸附-脱附等方法测定。实现上述两种途径的常用方法是凯氏蒸馏法和元素分析法。目前,在欧美等发达国家广泛采用元素分析法(ISO13878)<sup>[3]</sup>。这种方法是使样品在高温纯氧环境中燃烧后,分离出氮气,并被热导检测器检测<sup>[4]</sup>。其具体操作简单,安全系数高,工作环境无污染,省时省工,精密度高,适用于大批样品的测定。但是,所需仪器昂贵,需要技术人员调试和维护,其分析范围较小,取样量极低,会致使测量值变异性相对加大<sup>[5]</sup>。国内以凯氏蒸馏法为主要测定方法,凯氏蒸馏法(简称“凯氏法”)属于湿烧法,是全氮分析的一种经典方法。1883年,丹麦人凯道尔为研究蛋白质的变化首次创立了该蒸馏分析方法,经推广和改进用来测定全氮含量<sup>[5]</sup>。这种方法对实验仪器设备要求简单,价格较低,但是操作较复杂。相关方法依据包

括:GB/T 7173—1987、ISO11261、《土壤农化分析(第三版)》等<sup>[6-8]</sup>。ISO11261方法操作相对简单,用  $TiO_2$  代替混合催化剂中的硒粉,安全系数较高,工作环境无污染,但是方法适用范围很窄,消解时间长,而且试剂、实验容器、实验设备等与国内市售的有较大差异,很难广泛推广。国标方法 GB/T 7173—1987 适用范围也比较窄,而且在实际应用中存在以下几个方面的问题:(1)现行国标方法把全氮的测定分成两种:一种是包括硝酸盐氮和亚硝酸盐氮;一种是不包括硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。全氮测定顾名思义就是包括各种形态氮的含量,所以这种分类方式不妥。(2)操作步骤繁琐,消化时间长。(3)所用的混合催化剂  $K_2SO_4 + CuSO_4 + Se$ , 在消煮过程中有剧毒物质  $H_2Se$  产生,对环境造成污染并给操作者带来一定的安全隐患。(4)消解所用的酸只有硫酸,这对于有机质含量高难于消

收稿日期: 2012-02-20; 修订日期: 2012-04-10

基金项目: 国家环境保护标准制修订项目(961)。

作者简介: 王琳(1979—),女,高级工程师,硕士,从事实验室分析质控工作。

化的土壤样品根本不能消化完全。《土壤农化分析(第三版)》与国标方法 GB/T 7173—1987 相似,虽然增加了一些消解方法,但是并没有说明各个消解方法的差异性,数据的可比性较差。另外,朱江等利用金属氧化物的纳米粉末在适当的条件下可催化断裂 C—C、C—H、C—O 等有机价键的特性<sup>[9]</sup>,将纳米 ZnO、TiO<sub>2</sub>代替传统混合催化剂 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Se 用于全氮测定,虽然避免了在消煮过程中有剧毒物质 H<sub>2</sub>Se 产生,消除了安全隐患,但是该方法消解时间较长,而且对于方法的适用范围没有做详细的说明。

针对以上缺陷,比较国标方法 GB/T 7173—1987、ISO11261、《土壤农化分析(第三版)》以及其他文献提到的方法,结合国内现有的监测机构的能力水平,选择最佳实验条件。通过对不同土壤类型的测试,扩大方法的适用范围。通过标样测定、加标回收实验、精密度实验等验证方法的准确度和精密度。

## 1 实验准备

### 1.1 主要仪器设备

主要仪器设备包括:土壤样品粉碎机、玛瑙研钵、土壤筛、带孔专用消解器或 300 W 变温电热板、凯氏氮蒸馏装置以及常用玻璃容器。具体要求见 GB/T 7173—1987。

### 1.2 主要试剂

主要试剂包括:浓硫酸、高氯酸、硫酸钾、五水合硫酸铜、二氧化钛、硒粉、五水合硫代硫酸钠、氢氧化钠、硼酸、盐酸、混合指示剂等。具体要求见 GB/T 7173—1987。

