

DB42

湖北省地方标准

DB42/T 2120—2023

土壤中氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮 的测定 气相分子吸收光谱法

Determination of ammonia-nitrogen, nitrite-nitrogen and nitrate-nitrogen in soil gas-phase molecular absorption spectrometry

地方标准信息服务平台

2023 - 11 - 29 发布

2024 - 01 - 29 实施

湖北省市场监督管理局 发布

目 次

前言	III
1 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	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	5
10 准确度	6
11 质量保证和质量控制	7
12 废物处理	7
13 注意事项	7
附录 A（资料性） 方法的精密度和正确度	8

地方标准信息服务平台

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。

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。

本文件由湖北省生态环境监测中心站提出。

本文件由湖北省生态环境厅归口。

本文件起草单位：湖北省生态环境监测中心站、湖北省生态环境厅恩施州生态环境监测中心、湖北省生态环境厅荆门生态环境监测中心、恩施市环境监测站、湖北省标准化与质量研究院、长江水利委员会水文局。

本文件主要起草人：贺小敏、游狄杰、杨登、施敏芳、杨莹、张华静、陈英、刘刚伟、王兰兰、王卉、黄荣、王潇、曹文芳、廖颖、严格、钱宝。

本文件实施应用中的疑问，可咨询湖北省生态环境厅，联系电话：027-87167182，邮箱：369374583@qq.com，对本文件的有关修改意见建议请反馈至湖北省生态环境监测中心站，联系电话：027-87614789，邮箱：39208454@qq.com。

地方标准信息服务平台

土壤中氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的测定

气相分子吸收光谱法

警告：实验中使用的试剂具有腐蚀性或有毒有害物质特性，试剂配制应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了土壤中氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的气相分子吸收光谱测定方法。

本文件适用于土壤中氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的测定。氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的方法检出限分别为0.20 mg/kg、0.12 mg/kg、0.06 mg/kg，测定下限分别为0.80 mg/kg、0.48 mg/kg、0.24 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

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

4.1 氨氮

以氯化钾溶液作为提取液，恒温振荡提取土壤中的氨氮。提取液中的氨氮由氨氮氧化剂氧化成等量亚硝酸盐氮，再由盐酸和乙醇催化还原为 NO_2 气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在特征吸收波长处测得的吸光度与氨氮浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

4.2 亚硝酸盐氮

以氯化钾溶液作为提取液，恒温振荡提取土壤中的亚硝酸盐氮。提取液中的亚硝酸盐氮由盐酸和乙醇催化瞬间分解成 NO_2 气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在特征吸收波长处测得的吸光度与亚硝酸盐氮浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

4.3 硝酸盐氮

以氯化钾溶液作为提取液，恒温振荡提取土壤中的硝酸盐氮。提取液中的硝酸盐氮由盐酸和乙醇以及三氯化钛溶液催化还原为NO气体，用载气将该气体载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在特征吸收波长处测得的吸光度与硝酸盐氮浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律。

