

中华人民共和国林业行业标准

LY/T 1228—2015
代替 LY/T 1228—1999, LY/T 1229—1999, LY/T 1230—1999, LY/T 1231—1999

森林土壤氮的测定

Nitrogen determination methods of forest soils

2015-10-19 发布

2016-01-01 实施

国家林业局 发布



目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 全氮的测定	1
3.1 凯氏定氮法	1
3.2 连续流动分析仪法	5
3.3 元素分析仪法	6
4 水解性氮的测定	7
4.1 方法要点	7
4.2 试剂	7
4.3 仪器	8
4.4 测定步骤	8
4.5 结果计算	8
4.6 允许偏差	8
5 硝态氮的测定	9
5.1 酚二磺酸比色法	9
5.2 连续流动分析仪法	11
6 铵态氮的测定	13
6.1 靛酚蓝比色法	13
6.2 连续流动分析仪法	15
参考文献	17

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 LY/T 1228—1999《森林土壤全氮的测定》、LY/T 1229—1999《森林土壤水解性氮的测定》、LY/T 1230—1999《森林土壤硝态氮的测定》和 LY/T 1231—1999《森林土壤铵态氮的测定》。

本标准与 LY/T 1228—1999、LY/T 1229—1999、LY/T 1230—1999 和 LY/T 1231—1999 相比主要变化如下：

- 增加了规范性引用文件；
- 全氮的测定增加了连续流动分析仪法和元素分析仪法；
- 硝态氮的测定增加了连续流动分析仪法；
- 铵态氮的测定增加了靛酚蓝比色法和连续流动分析仪法；
- 删除了全氮测定的扩散法；
- 删除了 LY/T 1231—1999 森林土壤铵态氮的测定方法(氧化镁浸提——扩散法)；
- 修改了全氮测定的凯氏定氮法：半自动定氮仪和全自动定氮仪代替半微量凯氏定氮蒸馏装置；土样消煮增加包括硝态氮和亚硝态氮的消煮步骤；修改铵态氮的蒸馏和滴定步骤。

本标准由国家林业局提出并归口。

本标准起草单位：中国林业科学研究院林业研究所。

本标准主要起草人：焦如珍、董玉红、孙启武。

引 言

测定土壤全氮的方法主要分为湿烧法和干烧法两类。湿烧法就是硫酸消煮法,消解液中铵态氮的测定方法有蒸馏滴定法、扩散法和比色法等。其中以蒸馏滴定的凯氏法最为常用,此方法后来经过了很多改进,目前多用半自动定氮仪和全自动定氮仪测定。全氮测定还可以采用连续流动分析仪法,将复杂的手工操作简化为仪器的自动化监测,可以连续测试批量样品。干烧法是杜马斯于 1831 年创立的,但是由于早期的杜马斯法只能检测几毫克的样品,使它的实际应用受到了极大的限制,近年来,各种自动化元素分析仪的发展使得干烧法越来越普遍地被采用为土壤元素的例行分析方法。

土壤中的有效氮变化较大,国内一般用碱解扩散法测定水解性氮,此法操作简便,结果的再现性较好,而且与林木需氮情况有一定的相关性。近年来,各国广泛采用土壤铵态氮和硝态氮取代以前的土壤水解性氮指标。土壤铵态氮测定主要分直接蒸馏和浸提后测定两类方法,直接蒸馏可能使结果偏高,故目前都用中性盐(K_2SO_4 、 KCl 、 $NaCl$ 等)溶液浸提,一般多采用 2 mol/L KCl 溶液浸提,浸提液中的铵态氮可选用蒸馏、比色、氨电极和连续流动分析仪法等测定。土壤硝态氮的测定,可先用水或中性盐溶液提取,要求制备澄清无色的浸提液,浸提液中的硝态氮可用比色法、还原蒸馏法、电极法、紫外分光光度法和连续流动分析仪法等测定。

森林土壤氮的测定

1 范围

本标准规定了森林土壤氮的测定方法,采用凯氏定氮法、连续流动分析仪法和元素分析仪法测定森林土壤全氮,碱解扩散法测定森林土壤水解性氮,比色法和连续流动分析仪法测定森林土壤硝态氮和铵态氮。

本标准适用于森林土壤全氮、水解性氮、硝态氮和铵态氮的测定。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

LY/T 1210—1999 森林土壤样品的采集与制备

3 全氮的测定

3.1 凯氏定氮法

3.1.1 方法要点

土壤中的全氮在加速剂的参与下,用浓硫酸消煮,转化为铵态氮,用氢氧化钠碱化,加热蒸馏出来的氨用硼酸吸收,用酸标准溶液滴定,求出土壤全氮含量(未包括硝态氮和亚硝态氮)。包括硝态氮和亚硝态氮的土壤全氮的测定,在样品消煮前,需先用高锰酸钾将样品中的亚硝态氮氧化为硝态氮后,再用还原铁粉使硝态氮和亚硝态氮还原,转化成铵态氮。

3.1.2 试剂

所有试剂除注明外,均为分析纯。分析用水应符合 GB/T 6682 中二级水的规格要求。试验中所需标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

3.1.2.1 消解加速剂

硫酸钾(K_2SO_4)与五水硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)以 10 : 1 混合,于研钵中研细,应充分混合均匀。