## 2 实验过程及结果讨论

### 2.1 还原剂的选择

现行国标方法把全氮的测定分成两种:一种是包括硝酸盐氮和亚硝酸盐氮;一种是不包括硝酸盐氮和亚硝酸盐氮,这是没有必要的,全氮测定顾名思义就是包括各种形态氮的含量。原国标方法使用的还原剂是铁粉,操作过程复杂,如果使用五水合硫代硫酸钠粉末做还原剂,操作方便快捷,效果较好。为验证五水合硫代硫酸钠粉末的还原效果,通过无机氮的加标回收实验来证明。一般土壤中的无机氮含量小于 10%,因此根据土壤的全氮含量确定加标量(加标量为无机氮含量的 0.5 ~ 2

倍),对 9 种不同的土样(黏质潮土、重壤质潮土、果园砂土、滨海盐土、粗骨性褐土、淋溶褐土、沙质潮土、石灰性褐土和农田土)加入硝酸钾标准溶液(含氮 100 μg/mL)进行加标回收实验,结果见表 1。

由表 1 得到,使用五水合硫代硫酸钠粉末作为还原剂,无机氮加标回收率为 91.0% ~ 100.0%。该方法操作方便快捷,效果较好,所以可以选用五水合硫代硫酸钠粉末作为还原剂。

表 1 无机氮的加标回收实验结果

| 土样名称  | 本底氮量/μg | 加标量/μg | 测定量/μg | 回收量/μg | 回收率/% |
|-------|---------|--------|--------|--------|-------|
| 黏质潮土  | 489.5   | 50.0   | 535.0  | 45.5   | 91.0  |
| 重壤质潮土 | 251.5   | 20.0   | 270.5  | 19.0   | 95.0  |
| 果园砂土  | 216.0   | 20.0   | 234.0  | 18.0   | 90.0  |
| 滨海盐土  | 133.5   | 10.0   | 143.5  | 10.0   | 100.0 |
| 粗骨性褐土 | 838.0   | 50.0   | 885.0  | 46.5   | 93.0  |
| 淋溶褐土  | 368.0   | 20.0   | 387.0  | 19.0   | 95.0  |
| 沙质潮土  | 168.0   | 20.0   | 188.0  | 20.0   | 100.0 |
| 石灰性褐土 | 430.5   | 50.0   | 478.5  | 48.0   | 96.0  |
| 农田土   | 660.0   | 50.0   | 707.0  | 47.0   | 94.0  |

### 2.2 氧化剂的选择

采用不同的氧化剂对 9 种不同土壤类型进行测定,选用的氧化剂包括:

#### (1) 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

称样 0.500 0 g 置于 50 mL 凯氏烧瓶中,加水约 2 mL,使土壤完全湿润,再加 5 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。摇匀后盖上漏斗,放在电炉上消化至灰白色。

#### (2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HClO<sub>4</sub>

称样 0.500 0 g 置于 50 mL 凯氏烧瓶中,加水少许使完全湿润,加 5 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,瓶口加盖漏斗,在通风柜中加热至冒烟,消化 5 min,稍冷加 70% 高氯酸(HClO<sub>4</sub>)1 滴,继续消化 5 min,如溶液仍有颜色,再加高氯酸反复消化数次,至溶液呈纯白色或浅黄色为止。

#### (3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

称样 0.500 0 g 置于 50 mL 凯氏烧瓶中,加水少许使完全湿润,加 5 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,瓶口加盖漏斗,在通风柜中加热至冒烟,消化 5 min,稍冷加 30% 双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)2 滴,继续消化 5 min,如溶液仍有色,再加双氧水反复消化数次,至溶液呈纯白色为止。

以原国标方法所得结果为 100%,比较采用不同氧化剂时,土壤全氮的测定结果,选出最优的氧化剂。结果见表 2。

由表 2 得到,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>法消解时间短,但是氮有损失,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法氮的损失较大,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub>法测定结果偏低,但偏差不大。而对于消解 2 h 以上仍颜色较深或有机物含量高的土样,加入高氯酸使得消解更完全彻底。综合时间等因素考虑,主要采用硫酸消解,如果在土壤样品消煮过程中,长时间不能消煮完全,可以冷却后加几滴高氯酸后再消煮。

