ICS 13.080.10
CCS B 11

DB65

新 疆 维 吾 尔 自 治 区 地 方 标 准

DB 65/T 4631.2—2023

土壤检测方法 有效态元素的测定 第 2 部分：水解性氮含量的测定

Soil testing methods—Determination of available elements
—Part 2: Determination of hydrolyzable nitrogen content

××××－ ××－ ××发布 ××××－ ××－ ××实施

新疆维吾尔自治区市场监督管理局 发 布

目　　次

前言 II
1　范围 1
2　规范性引用文件 1
3　术语和定义 1
4　原理 2
5　试剂和材料 2
6　仪器和设备 3
7　样品 3
8　试验步骤 3
9　试验数据处理 4
10　精密度 4
11　质量保证和质量控制 4
12　试验报告 5
附录A　（资料性）　从实验室间试验结果得到的统计数据 6

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件为DB 65/T 4631的第2部分。DB 65/T 4631《土壤检测方法　有效态元素的测定》分为9个部分：

——第1部分：通则和指南
——第2部分：水解性氮含量的测定
——第3部分：交换性钾、交换性钠、交换性钙、交换性镁含量的测定
——第4部分：有效硼含量的测定
——第5部分：有效钼含量的测定
——第6部分：交换性锰含量的测定
——第7部分：易还原锰含量的测定
——第8部分：有效硫含量的测定
——第9部分：有效硅含量的测定

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件附录A为资料性。

本文件由新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局提出和归口。

本文件起草单位：新疆维吾尔自治区矿产实验研究所。

本文件主要起草人：刘军、张小毅、蒋莉、余蕾、张淼、刘权、时天昊、朱丽琴、加丽森•依曼哈孜、母章、史修伟、查安、张朝青、艾力尼亚孜•吐尔逊。

本文件实施应用中的疑问，请咨询新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局。

对本文件的修改意见建议，请反馈至新疆维吾尔自治区市场监督管理局（新疆乌鲁木齐市天山区新华南路167号）、新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局（新疆乌鲁木齐市沙依巴克区友好南路388号）或起草单位新疆维吾尔自治区矿产实验研究所（新疆乌鲁木齐市沙依巴克区克拉玛依西路2号）、新疆维吾尔自治区标准化研究院（乌鲁木齐市新市区河北东路188号）。

新疆维吾尔自治区市场监督管理局：联系电话0991-2817197，传真0991-311250，邮编830004。

新疆维吾尔自治区地质矿产勘查开发局：联系电话0991-4856338，传真0991-4841517，邮编830000。

新疆维吾尔自治区矿产实验研究所：联系电话0991-4856472，传真0991-4812312，邮编830000。

新疆维吾尔自治区标准化研究院：联系电话0991-2810215，传真0991-2810215，邮编830011。

土壤检测方法　有效态元素的测定
第 2 部分：水解性氮含量的测定

警示——使用本文件的人员应有正规实验室的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1　范围

本文件规定了采用凯氏定氮法测定土壤水解性氮的原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、试验步骤、试验数据处理、精密度、质量保证和质量控制及试验报告的要求。

本文件适用于酸性、中性和碱性土壤中水解性氮含量的测定。当称样量为2.00 g时，方法检出限为3 mg/kg，测定下限为12 mg/kg。

2　规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件，不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2　测量方法与结果的准确度（准确度与精密度）　第2部分：确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法

GB/T 6379.4　测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）　第4部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 6682　分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 12805　实验室玻璃仪器　滴定管

GB/T 12807　实验室玻璃仪器　分度吸量管

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

水解性氮 alkali-hydrolyzed nitrogen

土壤中能够被植物吸收的氮。或称碱解氮，也叫有效氮，能反映土壤近期内氮素供应情况，包括无机态氮(铵态氮、硝态氮)及易水解的有机态氮(氨基酸、酰铵和易水解蛋白质)。在本文件规定的条件下用碱液处理土壤时，易水解的有机氮及铵态氮转化为氨，硝态氮则先经硫酸亚铁转化为铵。能够在碱性条件下，全部蒸馏出来的氨氮。

