

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 2542—2014

肥料 总氮含量的测定

Fertilizers—Determination of total nitrogen content

2014-03-24 发布

2014-06-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国农业部提出并归口。

本标准起草单位：国家化肥质量监督检验中心（北京）、北京市肥料质量监督检验站。

本标准主要起草人：保万魁、孙又宁、刘蜜、刘善江、林茵、侯晓娜。

肥料 总氮含量的测定

1 范围

本标准规定了肥料总氮含量测定的蒸馏后返滴定法、蒸馏后直接滴定法、杜马斯燃烧法等试验方法。

本标准适用于固体或液体肥料中总氮含量测定。本标准也适用于土壤调理剂。

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。

HG/T 3696 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备

NY/T 887 液体肥料 密度的测定

3 蒸馏后返滴定法

3.1 原理

在碱性介质中直接蒸馏出氨或用定氮合金将硝酸根还原后直接蒸馏出氨;或在酸性介质中还原硝酸盐成铵盐,在催化剂存在下,用浓硫酸消化,将有机态氮或酰胺态氮转化为铵盐,从碱性溶液中蒸馏出氨。将氨吸收在过量硫酸溶液中,在甲基红—亚甲基蓝混合指示剂存在下,用氢氧化钠标准滴定溶液返滴定,测定总氮含量。

3.2 试剂和材料

所用试剂、水和溶液的配制,在未注明规格和配制方法时,均应按 HG/T 3696 规定执行。

3.2.1 硫酸。

3.2.2 盐酸。

3.2.3 铬粉:细度小于 250 μm 。

3.2.4 五水硫酸铜。

3.2.5 定氮合金(Cu:50%,Al:45%,Zn:5%);细度小于 850 μm 。

3.2.6 混合催化剂:分别将 1 000 g 硫酸钾和 50 g 五水硫酸铜研磨,并充分混合。

3.2.7 盐酸溶液:1+1。

3.2.8 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\text{ mol/L}$ 。

3.2.9 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=400\text{ g/L}$ 。

3.2.10 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.5\text{ mol/L}$ 。

3.2.11 甲基红—亚甲基蓝混合指示剂:在约 50 mL 乙醇中,加入 0.10 g 甲基红、0.05 g 亚甲基蓝,溶解后,用乙醇稀释到 100 mL,混匀。

3.2.12 广泛 pH 试纸。

3.3 仪器

3.3.1 通常实验室仪器。

3.3.2 温度可达 400 $^{\circ}\text{C}$ 的多孔消化仪。

3.3.3 定氮蒸馏仪或具有相同功效的蒸馏装置。

3.4 试样的制备

固体样品缩分至约 100 g, 将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径试验筛(如样品潮湿, 可通过 1.00 mm 试验筛), 混合均匀, 置于洁净、干燥容器中; 液体样品经多次摇动后, 迅速取出约 100 mL, 置于洁净、干燥容器中。

3.5 试样溶液的制备

3.5.1 制备方法的选择

对已知氮形态样品可选择相应的制备方法; 对未知氮形态样品, 可直接选择还原消化法, 或对氮形态进行定性鉴定(参见附录 A)后选择相应的制备方法。酸溶法适用于仅含铵态氮的样品; 还原法适用于仅含硝态氮, 或仅含硝态氮和铵态氮两种形态氮的样品; 消化法适用于所有不含硝态氮的样品; 还原消化法适用于经鉴定不适合上述方法的和未鉴定的样品。

3.5.2 酸溶法

称取含总氮不大于 235 mg 的试样 0.2 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中, 加入 10 mL 水和 2 mL 盐酸溶液(3.2.7), 摇动, 使试料溶解。

注: 对于可能因挥发等造成损失的样品, 称样、溶解等过程应迅速完成。

3.5.3 还原法

称取含总氮不大于 235 mg、硝态氮不大于 60 mg 的试样 0.2 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中, 加入 70 mL 水, 摇动, 待试样溶解后, 加入 3 g 定氮合金(3.2.5), 将消化(蒸馏)管连接到准备就绪的定氮蒸馏仪(3.3.3)上。在连接好所有装置后加入 20 mL 氢氧化钠溶液(3.2.9), 静置 10 min 后蒸馏。

3.5.4 消化法

称取含总氮不大于 235 mg 的试样 0.2 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中, 加入 0.5 g 五水硫酸铜(3.2.4), 小心加入 10 mL 硫酸(3.2.1), 插上长颈玻璃漏斗, 置于消化仪(3.3.2)上, 温度设为 380℃, 消化至呈清亮或灰白色后, 再加热 20 min 后停止, 待消化(蒸馏)管冷却至室温后小心加入 70 mL 水。当样品含有机态氮时, 用 2 g 混合催化剂(3.2.6)代替 0.5 g 五水硫酸铜(3.2.4)。