表 2 氧化剂的选择实验结果

| 土样名称  | 浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 法 |          |          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HClO <sub>4</sub> 法 |          |          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 法 |          |          |
|-------|------------------------------------|----------|----------|---|----------|----------|---|----------|----------|
|       | 含氮量/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> )     | 产率/<br>% | 时间/<br>h | 含氮量/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> )                      | 产率/<br>% | 时间/<br>h | 含氮量/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> )                                  | 产率/<br>% | 时间/<br>h |
| 黏质潮土  | 902                                | 100      | 4.5      | 938   | 104.0    | 2        | 743   | 82.4     | 2        |
| 重壤质潮土 | 511                                | 100      | 4        | 460   | 90.0     | 2        | 425   | 83.2     | 2        |
| 果园砂土  | 435                                | 100      | 4        | 391   | 89.9     | 12       | 364   | 83.7     | 12       |
| 滨海盐土  | 266                                | 100      | 2        | 253   | 95.1     | 1.5      | 236   | 88.7     | 1.5      |
| 粗骨性褐土 | 1 700                              | 100      | 4.5      | 1 464   | 86.1     | 2        | 1 310   | 77.1     | 2        |
| 淋溶褐土  | 743                                | 100      | 4        | 660   | 88.8     | 2        | 594   | 79.9     | 2        |
| 沙质潮土  | 333                                | 100      | 2        | 313   | 94.0     | 2        | 269   | 80.8     | 2        |
| 石灰性褐土 | 849                                | 100      | 4        | 746   | 87.9     | 2        | 688   | 81.0     | 2        |
| 农田土   | 1 299                              | 100      | 4.5      | 1 138   | 87.6     | 2        | 1 029   | 79.2     | 2        |
| 平均值   | —                                  | 100      | 4        | —   | 91.5     | 2        | —   | 81.8     | 2        |

2.3 催化剂的选择

原国标方法使用的是混合催化剂 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Se 催化剂,在消煮过程中有剧毒物质 H<sub>2</sub>Se 产生,对环境造成污染并给操作者带来一定的安全隐患。利用纳米粉末在适当的条件下可催化断裂 C—C、C—H、C—O 等有机价键的特性<sup>[3]</sup>,将 TiO<sub>2</sub>纳米粉末代替硒粉用于全氮测定。准确称取 9 种土壤各 0.500 0 g 放入 50 mL 凯氏瓶中,分别加入两种不同的催化剂,加少量水润湿后再加 5 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,置于电热板上消解至瓶内土壤呈现灰白。取下冷却,加碱蒸馏,以硼酸吸收,用盐酸滴定氨氮含量。以原国标方法所得结果为 100%,比较使用不同的催化剂进行消化时的测定结果,从而选择催化效果较好的催化剂(表 3),选用的催化剂包括:(1)K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Se 催化剂,配制方法参照 GB/T 7173—1987。(2)K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + TiO<sub>2</sub> 催化剂。

称取 200 g 硫酸钾、6 g 五水合硫酸铜和 6 g 二

氧化钛于玛瑙研钵中充分混均,研细。每次消解加入 1.1 g 催化剂。

通过表 3 比较得到,二氧化钛粉末替代硒粉测定结果无明显差异,而且操作方便快捷,安全无污染。

表 3 催化剂的选择实验结果

| 土样名称  | Se 粉混合物催化消解                    |      | TiO <sub>2</sub> 混合物催化消解       |       |
|-------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------|
|       | 含氮量/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 产率/% | 含氮量/<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 产率/%  |
| 黏质潮土  | 902                            | 100  | 920                            | 102.0 |
| 重壤质潮土 | 511                            | 100  | 508                            | 99.4  |
| 果园砂土  | 435                            | 100  | 435                            | 100   |
| 滨海盐土  | 266                            | 100  | 265                            | 99.6  |
| 粗骨性褐土 | 1 700                          | 100  | 1 687                          | 99.2  |
| 淋溶褐土  | 743                            | 100  | 740                            | 99.6  |
| 沙质潮土  | 333                            | 100  | 336                            | 100.9 |

续表3

| 土样名称  | Se 粉混合物催化消解                      |      | TiO <sub>2</sub> 混合物催化消解         |       |
|-------|----------------------------------|------|----------------------------------|-------|
|       | 含氮量/<br>(mg · kg <sup>-1</sup> ) | 产率/% | 含氮量/<br>(mg · kg <sup>-1</sup> ) | 产率/%  |
| 石灰性褐土 | 849                              | 100  | 850                              | 100.1 |
| 农田土   | 1 299                            | 100  | 1 329                            | 102.3 |
| 平均值   | —                                | 100  | —                                | 100.3 |

