

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 634—2012

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

Soil-Determination of ammonium, nitrite and nitrate by extraction with
potassium chloride solution -spectrophotometric methods

(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。

2012-02-29 发布

2012-06-01 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 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	4
6 样品	5
7 分析步骤	5
8 结果计算与表示	7
9 精密度和准确度	8
10 质量保证和质量控制	9
附录 A (资料性附录) 本标准与 ISO/TS 14256-1:2003 (E) 的章条编号对照	10
附录 B (资料性附录) 本标准与 ISO/TS 14256-1:2003 (E) 的技术性差异及其原因	12
附录 C (资料性附录) 还原柱的制备	13

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，规范土壤中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定方法，制订本标准。

本标准规定了测定土壤中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的氯化钾溶液提取一分光光度法。

本标准的技术内容为修改采用《土壤质量 硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮的测定 氯化钾溶液提取法》(ISO/TS 14256-1:2003 (E))。附录 A 给出了本标准与 ISO/TS 14256-1:2003 (E) 章条编号对照一览表，附录 B 给出了本标准与 ISO/TS 14256-1:2003 (E) 的技术性差异及其原因。

本标准为首次发布。

本标准附录 A~附录 C 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：鞍山市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2012 年 2 月 29 日批准。

本标准自 2012 年 6 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

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

1 适用范围

本标准规定了测定土壤中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的氯化钾溶液提取-分光光度法。

本标准适用于土壤中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定。

当样品量为 40.0 g 时，本方法测定土壤中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的检出限分别为 0.10 mg/kg、0.15 mg/kg、0.25 mg/kg，测定下限分别 0.40 mg/kg、0.60 mg/kg、1.00 mg/kg。

2 规范性引用文件

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

HJ 168 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

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

ISO/TS14256-1 土壤质量 硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮的测定 氯化钾溶液提取法 (Soil quality-Determination of nitrate, nitrite and ammonium in field-moist soils by extraction with potassium chloride solution)

3 方法原理

3.1 氨氮

氯化钾溶液提取土壤中的氨氮，在碱性条件下，提取液中的氨离子在有次氯酸根离子存在时与苯酚反应生成蓝色靛酚染料，在 630 nm 波长具有最大吸收。在一定浓度范围内，氨氮浓度与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

3.2 亚硝酸盐氮

氯化钾溶液提取土壤中的亚硝酸盐氮，在酸性条件下，提取液中的亚硝酸盐氮与磺胺反应生成重氮盐，再与盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺偶联生成红色染料，在波长 543nm 波长具有最大吸收。在一定浓度范围内，亚硝酸盐氮浓度与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

3.3 硝酸盐氮

氯化钾溶液提取土壤中的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮，提取液通过还原柱，将硝酸盐氮还原为亚硝酸盐氮，在酸性条件下，亚硝酸盐氮与磺胺反应生成重氮盐，再与盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺偶联生成红色染料，在波长 543 nm 处具有最大吸收，测定硝酸盐氮和亚硝酸盐氮总量。硝酸盐氮和亚硝酸盐氮总量与亚硝酸盐氮含量之差即为硝酸盐氮含量。

4 试剂和材料

除非另有注明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为电导率小于 0.2 mS/m (25℃时测定) 的去离子水。

4.1 氨氮

4.1.1 浓硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

4.1.2 二水柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

4.1.3 氢氧化钠 (NaOH)。

4.1.4 二氯异氰尿酸钠 ($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。

4.1.5 氯化钾 (KCl)：优级纯。

4.1.6 氯化铵 (NH_4Cl)：优级纯

于 105℃ 下烘干 2 h。

4.1.7 氯化钾溶液： $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$

称取 74.55 g 氯化钾 (4.1.5)，用适量水溶解，移入 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。

