HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 717—2014

土壤质量　全氮的测定　凯氏法

Soil quality — Determination of total nitrogen — Modified Kjeldahl method

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-11-27 发布　　2015-01-01 实施

环　境　保　护　部　　发 布

目　　次

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

前　　言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤中全氮的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤样品中全氮含量的凯氏法。

本标准为首次发布。

本标准附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

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监测所、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和天津市河北区环境监测站。

本标准由环境保护部 2014 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2015 年 1 月 1 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

警告：本方法所使用的试剂具有一定的腐蚀性，操作时应尽量避免与这些化学品的直接接触，样品消解过程应在通风橱中进行；热的高氯酸与有机物接触易爆炸，因此消解后的溶液必须冷却后再加入高氯酸。

1　适用范围

本标准规定了测定土壤样品中全氮含量的凯氏法。

本标准适用于土壤中全氮的测定。

当取样量为 1g 时，本标准的方法检出限为 48 mg/kg。

2　规范性引用文件

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

HJ 537　水质 氨氮的测定 蒸馏-中和滴定法

HJ 613　土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166　土壤环境监测技术规范

3　术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

全氮　total nitrogen

指在本标准规定的条件下，能测定的样品中氮含量的总和，包括有机氮（如蛋白质、氨基酸、核酸、尿素等）、硝态氮、亚硝态氮以及铵态氮，还包括部分联氮、偶氮和叠氮等含氮化合物。

4　方法原理

土壤中的全氮在硫代硫酸钠、浓硫酸、高氯酸和催化剂的作用下，经氧化还原反应全部转化为铵态氮。消解后的溶液碱化蒸馏出的氨被硼酸吸收，用标准盐酸溶液滴定，根据标准盐酸溶液的用量来计算土壤中全氮含量。

5　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，实验用水为无氨水（5.1）。

5.1　无氨水

每升水中加入 0.10 ml 浓硫酸（5.2）蒸馏，收集馏出液于具塞玻璃容器中，也可使用新制备的去离子水。

5.2　浓硫酸：$\rho(H_2SO_4)$=1.84 g/ml，优级纯。

5.3　浓盐酸：$\rho(HCl)$=1.19 g/ml。

5.4　高氯酸：$\rho(HClO_4)$=1.768 g/ml。

5.5　无水乙醇：$\rho(C_2H_6O)$=0.79 g/ml。

5.6　硫酸钾（K_2SO_4）。

5.7　五水合硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）。

5.8　二氧化钛（T_iO_2）：优级纯。

5.9　五水合硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）。

5.10 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

5.11 硼酸（H_3BO_3）：优级纯。

5.12 无水碳酸钠（Na_2CO_3）：基准试剂。

5.13 催化剂：200 g 硫酸钾(5.6)、6 g 五水合硫酸铜(5.7)和 6 g 二氧化钛(5.8)于玻璃研钵(6.2)中充分混匀，研细，贮于试剂瓶中保存。

5.14 还原剂：将五水合硫代硫酸钠（5.9）研磨后过 0.25 mm（60 目)筛(6.3)，临用现配。

5.15 氢氧化钠溶液：ρ(NaOH)=400 g/L。

称取 400 g 氢氧化钠(5.10)溶于 500 ml 水中，冷却至室温后稀释至 1000 ml。

5.16 硼酸溶液：$\rho(H_3BO_3)$=20 g/L。

称取 20 g 硼酸(5.11)溶于水中，稀释至 1000 ml。

5.17 碳酸钠标准溶液：$c(1/2\ Na_2CO_3)$=0.0500 mol/L。

称取 2.6498 g（于 250℃烘干 4h 并置干燥器中冷却至室温）无水碳酸钠（5.12），溶于少量水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中，保存时间不得超过一周。

5.18 甲基橙指示液：ρ=0.5 g/L。

称取 0.1 g 甲基橙溶于水中，稀释至 200 ml。

5.19 盐酸标准贮备溶液：c(HCl)≈0.05 mol/L。

用分度吸管吸取 4.20 ml 浓盐酸（5.3），并用水稀释至 1000 ml，此溶液浓度约为 0.05 mol/L。其准确浓度按下述方法标定：

用无分度吸管吸取 25.00 ml 碳酸钠标准溶液（5.17）于 250 ml 锥形瓶中，加水稀释至约 100 ml，加入 3 滴甲基橙指示液（5.18），用盐酸标准贮备溶液滴定至颜色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：

