

杜马斯燃烧法在高原条件下快速测定肥料中的总氮

潘崇双, 黄利英*

(西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所, 西藏 拉萨 850032)

摘 要:准确测定肥料中总氮含量对于肥料质量判定及施用配比来说至关重要。本文分别用杜马斯燃烧法、凯氏定氮法测定复混肥料样品中的总氮,并对 2 种分析方法的试验结果进行比较分析。结果表明,杜马斯燃烧法能够在高原条件下快速并准确测定肥料中的总氮,其精密度、测定效率均优于凯氏定氮法。

关键词:肥料;总氮;杜马斯燃烧法;青藏高原

中图分类号:S153.6 文献标识码:A

Rapid Determination of Total Nitrogen in Fertilizer by Dumas Combustion Method on Tibetan Plateau

PAN Chong-shuang, HUANG Li-ying*

(Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Tibet Lhasa 850032, China)

Abstract: Accurate determination of total nitrogen content in fertilizer is very important for fertilizer quality determination and application ratio. The total nitrogen in compound fertilizer samples was tested by both Dumas combustion and Kjeldahl method comparatively, then the results were comparatively analyzed and assessed. The results show that the Dumas combustion method can quickly and accurately determine the total nitrogen in the fertilizer under the high altitude condition, and the precision and the determination efficiency are better than that of the Kjeldahl method.

Key words: Fertilizer; Total nitrogen; Dumas combustion method; Tibetan plateau

氮元素作为一种主要的生命元素和自然组分,其含量能够直接影响农作物的生长^[1-3],能够准确且快速测定肥料中的总氮对于复混肥料质量的判定、施用配比及科学施用具有重要意义^[3]。

复混肥料中的氮以铵态氮、酰胺态氮、硝态氮、亚硝态氮、有机氮等多种形态存在^[4-6],其总氮的测定用凯氏定氮法需要根据氮的形态来采用不同的消解方法,前处理过程较为复杂,在海拔为 3640 m 的高原条件下,在电热板用时 4 h 才能消解。采用杜马斯燃烧法检测复混肥料中的总氮^[7-11],其原理是在高温和富氧条件下样品定量燃烧,样品中的氮转

化为分子态氮和氮氧化物,氮氧化物在载气的带动下通过还原管被转化为分子氮,所生成的其他干扰成分被吸收剂和干燥剂去除,分子氮最后通过检测器得到氮含量。本文利用杜马斯燃烧法对复混肥料的总氮含量进行测定,并与凯氏定氮法进行了对比试验,为在高原条件下快速并准确测定肥料的总氮提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 试验样品 磷酸铵,白色粉末状,优级纯,含氮量 21.19%;1 号及 2 号样品为复混肥料,固体颗粒状,为国家级检验检测能力验证提供的供试样品,能力验证测试结果分别为 17.35% 和 17.04%。

1.1.2 主要仪器设备 K9840 型自动凯氏定氮仪(海能 中国)、NDA701 型杜马斯定氮仪(VELP 意大利)。

收稿日期:20019-09-10

作者简介:潘崇双(1990-),女,研究实习员,主要从事土壤、肥料检测分析方面的研究,panchongshuang@126.com,* 为通讯作者;黄利英(1969-)女,研究员,主要从事土壤、肥料检测技术研究。

1.2 试验方法

1.2.1 凯氏定氮法 前处理^[12-13]:本试验采用还原法。称取约0.5~1.0 g(精确到0.0001 g)样品于250 mL 消化管中,加入5 mL 水摇动使样品溶解,先后加入铬粉1.2 g、盐酸7 mL,盖上弯颈漏斗以防盐酸暴沸溅出造成氮损失,静置5~10 min 后置消化管于通风厨内的电热板上,调节温度为100 ℃,加热至沸腾并泛起泡沫后1~2 min,冷却至室温。小心加入10 mL 浓硫酸于消化管中,置消化管于电热板(电热板逐渐升温至400 ℃)上继续加热至冒硫酸白烟、样品溶液呈紫红色(约4 h)后停止,待消化管冷却至室温后小心加入10 mL 水。特别需要说明的是,如若采用还原消化法,同时添加铬粉和混合催化剂(硫酸钾、五水硫酸铜)时消化过程中易结块,适量增加浓硫酸的用量,并在消化过程中不断摇动消化管可有效改善。