4.1.8 氯化铵标准贮备液： $\rho(\text{NH}_4\text{Cl}) = 200 \text{ mg/L}$

称取 0.764 g 氯化铵 (4.1.6)，用适量水溶解，加入 0.30 ml 浓硫酸 (4.1.1)，冷却后，移入 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。该溶液在避光、4℃ 下可保存一个月。或直接购买市售有证标准溶液。

4.1.9 氯化铵标准使用液： $\rho(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10.0 \text{ mg/L}$

量取 5.0 ml 氯化铵标准贮备液 (4.1.8) 于 100 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。用时现配。

4.1.10 苯酚溶液

称取 70 g 苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 溶于 1000 ml 水中。该溶液贮存于棕色玻璃瓶中，在室温条件下可保存一年。

注：配制苯酚溶液时应避免接触皮肤和衣物。

4.1.11 二水硝普酸钠溶液

称取 0.8 g 二水硝普酸钠 ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1000 ml 水中。该溶液贮存于棕色玻璃瓶中，在室温条件下可保存三个月。

4.1.12 缓冲溶液

称取 280 g 二水柠檬酸钠 (4.1.2) 及 22.0 g 氢氧化钠 (4.1.3)，溶于 500 ml 水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。

4.1.13 硝普酸钠-苯酚显色剂

量取 15 ml 二水硝普酸钠溶液 (4.1.11) 及 15 ml 苯酚溶液 (4.1.10) 和 750 ml 水，混匀。该溶液用时现配。

4.1.14 二氯异氰尿酸钠显色剂

称取 5.0 g 二氯异氰尿酸钠 (4.1.4) 溶于 1000 ml 缓冲溶液 (4.1.12) 中，4℃ 下可保存一个月。

4.2 亚硝酸盐氮

4.2.1 浓磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.71 \text{ g/ml}$ 。

4.2.2 氯化钾 (KCl): 优级纯。

4.2.3 亚硝酸钠 (NaNO₂): 优级纯

干燥器中干燥 24 h。

4.2.4 氯化钾溶液: $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$

同4.1.7。

4.2.5 亚硝酸盐氮标准贮备液: $\rho(\text{NO}_2\text{-N}) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 4.926 g 亚硝酸钠 (4.2.3), 用适量水溶解, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。该溶液贮存于聚乙烯塑料瓶中, 4 °C 下可保存六个月。或直接购买市售有证标准溶液。

4.2.6 亚硝酸盐氮标准使用液 I: $\rho(\text{NO}_2\text{-N}) = 100 \text{ mg/L}$

量取 10.0 ml 亚硝酸盐氮标准贮备液 (4.2.5) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。用时现配。

4.2.7 亚硝酸盐氮标准使用液 II: $\rho(\text{NO}_2\text{-N}) = 10.0 \text{ mg/L}$

量取 10.0 ml 亚硝酸盐氮标准使用液 I (4.2.6) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。用时现配。

4.2.8 磺胺溶液 (C₆H₈N₂O₂S)

向 1000 ml 容量瓶中加入 600 ml 水, 再加入 200 ml 浓磷酸 (4.2.1), 然后加入 80g 磺胺。用水定容, 混匀。该溶液于 4°C 下可保存一年。

4.2.9 盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺溶液

称取 0.40 g 盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺 (C₁₂H₁₄N₂·2HCl) 溶于 100 ml 水中。4°C 下保存, 当溶液颜色变深时应停止使用。

4.2.10 显色剂

分别量取 20 ml 磺胺溶液 (4.2.8)、20 ml 盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺溶液 (4.2.9)、20 ml 浓磷酸 (4.2.1) 于 100 ml 棕色试剂瓶中, 混合。4°C 下保存, 当溶液变黑时应停止使用。

4.3 硝酸盐氮

4.3.1 浓磷酸: $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.71 \text{ g/ml}$ 。