3.1.2.2 硫酸

H_2SO_4 , $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

3.1.2.3 盐酸

HCl , $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

3.1.2.4 10 mol/L 氢氧化钠溶液

称取 400.0 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水,并稀释至 1 L。

3.1.2.5 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液

称取 0.40 g 氢氧化钠溶于水,定容到 100 mL。

3.1.2.6 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂

称取 0.50 g 溴钾酚绿($C_{21}H_{14}Br_4O_5S$)及 0.10 g 甲基红($C_{15}H_{15}N_3O_2$)于玛瑙研钵中研细,用少量 95%乙醇(C_2H_5OH)研磨至全部溶解,用 95%乙醇定容到 100 mL,该指示剂贮存期不超过 2 个月。

3.1.2.7 硼酸-指示剂溶液

称取 10.0 g 硼酸(H_3BO_3),溶于 1 L 水中。使用前,每升硼酸溶液中加入 5.0 mL 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂(3.1.2.6),并用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液(3.1.2.5)调节至红紫色(pH 值约 4.5)。此液放置时间不宜超过 1 周,如在使用过程中 pH 值有变化,需随时用稀酸或稀碱调节。

3.1.2.8 0.1 mol/L 硼砂溶液

称取 9.534 g 硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)溶于水,移入 500 mL 容量瓶中,用水定容至刻度。

3.1.2.9 0.02 mol/L 硼砂标准溶液

将 0.1 mol/L 硼砂溶液(3.1.2.8)准确稀释 5 倍。

3.1.2.10 0.1 mol/L 盐酸溶液或硫酸溶液

吸取 8.4 mL 盐酸(3.1.2.3),用水定容到 1 L。或吸取 5.4 mL 硫酸(3.1.2.2),缓缓加入 200 mL 水中,定容到 1 L。

3.1.2.11 0.02 mol/L 盐酸或硫酸标准溶液

将 0.1 mol/L 的盐酸溶液或硫酸溶液(3.1.2.10)准确稀释 5 倍,获得 0.02 mol/L 的盐酸或硫酸标准溶液,用硼砂标准溶液(3.1.2.9)标定。

标定:吸取 20.0 mL 0.02 mol/L 硼砂标准溶液(3.1.2.9)于 100 mL 锥形瓶中,加 1 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂(3.1.2.6),用盐酸或硫酸标准溶液(3.1.2.11)滴定至溶液由蓝色变为紫红色为终点。同时做空白试验。盐酸标准溶液的浓度按式(1)计算:

$$c = \frac{c_1 \times V_1}{V_2 - V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c —— 盐酸标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 —— 硼砂标准溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 —— 硼砂标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 盐酸标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_0 —— 空白试验消耗盐酸标准溶液体积,单位为毫升(mL)。

3.1.2.12 高锰酸钾溶液

称取 25.0 g 高锰酸钾($KMnO_4$)溶于 500 mL 水中,贮于棕色瓶中。

3.1.2.13 1 : 1 硫酸

硫酸(3.1.2.2)与水体积比为 1 : 1, 均匀混合。

3.1.2.14 辛醇

$C_3(C_2H_5)C_5H_{10}OH$ 。

3.1.2.15 还原铁粉

Fe, 磨细通过孔径 0.149 mm 筛。

3.1.3 仪器

3.1.3.1 天平(感量 0.01 g)。

3.1.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

3.1.3.3 半自动定氮仪或全自动定氮仪。

3.1.3.4 控温消煮炉。

3.1.4 测定步骤

3.1.4.1 土壤样品的制备

按 LY/T 1210—1999 规定制备土壤样品。

3.1.4.2 土壤水分含量的测定

按 LY/T 1210—1999 规定测定土样水分系数。

3.1.4.3 土样消煮

3.1.4.3.1 不包括硝态氮和亚硝态氮的消煮

称取过 0.149 mm 筛的风干土样 $1.0 \times \times \times$ g(含氮约 1 mg), 将土样送入干燥的消化管底部(勿将样品粘附在瓶壁上), 加入 2 g 加速剂(3.1.2.1), 摇匀, 加数滴水使样品湿润, 然后加 5.0 mL 浓硫酸(3.1.2.2)。将消煮管接上回流装置或插上弯颈玻璃漏斗后置于控温消煮炉上, 用小火 200 ℃ 加热(温度升到 200 ℃ 开始计时), 20 min 后, 加强火力至 375 ℃, 并以 H_2SO_4 蒸汽在瓶颈上部 1/3 处冷凝回流为宜, 待消煮液和土粒全部变成灰白稍带绿色后, 再继续消煮 1 h 后关闭电源, 冷却, 待蒸馏。

3.1.4.3.2 包括硝态氮和亚硝态氮的消煮

称取过 0.149 mm 筛的风干土样 $1.0 \times \times \times$ g(含氮约 1 mg), 将土样送入干燥的消化管底部(勿将样品粘附在瓶壁上), 加 1.0 mL 高锰酸钾溶液(3.1.2.12), 摇动消化管, 再缓缓加入 2.0 mL 1 : 1 硫酸(3.1.2.13), 不断转动消化管, 然后放置 5 min, 再加入 1 滴辛醇(3.1.2.14)。通过长颈漏斗将 0.50 g 还原铁粉(3.1.2.15)送入消化管底部, 瓶口盖上小漏斗, 转动消化管, 使铁粉与酸接触, 待剧烈反应停止时(约 5 min), 将消化管置于控温消煮炉上缓缓加热 45 min(瓶内土液应保持微沸, 以不引起大量水分丢失为宜)。待消化管冷却后, 加 2.0 g 加速剂(3.1.2.1)和 5.0 mL 硫酸(3.1.2.2), 摇匀。按 3.1.4.3.1 的步骤消煮至土液全部变为黄绿色, 再继续消煮 1 h。消煮完毕, 冷却, 待蒸馏。

