ICS 65.020
B 04
备案号：60800-2018

DB22

吉 林 省 地 方 标 准

DB 22/T 2270—2018
代替 DB22/T 2270-2015

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 farmland soil — Flow injection analysis

本标准仅供内部使用 不得翻印
本标准仅供内部使用 不得翻印

2018－07－30 发布　　2018－08－30 实施

吉林省质量技术监督局　发布

本标准仅供内部使用 不得翻印
本标准仅供内部使用 不得翻印

前　言

本标准按照GB/T 1.1-2009 和 GB/T 20001.4-2015给出的规则起草。

本标准代替DB22/T 2270-2015《农田土壤中铵态氮、硝态氮的测定 流动注射分析法》。与DB22/T 2270-2015相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

——增加了“警示”部分；

——标准范围中将“最低检出限”修改为“检出限”；

——标准范围中增加“定量限”内容；

——修改了“试剂和材料”部分内容；

——修改了“铵态氮测定：调整显色剂吸光度”部分内容；

——修改了“硝态氮测定：镉柱保存、活化和检查还原效率”部分内容；

——增加“质量保证和控制”一章；

——增加“试验报告”一章；

——增加“特殊情况”一章。

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：仇建飞、杨建、刘笑笑、武巍、王巍巍、樊慧梅、马虹、王莹、王嵩、顾月欣、李君梅、魏春雁。

本标准代替了DB22/T 2270-2015。

本标准历次版本发布情况为：

——DB22/T 2270-2015。

本标准仅供内部使用 不得翻印

本标准仅供内部使用 不得翻印
本标准仅供内部使用 不得翻印

农田土壤中铵态氮、硝态氮的测定 流动注射分析法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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、硝态氮的检出限均为 0.03 mg/kg，定量限均为0.1 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 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

HJ 634 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本。

3.1

农田土壤 farmland 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（NH_4^+）及其盐类或分子态氨（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（NO_3^-）及其盐类形态存在的含氮化合物。

4 原理

本标准仅供内部使用 不得翻印

样品溶液与试剂在蠕动泵的推动下进入化学反应模块，在密闭的管路中连续流动，被气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序和比例混合、反应，显色完全后进入流动检测池进行测定分析及记录。

4.1 铵态氮

土壤样品用氯化钾溶液浸提、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：



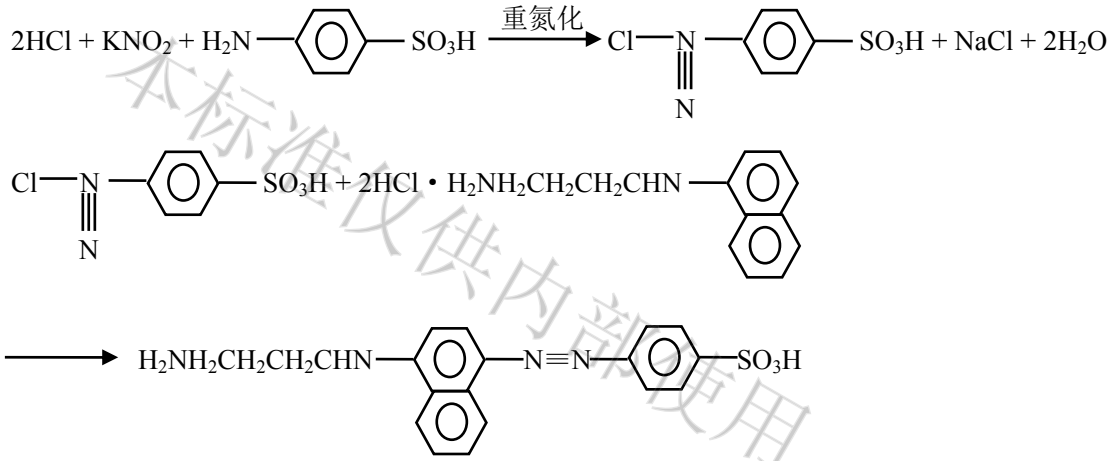
（1）

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NaCl + NH_4OH \quad (2)$$

$$NH_4OH + 2K_2HgI_4 + 3KOH \longrightarrow HgO \cdot HgNH_2I + 7KI + 3H_2O \quad (3)$$