4.3.2 浓盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.12 \text{ g/ml}$ 。

4.3.3 镉粉: 粒径 0.3 mm~0.8 mm。

4.3.4 氯化钾 (KCl): 优级纯。

4.3.5 硝酸钠 (NaNO₃): 优级纯

干燥器中干燥 24 h。

4.3.6 亚硝酸钠 (NaNO₂): 优级纯

同 4.2.3。

4.3.7 氯化铵 (NH₄Cl)。

4.3.8 硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O)。

4.3.9 氨水 (NH₄OH): 优级纯。

4.3.10 氯化钾溶液: $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$

同 4.1.7。

4.3.11 硝酸盐氮标准贮备液: $\rho(\text{NO}_3\text{-N}) = 1000 \text{ mg/L}$

称取 6.068 g 硝酸钠 (4.3.5), 用适量水溶解, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。该溶液贮存于聚乙烯塑料瓶中, 4℃下可保存六个月。或直接购买市售有证标准溶液。

4.3.12 硝酸盐氮标准使用液 I: $\rho(\text{NO}_3\text{-N}) = 100 \text{ mg/L}$

量取 10.0 ml 硝酸盐氮标准贮备液 (4.3.11) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。用时现配。

4.3.13 硝酸盐氮标准使用液 II: $\rho(\text{NO}_3\text{-N}) = 10.0 \text{ mg/L}$

量取 10.0 ml 硝酸盐氮标准使用液 I (4.3.12) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。用时现配。

4.3.14 硝酸盐氮标准使用液 III: $\rho(\text{NO}_3\text{-N}) = 6.0 \text{ mg/L}$

量取 6.0 ml 标准使用液 I (4.3.12) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。用时现配。

4.3.15 亚硝酸盐氮标准贮备液: $\rho(\text{NO}_2\text{-N}) = 1000 \text{ mg/L}$

同 4.2.5。

4.3.16 亚硝酸盐氮标准中间液: $\rho(\text{NO}_2\text{-N}) = 100 \text{ mg/L}$

同 4.2.6。

4.3.17 亚硝酸盐氮标准使用液 III: $\rho(\text{NO}_2\text{-N}) = 6.0 \text{ mg/L}$

量取 6.0 ml 亚硝酸盐氮标准中间液 (4.3.16) 于 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。用时现配。

4.3.18 氨水溶液: (1+3)。

4.3.19 氯化铵缓冲溶液贮备液: $\rho(\text{NH}_4\text{Cl}) = 100 \text{ g/L}$

将 100 g 氯化铵 (4.3.7) 溶于 1000 ml 容量瓶中, 加入约 800 ml 水, 用氨水溶液 (4.3.18) 调节 pH 值为 8.7~8.8, 用水定容, 混匀。

4.3.20 氯化铵缓冲溶液使用液: $\rho(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10 \text{ g/L}$

量取 100 ml 氯化铵缓冲溶液贮备液 (4.3.19) 于 1000 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀。

4.3.21 磺胺溶液

同 4.2.8。

4.3.22 盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺溶液

同 4.2.9。

4.3.23 显色剂

同 4.2.10。

5 仪器和设备

5.1 分光光度计: 具 10 mm 比色皿。

5.2 pH 计: 配有玻璃电极和参比电极。

5.3 恒温水浴振荡器: 振荡频率可达 40 次/分钟。

5.4 还原柱: 用于将硝酸盐氮还原为亚硝酸盐氮, 具体制备方法见附录 C。

5.5 离心机: 转速可达 3000 r/min, 具 100 ml 聚乙烯离心管。

5.6 天平: 精度为 0.001 g。

5.7 聚乙烯瓶: 500ml, 具螺旋盖。或采用既不吸收也不向溶液中释放所测组分的其他容器。

5.8 具塞比色管：20 ml、50 ml、100 ml。

5.9 样品筛：5 mm。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集

按照 HJ/T 166 的相关规定采集样品。

6.2 样品的保存

样品采集后应于 4 °C 下运输和保存，并在 3 日内分析完毕。否则，应于 -20 °C（深度冷冻）下保存，样品中硝酸盐氮和氨氮可以保存数周。

当测定深度冷冻的硝酸盐氮和氨氮含量时，应控制解冻的温度和时间。室温环境下解冻时，需在 4 h 内完成样品解冻、匀质化和提取；如果在 4 °C 下解冻，解冻时间不应超过 48 h。