3.5.5 还原消化法

称取含总氮不大于 235 mg、硝态氮不大于 60 mg 的试样 0.2 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中, 加入 5 mL 水, 摇动, 待试样溶解后, 加入 1.2 g 铬粉(3.2.3)、7 mL 盐酸(3.2.2), 静置 5 min~10 min, 插上长颈玻璃漏斗。将消化(蒸馏)管置于消化仪上, 调温度为 100℃, 加热至沸腾并产生大量墨绿色泡沫后, 继续加热 2 min~3 min, 冷却至室温。加入 2 g 混合催化剂(3.2.6), 小心加入 10 mL 硫酸(3.2.1), 插上长颈玻璃漏斗。之后将消化(蒸馏)管置于消化仪上, 逐渐升温至 200℃~250℃, 待墨绿色泡沫明显减少或消失后, 升温至 380℃进行消化。消化过程中应不断摇动消化管, 保证管内溶液沉淀不结块。消化至试样溶液呈紫红色后, 再加热 20 min 后停止, 待消化(蒸馏)管冷却至室温后小心加入 70 mL 水。

注: 加入 10 mL 硫酸后, 可浸泡过夜再进行消化。

3.6 蒸馏

于 500 mL 锥形瓶中准确加入 50.0 mL 硫酸溶液(3.2.8)和 4 滴~5 滴甲基红—亚甲基蓝混合指示剂(3.2.11), 放置锥形瓶于蒸馏仪器氨液接收托盘上。将消化(蒸馏)管与定氮蒸馏仪(3.3.3)蒸馏头相连接, 加入氢氧化钠溶液(3.2.9), 蒸馏。当蒸馏液达到 300 mL 以上时, 用 pH 试纸(3.2.12)检查氨液输出管口的液滴, 如不显示碱性则结束蒸馏。

注: 氢氧化钠溶液(3.2.9)加入量应在能中和试样溶液制备过程中加入酸量的基础上多加 20 mL 为宜。

3.7 滴定

用氢氧化钠标准滴定溶液(3.2.10)返滴定过量的硫酸至溶液刚呈灰绿色。

3.8 空白试验

除不加试样外,其他步骤同试样溶液。

3.9 分析结果的表述

总氮(N)含量以质量分数 ω 计,数值以百分率表示,按式(1)计算。

$$\omega = \frac{(V_1 - V_2)c_1 \times 0.01401}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_1 ——空白试验时,使用氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定试样时,使用氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——试样及空白试验时,使用氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.01401——氮的毫摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,结果保留到小数点后两位。

3.10 允许差

平行测定结果的绝对差值不大于0.30%。

不同实验室测定结果的绝对差值不大于0.50%。

4 蒸馏后直接滴定法

4.1 原理

在碱性介质中直接蒸馏出氨或用定氮合金将硝酸根还原,直接蒸馏出氨;或在酸性介质中还原硝酸盐成铵盐,在催化剂存在下,用浓硫酸消化,将有机态氮或酰胺态氮转化为铵盐,从碱性溶液中蒸馏出氨。将氨吸收在硼酸溶液中,在甲基红—溴甲酚绿混合指示剂存在下,用硫酸标准滴定溶液直接滴定,测定总氮含量。

4.2 试剂和材料

所用试剂、水和溶液的配制,在未注明规格和配制方法时,均应按HG/T 3696规定执行。

4.2.1 硼酸溶液: $\rho(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20 \text{ g/L}$ 。

4.2.2 硫酸标准滴定溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

4.2.3 甲基红—溴甲酚绿混合指示剂:在约50 mL乙醇中,加入0.07 g甲基红、0.10 g溴甲酚绿,溶解后,用乙醇稀释到100 mL,混匀。

4.3 仪器

4.3.1 通常实验室仪器。

4.3.2 温度可达400℃的多孔消化仪。

4.3.3 全自动定氮仪、定氮蒸馏仪或具有相同功效的蒸馏装置。

4.4 试样的制备、试样溶液的制备和蒸馏

除向500 mL锥形瓶中加入50 mL硼酸溶液(4.2.1)和4滴~5滴甲基红—溴甲酚绿混合指示剂(4.2.3)外,其他试样的制备、试样溶液的制备、蒸馏等过程分别同3.4、3.5和3.6。

注:用全自动定氮仪测定还原法制备的试样溶液时,需设定延时10 min以上。

4.5 滴定

用硫酸标准滴定溶液(4.2.2)直接滴定接收液至溶液刚呈紫红色。

注:全自动定氮仪测定时,蒸馏和滴定等步骤自动完成。

4.6 空白试验

除不加试样外,其他步骤同试样溶液。

4.7 分析结果的表述

总氮(N)含量以质量分数 ω 计,数值以百分率表示,按式(2)计算。

$$\omega = \frac{(V_3 - V_4)c_2 \times 0.01401}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- V_3 ——测定试样时,使用硫酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_4 ——空白试验时,使用硫酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c_2 ——试样及空白试验时,使用硫酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 0.01401——氮的毫摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);
- m ——试料的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,结果保留到小数点后两位。