5 试剂和材料

- 5.1 水：GB/T 6682 规定的一级水，可由纯水仪制备或购买市售纯水，需满足实验室空白要求。
- 5.2 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.3 氯化钾：优级纯。
- 5.4 溴酸钾：分析纯。
- 5.5 溴化钾：分析纯。
- 5.6 氢氧化钠：分析纯。
- 5.7 无水乙醇：分析纯。
- 5.8 三氯化钛溶液：分析纯，质量分数范围为 15.0%~20.0%，避光贮存。
- 5.9 双氧水：分析纯体积分数为 30%。
- 5.10 乙酸锌：分析纯。
- 5.11 乙酸钠：分析纯。
- 5.12 盐酸溶液 I：1+1，用（5.2）配制。
- 5.13 盐酸溶液 II：1+3，用（5.2）配制。
- 5.14 氯化钾溶液（1 mol/L）：称取 74.55 g 氯化钾（5.3），用适量水（5.1）溶解，移入 1000 ml 容量瓶中，用水（5.1）定容，混匀，临用现配。
- 5.15 氢氧化钠溶液（400 g/L）：称取 200 g 氢氧化钠（5.6），溶于 500 ml 水（5.1），冷却至室温，于聚乙烯瓶中密闭保存。
- 5.16 次溴酸盐溶液：称取 2.81 g 溴酸钾（5.4）及 30 g 溴化钾（5.5），溶于 500 ml 水（5.1）中，混匀，贮存于棕色玻璃瓶中，4 °C 以下保存，常年稳定。
- 5.17 氨氮氧化剂：吸取 12 ml 次溴酸盐溶液（5.16）于棕色磨口试剂瓶中，加入 400 ml 水（5.1）及 24 ml 盐酸溶液 I（5.12），立即密塞，混匀，于暗处放置 10 min~20 min，加入 200 ml 氢氧化钠溶液（5.15），混匀，于暗处静置 2 h 以上。4 °C 以下避光保存，有效期为 15 d。
- 5.18 氨氮载流液：量取 500 ml 盐酸溶液 I（5.12），先加入 150 ml 乙醇（5.7），再加入 350 ml 水（5.1），混匀，于暗处静置 2 h 以上。4 °C 以下避光保存，有效期为 30 d。
- 5.19 氨氮标准贮备液：购买市售有证标准溶液，按照证书要求进行保存。
- 5.20 氨氮标准中间液（50.0 mg/L）：移取适量体积的氨氮标准贮备液（5.19），用水（5.1）稀释，使氨氮浓度为 50.0 mg/L，临用现配。
- 5.21 氨氮标准使用液 I（10.0 mg/L）：移取 20.0 ml 氨氮标准中间液（5.20），置于 100 ml 容量瓶中，用水（5.1）定容至标线，混匀，临用现配。
- 5.22 氨氮标准使用液 II（2.0 mg/L）：移取 10.0 ml 氨氮标准中间液（5.20），置于 250 ml 容量瓶中，用水（5.1）定容至标线，混匀，临用现配。
- 5.23 亚硝酸盐氮载流液：分别量取 800 ml 盐酸溶液 II（5.13）和 160 ml 无水乙醇（5.7），混匀，于暗处静置 2 h 以上，4 °C 以下避光保存，有效期为 30 d。
- 5.24 亚硝酸盐氮标准贮备液：购买市售有证标准溶液，按照证书要求进行保存。
- 5.25 亚硝酸盐氮标准使用液 I（10.0 mg/L）：移取适量体积的亚硝酸盐氮标准贮备液（5.24），用水（5.1）稀释，使亚硝酸盐氮浓度为 10.0 mg/L，临用现配。

- 5.26 亚硝酸盐氮标准使用液 II (2.0 mg/L)：移取适量体积的亚硝酸盐氮标准贮备液 (5.24)，用水 (5.1) 稀释，使亚硝酸盐氮浓度为 2.0 mg/L，临用现配。
- 5.27 硝酸盐氮载流液：量取 600 ml 盐酸溶液 II (5.13) 加入 300 ml 三氯化钛溶液 (5.8)，再加入 100 ml 无水乙醇 (5.7)，混匀，于暗处静置 2 h 以上，4 °C 以下避光保存，有效期为 15 d。
- 5.28 硝酸盐氮标准贮备液：购买市售有证标准溶液，按照证书要求进行保存。
- 5.29 硝酸盐氮标准中间液 (50.0 mg/L)：移取适量体积的硝酸盐氮标准贮备液 (5.28)，用水 (5.1) 稀释，使硝酸盐氮浓度为 50.0 mg/L，临用现配。
- 5.30 硝酸盐氮标准使用液 I (10.0 mg/L)：移取 20.0 ml 硝酸盐氮标准中间液 (5.29) 于 100 ml 容量瓶中，用水 (5.1) 定容至标线，混匀。临用现配。
- 5.31 硝酸盐氮标准使用液 II (2.0 mg/L)：移取 10.0 ml 硝酸盐氮标准中间液 (5.29) 于 250 ml 容量瓶中，用水 (5.1) 定容至标线，混匀。临用现配。
- 5.32 双氧水 (体积分数为 3%)：分别量取 100 ml 双氧水 (5.9) 和约 900 ml 水 (5.1)，混匀，静置 2 h 以上，4 °C 以下避光保存，有效期为 7 d。
- 5.33 清洗液：分别量取 500 ml 双氧水 (5.32) 和 25 ml 氢氧化钠溶液 (5.15)，混匀，静置 2 h 以上，4 °C 以下避光条件下保存。
- 5.34 乙酸锌+乙酸钠混合溶液：称取 50 g 乙酸锌 (5.10) 和 12.5 g 乙酸钠 (5.11)，溶于 1000 ml 水 (5.1)，4 °C 以下避光条件下保存。
- 5.35 硅藻土：粒径 150 μm~250 μm (100 目~60 目)，市售。
- 5.36 载气：氮气 (纯度>99.9%) 或空气 (由空气发生器制备时，出口连接空气净化器，避免环境空气中挥发性有机物和水的干扰；使用空气泵作为空气载气来源，应选用无油空气泵)。