3.2

凯氏定氮法kjeldahl determination

是由丹麦化学家凯道尔于1833年建立的测定化合物或混合物中总氮量的一种方法。在该文件指使用凯氏定氮仪进行蒸馏的过程。

4 原理

土壤样品置于凯氏定氮仪中，用氢氧化钠和锌-硫酸亚铁进行还原和水解，使硝态氮和其它易水解氮转化成铵态氮，经蒸馏后被定量吸收在2 %的硼酸溶液中，控制一定时间或蒸馏体积。用标准酸进行滴定并计算水解性氮含量。

5 试剂和材料

5.1 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，所用水应符合 GB/T 6682 规定的二级水用水要求。

5.2 四硼酸钠（硼砂 $Na_2B_4O_7$•$10H_2O$，优级纯）必须保存于相对湿度 60 %～70 %的空气中，以确保四硼酸钠含 10 个结晶水，通常可在干燥器的底部放置氯化钠和蔗糖的饱和溶液（并有二者的固体存在），密闭容器中空气的相对湿度即为 60 %～70 %。

5.3 盐酸[ρ(HCl)=1.19 g/mL]。

5.4 锌-硫酸亚铁还原剂：称取磨细并通过 0.25 mm 筛孔的硫酸亚铁（$FeSO_4$•$7H_2O$）50.0 g 和 10.0 g 锌粉（Zn）混匀，贮于棕色瓶中，用之前检查试剂空白。

5.5 氢氧化钠溶液（3.6 mol/L）：称取 144 g 氢氧化钠用水溶解并定容至 1 L，使用之前检查试剂空白。

5.6 硼酸指示剂吸收液（20 g/L）：称取 20.0 g 硼酸（H_3BO_3）用水溶解并定容至 1 L。每升硼酸溶液中加入甲基红-溴甲酚绿混合指示剂 20.0 mL，并用稀盐酸或稀碱（稀氢氧化钠溶液）调节至紫红色（葡萄酒色），此时该溶液的 pH 为 4～5。

5.7 四硼酸钠标准溶液[c(1/2$Na_2B_4O_7$)＝0.010 00 mol/L]：准确称取 0.476 5 g 四硼酸钠（5.2）溶于水中，定容至 250 mL。

5.8 盐酸标准溶液（0.01 mol/L）。

5.8.1 盐酸标准溶液（0.1 mol/L）：每升水中注入 8.4 mL 盐酸（5.3），充分混匀。

5.8.2 盐酸标准溶液（0.01 mol/L）：量取 100 mL 的 0.1 mol/L 盐酸标准溶液定容于 1 L，充分混匀；使用四硼酸钠标准溶液（5.7）标定。

5.8.3 盐酸标准溶液标定方法：吸取四硼酸钠标准溶液（5.7）25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中，加入 2 滴溴甲酚绿-甲基红指示剂（5.9），使用的盐酸标准溶液（5.8.2）滴定至溶液变酒红色为终点。同时做空白试验。盐酸标准溶液的浓度按下式(1)计算，重复标定三次，计算平均值。

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1 - V_0} \qquad \cdots\cdots (1)$$

式中：

c_1——盐酸标准溶液的浓度（5.8.2），单位为摩尔每升（mol/L）；

c_2——四硼酸钠标准溶液的浓度（5.7），单位为摩尔每升（mol/L）；

V_2——用去四硼酸钠标准溶液（5.7）的体积，单位为毫升（mL）；

V_1——盐酸标准溶液（5.8.2）的体积，单位为毫升（mL）；

V_0——空白试验用去盐酸标准溶液的体积，单位为毫升（mL）。

5.9　甲基红-溴甲酚绿混合指示剂：称取 0.50 g 溴甲酚绿（$C_{21}H_{14}Br_4O_5S$）及 0.10 g 甲基红（$C_{15}H_{15}N_3O_2$）于玛瑙研钵中研细，使用少量 95 %乙醇研磨至全部溶解后，用 95 %乙醇定容至 100 mL，该指示剂 30 ℃以下保存，贮存期不超过 2 个月。

