

### 农田土壤中铵态氮、硝态氮的测定 流动注射分析法

Determination of ammonium nitrogen and nitrate nitrogen

in agricultural soil — Flow injection analysis

地方标准信息服务平台

2015 - 02 - 01 发布

2015 - 03 - 01 实施

---



## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009和GB/T 20001.4-2001给出的规则起草。

本标准由吉林省农业委员会提出并归口。

本标准起草单位：吉林省农业科学院。

本标准主要起草人：魏春雁、樊慧梅、杨建、马虹、刘笑笑、仇建飞、何智勇、王莹、张振都、蔡红梅、宋志峰、蔡玉红、牛红红、张之鑫、武巍、张国辉、王巍巍、王丽、孟繁磊、王晓慧、黄璜。

地方标准信息服务平台



# 农田土壤中铵态氮、硝态氮的测定 流动注射分析法

## 1 范围

本标准规定了流动注射分析法测定农田土壤中铵态氮、硝态氮含量的原理、试剂和材料、仪器与设备、样品采集保存制备、分析步骤、结果计算、重复性和再现性。

本标准适用于农田土壤中铵态氮、硝态氮含量的测定。

本标准方法铵态氮、硝态氮的最低检测限均为 0.03 mg/kg。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

HJ 634-2012 土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法

NY/T 52 土壤水分测定法

NY/T 1121.1 土壤检测 第1部分：土壤样品的采集、处理和贮存

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**农田土壤** agricultural soil

用于种植各种粮食作物、蔬菜、水果、纤维和糖料作物、油料作物、花卉、药材、草料等作物的农业用地土壤。

### 3.2

**铵态氮** ammonium nitrogen

以铵离子 ( $\text{NH}_4^+$ ) 及其盐类或分子态氨 ( $\text{NH}_3$ ) 形态存在的含氮化合物。

### 3.3

**硝态氮** nitrate nitrogen

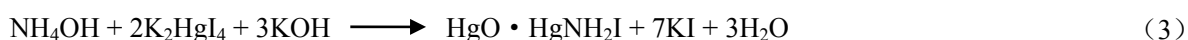
以硝酸根离子 ( $\text{NO}_3^-$ ) 及其盐类形态存在的含氮化合物。

## 4 原理

流动注射分析技术是把一定体积的试样溶液注入到一个流动着的，非空气间隔的试剂溶液（或水）载流中，被注入的试样溶液流入反应盘管，形成一个区域，并与载流中的试剂混合、反应，再进入到流通检测器进行测定分析及记录。

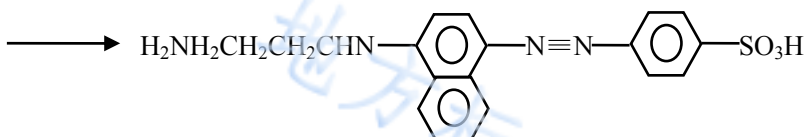
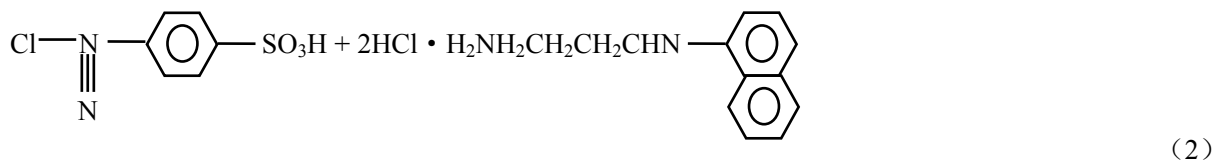
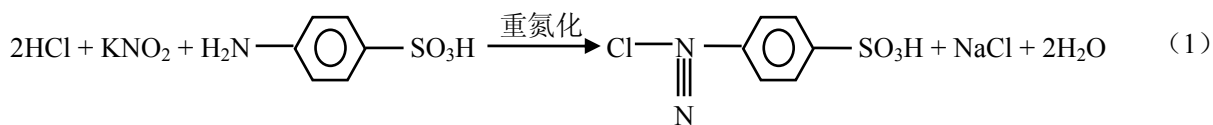
#### 4.1 铵态氮