6 仪器和设备

- 6.1 电子天平：感量 0.01 g、0.001 g。
- 6.2 气相分子吸收光谱仪：配备氘灯或锌、镉空心阴极灯、自动进样器等。
- 6.3 恒温振荡器：温控范围应满足 5 °C~50 °C，温控精度±2°C，振荡频率应满足 (150±10) r/min。
- 6.4 离心机：最大转速不低于 3000 r/min。
- 6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 166 和 HJ 634 的相关规定进行土壤样品的采集和保存。

7.2 试样的制备

将采集后的土壤样品去除杂物，手工或仪器混匀，过样品筛。在进行手工混合时应戴橡胶手套。过筛后样品分成两份，一份用于测定干物质含量，测定方法参见 HJ 613；另一份用于测定待测组分含量。

7.3 试料的制备

称取 20.0 g 试样 (7.2)，放入 250 ml 玻璃锥形瓶或聚乙烯瓶中，加入 100 ml 氯化钾溶液 (5.14)，在 20 °C~25 °C 下以 150 r/min 振荡提取 30 min，提取液用经水 (5.1) 淋洗过的中速定量滤纸过滤，弃

去初滤液至少10 ml；或将提取液转移至玻璃或聚乙烯离心管中，在3000 r/min的条件下离心10 min。将过滤液或离心上清液转移至50 ml进样管中，制得试料，待测。

7.4 空白试料的制备

用硅藻土（5.35）代替实际样品，按照与试料的制备（7.3）相同步骤进行空白试料制备。

7.5 干扰与消除

7.5.1 氨氮测定的干扰消除

亚硝酸盐氮会对氨氮测定产生正干扰，仪器操作系统中配置的氨氮除亚硝酸盐氮功能可消除干扰。硫化物、挥发性有机物对氨氮测定产生负干扰，试料（7.3）中加入1 ml盐酸（5.12）和0.2 ml无水乙醇（5.7），加热煮沸2 min~3 min，可消除5 mg/L硫化物干扰或2.5 mg/L挥发性有机物干扰。土壤中12.5 mg/kg乙草胺、250 mg/kg丙烯酰胺、125 mg/kg甲醛、250 mg/kg尿素对氨氮的测定无明显干扰。

7.5.2 亚硝酸盐氮测定的干扰消除

硫化物会对亚硝酸盐氮测定产生干扰，试料（7.3）中加入乙酸锌+乙酸钠混合溶液（5.34）并用氢氧化钠溶液（5.15）将溶液调为弱碱性（pH 10~11），沉淀静置20 min，取上清液分析，可消除5 mg/L硫化物干扰。挥发性有机物会对亚硝酸盐氮测定产生干扰，加热煮沸约5min，可消除1 mg/L挥发性有机物干扰。土壤中250 mg/kg乙草胺、25 mg/kg丙烯酰胺、150 mg/kg甲醛、500 mg/kg尿素对硝酸盐氮的测定无明显干扰。

7.5.3 硝酸盐氮测定的干扰消除

硫化物会对硝酸盐氮测定产生正干扰，试料（7.3）中加入乙酸锌+乙酸钠混合溶液（5.34）并用氢氧化钠溶液（5.15）将溶液调为弱碱性（pH 10~11），沉淀静置20 min，取上清液分析，可消除5 mg/L硫化物干扰。挥发性有机物会对硝酸盐氮测定产生正干扰，加热煮沸约5min，可消除1 mg/L挥发性有机物干扰。土壤中乙草胺浓度为250 mg/kg，丙烯酰胺浓度为25 mg/kg，甲醛浓度为150 mg/kg，尿素浓度为500 mg/kg时，对硝酸盐氮的测定无明显干扰。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

