

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 1977—2010

水溶肥料 总氮、磷、钾含量的测定

Water-soluble fertilizers—

Determination of total nitrogen, phosphorus and potassium content

2010-12-23 发布

2011-02-01 实施



中华人民共和国农业部 发布

前　　言

本标准遵照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准是对 NY 1107—2006《大量元素水溶肥料》附录的修订。

本版与原标准附录的主要差异是：

——将原标准附录部分转变为本标准正文；

——增加了总氮含量测定杜马斯燃烧法的试验方法。

本标准自实施之日起，同时代替 NY 1107—2006 的附录。

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）。

本标准主要起草人：孙又宁、保万魁、范洪黎、肖瑞芹、刘蜜、韩岩松。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——NY 1107—2006《大量元素水溶肥料》附录。

水溶肥料 总氮、磷、钾含量的测定

1 范围

本标准规定了水溶肥料总氮、磷、钾含量测定的试验方法。

本标准适用于液体或固体水溶肥料中总氮、磷、钾含量的测定。

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。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8572 复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法

HG/T 2843 化肥产品 化学分析中常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液

NY/T 887 液体肥料 密度的测定

3 总氮含量的测定

3.1 蒸馏后滴定法(仲裁法)

3.1.1 原理

在碱性介质中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,在混合催化剂存在下,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,计算试样中的总氮含量。

3.1.2 试剂和材料

本标准中所用试剂、水和溶液的配制,在未注明规格和配制方法时,均应符合 HG/T 2843 的规定。

3.1.2.1 硫酸。

3.1.2.2 盐酸。

3.1.2.3 无水乙醇。

3.1.2.4 硒粉:细度小于 250 μm。

3.1.2.5 铬粉:细度小于 250 μm。

3.1.2.6 硫酸钾。

3.1.2.7 五水硫酸铜。

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

3.1.2.9 混合催化剂:将 1 000 g 硫酸钾(3.1.2.6)、50 g 五水硫酸铜(3.1.2.7)仔细研磨,使全部通过 0.25 mm 孔径试验筛,加入 1 g 硒粉(3.1.2.4)并充分混合。

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

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

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

3.1.2.13 甲基红—亚甲基蓝混合指示剂:称取 0.10 g 甲基红和 0.05 g 亚甲基蓝,用少量无水乙醇(3.1.2.3)多次溶解后,用其稀释到 100 mL,混匀。

3.1.2.14 广泛 pH 试纸。

3.1.3 仪器

3.1.3.1 一般实验室仪器。

3.1.3.2 温度在 400℃以内可调的多孔消化仪。

3.1.3.3 自动定氮蒸馏仪。

3.1.4 分析步骤

3.1.4.1 试样的制备

固体样品经多次缩分后,取出约 100 g,将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径筛(如样品潮湿,可通过 1.00 mm 筛子),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。

3.1.4.2 试样的处理与蒸馏

3.1.4.2.1 仅含铵态氮的试样

称取总氮含量不大于 235 mg 的试样 0.5 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中,加入约 70 mL 水,摇动,使试样溶解。

按自动定氮蒸馏仪使用说明书程序开启仪器。于 500 mL 三角瓶中加入 50.0 mL 硫酸溶液(3.1.2.12)和 4 滴~5 滴混合指示剂(3.1.2.13),放置三角瓶于蒸馏仪器氨液接收托盘上。将消化(蒸馏)管与仪器蒸馏头相连接,加入 20 mL 氢氧化钠溶液(3.1.2.10),开始蒸馏。当蒸馏液达到约 300 mL 时,用 pH 试纸(3.1.2.14)检查氨液输出管口的液滴,如不显示碱性则结束蒸馏。

3.1.4.2.2 含硝酸态氮和铵态氮的试样

称取总氮含量不大于 235 mg、硝酸态氮含量不大于 60 mg 的试样 0.5 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中,加入约 70 mL 水,摇动,使试样溶解。加入 3 g 定氮合金(3.1.2.8),将消化(蒸馏)管连接到准备就绪的自动定氮蒸馏仪上。

蒸馏过程除加入 20 mL 氢氧化钠溶液(3.1.2.10)后需静置 10 min 再开始蒸馏外,其他步骤同 3.1.4.2.1。

3.1.4.2.3 含酰胺态氮和铵态氮的试样

称取总氮含量不大于 235 mg 的试样 0.5 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(3.1.2.7)和 10 mL 硫酸(3.1.2.1),插上长颈玻璃漏斗,置于消化仪上,调节其温度为 380℃,加热至硫酸发白烟 20 min 后停止,待消化(蒸馏)管冷却至室温后加入约 70 mL 水。