蒸馏与滴定:样品蒸馏之前,按照仪器操作规程打开凯氏定氮仪并设置参数:稀释用水10 mL,硼酸吸收溶液30 mL,氢氧化钠溶液80 mL,蒸馏5 min,冲洗用水20 mL。选择与测定样品同样的程序放空消化管蒸馏5~10 min 清洗管道,将处理过的样品上机测定。最后用0.5 mol/L 的硫酸标准溶液滴定接受杯中的馏出液并计算总氮含量。

1.2.2 杜马斯燃烧法 称样:准确称取0.015~0.200 g(精确到0.0001 g)样品置于杜马斯定氮仪专用的锡箔纸(或无氮纸)中包好,待测。注意:因称样量较少,要求样品必须混合均匀并过60 目筛。

工作曲线绘制:选择最佳工作条件,按仪器校准程序进行空白试验,称取1~60 mg EDTA 上机检测,绘制工作曲线。

样品测定:将准备好的样品放入自动进样盘,选择最佳工作条件、工作曲线进行试样测定,相应软件上可直接读取全氮含量的测定结果。

2 结果与分析

2.1 杜马斯定氮仪工作条件

经过多次试验,确定了杜马斯定氮仪的最佳工作条件(表1)。

2.2 2 种方法测定结果对比

由表2 可知,凯氏定氮法和杜马斯燃烧法均能

表1 杜马斯定氮仪最佳工作条件

	温度 (℃)	载气流量 (mL/min)	
燃烧炉	1030	MFC1	190
还原炉	650	MFC2	220

表2 杜马斯燃烧法与凯氏定氮法测定的总氮结果对比

试验样品	总氮参考值 (%)	凯氏定氮法 (%)	杜马斯燃烧法 (%)
样品1	17.35	17.30	17.35
磷酸铵	21.19	21.19	21.19

够准确测定磷酸铵的总氮含量。样品1 为国家级检验检测能力验证提供的供试样品,表2 中的总氮参考值为不同实验室能力验证结果的中位值,凯氏定氮法、杜马斯燃烧法实验结果与总氮参考值比较,绝对差值均≤0.60 %,在不同实验室测定结果允许差范围内,表明2 种方法均能够准确测定复混肥料中的总氮含量。

凯氏定氮仪与杜马斯定氮仪测定磷酸铵的总氮结果一致,是因为在测定过程中2 种方法都不需要前处理。杜马斯燃烧定氮法测得肥料的总氮结果高于凯氏定氮法,是因为凯氏定氮仪仅能够测定有机态氮、铵态氮、硝酸态氮、氰氨态氮、酰胺态氮等能够在酸性介质下被还原或催化剂转化的氮,且在消化过程易造成损失。

2.3 2 种方法的精密度对比

为对比凯氏定氮法和杜马斯燃烧法的精密度,分别使用这2 种方法对复混肥料样品1、样品2 进行了7 次平行测定,具体见表3。

由表3 可知,使用凯氏定氮法和杜马斯燃烧法对样品1 和样品2 进行7 次测定, F 检验法分析2 种试验方法, $F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$,其中 S_1 、 S_2 为标准偏差,且 $S_1^2 \geq S_2^2$ 。经计算,样品1、样品2 的 F 值分别为 $F_1 = 5.82$ 、 $F_2 = 4.30$ 。当显著水平 $\alpha = 0.05$ 时,查 F 分布表得到 $F_{6,6} = 4.28$, F_1 、 F_2 均大于 $F_{6,6}$,说明2 种方法存在显著性差异^[14-15]。

经计算,凯氏定氮法测定结果的相对标准偏差分别为0.35 %、0.38 %;使用杜马斯燃烧法得到的相对标准偏差分别为0.14 %、0.18 %。对比2 种方法的相对标准偏差,后者的相对较低,精密度更高。

3 讨论

2 种试验方法均能够准确测定复混肥料中的总氮含量,但2 种方法存在显著性差异,杜马斯燃烧法与凯氏定氮法对比,测定的结果略高于凯氏定氮法且精密度更高。对比2 种试验方法的差异,首先,从样品前处理进行分析:采用凯氏定氮法测定复混肥料样品,因肥料中氮元素形态的多样性需要进行不