3.1.4.4 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外, 其他步骤同 3.1.4.3.1 或 3.1.4.3.2。

3.1.4.5 测定

3.1.4.5.1 半自动定氮仪

3.1.4.5.1.1 蒸馏和滴定

蒸馏前先按仪器使用说明书检查定氮仪,并用去离子水空蒸至盐酸消耗量小于 0.4 mL 以下,将管道清洗干净。往 150 mL 锥形瓶中加入 10.0 mL 硼酸-指示剂溶液(3.1.2.7),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。将消化管接到定氮仪上,加入 20 mL 氢氧化钠溶液(3.1.2.4)进行蒸馏,待馏出液体积约 50 mL 时,即蒸馏完毕。用 0.02 mol/L 盐酸或硫酸标准溶液(3.1.2.11)滴定馏出液,由蓝绿色刚变为紫红色且 30 s 不褪色时为终点。记录所用酸标准溶液的体积(mL)。空白测定所用酸标准溶液的体积,一般不得超过 0.4 mL。

3.1.4.5.1.2 结果计算

用凯氏定氮法测定全氮含量,计算见式(2)和式(3):

$$W_N = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.014}{m_{\text{风}} \times k_1} \times 10^3 \dots\dots\dots (2)$$

$$k_1 = \frac{m_{\text{烘}}}{m_{\text{风}}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- W_N ——全氮含量,单位为克每千克(g/kg);
- V ——滴定样品溶液所用盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白溶液所用盐酸标准溶液的体积,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);
- 0.014 ——氮原子的毫摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);
- $m_{\text{风}}$ ——风干土样质量,单位为克(g);
- k_1 ——由风干土样换算成烘干土样的水分换算系数;
- $m_{\text{烘}}$ ——烘干土样质量,单位为克(g)。

3.1.4.5.2 全自动定氮仪

参照仪器说明,在仪器设定中设定加入 50 mL 水、40 mL 氢氧化钠溶液(3.1.2.5)和 25 mL 硼酸-指示剂溶液(3.1.2.7),输入土样质量、标准酸浓度(3.1.2.11),将消化管置于自动定氮仪上进行蒸馏、滴定,同时先做空白溶液试验测定,空白所用标准溶液的体积,仪器自动扣除空白值,自动计算和记录样品含氮量,测定完毕可直接打印测定结果。

3.1.5 允许偏差

按表 1 规定。

表 1 允许偏差

测定值 g/kg	允许偏差 g/kg
>5	0.30~0.15
5~1	<0.15~0.05
1~0.5	<0.05~0.03
<0.5	<0.03

3.2 连续流动分析仪法

3.2.1 方法要点

土壤消解液中的铵态氮与次氯酸钠反应生成氯化铵,氯化铵与水杨酸反应,形成 5-氨基水杨酸,再经氧化和络合后形成蓝色络合物,在波长 660 nm 处测定其吸收值。

3.2.2 试剂

3.2.2.1 Brij-35

30% 溶液(Bran+Luebbe No.T21-0110-06)。

3.2.2.2 缓冲溶液

分别称取 35.8 g 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 50.0 g 酒石酸钾钠($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)及 29.3 g 的氢氧化钠(NaOH)溶于 600 mL 水中,定容至 1 000 mL,再加 2.0 mL Brij-35 混匀。

3.2.2.3 水杨酸钠

称取 40.0 g 水杨酸钠($\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$)溶于 600 mL 水,加 1.0 g 硝普钠 $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,定容至 1 L。

3.2.2.4 次氯酸钠

吸取 3.0 mL 含有效氯 52.5 g/L 的次氯酸钠(NaClO)溶液于 60 mL 蒸馏水中,定容至 100 mL。

3.2.2.5 铵态氮标准溶液

称取 105 °C 烘干 2 h 的硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$,优级纯 0.471 7 g 溶于水,并定容至 1 L,制备成含铵态氮的贮存溶液 $[\rho(\text{NH}_4^+-\text{N}) = 100 \text{ mg/L}]$;使用前用水稀释 4 倍,即配制成含铵态氮的标准溶液 $[\rho(\text{NH}_4^+-\text{N}) = 25 \text{ mg/L}]$ 备用。

3.2.3 仪器

3.2.3.1 天平(感量 0.01 g)。

3.2.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

3.2.3.3 控温消煮炉。

3.2.3.4 流动分析仪。

3.2.4 测定步骤

3.2.4.1 土壤消煮

同 3.1.4.3,消解液定容到 100 mL,此溶液含硫酸的体积分数为 5%。试剂空白则用 50 mL 容量瓶定容,此溶液硫酸的体积分数为 10%。

3.2.4.2 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 3.1.4.3。

3.2.4.3 标准曲线

先加 12.50 mL 试剂空白溶液于 6 个 25 mL 容量瓶中,再分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、

4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 25 mg/L 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 标准溶液,用水定容,制备成 0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L 的标准系列溶液。