蒸馏过程除加入 50 mL 氢氧化钠溶液(3.1.2.10)外,其他步骤同 3.1.4.2.1。

3.1.4.2.4 含有机物、酰胺态氮和铵态氮的试样

称取总氮含量不大于 235 mg 的试样 0.5 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中,加入 2 g 混合催化剂(3.1.2.9)和 10 mL 硫酸(3.1.2.1),插上长颈玻璃漏斗,置于消化仪上,调节其温度为 380℃,加热至试样溶液无色透明或呈灰白色后停止,待消化(蒸馏)管冷却至室温后加入约 70 mL 水。

蒸馏过程除加入 50 mL 氢氧化钠溶液(3.1.2.10)外,其他步骤同 3.1.4.2.1。

3.1.4.2.5 含硝酸态氮、酰胺态氮和铵态氮的试样

称取总氮含量不大于 235 mg、硝酸态氮含量不大于 60 mg 的试样 0.5 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中,加入 10 mL 水,摇动,使试样溶解。加入 1.2 g 铬粉(3.1.2.5)和 7 mL 盐酸(3.1.2.2),静置 5 min,插上长颈玻璃漏斗。

将消化(蒸馏)管置于消化仪上,调节其温度为 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。冷却至室温后加入 0.5 g 五水硫酸铜(3.1.2.7)和 10 mL 硫酸(3.1.2.1),逐渐将炉温升至 380℃,不断摇动消化(蒸馏)管,保证管内溶液不沉积结块。硫酸发烟 20 min 后停止加热,待消化(蒸馏)管冷却至室温后加入约 70 mL 水。

蒸馏过程除加入 60 mL 氢氧化钠溶液(3.1.2.10)外,其他步骤同 3.1.4.2.1。

3.1.4.2.6 含硝酸态氮、有机物、酰胺态氮和铵态氮的试样

称取总氮含量不大于 235 mg、硝酸态氮含量不大于 60 mg 的试样 0.5 g~2 g(精确至 0.000 1 g)于消化(蒸馏)管中,加入 10 mL 水,摇动,使试样溶解。加入 1.2 g 铬粉(3.1.2.5)和 7 mL 盐酸(3.1.2.2),静置 5 min,插上长颈玻璃漏斗。

将消化(蒸馏)管置于消化仪上,调节其温度为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(3.1.2.9)和10 mL硫酸(3.1.2.1),插上长颈玻璃漏斗,浸泡过夜。次日将消化(蒸馏)管置于消化仪上,逐渐升温至硫酸发烟,在380℃消化。消化过程需不断摇动消化管,保证管内溶液沉淀不结块。消化60 min后停止加热,待消化(蒸馏)管冷却至室温后加入约70 mL水。

蒸馏过程除加入 60 mL 氢氧化钠溶液(3.1.2.10)外,其他步骤同 3.1.4.2.1。

3.1.4.2.7 在不具备定氮蒸馏仪、消化仪的情况下,试样的处理与蒸馏亦可依照 GB/T 8572 的规定执行。

3.1.4.3 蒸馏溶液的滴定

用氢氧化钠标准滴定溶液(3.1.2.11)返滴定过量的硫酸至指示剂呈现灰绿色为终点。

3.1.4.4 空白试验

除不加试样外，其他步骤同试样溶液的测定。

3.1.5 分析结果的表述

总氮(N)含量 w 以质量分数(%)表示,按式(1)计算:

$$w = \frac{(V_2 - V_1)c \times 0.014\ 01}{m} \times 100 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

式中。

c——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);

V_1 ——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);

V_2 —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);

0.014 01——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氮的质量, 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。

3.1.6 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%。

3.2 杜马斯燃烧法

3.2.1 原理

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

3.2.2 试剂和材料

3.2.2.1 二氯化碳(CO_2)气体:纯度不小于 99.995%.

3.2.2.2 氧气(O_2)气体, 纯度不小于 99.995%

3.2.2.3 标准物质 王水氯酸或国泰 纯度不小于 99%

3.2.3 仪器

3.2.3.1 一般实验室仪器

3.2.3.2 杜马斯定氮仪,配有热导检测器。

3.2.4 分析步骤

3.2.4.1 试样的制备

固体样品经多次缩分后，取出约 100 g，将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径筛（如样品潮湿，可通过 1.00 mm 筛子），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。

3.2.4.2 试样称量

称取液体试样或通过 0.50 mm 孔径筛的固体试样 0.2 g~0.4 g(精确到 0.000 1 g), 液体试样直接称入锡囊中密封, 固体试样置于杜马斯定氮仪专用的锡箔纸(或无氮纸)中包好, 待测。

