

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□□□—20□□

土壤质量 全氮的测定 凯氏法

**Soil quality-determination of
total nitrogen-modified Kjeldahl method**

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	i
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	5
附录 A(资料性附录).....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中全氮的监测方法，制定本标准。

本标准规定了土壤样品中全氮含量的测定方法，本标准适用于各种类型土壤中全氮含量的测定。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制定。

本标准主要起草单位：天津市环境监测中心。

本标准验证单位：国家环境保护恶臭污染控制重点实验室、农业部环境保护科研检测所、天津市河东区环境监测站、天津市塘沽区环境监测站、天津市东丽区环境监测站、天津市河北区环境监测站。

本标准由国家环境保护部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤质量 全氮的测定 凯氏法

1 适用范围

本标准规定了土壤样品中全氮含量的凯氏法测定方法。

方法适用于各种土壤类型。全氮包括有机氮（如蛋白质、氨基酸、核酸、尿素等）、硝态氮、亚硝态氮以及氨氮，还包括部分联氮、偶氮和叠氮等含氮化合物。

当取样量为 0.5g 时，本标准的方法最低检出限为 14 mg/kg，测定下限为 56 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ/T 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 方法原理

风干土壤样品在浓硫酸的氧化作用下将亚硝态氮氧化为硝态氮后，用硫代硫酸钠使全部的硝态氮还原为铵态氮。然后在混合催化剂的参与下，用浓硫酸消煮，使各种含氮有机化合物经过复杂的高温分解反应转化为硫酸铵，有机质被氧化成二氧化碳，样品中的无机铵态氮也转化为硫酸铵。再用浓碱蒸馏使硫酸铵变为氨蒸出后被硼酸吸收，用标准盐酸溶液滴定，由空白滴定和样品滴定消耗标准盐酸溶液的体积差计算氨氮含量，根据氨氮含量计算土壤中的全氮含量。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂和蒸馏水。

4.1 浓硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

4.2 浓盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

4.3 高氯酸： $\rho(\text{HClO}_4) = 1.768 \text{ g/ml}$ 。

4.4 无水碳酸钠：基准试剂。

4.5 混合催化粉末：200g 硫酸钾、6g 的五水合硫酸铜和 6g 二氧化钛于玻璃研钵中充分混均，研细。

4.6 五水合硫代硫酸钠粉末：将五水合硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）研磨后过 0.25mm (60 目)筛。

4.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/L}$

称取 400g 氢氧化钠溶解于 500ml 水中，冷却至室温后稀释至 1000ml。

4.8 硼酸溶液： $c(\text{H}_3\text{BO}_3)=20\text{g/L}$

称取 20g 硼酸溶解于水中，稀释至 1000ml。

4.9 碳酸钠标准溶液： $c(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)=0.0500\text{mol/L}$

称取 2.6498g（于 250^oC 烘干 4h）的无水碳酸钠（4.4），溶于少量水中，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中，保存时间不要超过一周。

4.10 盐酸标准贮备溶液： $c(\text{H}^+)\approx 0.0500\text{mol/L}$

用分度吸管吸取 4.20ml 浓盐酸（4.2），并用水稀释至 1000ml，此溶液浓度 $\approx 0.0500\text{mol/L}$ 。其准确浓度按下法标定：

用无分度吸管吸取 25.00ml 碳酸钠标准溶液（4.9）于 250ml 锥形瓶中，加水稀释至约 100ml，加入 3 滴甲基橙指示液，用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色，记录盐酸标准溶液用量。按下式计算其准确浓度：

$$C = \frac{25.00 \times 0.0500}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