土壤试样用氯化钾溶液浸提、过滤，浸提液经流动注射系统时，铵离子在碱性条件下与纳氏试剂络合生成黄色络合物，在 590 nm 波长下有最大吸收。交换作用与络合反应式如下：



#### 4.2 硝态氮

土壤试样用氯化钾溶液浸提、过滤，浸提液经流动注射系统时，硝酸根被镉柱还原成亚硝酸根，亚硝酸根离子与 4-氨基苯磺酸胺反应生成重氮盐，再与 N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐偶联生成红色染料，在 540 nm 波长下有最大吸收。反应式如下：



### 5 试剂和材料

除非另有注明，本标准所用试剂均为分析纯试剂，水为 GB/T 6682 规定的三级水以上。

#### 5.1 铵态氮

5.1.1 氯化钾 (KCl)：优级纯。

5.1.2 氢氧化钠 (NaOH)。

5.1.3 氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl)：优级纯，于 105 °C 下烘干 2 h~3 h，备用。

5.1.4 氯化钾溶液 [c(KCl) = 1 mol/L]：称取 74.55 g 氯化钾 (5.1.1)，用适量水溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。

5.1.5 氢氧化钠溶液 [c(NaOH) = 0.5 mol/L]：称取 10.0 g 氢氧化钠 (5.1.2)，用无 CO<sub>2</sub> 水溶解，移入 500 mL 容量瓶中，用无 CO<sub>2</sub> 水定容，混匀。

5.1.6 纳氏试剂（应按 HJ 535-2009 中 4.4.2 配制）。

5.1.7 显色剂：量取 10.0 mL 纳氏试剂（5.1.6），加水稀释并定容至 500 mL，混匀，此溶液有效期为 24 h。

5.1.8 氯化铵标准储备液 [ $\rho$  (NH<sub>4</sub>Cl) = 1000 mg/L]：称取 3.819 g 氯化铵（5.1.3），用适量水溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。4 °C 下避光保存，有效期三个月，或使用有证标准物质。

5.1.9 氯化铵标准使用液 [ $\rho$  (NH<sub>4</sub>Cl) = 20 mg/L]：量取 5.0 mL 氯化铵标准储备液（5.1.8）于 250 mL 容量瓶中，然后用氯化钾溶液（5.1.4）稀释定容，混匀。用时现配。

## 5.2 硝态氮

5.2.1 氯化钾 (KCl)：优级纯。

5.2.2 磺胺（4-氨基苯磺酰胺，C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S）。

5.2.3 NED (N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐，C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · 2 HCl)。

5.2.4 盐酸 (HCl, 37%)。

5.2.5 磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%)。

5.2.6 亚硝酸钠 (NaNO<sub>2</sub>)：于 105 °C 下烘干 2 h~3 h，备用。

5.2.7 硝酸钠 (NaNO<sub>3</sub>)：于 105 °C 下烘干 2 h~3 h，备用。

5.2.8 氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl)：于 105 °C 下烘干 2 h~3 h，备用。

5.2.9 氨水 (NH<sub>4</sub>OH)。

5.2.10 尿素。

5.2.11 亚硝酸试粉。

5.2.12 无铵活性炭和无硝态氮活性炭。

5.2.13 氯化钾溶液 [ $c$  (KCl) = 1 mol/L]：同 5.1.4。

5.2.14 氯化铵缓冲液：称取 85 g 氯化铵（5.2.8）溶于 500 mL 水中，溶液平衡至室温。加入氨水（5.2.9）约 12 mL，用水稀释，调节 pH 到 8.5，定容至 1000 mL，混匀。

5.2.15 磺胺溶液：称取 5.0 g 磺胺（5.2.2）溶解在 250 mL 水中，加 25 mL 盐酸（5.2.4），仔细搅拌混合后，移入 500 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。4 °C 下避光保存，有效期三个月。