3.2.4.4 测定

参照仪器使用说明书,选择工作参数,将连续流动分析仪的溶液吸管分别置于配制好的溶液中,待基线稳定后依次测定标准溶液、空白溶液和土壤消解液。

3.2.5 结果计算

用连续流动分析法测定全氮含量,计算见式(4):

$$W_N = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times k_1 \times 10^3} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

W_N ——全氮含量,单位为克每千克(g/kg);

c ——从标准曲线上获得的样品溶液的氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——从标准曲线上获得的空白溶液的氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——消解液定容体积,取 100 mL;

m ——风干土样质量,单位为克(g);

k_1 ——由风干土样换算成烘干土样的水分换算系数。

3.2.6 允许偏差

同 3.1.5。

3.3 元素分析法

3.3.1 方法要点

样品在燃烧管中高温燃烧,使被测氮元素的化合物转化为 NO_x ,然后经自然铜的还原和杂质(如卤素)去除过程, NO_x 被转化为 N_2 ,随后氮的含量被热导检测器检测。

3.3.2 试剂和材料

3.3.2.1 标准物质试剂:苯甲酸,乙酰苯胺,2,4-二硝基苯胺及对氨基苯磺酸。

3.3.2.2 载气:氮气或氩气。

3.3.2.3 氧气。

3.3.3 仪器

3.3.3.1 天平(感量 0.1 mg)。

3.3.3.2 元素分析仪。

3.3.4 测定步骤

参照仪器使用说明书,按样品测定程序,测定土壤样品的氮含量。

3.3.5 计算

用元素分析法测定全氮含量,计算见式(5):

$$W_N = \frac{X}{k_1} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

W_N ——全氮含量,单位为克每千克(g/kg);

X ——仪器测量信号所转换成相应的含氮量,单位为毫克每千克(mg/kg);

k_1 ——由风干土样换算成烘干土样的水分换算系数。

3.3.6 允许偏差

两次测定结果允许相对偏差小于5%。

4 水解性氮的测定

4.1 方法要点

用1.8 mol/L氢氧化钠溶液处理土壤,在扩散皿中,土壤于碱性条件下进行水解,使易水解态氮经碱解转化为铵态氮,扩散后由硼酸溶液吸收,用标准酸滴定,计算碱解氮的含量。如果森林土壤硝态氮含量较高,应加还原剂还原。而森林土壤的潜育土壤由于硝态氮含量较低,不需加还原剂使其还原,因此氢氧化钠溶液浓度可降低到1.2 mol/L。

4.2 试剂

4.2.1 1.8 mol/L 氢氧化钠溶液

称取72.0 g氢氧化钠(NaOH)溶于水,定容至1 L。

4.2.2 1.2 mol/L 氢氧化钠溶液

称取48.0 g氢氧化钠(NaOH)溶于水,定容至1 L。

4.2.3 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($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)50.0 g及10.0 g锌粉(Zn)混匀,贮于棕色瓶中。

4.2.4 碱性胶液

称取40.0 g阿拉伯胶和50 mL水在烧杯中,调匀,加热到60℃~70℃,冷却。加入40 mL甘油($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)和20 mL饱和碳酸钾(K_2CO_3)水溶液,搅匀,冷却。离心除去不溶物(最好放置在盛有浓硫酸的干燥器中以除去氨)。

4.2.5 0.01 mol/L 盐酸标准溶液

量取100.0 mL的0.1 mol/L盐酸溶液(3.1.2.10),用水定容至1 L。盐酸标准溶液的标定同3.1.2.11。

4.2.6 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂

同3.1.2.6。

4.2.7 硼酸-指示剂溶液

同3.1.2.7。

4.3 仪器

4.3.1 天平(感量 0.01 g)。

4.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

4.3.3 恒温箱。

4.4 测定步骤

测定步骤如下：

- a) 称取过 2 mm 筛的风干土样 1.00 g~2.00 g(精确至 0.01 g)均匀地平铺于扩散皿外室,在土壤外室内加 1 g 锌-硫酸亚铁还原剂平铺土样上(若为潜育土壤不需加还原剂)。同样做试剂空白作参比。
- b) 加 3.0 mL 20 g/L 硼酸-指示剂溶液于扩散皿内室。
- c) 在扩散皿外室边缘上方涂碱性胶液,盖好毛玻璃并旋转数次,使毛玻璃与扩散皿边完全粘和。然后慢慢转开毛玻璃的一边,使扩散皿的一边露出一条狭缝,在此缺口加入 10.0 mL 1.8 mol/L 氢氧化钠溶液于扩散皿的外室,立即用毛玻璃盖严。由于碱性胶液的碱性很强,在涂胶液时,应细心,慎防污染内室造成误差。
- d) 水平地轻轻转动扩散皿,使外室溶液与土样充分混合,然后小心地用橡皮筋二根交叉成十字形圈紧,使毛玻璃固定。放在恒温箱中,于 40 ℃ 保温 24 h,在此期间应间歇地水平轻轻转动 3 次。
- e) 用 0.01 mol/L 盐酸标准溶液滴定内室硼酸中吸收的氨量,颜色由蓝变紫红,即达终点。滴定时应用细玻璃棒搅动内室溶液,不宜摇动扩散皿,以免溢出,接近终点时可用玻璃棒少沾滴定管尖端的标准酸溶液,以防滴过终点。
- f) 在样品测定同时进行试剂空白和标准土样的测定。