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：



（1）

（2）

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。

5.1 水， GB/ T 6682，三级

5.2 铵态氮

5.2.1 氯化钾（KCl），CAS 7447-40-7，优级纯。

5.2.2 氢氧化钠（NaOH），CAS 1310-73-2。

5.2.3 氯化铵（NH_4Cl），CAS 12125-02-9，优级纯，于 105 ℃ 下烘干 2 h～3 h，置于干燥器中备用。

5.2.4 碘化汞（HgI_2），CAS 7774-29-0。

5.2.5 碘化钾（KI），CAS 7681-11-0。

5.2.6 盐酸（HCl，37%），CAS 7647-01-0。

本标准仅供内部使用 不得翻印

5.2.7 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。

5.2.8 氢氧化钠溶液[c（NaOH）=0.5 mol/L]，称取 10.0 g 氢氧化钠（5.1.2），用水溶解，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.2.9 氢氧化钠溶液[c（NaOH）=0.01 mol/L]，称取 0.2 g 氢氧化钠（5.1.2），用水溶解，移入 500 mL 容量瓶中，稀释至刻度。

5.2.10 盐酸溶液[c（HCl）=0.01 mol/L]，量取 1.0 ml 盐酸（5.1.4），用适量水溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。

5.2.11 纳氏试剂，碘化汞-碘化钾-氢氧化钠（HgI_2-KI-NaOH）溶液。称取 16.0 g 氢氧化钠（5.2.2）溶于 50 mL 水中，冷却至室温。称取 7.0 g 碘化钾（5.2.5）和 10.0 g 碘化汞（5.2.4），溶于水中，然后将此溶液在搅拌下，缓慢加入到上述 50 mL 氢氧化钠溶液中，用水稀释至 100 mL。贮于聚乙烯瓶内，用橡皮塞或聚乙烯盖子盖紧，存放暗处，可稳定一个月。

5.2.12 显色剂，量取 10.0 mL 纳氏试剂（5.1.9），加水稀释并定容至 500 mL，混匀，此溶液有效期为 24 h。

5.2.13 氯化铵标准储备液[c（NH_4Cl）=1000 mg/L]，称取 3.8190 g 氯化铵（5.1.3），用适量水溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，稀释至刻度。4 ℃下避光保存，有效期 3 个月，或使用有证标准物质。

5.2.14 氯化铵标准使用液[c（NH_4Cl）=20 mg/L]，量取 5.0 mL 氯化铵标准储备液（5.1.11）于 250 mL 容量瓶中，然后用氯化钾溶液（5.1.5）稀释定容，混匀。用时现配。

5.3 硝态氮

5.3.1 氯化钾（KCl），CAS 7447-40-7，优级纯。

5.3.2 磺胺（4-氨基苯磺酰胺，C6H8N2O2S），CAS 63-74-1。

5.3.3 NED（N-(1-萘基)-乙二胺二盐酸盐，C12H14N2 · 2 HCl），CAS 1465-25-4。

5.3.4 盐酸（HCl，37%），CAS 7647-01-0。

5.3.5 磷酸（H_3PO_4，85%），CAS 7664-38-2。

5.3.6 亚硝酸钠（$NaNO_2$），CAS 7623-00-0，于 105 ℃下烘干 2 h～3 h，置于干燥器中备用。

5.3.7 硝酸钠（$NaNO_3$），CAS 7631-99-4，105 ℃下烘干 2 h～3 h，置于干燥器中备用。

5.3.8 氯化铵（NH_4Cl），CAS 12125-02-9，于 105 ℃下烘干 2 h～3 h，置于干燥器中备用。

5.3.9 氨水（NH_4OH，28%～29%），CAS 1336-21-6。

5.3.10 尿素（$CO(NH_2)_2$），CAS 57-13-6。

5.3.11 无铵活性炭和无硝态氮活性炭。

5.3.12 氯化钾溶液[c（KCl）=1 mol/L]，同 5.2.7。

5.3.13 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。

5.3.14 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 ℃下避光保存，有效期三个月。

5.3.15 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 ℃下避光保存，此溶液有效期 7d。

5.3.16 盐酸溶液[c（HCl）=1 mol/L]，量取 90 ml 盐酸（5.2.4），移入 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。

5.3.17 亚硝酸钠溶液[ρ（$NaNO_2$）=1000 mg/L]，称取 4.928 g 亚硝酸钠（5.2.6），用适量水溶解，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。4 ℃下避光保存，有效期三个月。

本标准仅供内部使用 不得翻印

5.3.18 亚硝酸钠溶液[ρ（$NaNO_2$）=20 mg/L]，量取 5.0 mL 亚硝酸钠溶液（5.2.18）于 100 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。

5.3.19 亚硝酸钠溶液[ρ（$NaNO_2$）=1 mg/L]，量取 5.0 mL 亚硝酸钠溶液（5.2.19）于 100 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。

5.3.20 硝酸钠标准储备液[ρ（$NaNO_3$）=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 ℃下避光保存，有效期三个月，或使用有证标准物质。

