

前 言

本标准是对 ZB G20 004—1987 进行修订。

本标准在原版本的基础上,增补了试样的制备和精密度,并对编写格式和用语进行规范化的修订。

本标准自实施之日起,代替 ZB G20 004—1987。

本标准由中华人民共和国出入境检验检疫局提出并归口。

本标准起草单位:中华人民共和国辽宁出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:吴建国、赵雪蓉。

进出口化肥检验方法
氮含量的测定

SN/T 0736.5—1999

代替 ZB G20 004—1987

Chemical analysis of fertilizers for import and export
—Determination of nitrogen content

1 范围

本标准规定了进出口化肥的总氮、氨态氮和硝态氮的测定方法。
本标准适用于各种进出口含氮的化学肥料。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 滴定分析用标准溶液的制备

SN/T 0736.1—1997 进出口化肥检验方法 取样和制样

3 取样和样品的制备

3.1 样品的抽取按 SN/T 0736.1 进行。

3.2 试样需研磨至 20~40 目(筛孔 0.84~0.42 mm),充分混匀,装入磨口瓶中。

4 试验方法

4.1 总氮量的测定——蒸馏法

本方法适用于进出口化肥中总氮含量的测定。

4.1.1 方法提要

试样经消化或还原,使各种形态的氮转化为氨态氮,加入过量碱液,使铵盐分解,经过蒸馏,将生成的氨吸收在定量的酸液中,然后用氢氧化钠标准溶液滴定过量的酸。

4.1.2 试剂、材料和仪器设备

本标准除特殊规定外,均使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1.2.1 硫酸(密度 1.84 g/cm³)。