2.4 消煮过程

凯氏法测定土壤全氮的样品消煮过程对测量结果有重要影响,对于消煮过程中温度等要进行严格的控制。通过大量的实验经验总结,按以下消煮步骤操作效果较好:称取适量土样 0.200 0 ~ 1.000 0 g (含氮约 1 mg),精确到 0.1 mg。将土样放入长颈烧瓶(或试管)中,用少量水(约 0.5 ~ 1 mL)润湿,再加入 4 mL 浓硫酸,瓶口盖上小漏斗,转动烧瓶使其混合均匀,浸泡数小时(或过夜)。使用干燥的长颈漏斗将 0.5 g 硫代硫酸钠粉末加到烧瓶底部(如果无机氮含量低可以忽略,这一步可以省略),放在消解器(或电热板)上加热,待冒烟后关火。冷却后,加入 1.1 g 混合催化剂粉末,摇匀,在消解器(或电热板)上消煮。消煮温度不能超过 400℃,使白烟到达瓶颈 1/3 处回旋,待消煮液和土样全部变成灰白色稍带绿色后,再继续消煮 1 h 停火(在土壤样品消煮过程中,如果长时间消煮,土样颜色仍然很深,可以冷却后加几滴高氯酸后再消煮)。在消煮土样的同时,做空白测定,除不加土样外其

他操作皆与测定土样相同。另外,同时测定土样水分含量。

2.5 方法的精密度

2.5.1 标准样品的精密度实验

将一种低含量的土壤样品(滨海盐土)分成 3 份,分别加入 0.50,1.00,3.00 mL 的标准溶液(L-谷氨酸标准溶液,含氮 500 μg/mL),对上述 3 份样品分别平行测定 6 次,结果见表 4。

表4 精密度测试数据

|   | 试样   |      |       |       |
|---|------|------|-------|-------|
|   | 浓度 1 | 浓度 2 | 浓度 3  |       |
| 1   | 230  | 528  | 1 189 |       |
| 2   | 249  | 499  | 1 235 |       |
| 测定结果/<br>(mg · kg <sup>-1</sup> )           | 3    | 212  | 512   | 1 221 |
| 4   | 224  | 530  | 1 280 |       |
| 5   | 268  | 553  | 1 196 |       |
| 6   | 218  | 511  | 1 254 |       |
| 平均值 $\bar{x}$ /<br>(mg · kg <sup>-1</sup> ) | 234  | 522  | 1 229 |       |
| 标准偏差 $S$ /<br>(mg · kg <sup>-1</sup> )      | 21.1 | 19.0 | 34.7  |       |
| 相对标准<br>偏差 $RSD$ /%                         | 9.1  | 3.6  | 2.8   |       |

2.5.2 实际样品的精密度实验

对 9 种不同的土样分别平行测定 6 次,计算每种土样的标准偏差和变异系数,结果见表 5。

表5 精密度实验结果

| 土样名称  | 测定值/(mg · kg <sup>-1</sup> ) |       |       |       |       |       | 平均值<br>/(mg · kg <sup>-1</sup> ) | 标准偏差<br>/(mg · kg <sup>-1</sup> ) | 变异系<br>数/% |
|-------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------------------|-----------------------------------|------------|
|       | 1                            | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |                                  |                                   |            |
| 黏质潮土  | 910                          | 892   | 988   | 1 008 | 945   | 973   | 953                              | 45.4                              | 4.8        |
| 重壤质潮土 | 524                          | 489   | 516   | 508   | 495   | 513   | 508                              | 13.2                              | 2.6        |
| 果园砂土  | 444                          | 418   | 417   | 428   | 449   | 453   | 435                              | 15.9                              | 3.7        |
| 滨海盐土  | 311                          | 272   | 259   | 265   | 261   | 222   | 265                              | 28.5                              | 10.8       |
| 粗骨性褐土 | 1 727                        | 1 600 | 1 689 | 1 627 | 1 718 | 1 763 | 1 687                            | 62.5                              | 3.7        |
| 淋溶褐土  | 723                          | 762   | 751   | 740   | 741   | 726   | 740                              | 14.8                              | 2.0        |
| 沙质潮土  | 328                          | 345   | 353   | 345   | 313   | 333   | 336                              | 14.5                              | 4.3        |
| 石灰性褐土 | 838                          | 893   | 852   | 832   | 867   | 820   | 850                              | 26.5                              | 3.1        |
| 农田土   | 1 309                        | 1 345 | 1 362 | 1 294 | 1 319 | 1 345 | 1 329                            | 25.8                              | 1.9        |