5.3.21 硝酸钠溶液[ρ（$NaNO_3$）=200 mg/L]，量取 50 mL 硝酸钠标准储备液（5.2.21）于 250 mL 容量瓶中，然后用氯化钾溶液（6.2.13）稀释定容，混匀。用时现配。

5.3.22 硝酸钠标准使用液[ρ（$NaNO_3$）=20 mg/L]，量取 5.0 mL 硝酸钠标准储备液（5.2.21）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。

5.3.23 硝酸钠溶液 [ρ（$NaNO_3$）=1 mg/L]，量取 5.0 mL 硝酸钠标准储备液（5.2.23）于 100 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 0.1 mg、1 mg 和 0.01 g。

6.3 pH 计。

6.4 往返式振荡器，振荡频率≥180 r/min。

6.5 还原镉柱，流动注射分析仪配备。

6.6 针孔式过滤器，0.45 μm，水系。

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的规定保存样品。

7.3 样品制备

将采集后的土壤样品去除杂物，过4 mm孔径样品筛，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样品（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（5.3.12），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：样品（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 中 5.1 进行；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（5.3.11）除去。

注3：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。

本标准仅供内部使用 不得翻印

7.4.2 空白浸提液制备

加入100 mL氯化钾溶液（5.3.12）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 试验步骤

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（5.2.14）于一组100 mL容量瓶中，用氯化钾溶液（5.2.7）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（5.2.8）和显色剂（5.2.12）中，待基线稳定后依次进样测定各标准系列溶液的浓度，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，如果吸光度值偏低，加入几滴0.01 mol/L 氢氧化钠溶液（5.2.9）；如果吸光度偏高，则加入几滴0.01 mol/L 盐酸溶液（5.2.10）应向指示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（5.3.22）于一组100 mL容量瓶中，用氯化钾溶液（5.2.7）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（5.3.13）、磺胺溶液（5.3.14）和NED溶液（5.3.15）中，待基线稳定后依次进样测定各标准系列溶液的浓度，计算线性回归方程。

注：应将镉柱浸泡在氯化铵缓冲液（5.3.13）中保存。如第一次使用镉柱或镉柱被长久储存再启用，应活化，向系统注射1 mol/L的盐酸溶液（5.3.16），然后注射200 mg/L的硝酸钠（5.3.21）溶液。分析前参照仪器使用说明书，检查镉柱还原效率，向系统先后注射浓度为1 mg/L亚硝酸钠（5.3.19）的溶液和注射1 mg/L硝酸钠（5.3.23）溶液。后者的吸收值应为前者吸收值的85～100%左右，如果低于此范围，则镉柱的工作效率不足，应将其进行活化处理，最后取一标准溶液注射几次并检查结果是否稳定，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 试验数据处理

本标准仅供内部使用 未经授权翻印

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。

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

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。

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

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，数值修约应按照 GB/T 8170 执行，结果保留到小数点后两位。

10 精密度

10.1 重复性要求

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≤10.00 mg/kg时，相对偏差应不超过10%。

10.2 再现性要求

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≤10.00 mg/kg时，相对偏差应不超过20%。

11 质量保证和控制

11.1 空白试验

每批样品须至少2 个实验室空白，测定结果不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

本标准仅供内部使用 不得翻印

11.2 校准有效性检查

每批样品分析均需绘制标准曲线，标准曲线的相关系数γ≥0.995。每分析10 个样品需用一个标准曲线的中间浓度标准溶液进行标准核查。其测定结果与最近一次标准曲线该点浓度的相对偏差≤10%，否则应重新绘制标准曲线。

11.3 全程序空白

每批样品至少测定1个全程序空白，空白值不得超过方法定量限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.4 准确度控制

每批样品应测定10%的加标样品，样品数量少于10 个时，应至少测定一个加标样品，铵态氮和硝态氮加标回收率均应在80%～120%之间。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

11.5 质控样

每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样，有证标准物质测定结果应在其给出的范围内，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在90%～110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

12 试验报告

如需要应给出试验报告，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；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

13 特殊情况

13.1 注意流动注射分析仪滤光片、管路和流动池等系统的保养，经常校正滤光片、清洗管路和流动池；每次实验前应检查泵管是否磨损，并及时更换已损坏的泵管；实验时检查分析仪下方是否有漏液情况。

13.2 当样品浓度超过标准曲线最高点时，应做适当的稀释。分析两个高浓度样品间要加测空白样品，测定空白值不得超过方法检出限。否则重新分析。

本标准仅供内部使用 不得翻印

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

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 μl	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

本标准仅供内部使用 不得翻印