注 1: 大量元素水溶肥料可减少称样量到 100 mg~150 mg。

注 2:对于未通过 0.50 mm 孔径筛的固体试样,可先准确称取 5.000 g 于具塞瓶中,加水使其质量达 25.00 g,充分溶解,混匀后立即称样 0.2 g~0.4 g 于锡囊中密封。计算结果时应乘以 5。

3.2.4.3 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 尿素标准物质进行测定,得出日平均校正因子。

3.2.4.4 试样测定

将准备好的试样放入进样盘，选择最佳条件进行测定，并用日平均校正因子对结果进行校正。

杜马斯定氮仪参考条件:加热炉温度:一级燃烧管 960℃、二级燃烧管 800℃、还原管 815℃;气压:
 O_2 减压阀的输出压力为 0.22 MPa, CO_2 减压阀输出压力约 0.12 MPa;通氧量:100 mL/min~170 mL/min;通气时间:60 s~80 s。

3.2.5 分析结果的表述

总氮含量以其质量分数(%)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。

3.2.6 金许美

平行测定结果和不同实验室测得结果允许差应符合表 1 的要求

表 1

总氮质量分数, %	≤ 10.00	$10.00 \sim 20.00$	> 20.00
平行测定结果间绝对差值, %	≤ 0.40	≤ 0.50	≤ 0.60
不同实验室结果间绝对差值, %	≤ 0.50	≤ 0.60	≤ 0.80

3.3 质量浓度的换算

液体肥料总氮(N)含量 $\rho(N)$ 以质量浓度(g/L)表示,按式(2)计算:

$$\rho(N) = 10w\rho \dots \dots \dots \quad (2)$$

武中，

w —试样中氮的质量分数, 单位为百分率(%)。

ρ —液体试样的密度, 单位为克每毫升(g/mL)。

密度的测定按 NY/T 887 的规定执行。

结果保留到小数点后一位。

4 磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法

4.1 原理

试样溶液中正磷酸根离子在酸性介质中与喹钼柠酮试剂生成黄色磷钼酸喹啉沉淀，用磷钼酸喹啉重量法测定磷的含量。

4.2 试剂和材料

本标准中所用试剂、水和溶液的配制，在未注明规格和配制方法时，均应按 HG/T 2843 的规定执行。

4.2.1 硝酸溶液, $c(\text{HNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

4.2.2 硝酸溶液, 1+1。

4.2.3 噩钼柠酮试剂:溶液 A:溶解 70 g 钼酸铵于 100 mL 水中;溶液 B:溶解 60 g 柠檬酸于 100 mL 水中,加 85 mL 硝酸;溶液 C:在不断搅拌下,将溶液 A 缓慢加入到溶液 B 中,混匀;溶液 D:取 5 mL 噁唑,溶于 35 mL 硝酸和 100 mL 水的混合液中。在不断搅拌下,将溶液 D 缓慢加入溶液 C 中,混匀后放置暗处过夜后,用滤纸过滤,滤液加入 280 mL 丙酮,用水稀释至 1 L,摇匀,贮于聚乙烯瓶中,放置暗处,避光避热。

4.3 仪器

4.3.1 通常实验室仪器。

4.3.2 恒温干燥箱：温度可控制在 $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

4.3.3 玻璃坩埚式滤器:4号,容积为30 mL

4.4 分析步骤

4.4.1 试样的制备

固体样品经多次缩分后,取出约 100 g,将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径筛(如样品潮湿,可通过 1.00 mm 筛子),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。

4.4.2 试样溶液的制备

称取含有 P_2O_5 250 mg~500 mg 的试样 1 g~4 g(精确至 0.000 1 g), 置于 250 mL 容量瓶中, 加入 50 mL 硝酸溶液(4. 2. 1), 充分溶解, 用水定容, 混匀后于过滤, 套去最初几毫升滤液, 滤液待测。

4.4.3 测定

吸取 10.00 mL 试样溶液, 置于 500 mL 烧杯中, 加入 10 mL 硝酸溶液(4.2.2), 用水稀释至 100 mL。盖上表面皿, 在电炉上加热至沸, 取下烧杯, 加入 35 mL 嗜钼柠檬试剂(4.2.3), 盖上表面皿, 在电热板上微沸 1 min 或置于近沸水浴中保温至沉淀分层, 取出烧杯, 用少量水冲洗表面皿, 冷却至室温。

用预先在 $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 干燥箱内干燥至恒重的玻璃坩埚式滤器抽滤，先将上层清液滤完，然后用倾泻法洗涤沉淀 1 次～2 次（每次用水约 25 mL）。将沉淀全部转移至滤器中，滤干后再用水洗涤沉淀多次（所用水共 125 mL～150 mL）。将沉淀连同滤器置于 $180^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 干燥箱内，待温度达到 180°C 后，干燥 45 min，取出移入干燥器内，冷却至室温，称量。