6　仪器和设备

6.1　滴定管、分度吸量管应符合 GB/T 12805、GB/T 12807 的规定。
6.2　蒸馏装置：凯氏定氮仪。
6.3　分析天平：分度值 0.01 g、0.1 mg、0.01 mg。
6.4　凯氏瓶：200 mL。
6.5　锥形瓶：150 mL。

7　样品

7.1　样品采集与保存：

土壤样品的采集和保存方法按照 NY/T 1121.1 规定的方法进行。样品采集、运输和保存过程应避免污染和待测元素损失。实验室保存样品应密封存放，保持室内干燥，避免日光、潮湿、高温和酸碱气体等的影响，室温保存。

7.2　样品的制备：

除去土壤样品中的枝棒、叶片、石子等异物，置于阴凉处自然风干，严禁暴晒或烘烤。按照 NY/T 1121.1 规定的要求，将采集的土壤样品进行风干后，研磨至全部通过 2 mm 孔径尼龙筛，去除 2 mm 以上的石砾，研磨过程中不可随意遗弃样品。样品的制备过程应避免污染和待测元素损失。

8　试验步骤

8.1　蒸馏

8.1.1　称取通过 2 mm 筛的风干土样 1.00 g～2.00 g（7.2），精确至 0.01 g，于 200 mL 凯氏瓶（6.4）中，加入 1 g 锌-硫酸亚铁还原剂（5.4），摇匀。待蒸馏。
8.1.2　蒸馏前，按照仪器说明书检查凯氏定氮仪，并用去离子水空蒸至盐酸标准溶液（5.8）消耗量为 0.02 mL 以下，将管道清洗干净。往 150 mL 锥形瓶（5.5）中加硼酸指示剂吸收液（5.6）3 mL～5 mL，置于定氮仪冷凝管下端，管口插入硼酸溶液中，以免吸收不完全。将凯氏瓶接到凯氏定氮仪上，加 10 mL 氢氧化钠溶液（5.5）进行蒸馏，馏出液约达 75 mL 以后，即蒸馏完毕。

8.2　滴定

用0.01 mol/L盐酸标准溶液（5.8）滴定，颜色由绿色刚变为淡紫红为终点。同时做空白试验和标准土样测定。

8.3　空白试验

随同试样进行空白试验，所用试剂应取自同一试剂瓶，加入同等的量。

8.4 验证试验

随同试样同时分析同类型、含量相近的土壤有效态成分分析标准物质。

9 试验数据处理

按下式(2)计算土壤中水解性氮含量 ω_N，以毫克每千克（mg/kg）表示。

$$\omega_N = \frac{(V - V_0)cM}{mW_{dm}} \times 1000 \quad \cdots\cdots（2）$$

式中：

V ——盐酸标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；

V_0 ——空白试验盐酸标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；

c ——盐酸标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

M ——氮的摩尔质量，（M=14）；

m ——风干土样质量，单位为克（g）；

W_{dm}——土壤干物质含量，单位为百分含量（%）。

计算结果，水解性氮表示到整数位。

10 精密度

10.1 在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 1 给出的水平范围内，其绝对差值不超过重复性限（r），超过重复性限（r）的情况不超过 5 %，重复性限（r）按表 1 所列方程式计算。

10.2 在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 1 给出的水平范围内，其绝对差值不超过再现性限（R），超过再现性限（R）的情况不超过 5 %，再现性限（R）按表 1 所列方程式计算。