V ——盐酸标准溶液用量，ml。

4.11 盐酸标准溶液： $c(\text{H}^+)\approx 0.0100\text{mol/L}$

吸取 50.00ml 盐酸标准贮备溶液（4.10）于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

4.12 混合指示剂：将 0.1g 的溴甲酚绿和 0.02g 的甲基红溶解于 100ml 的无水乙醇中。

5 仪器设备

5.1 粉碎机。

5.2 玛瑙研钵。

5.3 分样筛：孔径 2mm（10 目）；0.25mm（60 目）。

5.4 分析天平：感量为 0.0001g。

5.5 长颈烧瓶或试管（适合放在消解器上）：容积 50ml 或 100ml。

5.6 带孔专用消解器或 300W 变温电热板。

5.7 凯氏氮蒸馏装置（见图 1）。

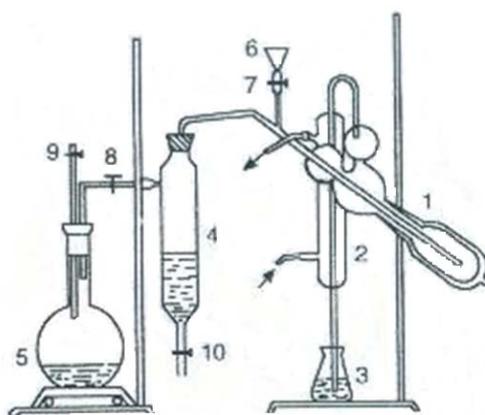


图1 凯氏氮蒸馏装置

1—蒸馏瓶；2—冷凝器；3—承受瓶；4—水分筒；

5—蒸汽发生器；6—加碱小漏斗；7、8、9—螺旋夹；10—开关

5.8 滴定管(最小刻度 $\leq 0.1\text{ml}$): 25ml 或 50ml。

5.9 锥形瓶: 容积 150ml。

5.10 一般实验室常用仪器。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

土壤样品采集和保存参照 HJ 166 相关规定执行。

6.2 试样的制备

将土壤样品置于风干盘中，平摊成 2~3cm 厚的薄层，先剔除植物、昆虫、石块等残体，用铁锤或瓷质研磨棒压碎土块，每天翻动几次，自然风干。

统分混匀风干土壤，采用四分法，取其两份，一份留存，一份研磨至全部通过 2mm (10 目) 土壤筛。取 10g~20g 过筛后的土壤样品，研磨至全部通过 0.25mm (60 目) 土壤筛，装于样品袋或样品瓶中，待测。

6.3 干物质含量的测定

准确称取过 2mm (10 目) 筛后的土壤样品，参照 HJ 613-2011 测定土壤的干物质含量。

7 分析步骤

7.1 试料的制备

称取适量试样 (6.2) 0.2000g~1.0000g(含氮约 1mg)，精确到 0.1mg，放入长颈烧瓶 (或试管) (5.5) 中，用少量水 (约 0.5ml~1ml) 润湿，再加入 4ml 浓硫酸(4.1)，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)，待测。

7.2 消解

使用干燥的长颈漏斗将 0.5g 硫代硫酸钠粉末(4.6)加到烧瓶底部 (如果无机氮含量低，这一步可以省略)，放在消解器 (或电热板) (5.6) 上加热，待冒

烟后关火。冷却后，加入 1.1g 混合催化剂粉末(4.5)，摇匀，在消解器（或电热板）上消煮。消煮温度不能超过 400^L，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 1h 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。）。

7.3 测定

7.3.1 按照图 1 连接蒸馏装置，蒸馏前先检查蒸馏装置是否漏气，并通过水的馏出液将管道洗净。

7.3.2 待消煮液冷却后，向长颈烧瓶中加入少量水，摇匀，转移到凯氏氮蒸馏瓶中，再用水冲洗瓶颈多次（共加水约 30ml~40ml），连接到凯氏氮蒸馏装置上(5.7)。在 150ml 锥形瓶中加入 5ml 硼酸溶液(4.8)和 3 滴混合指示剂(4.12)吸收馏出液，导管管尖伸入吸收液液面以下。将凯氏瓶成 45°斜置，缓缓沿壁加入 10mol/L 氢氧化钠溶液(4.7)20ml，使在瓶底形成碱液层。迅速连接氮球和冷凝管，摇动凯氏氮使溶液充分混合，通入蒸汽开始蒸馏，待馏出液体积约 50ml 时，蒸馏完毕。用少量已调节至 pH4.5 的水洗涤冷凝管的末端。用盐酸标准溶液（4.11）滴定，溶液由蓝绿色变为红紫色，记录所用盐酸标准溶液体积。

注 1：土壤消煮时，温度不能超过 400^L，使白烟到达瓶颈 1/3 处回旋，以防瓶壁温度过高而使铵盐受热分解，导致氮的损失。

注 2：在土壤样品消煮过程中，如果长时间不能消煮完全，可以冷却后加几滴高氯酸后再消煮。

注 3：如果消解后烧瓶中的沉淀物附着在瓶壁上，可加入少量水后使用超声波振荡器将其溶于水中，再完全转移至蒸馏瓶中。

注 4：如果样品含量大于 10⁴mg/kg,可以改用浓度为 0.0500mol/L 的盐酸标准溶液滴定。

7.4 空白试验

长颈烧瓶（或试管）中不加入试料，按照步骤 7.1~7.3 测定，记录所用盐酸标准溶液体积。

注 5：空白样消耗盐酸标准溶液的体积应小于 1.50ml。

8 结果计算与表示

土壤中全氮的含量（mg/kg）按公式（2）计算：

$$w_N = \frac{(V_1 - V_0) \times c(H^+) \times M_N \times 1000}{m} \times \frac{100 + w_{H_2O}}{100} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w_N ——土壤中全氮的含量，mg/kg；