4.8 允许差

平行测定结果和不同实验室测定结果允许差应符合表1要求。

表 1

总氮质量分数, %	≤10.00	>10.00
平行测定结果的绝对差值, %	≤0.20	≤0.30
不同实验室结果的绝对差值, %	≤0.40	≤0.50

5 杜马斯燃烧法

5.1 原理

在高温和富氧环境下,样品定量燃烧消解,样品中的氮转变成分子态氮和氮氧化物。在载气 CO₂ 的带动下,氮氧化物进入还原区域被转化成分子氮。所生成的其他气态干扰成分被适当的吸收剂去除。分子态氮再进入热导检测器进行检测。

5.2 试剂和材料

- 5.2.1 二氧化碳(CO₂):纯度不小于 99.995%。
- 5.2.2 氧气(O₂):纯度不小于 99.995%。
- 5.2.3 天冬氨酸或尿素:纯度不小于 99%。

5.3 仪器

- 5.3.1 通常实验室仪器。
- 5.3.2 杜马斯定氮仪,配有热导检测器。

5.4 分析步骤

5.4.1 试样的制备

固体样品缩分至约 100 g,将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径试验筛(如样品潮湿,可通过 1.00 mm 试验筛),混合均匀,置于洁净、干燥容器中;液体样品经多次摇动后,迅速取出 100 mL,置于洁净、干燥容器中。

5.4.2 试样称量

称取通过 0.50 mm 孔径试验筛的肥料试样 0.1 g~0.4 g(精确到 0.000 1 g),固体样品置于杜马斯定氮仪专用的锡箔纸(或无氮纸)中包好,液体试样直接称入锡囊中密封,待测。

5.4.3 仪器校准

按仪器校准程序进行空白试验和条件化测试,符合要求后以 250 mg 天冬氨酸和/或 100 mg 尿素(5.2.3)进行测定,得出平均校正因子。

5.4.4 试样测定

将准备好的样品放入进样盘,选择最佳条件进行试样测定,并用校正因子对测定结果进行校正。

注:杜马斯定氮仪参考条件:加热炉一级燃烧管温度 960℃、二级燃烧管温度 800℃、还原管温度 815℃;氧气减压阀的输出气压 0.22 MPa,二氧化碳减压阀输出气压 0.12 MPa;通氧量 100 mL/min~170 mL/min;通气时间 60 s~80 s。

5.5 分析结果的表述

总氮含量以质量分数 ω 表示,数值以百分率表示,由仪器直接给出。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,结果保留到小数点后两位。

5.6 允许差

平行测定结果和不同实验室测定结果允许差应符合表 2 要求。

表 2

总氮质量分数, %	≤10.00	10.00~20.00	>20.00
平行测定结果的绝对差值, %	≤0.40	≤0.50	≤0.60
不同实验室结果的绝对差值, %	≤0.50	≤0.60	≤0.80

6 质量浓度的换算

液体试样总氮含量以质量浓度 $\rho(N)$ 计,单位为克每升(g/L)表示,按式(3)计算。

$$\rho(N) = 1\,000\omega\rho \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

1 000 ——将克每毫升换算为克每升的系数,单位为毫升每升(mL/L);

ω ——试样中总氮(N)的质量分数;

ρ ——液体试样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

结果保留到小数点后一位。

液体试样密度的测定按 NY/T 887 规定执行。

附 录 A
(资料性附录)
肥料氮形态的定性鉴定

A.1 范围

附录 A 规定了肥料中硝态氮、有机态氮和酰胺态氮的定性鉴定方法。

A.2 试剂和材料

所用试剂、水和溶液的配制,在未注明规格和配制方法时,均应按 HG/T 3696 规定执行。

A.2.1 硫酸。

A.2.2 醋酸溶液: $\varphi(\text{CH}_3\text{COOH})=20\text{ mL/L}$ 。

A.2.3 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=400\text{ g/L}$ 。

A.2.4 硝酸试粉:将 A 粉[称取 4.0 g 对氨基苯磺酸($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$)、2.0 g 甲萘胺($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$)和 150 g 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$),研细混匀,防潮避光]和 B 粉[将锌粉与硫酸锰(MnSO_4)按 1:1 研细混匀]按 5:1 混合而成。

A.2.5 广泛 pH 试纸。

A.3 鉴定方法

A.3.1 硝态氮的鉴定

取少量样品用水溶解,过滤,向滤液中加入约 0.5 g 硝酸试粉(A.2.4),并加入 5 滴~10 滴醋酸溶液(A.2.2)。若滤液在 2 min 之内呈明显桃红色,表明含有硝态氮。

A.3.2 有机态氮的鉴定

取少量样品于消化(蒸馏)管中,加入 3 mL~5 mL 硫酸(A.2.1),摇动后观察颜色,若变黑,表明含有有机态氮。

A.3.3 酰胺态氮的鉴定

取少量样品于消化(蒸馏)管中,加水溶解,再加入约 10 mL 氢氧化钠溶液(A.2.3)后蒸馏。当接收瓶中蒸馏液达 400 mL 以上时,用 pH 试纸(A.2.5)检查氨液输出管口的液滴,如 pH 小于 7,表明无酰胺态氮。如 pH 大于 7,继续蒸馏 2 min 后再次检查,如 pH 仍大于 7,表明含有酰胺态氮。