

中华人民共和国国家标准

土壤全氮测定法
(半微量开氏法)

Method for the determination
of soil total nitrogen
(Semi-micro Kjeldahl method)

UDC 631.423

GB 7173—87

调整编号为NH 53-18)

本标准适用于测定土壤全氮含量。

1 测定原理

样品在加速剂的参与下,用浓硫酸消煮时,各种含氮有机化合物,经过复杂的高温分解反应,转化为铵态氮。碱化后蒸馏出来的氨用硼酸吸收,以酸标准溶液滴定,求出土壤全氮含量(不包括全部硝态氮)。

包括硝态和亚硝态氮的全氮测定,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,再用还原铁粉使全部硝态氮还原,转化成铵态氮。

2 仪器、设备

- 2.1 土壤样品粉碎机;
- 2.2 玛瑙研钵;
- 2.3 土壤筛:孔径1.0 mm (18目); 0.25 mm (60目);
- 2.4 分析天平:感量为0.0001g;
- 2.5 硬质开氏烧瓶:容积50 ml, 100 ml;
- 2.6 半微量定氮蒸馏装置;
- 2.7 半微量滴定管:容积10 ml, 25 ml;
- 2.8 锥形瓶:容积150 ml;
- 2.9 电炉:300 W变温电炉。

3 试剂

- 3.1 硫酸(GB 625—77):化学纯;
- 3.2 硫酸(GB 625—77)或盐酸(GB 622—77):分析纯,0.005 mol/L硫酸或0.01 mol/L盐酸标准溶液;
- 3.3 氢氧化钠(GB 629—81):工业用或化学纯,10 mol/L氢氧化钠溶液;
- 3.4 硼酸-指示剂混合液;
 - 3.4.1 硼酸(GB 628—78):分析纯,2%溶液(W/V);
 - 3.4.2 混合指示剂:0.5 g溴甲酚绿(HG 3—1220—79)和0.1 g甲基红(HG 3—958—76)于玛瑙研钵中,加入少量95%乙醇,研磨至指示剂全部溶解后,加95%乙醇至100 ml。使用前,每升硼酸溶液加20 ml混合指示剂,并用稀碱调节至红紫色(pH值约4.5)。此液放置时间不宜过长,如在使用过程中pH值有变化,需随时用稀酸或稀碱调节之。
- 3.5 加速剂:100 g硫酸钾(HG 3—920—76,化学纯),10 g五水合硫酸铜(GB 665—78,化学

纯), 1 g 硒粉 (HG 3—926—76) 于研钵中研细, 必须充分混合均匀。

3.6 高锰酸钾溶液: 25 g 高锰酸钾 (GB 643—77) 溶于 500 ml 无离子水, 贮于棕色瓶中;

3.7 1:1 硫酸;

3.8 还原铁粉: 磨细通过孔径 0.15 mm (100 目) 筛;

3.9 辛醇。

4 土壤样品的制备

将通过孔径 1 mm (18 目) 筛的土样, 在牛皮纸上铺成薄层, 划分成多个小方格。用小勺于每个方格中, 取等量的土样 (总量不得少于 20 g) 于玛瑙研钵中研磨, 使之全部通过 0.25 mm 筛。混合均匀后备用。

5 测定步骤

5.1 称取风干土样 (通过 0.25 mm 筛) $1.0 \times \times \times$ g (含氮约 1 mg), 同时测定土样水分含量。

5.2 上样消煮

5.2.1 不包括硝态和亚硝态氮的消煮:

将土样送入干燥的开氏瓶底部, 加少量无离子水 (约 0.5~1 ml) 湿润土样后, 加入 2 g 加速剂和 5 ml 浓硫酸, 摇匀。将开氏瓶倾斜置于 300 W 变温电炉上, 用小火加热, 待瓶内反应缓和时 (约 10~15 min), 加强火力使消煮的上液保持微沸, 加热的部位不超过瓶中的液面, 以防瓶壁温度过高而使铵盐受热分解, 导致氮素损失。消煮的温度以硫酸蒸气在瓶颈上部 1/3 处冷凝回流为宜。待消煮液和土粒全部变为灰白稍带绿色后, 再继续消煮 1 h。消煮完毕, 冷却, 待蒸馏。在消煮土样的同时, 做两份空白测定, 除不加土样外, 其他操作皆与测定土样时相同。