V ——馏出液体积，ml；

V_1 ——样品消耗盐酸标准溶液的体积, ml;

V_0 ——空白消耗盐酸标准溶液的体积, ml;

$c(\text{H}^+)$ ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

M ——氮的摩尔质量, 14g/mol;

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——土壤样品的含水率, %;

m ——称取土样的重量, g。

当样品含量小于 100 mg/kg 时, 结果保留到个位; 当结果大于 100 mg/kg 时, 结果保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 个实验室对含全氮浓度为 250mg/kg、500 mg/kg 和 1500 mg/kg 的统一样品进行了测定: 实验室内相对标准偏差为: 2.0%~12.1%、3.1%~7.3%、2.2%~4.8%; 实验室间相对标准偏差为: 5.1%、6.9%、5.0%; 重复性限为: 66.0mg/kg、77.4 mg/kg、122 mg/kg; 再现性限为 71.1mg/kg、126mg/kg、220mg/kg。

9.2 准确度

6 个实验室对含氮量分别为 265mg/kg、435mg/kg 和 1329mg/kg 的实际土壤样品进行了加标分析测定: 加标回收率分别为 88.4%~105%、88.2%~109%、87.3%~99.4%; 加标回收率最终值为 (94.0±11.8) %、(96.0±14.0) %、(92.9±7.8) %。

4 个实验室对含氮量为 (720±90) mg/L 标准样品进行了分析测定, 相对误差最终值为 (-0.5±4.4) %

9.3 空白值

对 6 个实验室的 20 次空白值数据进行统计分析, 得到空白值 (空白样品所消耗的盐酸标准溶液体积) 为 0.20~1.50ml, 平均值为 0.75ml, 控制上限为 1.44ml。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品应至少作一个全程序空白, 样品测定结果中应扣除空白值, 空白值 (空白样品所消耗的盐酸标准溶液体积) 应小于 1.50ml。

10.2 平行样测定

每批样品应进行 20%的平行样品测定，当 5 个样品以下时，平行样不少于 1 个。平行双样测量结果相对偏差应在 15%以内。

10.3 标准样品测定

每批要带测质控平行双样，测定值必须落在质控样保证值（在 95%的置信水平）范围之内。

10.4 样品加标回收率测定

如果没有标准土壤样品，每批样品应进行 10%~20%的回收率测定，样品数不足 10 个时，适当增加加标比率。实际样品加标回收率应在 80%~120%以内。

附录 A

（资料性附录）

精密度和准确度

附表 A.1 精密度测试数据汇总表

单位：mg/kg

实验室号	样品 1			样品 2			样品 3		
	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	s_i	RSD _i (%)
1	246	29.7	12.1	520	26.9	5.2	1331	41.1	3.1
2	252	19.3	7.6	541	30.6	5.7	1402	46.5	3.3

3	273	28.8	10.6	512	37.4	7.3	1270	60.3	4.8
4	274	5.47	2.0	612	19.1	3.1	1462	42.2	2.9
5	280	21.3	7.6	523	25.8	4.9	1317	29.4	2.2
6	269	27.6	10.3	525	22.3	4.2	1355	35.5	2.6
\bar{x}	267			539			1356		
S'	13.5			37.1			67.7		
RSD' (%)	5.1			6.9			5.0		
重复性限 r	66.0			77.4			122		
再现性限 R	71.1			126			220		

附表 A. 2 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品1	样品2	样品3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	90.0	94.2	91.7
2	88.4	88.2	93.8
3	94.0	94.6	92.2
4	94.8	96.8	99.4
5	105	109	87.3
6	91.4	93.3	92.7
\bar{P} (%)	93.9	96.0	92.9
S_P (%)	5.9	7.0	3.9

附表A. 3 有证标准样品测试数据汇总表

实验室号	华北平原GSS-13含量 (mg/kg)	
	\bar{x}_i	RE_i (%)
1	702	-2.5
2	716	-0.6
3	739	2.6
4	—	—
5	—	—

6	711	-1.3
$\overline{RE}(\%)$	—	-0.5
$S_{RE}(\%)$	—	2.2

附表 A.4 空白值（空白样品所消耗的盐酸标准溶液体积）测试数据汇总表 单位：ml

实验室号	1	2	3	4	5	6
平均值 \bar{x}_i	0.66	0.76	0.71	0.74	1.12	0.48
标准偏差 S_i	0.16	0.23	0.30	0.31	0.20	0.16
\bar{x}	0.75					
$S = \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{6}}$	0.23					
$\bar{x} + 3S$	1.44					