注：配制此溶液可使用 50 mL 磷酸（5.2.5）代替 25 mL 盐酸（5.2.4）。

5.2.16 NED 溶液：称取 0.500 g NED（5.2.3）溶于 250 mL 水，移入 500 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。4 °C 下避光保存，此溶液有效期 7d。

5.2.17 硝酸钠标准储备液 [ $\rho$  (NaNO<sub>3</sub>) = 1000 mg/L]：称取 6.068 g 硝酸钠（5.2.7），用适量水溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。4 °C 下避光保存，有效期三个月，或使用有证标准物质。

5.2.18 硝酸钠标准使用液 [ $\rho$  (NaNO<sub>3</sub>) = 20 mg/L]：量取 5.0 mL 硝酸钠标准储备液（5.2.17）于 250 mL 容量瓶中，然后用氯化钾溶液（5.2.13）稀释定容，混匀。用时现配。

## 6 仪器与设备

6.1 流动注射分析仪：配铵态氮、硝态氮通道和自动进样装置。

6.2 天平：感量  $\pm$  0.0001 g、感量  $\pm$  0.001 g、感量  $\pm$  0.01 g。

6.3 pH 计。

6.4 振荡器：振荡频率可达 180 r/min。

6.5 还原镉柱：将硝态氮还原为亚硝态氮，流动注射分析仪配备。

6.6 针孔式过滤器：0.45  $\mu$ m，水系。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集

应按照NY/T 1121.1的规定采集样品。

### 7.2 样品的保存

应按照HJ 634-2012中6.2的规定保存样品。

### 7.3 试料制备

将采集后的土壤样品去除杂物，过4 mm样品筛，混匀，制备过程中应防止交叉污染。

### 7.4 浸提液制备

#### 7.4.1 待测浸提液制备

称取20.0 g试料(7.3)，于250 mL具塞锥形瓶(或聚乙烯瓶)中，加入100 mL氯化钾溶液(5.2.13)，室温下振荡器中振荡1 h。使用中速滤纸过滤，之后采用针孔式过滤器0.45 μm(6.6)进行过滤，制得待测浸提液，上机测定。

注1：试料(7.3)分成两份，一份用于测定待测组分含量；另一份用于测定水分含量(K)，测定方法按照NY/T 52；二者测定需同时进行。

注2：如果土壤浸提液由于有机质而有较深的颜色，则可用无铵活性炭和无硝态氮活性炭(5.2.12)除去。

注3：土壤中亚硝酸根的干扰：如果亚硝酸根超出了1 mg/L时，一般每10 mL浸提液中加入20 mg尿素(5.2.10)，并放置过夜，以掩蔽亚硝酸根。检查亚硝酸根的方法：可取待测液5滴于白瓷板上，加入亚硝酸试粉(5.2.11)0.1 g，用玻璃棒搅拌后，放置10 min，如有红色出现，即有约1 mg/L亚硝酸根存在。如果红色极浅或无色，则可省去上述步骤。

注4：浸提液需要在24 h之内分析完毕，否则应在4℃下保存，保存时间不超过7 d。

#### 7.4.2 空白浸提液制备

加入100 mL氯化钾溶液(5.1.4)于250 mL具塞锥形瓶(或聚乙烯瓶)中，按照与待测浸提液制备(7.4.1)相同步骤制备空白浸提液。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器参考条件

进行测定前，参照仪器使用说明书，选择工作条件和制定工作参数(参见附录A)。

### 8.2 标准曲线

#### 8.2.1 铵态氮

分别量取0.0 mL、0.5 mL、2.5 mL、5.0 mL、10.0 mL、25.0 mL氯化铵标准使用液(5.1.9)于一组100 mL容量瓶中，用氯化钾溶液(5.1.4)定容，混匀，制备标准系列溶液，铵态氮浓度分别为0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L。此标准溶液用时现配。按仪器参考条件测定，将流动注射分析仪的溶液吸管分别置于氢氧化钠溶液(5.1.5)和显色剂(5.1.7)中，待基线稳定后依次进样测定各标准系列溶液的浓度，仪器自动绘制标准曲线并计算线性回归方程。