5.2.2 包括硝态和亚硝态氮的消煮:

将土样送入干燥的 50 ml 开氏瓶底部, 加 1 ml 高锰酸钾溶液, 摇动开氏瓶, 缓缓加入 2 ml 1:1 硫酸, 不断转动开氏瓶, 然后放置 5 min, 再加入 1 滴辛醇。通过长颈漏斗将 0.5 g (± 0.01 g) 还原铁粉送入开氏瓶底部, 瓶口盖上小漏斗, 转动开氏瓶, 使铁粉与酸接触, 待剧烈反应停止时 (约 5 min), 将开氏瓶置于电炉上缓缓加热 45 min (瓶内土液应保持微沸, 以不引起大量水分丢失为宜)。停火, 待开氏瓶冷却后, 通过长颈漏斗加 2 g 加速剂和 5 ml 浓硫酸, 摇匀。按 5.2.1 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。在消煮土样的同时, 做两份空白测定。

5.3 氨的蒸馏

5.3.1 蒸馏前先检查蒸馏装置是否漏气, 并通过水的馏出液将管道洗净。

5.3.2 待消煮液冷却后, 用少量无离子水将消煮液定量地全部转入蒸馏器内, 并用水洗涤开氏瓶 4~5 次 (总用水量不超过 30~35 ml)。

于 150 ml 锥形瓶中, 加入 5 ml 2% 硼酸-指示剂混合液, 放在冷凝管末端, 管口置于硼酸液面以上 3~4 cm 处。然后向蒸馏室内缓缓加入 20 ml 10 mol/L 氢氧化钠溶液, 通入蒸汽蒸馏, 待馏出液体积约 50 ml 时, 即蒸馏完毕。用少量已调节至 pH 4.5 的水洗涤冷凝管的末端。

5.3.3 用 0.005 mol/L 硫酸 (或 0.01 mol/L 盐酸) 标准溶液滴定馏出液由蓝绿色至刚变为红紫色。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。

6 测定结果的计算

6.1 计算公式

$$\text{土壤全氮}(\%) = \frac{(V - V_0) \times C_H \times 0.014}{m} \times 100$$

式中: V ——滴定试液时所用酸标准溶液的体积, ml;

V_0 ——滴定空白时所用酸标准溶液的体积, ml;

C_H ——酸标准溶液的浓度, mol/L;

0.014——氮原子的毫摩质量;

m ——烘干土样质量, g。

6.2 平行测定结果, 用算术平均值表示, 保留小数点后三位。

6.3 平行测定结果的相差: 土壤含氮量大于0.1%时, 不得超过0.005%; 含氮0.1~0.06%时, 不得超过0.004%; 含氮小于0.06%时, 不得超过0.003%。

附加说明:

本标准由中华人民共和国农牧渔业部提出。

本标准由北京农业大学负责起草。

本标准主要起草人周斐德、邵则瑶。

土壤中氟化物的测定 离子选择电极法

1 原理

当氟电极与含氟试液接触时,电池的电动势随溶液中氟离子活度的变化而改变(符合能斯特方程),当溶液的总离子强度为定值时,其电池的电动势与溶液中氟离子浓度的对数成直线关系。

样品用氢氧化钠在高温熔融后,用热水浸取,并加入适量盐酸,使有干扰作用的阳离子变为不溶的氢氧化物,经澄清除去。然后调节溶液的 pH 至近中性,在总离子强度缓冲溶液存在的条件下,直接用氟电极法测定。

2 干扰及消除

常见的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 对测定有严重干扰, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Si^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 、 Ce^{4+} 、 Sc^{3+} 及 H^{+} 等多数阳离子也有一定的干扰,其干扰程度取决于这些离子的种类和浓度,氟化物的浓度和溶液的 pH 等。由于电极对 F^{-} 的选择能力只比 OH^{-} 大近 10 倍,显然 OH^{-} 是氟电极的重要干扰离子。其他一般常见的阴阳离子均不干扰测定。为了减少分析试液各离子浓度和活度之间的差异所造成的误差,加入总离子强度缓冲液是必不可少的。通常采用高浓度的柠檬酸钠和钛铁试剂作为络合剂。测定体系的氟浓度一般为 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$,当加入 1 mol/L 浓度的柠檬酸钠溶液,并使溶液的 pH 保持在 6.0~7.0 之间时,氟电极就能在最理想的范围内进行测定。加入柠檬酸钠可掩蔽 $3\,000\ \mu\text{gAl}^{3+}$ 或 Fe^{3+} 。