4.5 结果计算

水解性氮含量的计算,见式(6)：

$$W_N = \frac{(V - V_0) \times c \times 14}{m \times k_1} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

- W_N —— 水解性氮含量,单位为毫克每千克(mg/kg)；
 V —— 滴定样品所用盐酸标准溶液体积,单位为毫升(mL)；
 V_0 —— 滴定空白所用盐酸标准溶液体积,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 —— 风干土样质量,单位为克(g)；
 k_1 —— 由风干土样换算成烘干土样的水分换算系数；
 14 —— 氮原子的摩尔质量,单位为毫克每毫摩尔(mg/mmol)。

4.6 允许偏差

按表 2 规定。

表 2 允许偏差

测定值 mg/kg	允许偏差
>200	相对偏差<5%
200~50	绝对偏差 10 mg/kg~2.5 mg/kg
<50	绝对偏差<2.5 mg/kg

5 硝态氮的测定

5.1 酚二磺酸比色法

5.1.1 方法要点

土样用饱和硫酸钙溶液浸提后,取部分浸提液在微碱性条件下蒸发至干,残渣用酚二磺酸处理,此时硝态氮即与酚二磺酸生成硝基酚二磺酸,此反应应在无水条件下才能迅速完成。反应产物在酸性介质中无色,碱化后则为稳定的黄色盐溶液,可在 420 nm 波长处比色测定。

5.1.2 试剂

5.1.2.1 酚二磺酸试剂

称取 25.0 g 白色苯酚(C₆H₅OH)在 500 mL 锥形瓶中,加入 225.0 mL 浓硫酸(H₂SO₄),混匀,瓶口松松地加塞,置于沸水浴中加热 6 h。试剂冷却后可能析出结晶,用时需重新加热溶解,但不可加水。试剂应贮于密闭的玻璃棕色瓶中,严防吸湿。

5.1.2.2 硫酸钙

CaSO₄·2H₂O,粉状。

5.1.2.3 碳酸钙

CaCO₃,粉状。

5.1.2.4 氢氧化钙

Ca(OH)₂,粉状。

5.1.2.5 碳酸镁

MgCO₃,粉状。

5.1.2.6 硫酸银

Ag₂SO₄,粉状。

5.1.2.7 硝态氮标准溶液

称取 105 ℃烘干 2 h 的硝酸钾(KNO₃,优级纯)0.722 0 g 溶于水,定容至 1 L,此为 100 mg/L 硝态氮溶液[ρ(NO₃⁻-N)=100 mg/L]。将此溶液准确稀释 10 倍,即为硝态氮标准溶液[ρ(NO₃⁻-N)=

10 mg/L]。

5.1.2.8 1:1 氨水

浓氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 26%)与水体积比为 1:1, 均匀混合。

5.1.2.9 活性炭

不含 NO_3^- -N, 用以除去有机质的颜色。

5.1.3 仪器

5.1.3.1 天平(感量 0.01 g)。

5.1.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

5.1.3.3 往复震荡机(震荡频率 150 r/min~180 r/min)。

5.1.3.4 紫外/可见分光光度计。

5.1.3.5 水浴锅。

5.1.3.6 瓷蒸发皿。

5.1.4 测定步骤

5.1.4.1 土壤样品的制备

测定硝态氮和铵态氮的土壤样品, 若在采样 3 d 内分析测定, 则可保存在 4 °C 条件下, 不然可在 -20 °C 条件下贮存待测。

5.1.4.2 待测液的制备

称取过 2 mm 筛的新鲜土样 50.00 g 于 500 mL 浸提瓶中, 加 0.5 g 硫酸钙和 250.0 mL 水, 用振荡机振荡 30 min, 将悬液上清液用干滤纸过滤, 澄清的滤液用干燥洁净的瓶收集。如果滤液因有机质而呈现颜色, 可加活性炭(5.1.2.9)除之。

5.1.4.3 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外, 其他步骤同 5.1.4.2。

5.1.4.4 标准曲线

分别吸取 10 mg/L 硝态氮标准溶液 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 于蒸发皿中, 加 0.05 g 碳酸钙(5.1.2.3), 在水浴上蒸干, 到达干燥时不应继续加热。冷却, 迅速加入 2.0 mL 酚二磺酸试剂(5.1.2.1), 将蒸发皿旋转, 使试剂充分接触蒸干物。静止 10 min 使充分作用后, 加 20.0 mL 水, 用玻璃棒搅拌直到蒸干物全部溶解。冷却后缓缓加入 1:1 氨水(5.1.2.8), 并不断搅拌, 至溶液呈微碱性(溶液显黄色), 且多加 2.0 mL, 以保证氨水试剂过量。然后将溶液完全地转移入 100 mL 容量瓶中, 加水定容, 获得的标准系列溶液浓度为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L。在分光光度计上用 1 cm 比色皿在波长 420 nm 处进行比色, 以 0.00 mg/L 标准溶液为参比溶液调节仪器零点, 由低到高测定标准系列浓度的吸光值。

5.1.4.5 测定

吸取待测液 25 mL~50 mL(含硝态氮 20 mg/L~150 mg/L)于蒸发皿中, 加 0.05 g 碳酸钙(5.1.2.3), 在水浴上蒸干, 到达干燥时不应继续加热。冷却, 迅速加入 2.0 mL 酚二磺酸试剂(5.1.2.1), 将蒸发皿旋