4.1.2.2 德瓦达合金(Cu50:Al45:Zn5);研磨至约 20 目(筛孔 0.84 mm)。

4.1.2.3 硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)。

4.1.2.4 硫酸钾(K₂SO₄)。

4.1.2.5 氢氧化钠标准溶液[c(NaOH)=0.5 mol/L];配制和标定参见 GB/T 601。

4.1.2.6 硫酸标准溶液[c(1/2H₂SO₄)=0.5 mol/L];配制和标定参见 GB/T 601。

4.1.2.7 氢氧化钠溶液(40%);溶解 40 g 氢氧化钠于 100 mL 水中。

4.1.2.8 酚酞指示剂(1%乙醇溶液);溶解 1 g 酚酞于 100 mL 乙醇中。

4.1.2.9 甲基红指示剂(1%乙醇溶液):溶解 1 g 甲基红于 100 mL 乙醇中。

4.1.2.10 仪器装置

蒸馏装置见图 1。

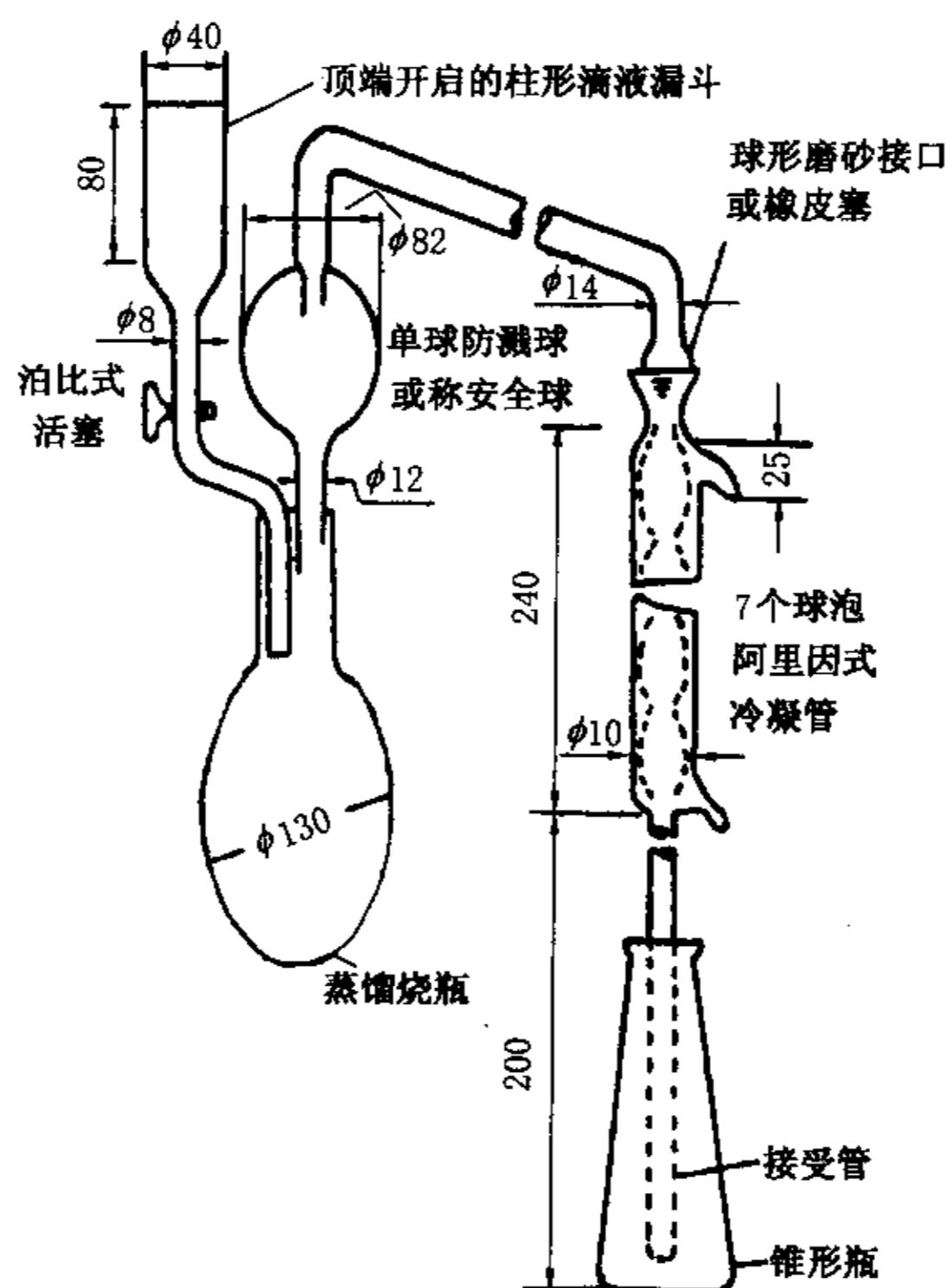


图 1 蒸馏装置

4.1.3 分析步骤

4.1.3.1 试液制备

a) 硝酸铵、硝酸钾(钠)以及复合肥

称取试样 1 g(硝酸铵 0.5 g)(准确至 0.000 1 g)置于 500 mL 蒸馏瓶中,加 50 mL 水溶解。

b) 石灰氮、磷酸氢二铵和尿素

称取试样 1 g(尿素 0.5 g)(准确至 0.000 1 g)置于 500 mL 蒸馏瓶中,加入 1 g 硫酸铜,5 g 硫酸钾及 10 mL 浓硫酸,轻轻转动使固体润湿。瓶口架上小漏斗,移入通风橱内加热,并逐渐增强火力,消化至溶液澄清,保持半小时,以保证有机氮的全部分解,冷却,用水冲洗小漏斗及瓶颈内壁。

c) 含有尿素态氮复合肥(不存在硝态氮)

称取试样 1 g(准确至 0.000 1 g)置于 500 mL 蒸馏瓶中,加入 4 mL 水和 4 mL 浓硫酸,加热至冒白烟。

4.1.3.2 蒸馏和滴定

a) 硝酸铵和硝酸钾(钠)和含硝态氮的复合肥(加德瓦达合金蒸馏)

在 4.1.3.1a)蒸馏烧瓶中加入 150 mL 水,移置蒸馏架上,使蒸馏烧瓶与安全球及冷凝管连接,冷凝管的另一端通过承接管或玻璃管浸入 500 mL 锥形瓶内的液面下至少 5 mm,瓶内盛有 50 mL 硫酸标准溶液(准确吸取)及 5 滴甲基红指示剂,随即将烧瓶瓶塞打开,加入 3 g 德瓦达合金并通过滴液漏斗沿壁加入 20 mL 40%氢氧化钠溶液,立即关闭活塞,静置 1 h。然后加热蒸馏,液体开始沸腾后,逐渐加强火力,当瓶内溶液有三分之二以上蒸出时,即停止蒸馏。用水冲洗冷凝管及承接管,洗液并入蒸出液中,然后取出锥形瓶,用氢氧化钠标准溶液滴定过量的酸,同时做两个空白试验。

b) 石灰氮、磷酸氢二铵和含尿素态氮复合肥等(不加德瓦达合金蒸馏)

在 4.1.3.1b) 或 c) 蒸馏烧瓶中, 加入 150 mL 水, 将蒸馏装置准备好, 并从滴液漏斗沿壁加入 40 mL 40% 氢氧化钠溶液, 立即关闭活塞, 加热蒸馏, 当瓶内溶液有三分之二以上蒸出时, 即停止蒸馏。用水冲洗冷凝管及承接管, 以后按 4.1.3.2a) 进行滴定。同时做两个空白试验。