3 适用范围

本方法最低检出限为 $25\ \mu\text{g}$ 氟,适用于一般土壤、岩石、沉积物中氟化物的测定。

4 仪器

- 4.1 氟离子选择电极和饱和甘汞电极。
- 4.2 离子活度计 pH 计(精度 $\pm 0.1 \text{ mV}$)。
- 4.3 磁力搅拌器。
- 4.4 聚乙烯杯(100 mL)。
- 4.5 镍坩埚(50 mL)。
- 4.6 马福炉。

5 试剂

- 5.1 氟标准储备液:准确称取基准氟化钠(NaF , $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h) $0.2210\ \text{g}$,加水溶解后移入 $1\,000\ \text{mL}$ 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。贮在聚乙烯瓶中,此溶液含氟 $100\ \mu\text{g/mL}$ 。
- 5.2 氟标准使用溶液:用无分度吸管吸取氟标准储备液 $10.00\ \text{mL}$,注入 $100\ \text{mL}$ 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀。此溶液含氟 $10.0\ \mu\text{g/mL}$ 。
- 5.3 总离子强度缓冲液(TISAB)
 - 5.3.1 1 mol/L 柠檬酸钠(TISAB I):称取 $294\ \text{g}$ 二水合柠檬酸钠,于 $1\,000\ \text{mL}$ 烧杯中,加入约 $900\ \text{mL}$ 水溶解,用盐酸调节 pH 至 6.0~7.0,转入 $1\,000\ \text{mL}$ 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。
 - 5.3.2 1 mol/L 六次甲基四胺- 1 mol/L 硝酸钾- 0.15 mol/L 钛铁试剂(TISAB II):称取 $142\ \text{g}$ 六次甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$ 和 $85\ \text{g}$ 硝酸钾(KNO_3), $49.9\ \text{g}$ 钛铁试剂($\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),加水溶解,调节 pH 至 6.0~7.0,转入 $1\,000\ \text{mL}$ 容量瓶中,稀释至标线,摇匀。

5.4 酸碱溶液:

5.4.1 (1+1)盐酸溶液。

5.4.2 氢氧化钠。

5.5 溴甲酚紫指示剂:称取 0.10 g 溴甲酚紫,溶于 9.25 mL 0.2mol/L 氢氧化钠中,用水稀释至 250 mL。

6 操作步骤

6.1 样品预处理:准确称取样品 0.1 g 左右于 50 mL 镍坩埚中,加入 0.8 g 氢氧化钠,放入马福炉中加热,由低温升至 550℃时,继续保温 20 min。取出冷却,用约 50 mL 刚煮沸的水分几次浸取,直至熔块完全溶解,移入 100 mL 烧杯中,缓缓加入 5~8 mL 盐酸,不断搅拌,并在电炉上加热至近沸,冷却后将和沉淀物等全部转入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀。放置澄清,取上清液待测。

不加样品,按同样的操作步骤制备一份试剂空白溶液。

6.2 标准系列的配制:准确吸取含氟 10.0 μg/mL 的标准操作溶液 0,0.50,1.00,2.00,5.00,10.00,20.00 mL,分别注入 50 mL 容量瓶中,加入 10 mL 试剂空白液,1~2 滴溴甲酚紫指示剂,然后边摇边逐滴加入(1+1)盐酸,直至溶液由蓝色刚变为黄色为止,加入 15 mL 总离子强度缓冲液,用水稀释至标线,摇匀。将试液倒入塑料杯中,放一搅拌子,插入氟电极和甘汞电极,从空白溶液开始由低到高浓度顺序测定,读取毫伏(mV)数,用半对数坐标纸,以等距离坐标表示毫伏数,对数坐标表示氟含量(μg)绘制标准曲线。