注 1：为了缩短样品的解冻时间，应在样品被冷冻前，将其敲碎成小颗粒状。

6.3 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。

6.4 试料的制备

称取 40.0 g 试样（6.3），放入 500 ml 聚乙烯瓶中，加入 200 ml 氯化钾溶液（4.1.7），在 20±2 °C 的恒温水浴振荡器中震荡提取 1 h。转移约 60 ml 提取液于 100 ml 聚乙烯离心管中，在 3000 r/min 的条件下离心分离 10 min。然后将约 50 ml 上清液转移至 100 ml 比色管中，制得试料，待测。

注 2：提取液也可以在 4 °C 下，以静置 4 h 的方式代替离心分离，制得试料。

6.5 空白试料的制备

加入 200 ml 氯化钾溶液于 500 ml 聚乙烯瓶中，按照与试料的制备（6.4）相同步骤制备空白试料。

注 3：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。

7 分析步骤

7.1 氨氮

7.1.1 校准

分别量取 0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、3.50 ml 氯化铵标准使用液（4.1.9）于一组 100 ml 具塞比色管中，加水至 10.0 ml，制备标准系列。氨氮含量分别为 0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、35.0 μg。

向标准系列中加入 40 ml 硝普酸钠-苯酚显色剂（4.1.13），充分混合，静置 15 min。然后分别加入 1.00 ml 二氯异氰尿酸钠显色剂（4.1.14），充分混合，在 15 °C ~ 35 °C 条件下至少静置 5 h。于 630 nm 波长处，以水为参比，测量吸光度。以扣除零浓度的校正吸光度为纵坐标，氨氮含量（μg）为横坐标，绘制校准曲线。

7.1.2 测定

量取 10.0 ml 试料（6.4）至 100 ml 具塞比色管中，按照校准曲线（7.1.1）比色步骤测量吸光度。

注 4：当试料中氨氮浓度超过校准曲线的最高点时，应用氯化钾溶液（4.1.7）稀释试料，重新测定。

7.1.3 空白试验

量取 10.0 ml 空白试料（6.5）至 100 ml 具塞比色管中，按照校准曲线（7.1.1）比色步骤测量吸光度。

7.2 亚硝酸盐氮

7.2.1 校准

分别量取 0、1.00、5.00 ml 亚硝酸盐氮标准使用液 II（4.2.7）和 1.00、3.00、6.00 ml 亚硝酸盐氮标准使用液 I（4.2.6）于一组 100 ml 容量瓶，加水稀释至标线，混匀，制备标准系列，亚硝酸盐氮含量分别为 0、10.0、50.0、100、300、600 μg 。

分别量取 1.00 ml 上述标准系列于一组 25ml 具塞比色管中，加入 20 ml 水，摇匀。向每个比色管中加入 0.20 ml 显色剂（4.2.10），充分混合，静置 60 min 至 90 min，在室温下显色。于 543nm 波长处，以水为参比，测量吸光度。以扣除零浓度的校正吸光度为纵坐标，亚硝酸盐氮含量（ μg ）为横坐标，绘制校准曲线。

7.2.2 测定

量取 1.00ml 试料（6.4）至 25 ml 比色管中，按照校准曲线（7.2.1）比色步骤测量吸光度。

注 5：当试料中的亚硝酸盐氮含量超过校准曲线的最高点时，应用氯化钾溶液（4.1.7）稀释试料，重新测定。

7.2.3 空白试验

量取 1.00ml 空白试料（6.5）至 25 ml 比色管中，按照校准曲线（7.2.1）比色步骤测量吸光度。

7.3 硝酸盐氮

7.3.1 还原柱使用前的准备

打开活塞，让氯化铵缓冲溶液全部流出还原柱。必要时，用水清洗掉表面所形成的盐。再分别用 20ml 氯化铵缓冲溶液使用液（4.3.20）、20ml 氯化铵缓冲溶液贮备液（4.3.19）和 20ml 氯化铵缓冲溶液使用液（4.3.20）滤过还原柱，待用。