4.1.4 分析结果的表述

总氮量的百分含量按式(1)计算:

$$\text{总氮(N\%)} = \frac{(V_0 - V)c \times 0.01401}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: V_0 ——空白试验所用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V ——滴定试样所用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钠标准溶液的实际浓度, mol/L;

0.01401——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;

m ——试样的质量, g。

4.1.5 精密度

用以下数值来判断结果的可靠性(95%置信概率)。

4.1.5.1 重复性 r

同一操作者, 重复测定同一样品两个结果的允许差为重复性 r 。

小于允许差, 测定精密度合格, 取平均值为最终值。

大于或等于允许差, 测定精密度不合格, 要查明原因, 重做试验。

4.1.5.2 再现性 R

同一样品, 两个实验室各重复测定两次, 得到平均值 Y_1 与 Y_2 , 比较其允许差为 $\sqrt{R^2 - r^2}/2$ 。

小于允许差, 测定精密度合格, 取 Y_1 与 Y_2 的平均值为最终值。

大于或等于允许差, 测定精密度不合格, 要查明原因, 重做试验。

精密度数据见表 1。

表 1 总氮精密度数据

%

| 化肥名称 | r | R |
|-------|-----|-----|
| 复合肥 | 0.3 | 0.5 |
| 硝酸铵 | 0.3 | 0.5 |
| 磷酸氢二铵 | 0.3 | 0.5 |

4.2 氨态氮含量的测定

4.2.1 蒸馏滴定法

适用于硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、复合肥和尿素中氨态氮含量的测定。

4.2.1.1 方法提要

试样用水溶解或硫酸分解而生成硫酸铵, 加入过量氢氧化钠溶液, 蒸出游离氨, 将氨吸收在定量的硫酸溶液中, 然后用氢氧化钠标准溶液滴定过量的酸。

4.2.1.2 试剂、材料和设备

所有试剂和蒸馏装置同总氮量测定中 4.1.2.1、4.1.2.5~4.1.2.10。

4.2.1.3 分析步骤

4.2.1.3.1 试液制备

a) 硝酸铵、硫酸铵和复合肥: 称取试样 1 g (准确至 0.0001 g), 置于 500 mL 蒸馏烧瓶中, 加 50 mL 水溶解。

b) 尿素: 称取试样 0.5 g (准确至 0.0001 g), 置于 500 mL 蒸馏烧瓶中, 加入 4 mL 水和 4 mL 浓硫

酸,摇动,使其溶解,然后小心加热,使样品分解,逐渐加强火力,直到二氧化碳气体发生,并有白烟冒出,继续加热 10 min,冷却,用水冲洗瓶颈内壁,加入适量的水,摇动,使瓶内物质全部溶解。

4.2.1.3.2 蒸馏和滴定

在 4.2.1.3.1a)或 b)蒸馏烧瓶中,加入 200 mL 水,将蒸馏装置准备好,然后从滴液漏斗沿壁于 a)中加入 10 mL、于 b)中加入 20 mL 40% 氢氧化钠溶液,立即关闭活塞,加热蒸馏,当瓶内溶液有三分之二以上蒸出时,即停止蒸馏。用水冲洗冷凝管及承接管,以后按 4.1.3.2a)进行滴定。同时做两个空白试验。

4.2.1.4 分析结果的表述

氨态氮的百分含量按式(2)计算:

$$\text{氨态氮(N\%)} = \frac{(V_0 - V)c \times 0.01401}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: V_0 ——空白试验所用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V ——滴定试样所用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钠标准溶液的实际浓度, mol/L;

0.01401——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;

m ——试样的质量, g。

4.2.1.5 精密度

用以下数值来判断结果的可靠性(95%置信概率)。

a) 重复性 r

同总氮量的测定中 4.1.5.1。

b) 再现性 R

同总氮量的测定中 4.1.5.2。

精密度数据见表 2。

表 2 蒸馏法测定氨态氮的精密度数据

%

| 化肥名称 | r | R |
|------|-----|-----|
| 复合肥 | 0.2 | 0.4 |
| 硫酸铵 | 0.2 | 0.4 |
| 尿素 | 0.2 | 0.4 |

4.2.2 甲醛法

适用于硫酸铵、硝酸铵、氯化铵和尿素的测定。

4.2.2.1 方法提要

在中性溶液中,铵盐和甲醛作用生成六亚甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$,同时放出相当于铵盐含量的游离酸,用氢氧化钠标准溶液滴定生成的酸。