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

式中：C——盐酸标准溶液浓度，mol/L；

V——盐酸标准溶液用量，ml。

5.20 盐酸标准溶液：c(HCl)≈0.01 mol/L。

吸取 50.00 ml 盐酸标准贮备溶液（5.19）于 250 ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

5.21 混合指示剂：将 0.1 g 溴甲酚绿和 0.02 g 甲基红溶解于 100 ml 无水乙醇(5.5)中。

6　仪器设备

6.1　研磨机。

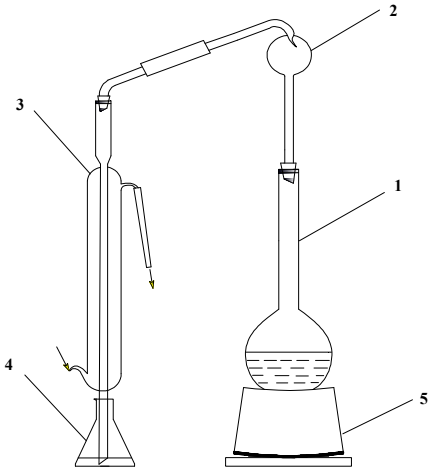
6.2　玻璃研钵。

6.3　土壤筛：孔径 2 mm（10 目）；0.25 mm（60 目）。

6.4　分析天平：精度为 0.0001 g 和 0.001 g。

6.5　带孔专用消解器或电热板（温度可达 400℃）。

6.6　凯氏氮蒸馏装置（见图 1）或氨氮蒸馏装置（见 HJ 537）。



1—凯氏蒸馏瓶；2—定氮球；3—直形冷凝管；4—接收瓶；5—加热装置

图 1 凯氏氮蒸馏装置

6.7　凯氏氮消解瓶：容积 50 ml 或 100 ml。

6.8　酸式滴定管（最小刻度≤0.1 ml）：25 ml 或 50 ml。

6.9　锥形瓶：容积 250 ml。

6.10 一般实验室常用仪器设备。

7　样品

7.1　样品的采集和保存

土壤样品采集和保存参照 HJ/T 166 相关规定执行。

7.2　试样的制备

将土壤样品置于风干盘中，平摊成 2～3 cm 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。

充分混匀风干土壤，采用四分法，取其两份，一份留存，一份用研磨机（6.1）研磨至全部通过 2 mm（10 目）土壤筛（6.3）。取 10 g～20 g 过筛后的土壤样品，研磨至全部通过 0.25 mm（60 目）土壤筛（6.3），装于样品袋或样品瓶中。

7.3　干物质含量的测定

称取过 2 mm（10 目）筛（6.3）后的土壤样品，参照 HJ 613 测定土壤的干物质含量。

8　分析步骤

8.1　消解

称取适量试样（7.2）0.2000g～1.0000g（含氮约 1mg），精确到 0.1mg，放入凯氏氮消解瓶（6.7）

中，用少量水（约 0.5ml～1ml）润湿，再加入 4ml 浓硫酸(5.2)，瓶口上盖小漏斗，转动凯氏氮消解瓶（6.7）使其混合均匀，浸泡 8 小时以上。

使用干燥的长颈漏斗将 0.5g 还原剂（5.14）加到凯氏氮消解瓶（6.7）底部，置于消解器（或电热板）(6.5)上加热，待冒烟后停止加热。冷却后，加入 1.1g 催化剂（5.13)，摇匀，继续在消解器（或电热板）(6.5)上消煮。消煮时保持微沸状态，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，表明消解完全，再继续消煮 1h，冷却。在土壤样品消煮过程中，如果不能完全消解，可以冷却后加几滴高氯酸后再消煮。