表 3 杜马斯燃烧法与凯氏定氮法平行测定结果比较 (n = 7)

试验方法	样品	总氮的测定结果 (%)							平均值
		1	2	3	4	5	6	7	
杜马斯燃烧法	样品 1	17.32	17.35	17.35	17.31	17.36	17.39	17.35	17.35
	样品 2	17.03	17.05	17.05	17.10	17.07	17.03	17.01	17.05
凯氏定氮法	样品 1	17.21	17.28	17.32	17.31	17.35	17.38	17.24	17.30
	样品 2	17.07	17.01	17.06	16.93	16.99	16.99	17.13	17.03

同的消化处理,消化不完全或者消化过程中的损失都能直接影响试验结果,且在消化过程中采用浓盐酸、浓硫酸会产生大量刺鼻烟雾对试验人员造成伤害;采用杜马斯燃烧定氮法,不需要前处理且能够完成所有形态的氮的检测,但是该方法对样品均匀性和称量准确性要求较高,其精确与否直接影响测定结果。其次,从测定速度和效率上来说,采用凯氏定氮法需要消煮样品,一批次样品在高原条件下,约需要 4 h 才能消解完全,蒸馏及滴定约需要 8 min/个;而采用杜马斯燃烧法能够快速测定样品,约 4 min/个,不需要样品前处理且测定时能够自动进样,可一次性检测 30 个样品,提高了测定效率,能够节省人力和时间。

总之,杜马斯燃烧法克服了凯氏定氮法前处理的繁琐,整个检测过程只需 4 min,能够在高原条件下快速并准确测定肥料中的总氮,其精密度、测定效率均优于凯氏定氮法。

参考文献:

[1] 鲁彩艳,牛明芬,陈欣,等. 不同施肥制度培育土壤氮矿化势与供氮潜力[J]. 辽宁工程技术大学学报,2007,26(5):773-775.
[2] 韩梅,陈占全,刘雪莲. 青藏高原绿色农业农田土壤肥力及养分评价[J]. 安徽农业科学,2008,36(27):11866-11868.
[3] Galloway J N. The global nitrogen cycle: Changes and consequences

[J]. Environ Pollut, 1998,102(1,suppl. 1):15-24.
[4] 何进,梁运祥. 浅谈开氏定氮法[J]. 陕西粮油科技,1996,21(3):52-53.
[5] 邱城. 凯氏定氮仪在高原条件下测定土壤全氮含量的方法[J]. 西藏农业科技,2016,38(2):28-31.
[6] 王玉贤,强洪. 国产凯氏定氮仪测定食品中蛋白质的研究[J]. 分析试验室,2008(S1):390-391.
[7] 殷萍,孟兆芳,陈秋生. 杜马斯燃烧法与凯氏定氮法测定肥料中总氮含量的比较研究[J]. 天津农业科学,2012,18(6):30-33.
[8] 张薇,付均,李季芳,等. 基于凯氏定氮法与杜马斯燃烧法测定土壤全氮的比较研究[J]. 中国农学通报,2015,31(35):172-175.
[9] 王巧环,任玉芬,孟龄,等. 元素分析仪同时测定土壤中全氮和有机碳[J]. 分析试验室,2013,32(10):41-45.
[10] 皮向东,王红,孟姣容,等. 杜马斯燃烧定氮法测定复混肥料中的总氮[J]. 分析仪器,2015(1):42-45.
[11] 赵莉. 高温燃烧法测定水质总氮[J]. 分析试验室,2015,34(8):965-968.
[12] GB/T 8572-2010,复混肥料中总氮含量的测定-蒸馏后滴定法[S]. 中华人民共和国国家标准.
[13] NY/T 2545-2014,肥料-总氮含量的测定[S]. 中华人民共和国农业行业标准.
[14] 陈魁. 应用概率统计[M]. 北京:清华大学出版社,2000:202-205.
[15] 刘崇华,董天银. 化学检测实验室质量控制技术[M]. 北京:化学工业出版社,2013:32-38.