4.4.4 空白试验

除不加试样外，其他步骤同试样溶液的测定。

4.5 分析结果的表述

磷(以 P_2O_5 计)含量 w , 以质量分数(%)表示, 按式(3)计算:

$$w = \frac{(m_1 - m_1) \times 250 \times 0.032\ 07}{m \times 10} \times 100 = \frac{(m_1 - m_2) \times 80.175}{m} \dots \dots \dots (3)$$

式中：

m_1 ——磷钼酸喹啉沉淀的质量,单位为克(g);

m_2 ——空白试验磷钼酸喹啉沉淀的质量,单位为克(g);

m —试料的质量,单位为克(g);

5.4.2 试样溶液的制备

5.4.2.1 固体试样

称取含氧化钾约 400 mg 的试样 1 g~5 g(精确至 0.000 1 g), 置于 400 mL 烧杯中, 加约 150 mL 水, 加热煮沸 30 min, 冷却, 转移到 250 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 干过滤, 弃去最初几毫升滤液, 滤液待测。

5.4.2.2 液体试样

称取含氧化钾约 400 mg 的试样 1 g~10 g(精确至 0.000 1 g)于 250 mL 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 干过滤, 弃去最初几毫升滤液, 滤液待测。

5.4.3 测定

吸取一定体积的试样溶液, 置于 300 mL 烧杯中, 加 40 mL EDTA 溶液(5.2.1)(含阳离子过多时可适量多加), 加 2 滴~3 滴酚酞溶液(5.2.6), 滴加氢氧化钠溶液(5.2.2)至红色出现时, 再过量 1 mL, 盖上表面皿。在通风柜内缓慢加热煮沸 15 min, 取下烧杯, 用少量水冲洗表面皿, 冷却至室温。若红色消失, 再用氢氧化钠溶液(5.2.2)调至红色。在不断搅拌下, 于试样溶液中逐滴加入四苯硼酸钠溶液(5.2.4), 1 mg 氧化钾加 0.5 mL 四苯硼酸钠溶液, 并过量约 7 mL, 继续搅拌 1 min, 静置 15 min~30 min。

用预先在 120℃±2℃ 干燥箱内干燥至恒重的玻璃坩埚式滤器抽滤, 先将上层清液滤完, 然后用倾泻法将沉淀全部转移至滤器中, 转移沉淀所用四苯硼酸钠洗涤液(5.2.5)共 20 mL~40 mL, 滤干后再用四苯硼酸钠洗涤液(5.2.5)洗涤沉淀 5 次~7 次, 每次用量约 5 mL, 最后用水洗涤 2 次, 每次用量约 5 mL。将沉淀连同滤器置于 120℃±2℃ 干燥箱内, 待温度达到 120℃ 后, 干燥 1.5 h, 取出移入干燥器内, 冷却至室温, 称量。

注: 坩埚清洗时, 若沉淀不易洗去, 可用丙酮清洗。

5.4.4 空白试验

除不加试样外, 其他步骤同试样溶液的测定。

5.5 分析结果的表述

钾(以 K₂O 计)含量 ω , 以质量分数(%)表示, 按式(5)计算:

$$\omega = \frac{(m_1 - m_2) \times 250 \times 0.1314}{mV} \times 100 = \frac{(m_1 - m_2) \times 3285}{mV} \quad \dots\dots\dots \quad (5)$$

式中:

m_1 ——试液所得四苯硼酸钾沉淀的质量, 单位为克(g);

m_2 ——空白试验所得四苯硼酸钾沉淀的质量, 单位为克(g);

250——试样溶液的体积, 单位为毫升(mL);

0.1314——四苯硼酸钾质量换算为氧化钾质量的系数;

m ——试料的质量, 单位为克(g);

V ——分取的试样溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

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的允许差值应符合表 2 要求。

表 2

钾的质量分数(以 K ₂ O 计), %	<10.00	10.00~20.00	>20.00
平行测定结果间绝对差值, %	≤0.20	≤0.30	≤0.40
不同实验室测定结果间绝对差值, %	≤0.40	≤0.60	≤0.80

5.7 质量浓度的换算

液体肥料钾(以 K_2O 计)含量 $\rho(K_2O)$ 以质量浓度(g/L)表示,按式(6)计算:

$$\rho(\text{K}_2\text{O}) = 10wp \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

式中：

w —试样中氧化钾的质量分数,单位为百分率(%)。

ρ —液体试样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

密度的测定按 NY/T 887 的规定执行。

结果保留到小数点后一位。