根据仪器使用说明书调节仪器至最佳工作状态，参考条件见表1。

表1 仪器参考条件

光源	氙灯	空心阴极灯
载气	空气/氮气	空气/氮气
载气流量	0.1 L/min~0.2 L/min	0.1 L/min~0.2 L/min
载气输出压力	0.3 Mpa~0.4 Mpa	0.3 Mpa~0.4 Mpa
测量方式	峰高/峰面积	峰高/峰面积
狭缝	2.0 nm	1.0 nm
加热温度	60 °C~90 °C	60 °C~90 °C
工作波长	214.7 nm（氨氮、亚硝酸盐氮）； 214.6 nm（硝酸盐氮）	镉灯：213.9 nm（氨氮、亚硝酸盐氮）； 镉灯：214.4 nm（硝酸盐氮）

8.2 校准曲线的绘制

8.2.1 氨氮

分别移取0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml氨氮标准使用液I (5.21) 于100 ml容量瓶中,用水(5.1)定容至标线,摇匀。此校准曲线系列质量浓度为0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。按照仪器参考条件,管路依次连接氨氮氧化剂(5.17)和氨氮载流液(5.18),从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以校准曲线系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,以相对应的扣除空白后的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

注:如所用仪器具有自动稀释功能,使用氨氮标准使用液II(5.22),放置于自动进样器进样盘上,仪器自动稀释并测定校准曲线系列浓度点的吸光度。

8.2.2 亚硝酸盐氮

分别移取0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml亚硝酸盐氮标准使用液I (5.25)于100 ml容量瓶中,用水(5.1)定容至标线,摇匀。此校准曲线系列质量浓度为0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。按照仪器参考条件,管路连接亚硝酸盐氮载流液(5.23),从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,以相对应的扣除空白后的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

注:如所用仪器具有自动稀释功能,使用亚硝酸盐氮标准使用液II(5.26),放置于自动进样器进样盘上,仪器自动稀释并测定校准曲线系列浓度点的吸光度。

8.2.3 硝酸盐氮

分别移取0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml硝酸盐氮标准使用液I (5.30)于100 ml容量瓶中,用水(5.1)定容至标线,摇匀。此校准曲线系列质量浓度为0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。按照仪器参考条件,管路连接硝酸盐氮载流液(5.27),从低浓度到高浓度依次测量吸光度。以标准系列的质量浓度(mg/L)为横坐标,以相对应的扣除空白后的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。测量结束后,管路连接清洗液(5.33),按照仪器设定要求清洗管路。

注:如所用仪器具有自动稀释功能,使用硝酸盐氮标准使用液II(5.31),放置于自动进样器进样盘上,仪器自动稀释并测定校准曲线系列浓度点的吸光度。

8.3 试料测定

按照与校准曲线的绘制(8.2)相同的步骤进行试料(7.3)的测定。若样品浓度超过校准曲线范围,则适当稀释后再进行测试。

注:试料需要在一天之内分析完毕,否则应在4°C下保存,保存时间不超过一周。

8.4 空白试料测定

按照与试料测定(8.3)相同的步骤进行空白试料(7.4)的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

试料中的氨氮、亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的质量浓度 ρ_N (以N计)按照公式(1)进行计算:

$$\rho_N = \frac{(A-A_0)}{k} \times f \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ_N ——试料中氨氮、亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的质量浓度，mg/L；
- A ——由校准曲线得到的试料中氨氮、亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的吸光度；
- A_0 ——由校准曲线得到的空白试料中氨氮、亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的吸光度；
- k ——校准曲线的斜率；
- f ——试样稀释倍数。

试样中氨氮、亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的含量 w （以N计）按照公式（2）计算：

$$w = \frac{\rho_N \times V}{m \times w_{dm}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- w ——试样中氨氮、亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的含量，mg/kg；
- ρ_N ——试料中氨氮、亚硝酸盐氮或硝酸盐氮的质量浓度，mg/L；
- V ——提取液体积，ml；
- m ——试样量，g；
- w_{dm} ——试样中干物质含量，%。

9.2 结果表示

当测定结果小于1 mg/kg时，保留两位小数；当测定结果大于等于1 mg/kg时，保留三位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

三家实验室分别对氨氮含量为4.02 mg/kg、4.72 mg/kg、10.4 mg/kg的实际土壤样品进行了6次重复测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为0.6%~4.6%、1.0%~4.0%、2.6%~6.1%；实验室间相对标准偏差分别为5.5%、3.4%、11.0%。