转,使试剂充分接触蒸干物。静止 10 min 使充分作用后,加 20 mL 水,用玻璃棒搅拌直到蒸干物全部溶解。冷却后缓缓加入 1:1 氨水(5.1.2.8),并不断搅拌,至溶液呈微碱性(溶液显黄色),且多加 2.0 mL,以保证氨水试剂过量。然后将溶液完全地转移入 100 mL 容量瓶中,加水定容。在分光光度计上用 1 cm 比色皿在波长 420 nm 处进行比色。

5.1.5 结果计算

用酚二磺酸比色法测定硝态氮含量,计算见式(7)~式(9):

$$W_N = \frac{(c - c_0) \times V \times t_s}{m_{\text{鲜}} \times k_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$t_s = \frac{V_1}{V_2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$k_2 = \frac{m_{\text{烘}}}{m_{\text{鲜}}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

- W_N ——硝态氮(NO_3^- -N)含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c ——从标准曲线上获得的待测液的硝态氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 ——从标准曲线上获得的空白溶液的硝态氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——显色液体积,取 100 mL;
- t_s ——分取倍数;
- $m_{\text{鲜}}$ ——鲜土土样质量,单位为克(g);
- k_2 ——由鲜土土样换算成烘干土样的水分换算系数;
- V_1 ——待测液体积,单位为毫升(mL);
- V_2 ——吸取待测液体积,单位为毫升(mL);
- $m_{\text{烘}}$ ——烘干土样质量,单位为克(g)。

5.1.6 允许偏差

两次测定结果允许相对偏差小于 8%。

5.2 连续流动分析仪法

5.2.1 方法要点

土壤样品用 2 mol/L KCl 溶液浸提,在碱性的硫酸脲条件下,将 NO_3^- -N 用 Cu 作催化剂还原成 NO_2^- -N,然后与磺胺生成重氮盐,再与 N-(1-萘基)-乙二胺偶联生成粉红色的化合物,在 550 nm 波长下检测。

5.2.2 试剂

5.2.2.1 2 mol/L KCl 溶液

称取氯化钾(KCl)149.0 g 溶于水中,定容至 1 L。

5.2.2.2 Brij-35

30% 溶液(Bran+Luebbe No. T21-0110-06)。

5.2.2.3 硫酸铜溶液

称取 1.0 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于约 600 mL 水中,定容到 1 L。

5.2.2.4 硫酸锌溶液

称取 10.0 g 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于约 600 mL 水中,定容到 1 L。

5.2.2.5 显色剂

称取 10.0 g 磺胺($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$)溶于约 600 mL 水中,加入 0.5 g N-(1-萘基)乙二胺二盐酸盐(NEDD, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$),并混合均匀,再加入 100 mL 磷酸(H_3PO_4 , $\rho = 1.69 \text{ g/mL}$),定容至 1 L,贮存于棕色瓶中。

5.2.2.6 NaOH 溶液

称取 NaOH 40.0 g 溶于约 600 mL 水中,加入 1.0 mL Brij-35(5.2.2.2),定容至 1 L。

5.2.2.7 磷酸溶液

吸取 3.0 mL 磷酸($\rho = 1.69 \text{ g/mL}$)加入约 600 mL 水中,溶入 4.0 g 十水二磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)并混合均匀,加入 1.0 mL Brij-35(5.2.2.2),定容至 1 L。

5.2.2.8 硫酸肼

将 14.0 mL 硫酸铜溶液(5.2.2.3)、10.0 mL 硫酸锌溶液(5.2.2.4)、6.0 g 硫酸肼($\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)加入约 600 mL 水中,溶解后定容至 1 L。

5.2.2.9 硝态氮标准溶液

称取 105 °C 烘干 2 h 的硝酸钾(KNO_3)0.722 0 g 溶于 2 mol/L KCl 溶液,并用 2 mol/L KCl 溶液定容至 1 L,此为硝态氮标准溶液 $[\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) = 100 \text{ mg/L}]$ 。

5.2.3 仪器

5.2.3.1 天平(感量 0.01 g)。

5.2.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

5.2.3.3 往复振荡机(振荡频率 150 r/min~180 r/min)。

5.2.3.4 流动分析仪。

5.2.4 测定步骤

5.2.4.1 待测液的制备

称取过 2 mm 筛的新鲜土样 20.00 g 于 200 mL 浸提瓶中,加入 100.0 mL 氯化钾溶液(5.2.2.1),加塞,放在振荡机上振荡 1 h,用干滤纸过滤,如不能在 24 h 内分析,需置于冰箱中存放。

5.2.4.2 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 5.2.4.1。

5.2.4.3 测定

分别吸取 100 mg/L 硝态氮标准溶液(5.2.2.9)0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 KCl 溶液定容,即为含 0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L 的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 标准系列溶液。

参照仪器使用说明书,选择工作参数,将连续流动分析仪的溶液吸管分别置于配置好的溶液中,待基线稳定后依次测定各标准溶液、空白溶液和待测液铵态氮的浓度。

5.2.5 结果计算

用连续流动分析仪法测定硝态氮含量,计算见式(10):

$$W_N = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times k_2} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