7.3.2 校准

分别量取 0、1.00、5.00 ml 硝酸盐氮标准使用液 II（4.3.13）和 1.00、3.00、6.00 ml 硝酸盐氮标准使用液 I（4.3.12）于一组 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀，制备标准系列，硝酸盐氮含量分别为 0、10.0、50.0、100、300、600 μg 。

关闭活塞，分别量取 1.00 ml 校准系列于还原柱中。向还原柱中加入 10ml 氯化铵缓冲溶液使用液（4.3.20），然后打开活塞，以 1ml/min 的流速通过还原柱，用 50ml 具塞比色管收集洗脱液。当液面达到顶部棉花时再加入 20ml 氯化铵缓冲溶液使用液（4.3.20），收集所有流出液，移开比色管。最后用 10ml 氯化铵缓冲溶液使用液（4.3.20）清洗还原柱。

向上述比色管中加入 0.20ml 显色剂(4.3.23),充分混合,在室温下静置 60min 至 90min。于 543nm 波长处,以水为参比,测量吸光度。以扣除零浓度的校正吸光度为纵坐标,硝酸盐氮含量 (μg) 为横坐标,绘制校准曲线。

7.3.3 测定

量取 1.00ml 试料 (6.4) 至还原柱中,按照校准曲线 (7.3.2) 步骤测量吸光度。

注:当试料中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的总量超过校准曲线的最高点时,应用氯化钾溶液 (4.1.7) 稀释试料,重新测定。

7.3.4 空白试验

量取 1.00ml 空白试料 (6.5) 至还原柱中,按照校准曲线 (7.3.2) 步骤测量吸光度。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

8.1.1 氨氮

样品中的氨氮含量 ω (mg/kg),按照公式 (1) 进行计算。

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{V} \cdot f \cdot R \quad (1)$$

ω ——样品中氨氮的含量, mg/kg;

m_1 ——从校准曲线上查得的试料中氨氮的含量, μg ;

m_0 ——从校准曲线上查得的空白试料中氨氮的含量, μg ;

V ——测定时的试料体积, 10.0 ml;

f ——试料的稀释倍数;

R ——试样体积(包括提取液体积与土壤中水分的体积)与干土的比例系数, ml/g;

按照公式 (2) 进行计算。

$$R = \frac{[V_{ES} + m_s \cdot (1 - w_{dm}) / d_{H_2O}]}{m_s \cdot w_{dm}} \quad (2)$$

V_{ES} ——提取液的体积, 200ml;

m_s ——试样量, 40.0g;

d_{H_2O} ——水的密度, 1.0g/ml;

w_{dm} ——土壤中的干物质含量, %。

8.1.2 亚硝酸盐氮

样品中亚硝酸盐氮含量 ω (mg/kg),按照公式 (3) 进行计算。

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{V} \cdot f \cdot R \quad (3)$$

ω ——样品中亚硝酸盐氮的含量, mg/kg;

m_1 ——从校准曲线上查得的试料中亚硝酸盐氮的含量, μg ;

m_0 ——从校准曲线上查得的空白试料中亚硝酸盐氮的含量, μg ;

V ——测定时的试料体积, 1.00 ml;

f ——试料的稀释倍数;

R ——试样体积(包括提取液体积与土壤中水分的体积)与干土的比例系数, ml/g;

按照公式(2)进行计算。

8.1.3 硝酸盐氮与亚硝酸盐氮总量

样品中硝酸盐氮与亚硝酸盐氮总量的含量 ω (mg/kg), 按照公式(4)进行计算。

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{V} \cdot f \cdot R \quad (4)$$