6.3 样品的测定:准确吸取样品溶液的上清液 10.00 mL,注入 50 mL 容量瓶中,加 1~2 滴溴甲酚紫指示剂,用(1+1)盐酸滴加至溶液刚好变色,立即加入总离子强度缓冲液 15 mL,用水稀释至标线。

按照产品说明书的要求,将待测试液和标准系列分别转入 100 mL 聚乙烯烧杯中,放入一只搅拌棒,置于电磁搅拌器上。浸入电极后,开动搅拌器,测量溶液的电位,在搅拌状态下,平衡 3 min,读取电位值。测量完毕,用洗涤液冲洗电极到空白电位值,并吸干水分,进行下一样品试液的测定。根据测得的电位值,由标准曲线上查找相应的氟含量。

7 结果计算

氟含量按式(1)计算:

$$\text{氟化物}(\text{mg/kg}) = \frac{m - m_0}{W} \cdot \frac{V_B}{V} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: m ——从校准曲线上查得氟的含量,μg;
 m_0 ——从校准曲线上查得试剂空白氟的含量,μg;
 V_B ——试样定容体积,mL;
 V ——测定时吸取试样溶液体积,mL;
 W ——称取试样质量,g。

8 精密度和准确度

用本方法测定土壤标样中氟的结果见表 1。

表 1 电极法测土壤氟的精密度和准确度

实验室数	土壤标样号	保证值 mg/kg	总体均值 mg/kg	室内相对标准偏差 %	室间相对标准偏差 %	相对误差 %
35	ESS-1	566	477.5	1.7	7.0	-15.6
36	ESS-3	580	542.7	1.6	5.8	-6.4
30	ESS-4	590	546.8	2.1	7.2	-7.3

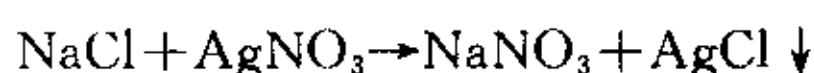
9 说明

- 9.1 用氢氧化钠熔融时,开始温度不宜过高,应逐渐升温,缓缓加热至工作温度。工作温度一般为 500~600℃。温度高于 650℃对镍坩埚的损害严重。为防止内容物起泡上爬而溢出,宜用容积较大的坩埚。
- 9.2 加入盐酸时,由于反应激烈,内容物有崩溅的可能,故操作时应格外小心、谨慎。正确的操作顺序是:先用热水浸取,待熔块完全溶解后,全部转入 100 mL 烧杯中,再缓缓加入盐酸,并不断搅拌。
- 9.3 组成复杂的土壤中存在大量的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等干扰离子,样品测定前须调节 pH 至 9~10,加入约 5~8 mL 盐酸,使之沉淀,经澄清除去。但应避免溶液呈中性或弱酸性,防止氟的损失。
- 9.4 当待测液氟离子浓度在 10^{-4} ~ 10^{-5} mol/L 范围时,其溶液的 pH 应控制在 6.0~7.0 左右进行测量。
- 9.5 用近似于试液的空白溶液(即校准曲线零管中的试液)作为洗涤电极的专用试剂,将大大缩短电极的平衡时间,测量时按浓度先低后高的顺序进行,以消除电极的“记忆效应”。通常溶液中氟离子浓度愈稀,平衡时间愈长。当氟离子浓度为 10^{-5} mol/L 时,平衡时间需 3 min, 10^{-3} ~ 10^{-4} mol/L 时,几乎在 1 min 内达到平衡。测量时搅拌是必要的,但搅拌速度不宜过快。方法中规定在搅拌状态下平衡 3 min 读数。
- 9.6 标准溶液与待测溶液宜在同一温度下测量,并尽量保持测定体系条件的一致,避免因条件的变化而引起测量电位较大的漂移。1mV 的测量误差对一价离子引起活度测量的相对误差约为 4%。
- 9.7 若样品组分很复杂,可采用一次标准加入法,以便减小基体的影响。但需注意,加入到未知试样中的标准溶液的量,应不使溶液体系的离子浓度发生较大的变化,加入的体积为样品试液的 1%左右,且使电位的改变量 ΔE 在 30~40mV 之间。