注 1：消解时温度不能超过 400℃，以防瓶壁温度过高而使铵盐受热分解，导致氮的损失。

8.2　蒸馏

8.2.1　按照图 1 连接蒸馏装置，蒸馏前先检查蒸馏装置的气密性，并将管道洗净。

8.2.2　把消解液（8.1）全部转入蒸馏瓶中，并用水洗涤凯氏氮消解瓶（6.7）4～5 次，总用量不超过 80ml，连接到凯氏氮（或氨氮）蒸馏装置上（6.6）。在 250ml 锥形瓶（6.9）中加入 20ml 硼酸溶液（5.16）和 3 滴混合指示剂（5.21）吸收馏出液，导管管尖伸入吸收液液面以下。将蒸馏瓶成 45°斜置，缓缓沿壁加入 20ml 氢氧化钠溶液（5.15），使其在瓶底形成碱液层。迅速连接定氮球和冷凝管，摇动蒸馏瓶使溶液充分混匀，开始蒸馏，待馏出液体积约 100ml 时，蒸馏完毕。用少量已调节至 pH4.5 的水洗涤冷凝管的末端。

注 2：如果消解后消解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。

8.3　滴定

用盐酸标准溶液（5.20）滴定蒸馏后的馏出液（8.2.2），溶液颜色由蓝绿色变为红紫色，记录所用盐酸标准溶液体积。

注 3：如果样品含量大于 10^4mg/kg，可以改用浓度为 0.0500mol/L 的盐酸标准贮备溶液（5.19）滴定。

注 4：如果使用全自动凯氏定氮仪，按说明书要求进行样品的消解、蒸馏和滴定。

8.4　空白试验

凯氏氮消解瓶（6.7）中不加入试样，按照步骤 8.1～8.3 测定，记录所用盐酸标准溶液体积。

9　结果计算与表示

土壤中全氮的含量（mg/kg）按公式（2）计算：

$$\omega_N = \frac{(V_1 - V_0) \times c_{HCl} \times 14.0 \times 1000}{m \times w_{dm}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（2）$$

式中：ω_N ——土壤中全氮的含量，mg/kg；

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_{HCl}——盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

14.0——氮的摩尔质量，g/mol；

w_{dm}———土壤样品的干物质含量，%；

m———称取土样的质量，g。

结果保留 3 位有效数字，按科学计数法表示。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 个实验室对含氮量分别为 250mg/kg、500 mg/kg 和 1.50×10^3mg/kg 的统一样品进行了测定：实验室内相对标准偏差为：2.0%～13%、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：66mg/kg、77mg/kg、122 mg/kg；再现性限为：71mg/kg、126mg/kg、220mg/kg。

10.2 准确度

6 个实验室对含氮量分别为 265mg/kg、435mg/kg 和 1.33×10^3mg/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/kg 的标准样品进行了分析测定，相对误差最终值为（-0.5±4.4）%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品应至少做 2 个全程序空白，空白值（空白样品所消耗的盐酸标准溶液体积）应小于 0.80ml。

11.2 平行样测定

每批样品应进行 10%的平行样品测定，当 10 个样品以下时，平行样不少于 1 个。平行双样测量结果的相对偏差应在 15%以内。

11.3 标准样品测定

每批样品测定质控平行双样，测定值必须落在质控样保证值（在 95%的置信水平）范围之内。

11.4 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，适当增加加标频次。实际样品加标回收率应在 75%～115%以内。

12 废物处理

对实验过程中产生的废液及分析后的高浓度样品，应放置于适当的密闭容器中保存，并委托有资质的单位进行处理，防止对人员及环境造成危害。

附录 A

（资料性附录）

精密度和准确度

表 A.1 精密度测试数据汇总表　　单位：mg/kg

实验室编号	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	13	520	26.9	5.2	1.33×10^3	41.1	3.1
2	252	19.3	7.6	541	30.6	5.7	1.40×10^3	46.5	3.3
3	273	28.8	10.6	512	37.4	7.3	1.27×10^3	60.3	4.8
4	274	5.47	2.0	612	19.1	3.1	1.46×10^3	42.2	2.9
5	280	21.3	7.6	523	25.8	4.9	1.32×10^3	29.4	2.2
6	269	27.6	11	525	22.3	4.2	1.36×10^3	35.5	2.6
$\bar{\bar{x}}$	266			539			1.36×10^3		
S'	13.5			37.1			66.5		
RSD′（%）	5.1			6.9			5.0		
重复性限 r	66			77			122		
再现性限 R	71			126			220		

表 A.2 实际样品加标测试数据汇总表

实验室编号	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
$S_{\bar{P}}$（%）	5.9	7.0	3.9

表A.3 有证标准样品测试数据汇总表

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