三家实验室分别对亚硝酸盐氮含量为0.13 mg/kg、0.16 mg/kg、0.37 mg/kg的实际土壤样品进行了6次重复测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为4.4%~9.5%、8.0%~11.0%、3.4%~13.8%；实验室间相对标准偏差分别为6.3%、4.8%、4.7%。

三家实验室分别对硝酸盐氮含量为1.55 mg/kg、191 mg/kg、212 mg/kg的实际土壤样品进行了6次重复测定和统计。实验室内相对标准偏差分别为2.2%~6.5%、4.3%~10.9%、5.6%~15.3%；实验室间相对标准偏差分别为13.3%、5.8%、5.3%。详见附录A。

10.2 正确度

三家实验室对氨氮含量为4.02 mg/kg、4.72 mg/kg、10.4 mg/kg的实际土壤样品分别加标4.00 mg/kg、10.0 mg/kg、15.0 mg/kg并进行了6次重复测定和统计。实验室加标回收率分别为：82.5%~119.2%、63.0%~71.8%、77.0%~105.9%。

三家实验室对亚硝酸盐氮含量为0.13 mg/kg、0.16 mg/kg、0.37 mg/kg的实际土壤样品分别加标0.10 mg/kg、0.40 mg/kg、0.20 mg/kg并进行了6次重复测定和统计。实验室加标回收率分别为：63.5%~

89.7%、69.4%~94.3%、73.5%~96.5%。

三家实验室对硝酸盐氮含量为1.55 mg/kg、191 mg/kg、212 mg/kg的实际土壤样品分别加标2.00 mg/kg、100 mg/kg、175 mg/kg并进行了6次重复测定和统计。实验室加标回收率分别为：84.0%~118.9%、61.1%~83.8%、83.8%~128.8%。详见附录A。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品（不超过20个）至少分析2个实验室空白样品，其目标化合物的测定值不得高于方法检出限。否则，应检查试剂空白、仪器系统以及前处理过程。

11.2 校准

校准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 ，否则，应重新绘制校准曲线。

每批样品（不超过20个）需用校准曲线的中间浓度点进行1次校准，中间浓度测定值与该点浓度的相对误差应在 $\leq 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

11.3 平行样品

每批样品（不超过20个）应至少分析1对平行样品。平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

11.4 基体加标

每批样品（不超过20个）应至少分析1个基体加标样品，各组分的加标回收率应在60%~130%之间。

12 废物处理

实验中产生的所有三废（废气、废液、废物）应分类收集，置于密闭容器中集中保管，粘贴明显标识，委托有资质的单位处置。

13 注意事项

13.1 仪器的吸光管应保持清洁、干燥。

13.2 长时间测定时，样品进样管或进样器输送管等仪器部件会产生目标物残留，使空白增高，吸光度不稳定，应使用载流液清洗气相分子吸收光谱仪的吸光管和自动进样器输送管等，并用水（5.1）洗净，干燥备用。

附录 A

(资料性)

方法的精密度和正确度

表A.1和表A.2分别给出了方法的精密度和正确度。

表A.1 方法的精密度

序号	化合物名称	本底浓度 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)
1	氨氮	4.02	0.6~4.6	5.5
		4.72	1.0~4.0	3.4
		10.4	2.6~6.1	11.0
2	亚硝酸盐氮	0.13	4.4~9.5	6.3
		0.16	8.0~11.0	4.8
		0.37	3.4~13.8	4.7
3	硝酸盐氮	1.55	2.2~6.5	13.3
		191	4.3~10.9	5.8
		212	5.6~15.3	5.3

表A.2 方法的正确度

序号	化合物名称	本底浓度 (mg/kg)	加标浓度 (mg/kg)	加标回收率 (%)	加标回收率平均值 (%)
1	氨氮	4.02	4.00	82.5~119.2	98.7
		4.72	10.0	63.0~71.8	66.0
		10.4	15.0	77.0~105.9	92.7
2	亚硝酸盐氮	0.13	0.10	63.5~89.7	74.9
		0.16	0.40	69.4~94.3	81.6
		0.37	0.20	73.5~96.5	82.0
3	硝酸盐氮	1.55	2.00	84.0~118.9	101.3
		191	100	61.1~83.8	69.0
		212	175	83.8~128.8	116.0