由表4和表5的测定结果可知,该实验室内测定结果精密度的1.9%~10.8%。

2.6 方法准确度

2.6.1 加标回收实验

对9种不同的土样加入L-谷氨酸标准溶液(含氮400 μg/mL)进行加标回收实验,结果见表6,得到该测定方法的加标回收率为82.5%~96.0%。

表6 有机氮的加标回收实验结果

| 土样名称  | 本底氮量/<br>μg | 加标量/<br>μg | 测定量/<br>μg | 回收量/<br>μg | 回收率/<br>% |
|-------|-------------|------------|------------|------------|-----------|
| 黏质潮土  | 509.0       | 400.0      | 879.5      | 370.5      | 92.6      |
| 重壤质潮土 | 250.0       | 200.0      | 415.0      | 165.0      | 82.5      |
| 果园砂土  | 213.5       | 200.0      | 405.5      | 192.0      | 86.0      |
| 滨海盐土  | 262.0       | 250.0      | 469.6      | 83.0       | 83.0      |
| 粗骨性褐土 | 837.5       | 400.0      | 1221.5     | 384.0      | 96.0      |
| 淋溶褐土  | 372.0       | 200.0      | 558.0      | 196.0      | 88.0      |
| 沙质潮土  | 166.0       | 100.0      | 251.0      | 85.0       | 85.0      |
| 石灰性褐土 | 438.0       | 200.0      | 621.5      | 183.5      | 91.8      |
| 农田土   | 667.5       | 400.0      | 1045       | 377.5      | 94.4      |

2.6.2 有证标准样品的测定

对从中国计量科学研究院购买标准土壤样品华北平原GSS-13,标准值为(720 ± 90) mg/L,平行测定6次,计算标准偏差和变异系数,结果见表7。

由表7得到,采用优化的实验条件对标准土壤样品的测定结果均合格,变异系数为1.2%,相对误差为1.4%。

表7 有证标准样品测定结果

| 测定值/(g·kg <sup>-1</sup> ) |     |     |     |     |     | 平均值/<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) | 变异系<br>数/% | 相对误<br>差/% |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------------|------------|------------|
| 1                         | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   |                               |            |            |
| 114                       | 710 | 701 | 718 | 702 | 707 | 723                           | 710        | 1.2        |

2.7 检出限的确定

根据滴定管所产生的最小液滴的体积和称样量计算:滴定管的最小液滴为0.05 mL,当取样量为0.5 g时,方法检出限为:

$$DL(N)(\text{mg/kg}) = 0.05(\text{mL}) \times 0.01(\text{mol/L}) \times 14(\text{g/mol}) \times 10^3 / 0.5(\text{g}) = 14(\text{mg/kg})。$$

2.8 测定范围的确定

测定下限:以4倍的检出限作为测定下限,即  $RQL = 4 \cdot MDL = 56 \text{ mg/kg}$ 。

3 结论

通过实验证明,采用凯氏法测定土壤全氮时,以五水合硫代硫酸钠粉末做还原剂,以硫酸为主要氧化剂(长时间不能消煮完全可冷却后加几滴高氯酸),以  $K_2SO_4 + CuSO_4 + TiO_2$  做催化剂,不仅简便、省时、无污染,而且准确度高,精密度好,检出限低。该方法适用于各种土壤类型。

[参考文献]

[1] 蔡利华,奉文贵. 流动注射法测土壤全氮全磷[J]. 塔里木农垦大学学报,2002,14(1):25-28.  
 [2] 段立珍. 两种测定土壤全氮量的方法比较[J]. 安徽农业技术师范学院学报,1997,11(4):57-58.  
 [3] ISO13878 Soil quality — Determination of total nitrogen content by dry combustion [S].  
 [4] 范志影. 用凯氏法和杜马斯法测定植物样品中的全氮[J]. 现代科学仪器,2007(1):46-47.  
 [5] 江伟. 凯氏蒸馏法和元素分析仪法测定沉积物中全氮含量的异同及意义[J]. 地球化学,2006,35(3):319-324.  
 [6] GB/T 7173—1987 土壤全氮测定法—半微量凯氏法[S].  
 [7] ISO11261 Soil quality — Determination of total nitrogen — Modified Kjeldahl method [S].  
 [8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京:中国农业出版社,2000:42-49.  
 [9] 朱江. 纳米  $TiO_2$  粉末在土壤全氮测定中的催化作用[J]. 安徽化工,2000,103(2):19-20.