注：分析前参照仪器使用说明书，调整显色剂吸光度在450 mAU~600 mAU范围，检查气体扩散膜的效率，如膜失效立即更换。

### 8.2.2 硝态氮

分别量取 0.0 mL、0.5 mL、2.5 mL、5.0 mL、10.0 mL、25.0 mL 硝酸钠标准使用液（5.2.14）于一组100 mL容量瓶中，用氯化钾溶液（5.2.13）定容，混匀，制备标准系列溶液，硝态氮浓度分别为 0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L。此标准溶液用时现配。按仪器参考条件测定，将流动注射分析仪的溶液吸管分别置于氯化铵缓冲液（5.2.14）、磺胺溶液（5.2.15）和NED溶液（5.2.16）中，待基线稳定后依次进样测定各标准系列溶液的浓度，仪器自动绘制标准曲线并计算线性回归方程。

注：分析前参照仪器使用说明书，检查镉柱还原效率，如效率低应活化，活化后仍未能满足要求时应更换镉柱。

### 8.3 待测浸提液测定

做两份试料的平行测定。取待测浸提液（7.4.1）和相应的标准工作溶液，作单点或多点校准，以峰高定量。标准工作液及试样溶液中的铵态氮、硝态氮响应值均应在仪器检测的线性范围之内。

### 8.4 空白试验

取空白浸提液（7.4.2），按照与待测浸提液测定（8.3）相同步骤测定进行平行操作。

## 9 结果计算

9.1 样品中铵态氮/硝态氮含量按公式（1）和公式（2）进行计算。

$$V = V_1 + \frac{m \times K}{d_{H_2O}} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

$V$ ——浸提液的体积与土壤中水分的体积之和（mL）；

$V_1$ ——浸提液的体积，单位为毫升（mL）；

$m$ ——新鲜试样的质量，单位为克（g）；

$K$ ——新鲜试样含水量，单位为百分数（%）；

$d_{H_2O}$ ——水的密度，1.0 g/mL。

$$W_N = \frac{(C - C_0) \times V}{m \times (1 - K)} \times n \dots \dots \dots (2)$$

式中：

$W_N$ ——样品中铵态氮/硝态氮含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

$C$ ——测定的试料中铵态氮/硝态氮含量，单位为毫克每升（mg/L）；

$C_0$ ——测定的空白试料中铵态氮/硝态氮含量，单位为毫克每升（mg/L）；

$V$ ——见公式（1）；

$m$ ——见公式（1）；

$K$ ——见公式（1）；

$n$ ——稀释倍数，浸提总体积/吸取体积。

9.2 平行测定结果用算术平均值表示，数值修约按照 GB/T 8170 执行，结果保留到小数点后两位。

## 10 重复性和再现性

### 10.1 重复性

在重复性条件下，获得的两次平行独立测定结果 $>10.00$  mg/kg时，相对偏差应不超过5%；获得的两次平行独立测定结果 $\leq 10.00$  mg/kg时，相对偏差应不超过10 %。

### 10.2 再现性

在再现性条件下，获得的两次平行独立测定结果 $>10.00$  mg/kg时，相对偏差应不超过10%；获得的两次平行独立测定结果 $\leq 10.00$  mg/kg时，相对偏差应不超过20 %。

地方标准信息服务平台

附 录 A  
(资料性附录)

流动注射分析仪铵态氮、硝态氮测定工作参数

A.1 流动注射分析仪铵态氮、硝态氮测定工作参数

流动注射分析仪铵态氮、硝态氮测定工作参数见表A.1。

表A.1 铵态氮、硝态氮测定工作参数

检测项目	参比波长 nm	测量波长 nm	注射体积 $\mu\text{l}$	注射时间 s	充满时间 s	测量时间 s	样品杯时间 s	冲洗时间 s	泵速 r/min
铵态氮	720	590	40	20	30	50	30	20	40
硝态氮	720	540	40	20	40	60	40	20	40

地方标准信息服务平台