ω ——样品中硝酸盐氮与亚硝酸盐氮总量的含量, mg/kg;

m_1 ——从校准曲线上查得的试料中硝酸盐氮与亚硝酸盐氮总量的含量, μg ;

m_0 ——从校准曲线上查得的空白试料中硝酸盐氮与亚硝酸盐氮总量的含量, μg ;

V ——测定时的试料体积, 1.00 ml;

f ——试料的稀释倍数;

R ——试样体积(包括提取液体积与土壤中水分的体积)与干土的比例系数, ml/g;

按照公式(2)进行计算。

8.1.4 硝酸盐氮

样品中硝酸盐氮含量 $\omega_{\text{硝酸盐氮}}$ (mg/kg), 按照公式(5)进行计算:

$$\omega_{\text{硝酸盐氮}} = \omega_{\text{硝酸盐氮与亚硝酸盐氮总量}} - \omega_{\text{亚硝酸盐氮}} \quad (5)$$

8.2 结果表示

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

9 精密度和准确度

9.1 氨氮

实验室内对氨氮含量分别为 0.73 mg/kg、1.59 mg/kg、5.69 mg/kg 的土壤样品进行了测定, 相对标准偏差分别为 8.41%、4.77%、4.63%。

实验室内对氨氮含量为 1.62 mg/kg 的土壤样品进行了加标分析测定, 加标量分别为 40 μg 和 100 μg ; 对氨氮含量为 5.76 mg/kg 的土壤样品进行了加标分析测定, 加标量为 200 μg , 实际样品加标回收率为 80.9%~105%。

9.2 亚硝酸盐氮

实验室内对亚硝酸盐氮含量分别为 2.46 mg/kg、4.09 mg/kg、8.64 mg/kg 的土壤样品进行了测定, 相对标准偏差分别为 5.72%、1.66%、1.25%。

实验室内对亚硝酸盐氮含量为 2.46 mg/kg 的实际土壤样品进行了加标分析测定, 加标量为 400 μg ; 对亚硝酸盐氮含量为 4.07mg/kg 的实际土壤样品进行了加标分析测定, 加标量分别为 100 μg 和 360 μg ; 对亚硝酸盐氮含量为 9.04 mg/kg 的实际土壤样品进行了加标分析测定,

加标量分别为 200 μg 和 600 μg ，实际样品加标回收率为 70.8%~91.7%。

9.3 硝酸盐氮

实验室内对硝酸盐氮含量分别为 1.84 mg/kg、16.2 mg/kg、21.9 mg/kg 的土壤样品进行了测定，相对标准偏差分别为 6.07%、3.26%、4.18%。

实验室内对硝酸盐氮含量为 1.85 mg/kg 的土壤样品进行了加标分析测定，加标量分别为 40 μg 、80 μg ；对硝酸盐氮含量为 16.9mg/kg 的土壤样品进行了加标分析测定，加标量分别为 300 μg 、500 μg ，对硝酸盐氮含量为 21.5mg/kg 的土壤样品进行了加标分析测定，加标量分别为 400 μg 、600 μg ，实际样品加标回收率为 81%~114%。

10 质量保证和质量控制

10.1 每批样品至少做一个空白试验，测试结果应低于方法检出限。

10.2 每批样品应测定 10%的平行样品。平行双样测定结果 $>10.0\text{mg/kg}$ 时，相对偏差应在 10%以内，平行双样测定结果 $\leq 10.0\text{mg/kg}$ 时，相对偏差应在 20%以内。

10.3 每批样品应测定 10%的加标样品。氨氮加标回收率应在 80%~120%之间；亚硝酸盐氮加标回收率应在 70%~120%之间；硝酸盐氮加标回收率应在 80%~120%之间。