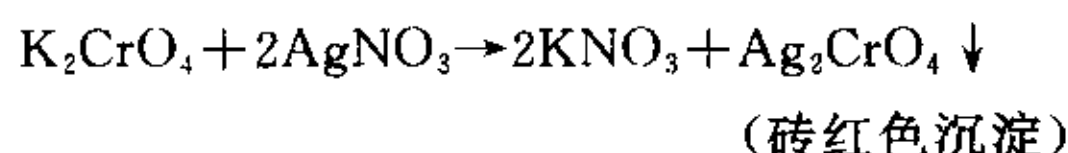
土壤中氯化物的测定 硝酸银滴定法

1 原理

由于生成氯化银比生成铬酸银所需的银离子浓度要小得多,因此利用分级沉淀的原理,用硝酸银滴定氯离子,以铬酸钾作指示剂,银离子首先与氯离子生成氯化银的白色沉淀。当待测液中的氯离子被银离子沉淀完全后(等当点),多余的硝酸银才能与铬酸钾作用生成砖红色沉淀,即达滴定终点。反应如下:



滴到等当点时,过量的硝酸银与指示剂铬酸钾作用产生砖红色的铬酸银沉淀。



由消耗的标准硝酸银用量,即可计算出氯离子的含量。

2 试剂

2.1 5%铬酸钾指示剂:铬酸钾(K_2CrO_4)5 g溶于少量水中,加饱和的硝酸银溶液到有红色沉淀为止,过滤后稀释至100 mL。

2.2 0.03 mol/L硝酸银标准溶液:准确称取经105℃烘干的硝酸银5.097 g溶于蒸馏水中,移入量瓶,加水定容至1 L,摇匀,保存于暗色瓶中。必要时用0.04 mol/L氯化钠标准溶液标定。

2.3 0.04 mol/L氯化钠标准溶液:准确称取经105℃烘过的氯化钠2.338 g。溶于水后再加水定容至1 L,摇匀。

3 操作步骤

3.1 称取通过18号筛(1 mm筛孔)风干土壤样品100 g(精确到0.1 g),放入1 000 mL大口塑料瓶中。加入500 mL无二氧化碳蒸馏水。

3.2 将塑料瓶用橡皮塞塞紧后在振荡机上振荡3 min。

3.3 振荡后立即抽气过滤,如土壤样品不太粘重或碱化度不高,可用平板瓷漏斗过滤,直到滤清为止。土质粘重,碱化度高的样品,可用巴氏滤管抽气过滤,清液存于500 mL三角瓶中,用橡皮塞塞紧备用。如暂不测定钾、钠离子的溶液,应分装于50 mL左右的小塑料瓶中保存。

3.4 吸取待测液25 mL,加碳酸氢钠(0.2~0.5 g左右),即可使溶液的pH达中性或微碱性。

3.5 向溶液中加入5滴铬酸钾指示剂,用标准的硝酸银滴定至溶液出现淡红色为止,记下毫升数。

4 结果计算

氯化物含量按式(1)计算:

$$\text{Cl}^- (\%) = \frac{V \cdot M}{W} \times 0.0355 \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:V——滴定时所耗硝酸银的体积;

M——硝酸银的摩尔浓度;

W——吸取待测液的毫升数相当的样品量;

0.0355——每1 mmol氯离子的克数;

100——换算成每百克土中的mmol或百分数。

5 说明

5.1 用铬酸钾作指示剂,只能在中性或微碱性溶液中进行,测定溶液应在 pH6.5~10.5 之间。这是因为在酸性溶液中,指示剂的铬酸根离子(CrO_4^{2-})与氢离子发生如下反应:



因而减低了铬酸根离子的浓度,影响铬酸银沉淀的生成。然而在强碱性溶液中,则银离子与氢氧根离子反应生成氧化银沉淀,又会影响分析结果,其反应如下:



5.2 待测液如有颜色影响滴定终点判断时,可用稀硝酸酸化后的活性炭脱色(最后滤液要用氢氧化钠中和);或者将待测液蒸干,用过氧化氢去除有机质的颜色,再用蒸馏水溶解后,进行测定。

5.3 氯离子含量太高时,因生成白色氯化银沉淀过多而影响终点,此时可减少待测液吸取量。

5.4 大量硫酸盐存在会对测定发生干扰,当待测液中硫酸根离子存在量在 32 mg 以下时,对本测定一般无干扰。