W_N ——硝态氮(NO_3^- -N)含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——从标准曲线上获得的待测液的硝态氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——从标准曲线上获得的空白溶液的硝态氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——待测液体积,取 100 mL;

m ——鲜土土样质量,单位为克(g);

k_2 ——由鲜土土样换算成烘干土样的水分换算系数(烘干土重/鲜土重)。

5.2.6 允许偏差

两次测定结果允许相对偏差小于 8%。

6 铵态氮的测定

6.1 靛酚蓝比色法

6.1.1 方法要点

用 2 mol/L KCl 浸提土壤,把吸附在土壤胶体上的 NH_4^+ 及水溶性 NH_4^+ 浸提出来。土壤浸提液中的铵态氮在强碱性介质中与次氯酸盐和苯酚作用,生成水溶性染料靛酚蓝。在含氮 0.05 mol/L ~ 0.5 mol/L 的范围内,吸光度与铵态氮含量成正比,可用比色法测定。

6.1.2 试剂

6.1.2.1 2 mol/L 氯化钾溶液

称取氯化钾(KCl)149.0 g 溶于水中,定容至 1 L。

6.1.2.2 苯酚溶液

称取 10.0 g 苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)和 100 mg 硝普钠 $\{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ 用水溶解后,稀释至 1 L。此试剂不稳定,应贮于棕色瓶中,在 4 ℃冰箱中保存。亚硝基铁氰化钠有剧毒,此试剂的使用和废液的处理应慎重。

6.1.2.3 次氯酸钠碱性溶液

称取 10.0 g 氢氧化钠(NaOH)、7.06 g 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、31.8 g 磷酸钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,再加入 10 mL 次氯酸钠溶液(NaClO ,称取 5.25 g 次氯酸钠溶于 100 mL 水中获得的溶液),稀释至 1 L,贮于棕色瓶中,在 4 ℃冰箱中保存。

6.1.2.4 掩蔽剂

称取 40.0 g 酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于 100 mL 水,再称取 10.0 g EDTA 二钠盐

($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2$) 溶于 100 mL 水中,然后将两种溶液等体积混合。每 100 mL 混合液中加入 0.5 mL 10 mol/L 氢氧化钠。

6.1.2.5 铵态氮标准溶液

称取 105 °C 烘干 2 h 的硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, 优级纯 0.471 7 g 溶于水中,定容至 1 L,制备成含铵态氮的贮存溶液 $[\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})=100 \text{ mg/L}]$;使用前将其加水稀释 40 倍,即为铵态氮标准溶液 $[\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})=2.5 \text{ mg/L}]$ 。

6.1.3 仪器

6.1.3.1 天平(感量 0.01 g)。

6.1.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

6.1.3.3 往复振荡机(振荡频率 150 r/min~180 r/min)。

6.1.3.4 紫外/可见分光光度计。

6.1.4 测定步骤

6.1.4.1 待测液的制备

称取过 2 mm 筛的新鲜土样 20.00 g 于 200 mL 浸提瓶中,加入 100 mL 氯化钾溶液(6.1.2.1),加塞,放在振荡机上振荡 1 h,用于滤纸过滤,如不能在 24 h 内分析,需置于冰箱中存放(如果土壤 NH_4^+-N 含量低,可将液土比改为 2.5 : 1)。

6.1.4.2 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 6.1.4.1。

6.1.4.3 标准曲线

分别吸取 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铵态氮标准液(6.1.2.5)于 50 mL 容量瓶中,各加 10 mL 氯化钾溶液(6.1.2.1),标准系列溶液浓度为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.40 mg/L、0.50 mg/L,然后加入苯酚溶液(6.1.2.2)5.0 mL 和次氯酸钠碱性溶液(6.1.2.3)5 mL,摇匀。在 20 °C 左右的室温下放置 1 h 后,加掩蔽剂(6.1.2.4)1.0 mL 以溶解可能产生的沉淀物,然后用水定容至刻度。用 1 cm 比色皿在 625 nm 波长处(或红色滤光片)进行比色,以 0.00 mg/L 标准溶液为参比溶液调节仪器零点,由低到高测定标准系列待测液的吸收值。

6.1.4.4 测定

吸取土壤浸出液 2 mL~10 mL(含 NH_4^+-N 2 μg ~25 μg)放入 50 mL 容量瓶中,用氯化钾溶液(6.1.2.1)补充至 10 mL,然后加入苯酚溶液(6.1.2.2)5.0 mL 和次氯酸钠碱性溶液(6.1.2.3)5.0 mL,摇匀。在 20 °C 左右的室温下放置 1 h 后,加掩蔽剂(6.1.2.4)1.0 mL 以溶解可能产生的沉淀物,然后用水定容至刻度。用 1 cm 比色皿在 625 nm 波长处(或红色滤光片)进行比色,测定待测液空白溶液和待测液的吸光值。

6.1.5 结果计算

用靛酚蓝比色法测定铵态氮含量,计算见式(1):

$$W_N = \frac{(c - c_0) \times V \times t_s}{m \times k_2} \dots\dots\dots (11)$$

式中:

W_N ——铵态氮(NH_4^+-N)含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

c ——由标准曲线上获得的待测液的铵态氮的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_0 ——由标准曲线上获得的空白溶液的铵态氮的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——显色液的体积,单位为毫升(mL);

t_s ——分取倍数;

m ——鲜土土样质量,单位为克(g);

k_2 ——将鲜土土样换算成烘干土样的水分换算系数。

6.1.6 允许偏差

同 5.1.6。

6.2 连续流动分析仪法

6.2.1 方法要点

土壤用氯化钾溶液浸提。以硝普钠作为催化剂,铵态氮与水杨酸钠和二氯异氰酸钠盐反应生成蓝色化合物,在 660 nm 波长处测定其吸光值。

6.2.2 试剂

6.2.2.1 2 mol/L KCl 溶液

称取氯化钾(KCl,分析纯)149.0 g 溶于水中,定容至 1 L。

6.2.2.2 Brij-35

30%溶液(Bran+Luebbe No.T21-0110-06)。

6.2.2.3 缓冲溶液

称取 40.0 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)溶于约 600 mL 水中,定容到 1 L。混匀后加 1.0 mL 30%的 Brij-35(6.2.2.2)。

6.2.2.4 水杨酸钠

称取 40.0 g 水杨酸钠溶于 600 mL 水,加入 1.0 g 硝普钠 $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 定容至 1 L。

6.2.2.5 二氯异氰酸钠盐

称取 20.0 g 氢氧化钠(NaOH)和 3.0 g 二氯异氰酸钠($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于约 600 mL 水中,混匀后定容至 1 L。如果没有二氯异氰酸钠,可用 12.0 mL 次氯酸钠(NaClO)代替。

6.2.2.6 铵态氮标准溶液

称取 105 °C 烘干 2 h 的硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$,优级纯]0.471 7 g 溶于 2 mol/L KCl 溶液,并用 2 mol/L KCl 溶液定容至 1 L,制备成含铵态氮贮存溶液 $[\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})=100 \text{ mg/L}]$;使用前用 2 mol/L KCl 溶液稀释 2 倍,即为铵态氮标准溶液 $[\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})=50 \text{ mg/L}]$ 。

6.2.3 仪器

6.2.3.1 天平(感量 0.01 g)。

6.2.3.2 天平(感量 0.000 1 g)。

6.2.3.3 往复振荡机(振荡频率 150 r/min~180 r/min)。

6.2.3.4 流动分析仪。

6.2.4 测定步骤

6.2.4.1 待测液的制备

同 5.2.4.1。

6.2.4.2 空白溶液的制备

空白溶液的制备除不加土样外,其他步骤同 5.2.4.1。

6.2.4.3 标准曲线

吸取铵态氮标准溶液(6.2.2.6)0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用 2 mol/L KCl 溶液(6.2.2.1)定容至刻度。获得的标准系列溶液浓度为 0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、5.00 mg/L,通过流动分析仪进行测定。

6.2.4.4 测定

参照仪器使用说明书,选择工作参数,将连续流动分析仪的溶液吸管分别置于配置好的溶液中,待基线稳定后依次测定各标准溶液、空白溶液和待测液铵态氮的浓度。

6.2.5 结果计算

用连续流动分析仪法测定铵态氮含量,计算见式(12):

$$W_N = \frac{(c - c_0) \times V}{m \times k_2} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

- W_N —— 铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
- c —— 从标准曲线上获得的待测液的确态氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- c_0 —— 从标准曲线上获得的空白溶液的确态氮浓度,单位为毫克每升(mg/L);
- V —— 待测液体积,取 100 mL;
- m —— 鲜土土样质量,单位为克(g);
- k_2 —— 由鲜土土样换算成烘干土样的水分换算系数。

6.2.6 允许偏差

同 5.1.6。

参 考 文 献

- [1] ISO 13878—1998 Soil Quality—Determination of Total Nitrogen Content by Dry Combustion ("Elemental Analysis")
- [2] NY/T 1121.24—2012 土壤检测 土壤全氮的测定自动定氮仪法
- [3] 刘荣宁, 张守仕, 彭福田. 流动注射分析法分析土壤硝态氮实验. 安徽农业科学, 2008, 36(12): 5077-5078.
- [4] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社. 1999, 146-163.
- [5] 王忻昱, 何腾兵. 杜马斯燃烧法测定农业土壤中全氮效果分析. 耕作与栽培, 2012, 2: 48-49.
- [6] 吴晓荣, 叶祥盛, 赵竹青. 流动注射法与凯氏定氮法测定土壤全氮的比较. 华中农业大学学报, 2009, 28(5): 560-563.
- [7] 谢小玲, 李海锋, 李雪莹, 等. 土壤全氮半微量定氮法与自动定氮仪定氮法的比较分析. 生态环境学报, 2012, 21(6): 1071-1074.
- [8] 叶祥盛, 赵竹青. 流动注射法与国标法测定土壤硝态氮含量的比较. 湖北农业科学, 2011, 50(4): 698-670.
- [9] 张威, 刘宁, 吕慧捷, 等. TruSpec CN 元素分析仪测定土壤中碳氮方法研究. 分析仪器, 2009, 3: 46-49.
- [10] 张英利, 许安民, 尚浩博, 等. AA3 型连续流动分析仪测定土壤和植物全氮的方法研究. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2006, 34(10): 128-132.
-

中华人民共和国林业

行业标准

森林土壤氮的测定

LY/T 1228—2015

*

中国标准出版社出版发行

北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)

北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.5 字数 36 千字

2016年1月第一版 2016年1月第一次印刷

*

书号: 155066 • 2-29763 定价 24.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107



LY/T 1228-2015