10.4 校准曲线相关系数应 ≥ 0.999 。

10.5 每批样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。否则，需重新绘制校准曲线。

10.6 硝酸盐氮还原效率

量取 1.00ml 硝酸盐氮标准使用液III（4.3.14）和亚硝酸盐氮标准使用液III（4.3.17），分别按照 7.3.2 步骤进行转化并测定吸光度。测定结果的相对偏差应在 5%以内，否则，应对还原柱中的镉粉进行重新处理。

附录 A

(资料性附录)

本标准与 ISO/TS 14256-1:2003 (E) 的章条编号对照

附表 A.1 给出了本标准与 ISO/TS 14256-1:2003 (E) 的章条编号对照一览表。

附表 A.1 本标准与 ISO/TS 14256-1:2003 (E) 的章条编号对照

本标准章条编号	对应的 ISO/TS14256-1:2003 (E) 章条编号
1	1
2	2
3.1	6.4.1
3.2	6.3.1
3.3	6.2.1
4.1.1	6.4.3.2
4.1.2	6.4.3.6
4.1.3	6.4.3.7
4.1.4	6.4.3.9
4.1.5	6.1.2.2
4.1.6	6.4.3.3
4.1.7	6.1.2.2
4.1.8	6.4.3.3.1
4.1.9	—
4.1.10	6.4.3.4.1
4.1.11	6.4.3.5.1
4.1.12	6.4.3.8
4.1.13~4.1.14	6.4.3.10~6.4.3.11
4.2.1	6.3.3.4
4.2.2 和 4.2.4	6.1.2.2
4.2.3	6.3.3.2
4.2.5~4.2.7	—
4.2.8	6.3.3.6
4.2.9	6.2.3.12.1
4.2.10	6.3.3.8
4.3.1~4.3.2	6.2.3.8~6.2.3.9
4.3.3	6.2.3.7
4.3.4 和 4.3.10	6.1.2.2
4.3.5~4.3.7	6.2.3.2、6.2.3.3 和 6.2.3.4
4.3.8	6.2.3.14
4.3.9	—
4.3.11~4.3.13	—
4.3.14	6.2.3.2.2
4.3.15、4.3.16	—
4.3.17	6.2.3.3.2

本标准章条编号	对应的 ISO/TS14256-1:2003 (E) 章条编号
4.3.18	6.2.3.5
—	6.2.3.6
4.3.19~4.3.20	6.2.3.6.1~6.2.3.6.2
4.3.21	6.2.3.11
4.3.22	6.2.3.12.1
4.3.23	6.2.3.13
5.1	6.2.2.2
5.2	6.2.2.4
5.3	6.1.3.3
5.4	6.2.2.1
5.5	6.1.3.4
5.6	6.1.3.1
5.7	6.1.3.2
5.8	6.1.3.6
5.9 和 5.10	
6.1	—
6.2	4
6.3	5 的部分内容
6.4 和 6.5	6.1.4 的部分内容
7.1.1、7.1.2 和 7.1.3	6.4.4 的部分内容
7.2.1、7.2.2、7.2.3	6.3.4 的部分内容
7.3.1、7.3.2、7.3.3、7.3.4	6.2.5.1~6.2.5.4
8.1.1	6.4.5
8.1.2	—
8.1.3	6.3.5
8.1.4	—
9	—
10.1~10.5	—
10.6	6.2.5.5
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	6.2.4