10.3 分析方法精密度见表 1。分析方法精密度数据由 7 家实验室分别对 4 个不同含量水平的土壤样品进行 3 次平行试验确定的。

表 1 方法精密度

单位为 mg/kg

土壤有效态元素	范围和水平 m	重复性限 r	再现性限 R
水解性氮	59～263	r=0.0324 m +1.0526	R=-0.0831 m +0.3142

11 质量保证和质量控制

11.1 在试验进行前一定要首先对空白样品进行试验，主要目的：一是检查凯氏定氮仪整个蒸馏系统是否存在污染情况；二是检查试剂空白。每批样品至少做 2 个空白试样，其测定结果均应低于方法检出限。

11.2 由于水解性氮是无机氮与易水解有机氮的总和，氢氧化钠的浓度对其测定结果影响很大。氢氧化钠的浓度过低时，易水解有机氮水解不完全，检测结果偏低；氢氧化钠的浓度过高时，某些难水解有机氮发生部分水解，导致结果偏高。由于每个实验室使用的凯氏定氮仪有差别，使用凯氏定氮仪时，碱解蒸馏时，由于蒸馏过程靠热蒸气驱赶氨，蒸馏管中不断有热蒸馏水进入，对起水解作用的氢氧化钠溶液

的浓度产生了稀释作用。因此氢氧化钠的浓度还要根据标准物质试验情况进行稍微调整，以保持氢氧化钠溶液浓度在蒸馏前控制在 1.2 mol/L～1.8 mol/L 之间。本文件推荐氢氧化钠的浓度为 3.6 mol/L。

11.3　每批样品至少测定 5 %平行双样，样品数量少于 20 个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果允许相对偏差应≤5 %；当测定结果≤50 mg/kg 时，绝对偏差≤2.5 mg/kg。

11.4　每 20 个样品或每批次样品至少分析一个与土壤酸碱性相匹配的土壤有证标准物质或实验室质控样品，标准物质测定值需要落在标准物质参考值不确定度控制范围内。

12　试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——所使用的标准（包括发布或出版年号）；

——所使用的方法（如果标准中包括几个方法）；

——结果；

——试验过程观察到的异常现象；

——试验日期。

附　录　A
（资料性）
从实验室间试验结果得到的统计数据

A.1　方法重复性限、再现性限

根据GB/T 6379.2确定了土壤中水解性氮测量方法的重复性限与再现性限，统计分析结果见表A.1。

表A.1　重复性限和再现性限的统计分析

样品水平	GBW 07494	GBW 07497	GBW 07498	YXT-4
参加实验室数目（p）	7	7	7	7
可接受结果（p）	7	7	7	7
平均值 mg/kg	59	145	263	85
标准值 mg/kg	58	143	248	—
重复性标准差 S_r（mg/kg）	1.0	3.1	3.5	1.5
再现性标准差 S_R（mg/kg）	1.2	3.6	8.3	2.5
重复性限 r（mg/kg）	2.8	8.8	9.8	4.1
再现性限 R（mg/kg）	3.3	10.2	23.1	6.9

A.2　方法正确度评估

按照GB/T6379.4 规定的方法，对土壤中水解性氮测量方法正确度进行了统计评估，置信区间($\delta-AS_R\leqslant\delta\leqslant\delta+AS_R$)包含0，测量方法的偏倚在置信水平$\alpha$=5 %下不显著，统计分析结果见表A.2。

表A.2　正确度统计结果

单位为mg/kg

成分	标准物质编号	$\bar{y}$	μ	S_r	S_R	γ	A	δ	δ-AS_R	δ+AS_R	不确定度
水解性氮	GBW 07494	59	58	1	1	1.2	0.5	1	0	1	3
	GBW 07497	145	143	3	4	1.2	0.5	2	0	4	8
	GBW 07498	263	248	3	8	2.4	0.7	15	9	20	25

注：$\bar{y}$ 为测定平均值；μ为标准物质推荐值；$\gamma=S_R/S_r$，S_R为再现性标准差，S_r为重复性标准差；

$A=1.96\sqrt{\dfrac{n(\gamma^2-1)+1}{\gamma^2 pn}}$，$n$ 为单位测定次数，p 为可接受结果的实验室数；

δ 为测量方法的偏倚；δ-AS_R，δ+AS_R 为置信区间。