4.2.2.2 试剂

a) 硫酸(密度 1.84 g/cm^3)。

b) 氢氧化钠标准溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$]: 配制与标定见 GB/T 601。

c) 氢氧化钠溶液(20%): 溶解 20 g 氢氧化钠于 100 mL 水中。

d) 氢氧化钠溶液 [$c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$]: 取上述 20% 氢氧化钠溶液 10 mL 用水稀释至 500 mL。

e) 中性甲醛溶液: 加等量水于甲醛溶液(含甲醇 $< 1\%$)中,加两滴酚酞指示剂,滴加氢氧化钠溶液(先用 0.5 mol/L 滴至接近终点,再用 0.1 mol/L)至溶液呈微红色。

f) 甲基红指示剂(0.1%乙醇溶液): 配制方法同总氮量测定中 4.1.2.9。

g) 酚酞指示剂(1%乙醇溶液):配制方法同总氮量测定中 4.1.2.8。

4.2.2.3 分析步骤

4.2.2.3.1 试液制备

a) 硫酸铵、硝酸铵等:称取试样 1 g(准确至 0.000 1 g),置于 500 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水溶解。加 2~3 滴甲基红指示剂,用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中和至溶液呈黄色。

b) 尿素:称取试样 0.5 g(准确至 0.000 1 g),置于 500 mL 锥形瓶中,加入 4 mL 水和 4 mL 浓硫酸,摇动,使其溶解。在通风柜内缓慢加热,使二氧化碳逸尽,加热至冒白烟,继续加热 10 min,冷却后,用水冲洗瓶壁并稀释至 50 mL,加入 2~3 滴甲基红指示剂,在冰浴中,先用 20% 氢氧化钠溶液中和至接近终点时,改用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中和至溶液呈黄色。

4.2.2.3.2 滴定

在 4.2.2.3.1a)或 b)试液中,加入 20 mL 中性甲醛溶液,用水稀释至 200 mL,加热至 50°C(或在室温 20~25°C 放置 5 min),再加入 5 滴酚酞指示剂,立即用 0.5 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定,初时溶液由红色转变为浅黄色,继续滴定至有稳定的微红色,即为终点。

4.2.2.4 分析结果的表述

氨态氮的百分含量按式(3)计算:

$$\text{氨态氮(N\%)} = \frac{V \cdot c \times 0.01401}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: V ——滴定试样所用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钠标准溶液的实际浓度, mol/L;

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;

m ——试样的质量, g。

4.2.2.5 精密度

用以下数值来判断结果的可靠性(95%置信概率)。

a) 重复性 r

同总氮量的测定中 4.1.5.1。

b) 再现性 R

同总氮量的测定中 4.1.5.2。

精密度数据见表 3。

表 3 甲醛法测定氨态氮的精密度数据

%

| 化肥名称 | r | R |
|------|-----|-----|
| 尿素 | 0.2 | 0.3 |
| 硫酸铵 | 0.2 | 0.3 |

4.3 硝态氮含量的测定

4.3.1 蒸馏滴定法

适用于硝酸钾、硝酸钠等。

4.3.1.1 方法提要

在碱性溶液中,用德瓦达合金将硝酸盐还原成氨,经蒸馏,将氨吸收在定量的硫酸溶液中,然后用氢氧化钠标准溶液滴定过量的酸。

4.3.1.2 试剂、材料和仪器设备

同总氮量测定中 4.1.2.1, 4.1.2.2 及 4.1.2.5~4.1.2.10。

4.3.1.3 分析步骤

a) 试液制备

称取试样 1 g(准确至 0.000 1 g),置于 500 mL 蒸馏烧瓶中,加 50 mL 水溶解。

b) 蒸馏和滴定

同总氮量测定中 4.1.3.2a)。

4.3.1.4 分析结果的表述

硝态氮的百分含量按式(4)计算:

$$\text{硝态氮(N\%)} = \frac{(V_0 - V)c \times 0.014 01}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: V_0 ——空白试验所用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

V ——滴定试样所用氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钠标准溶液的实际浓度, mol/L;

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;

m ——试样的质量, g。

4.3.1.5 精密度

用以下数值来判断结果的可靠性(95%置信概率)。

a) 重复性 r

同总氮量的测定中 4.1.5.1。

b) 再现性 R

同总氮量的测定中 4.1.5.2。

精密度数据见表 4。

表 4 硝态氮的精密度数据 %

| 化肥名称 | r | R |
|------|-----|-----|
| 硝酸钠 | 0.2 | 0.3 |

4.3.2 差减法

试样为复合肥时,硝态氮含量按式(5)计算:

$$\text{硝态氮(N\%)} = \text{总氮(N\%)} - \text{氨态氮(N\%)} \quad \dots\dots\dots(5)$$