附录 B

（资料性附录）

本标准与 ISO/TS 14256-1:2003（E）的技术性差异及其原因

附表 B.1 给出了本标准与 ISO/TS 14256-1:2003（E）的技术性差异及其原因一览表。

附表 B.1 本标准与 ISO/TS 14256-1:2003（E）的技术性差异及其原因

本标准条款	技术性差异	原因
1	增加了检出限和测定下限的内容。	依据 HJ 168 的相关规定，给出了方法检出限和测定下限。
2	修改了规范性文件内容。	尽量引用国内的相关标准和技术规范。
4	修改了标准贮备液和标准使用液的浓度。	为了便于标准系列的制备。
8.1.1~8.1.3	计算公式的表达方式有差异。	含量采用校准曲线计算。
8.1.4	增加了硝酸盐氮的结果计算方法。	用于计算土壤中硝酸盐氮含量。
8.2	增加了结果表示内容。	依据 HJ168 的相关规定，规定了测定结果的有效数字。
9	增加了精密度和准确度内容。	依据 HJ168 的相关规定，实验室内进行了精密度和准确度试验，并给出了试验结果。
10	增加了质量保证和质量控制内容。	按照 HJ168 的相关规定，增加本条款。
附录 A	增加了本标准与 ISO/TS14256-1:2003（E）章节编号对照表。	按照采用国际标准的规则要求增加相关内容。
附录 B	增加了本标准与 ISO/TS14256-1:2003（E）技术性差异及其原因。	按照采用国际标准的规则要求增加相关内容。

附录 C
(资料性附录)
还原柱的制备

C.1 镉粉的处理

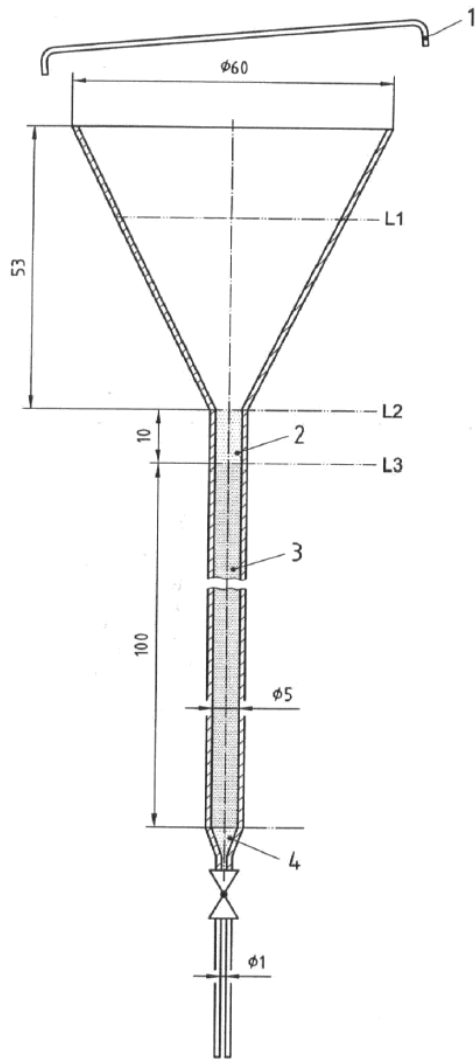
用浓盐酸(4.3.2)浸泡约 10g 镉粉(4.3.3) 10min, 然后用水冲洗至少五次。再用水(水量盖过镉粉即可)浸泡(约 10min), 加入约 0.5g 硫酸铜, 混合 1min, 然后用水冲洗至少 10 次, 直至黑色铜絮凝物消失。重复采用浓盐酸(4.3.2)浸泡混合 1min, 然后用水冲洗至少五次。处理好的镉粉, 用水浸泡, 在 1h 内装柱。

C.2 还原柱的准备

向还原柱底端加入少许棉花, 加水至漏斗三分之二处(L1), 缓慢添加处理好的镉粉至 L3 处(约为 100 mm), 添加镉粉的同时, 应不断敲打柱子使其填实, 最后, 在上端加入少许棉花至 L2 处。

如果还原柱在 1h 内不使用, 应加入氯化铵缓冲溶液贮备液(4.3.19)至 L1 处。盖上漏斗盖子, 防止蒸发和灰尘进入。在这样的条件下, 还原柱可保存一个月。但是, 每次使用前要检查还原柱的转化效率。

还原柱示意图, 见附图 C.1。



1-还原柱盖子 2-填充的棉花 3-处理后的镉粉（颗粒直径为 0.3mm-0.8mm） 4-填充的棉花

尺寸单位：mm。

附图 C.1 还原柱示意图