

谈谈复混肥中总氮含量检测的影响因素

龙梅

毕节市市场监督管理局检验检测中心

DOI:10.12238/jpm.v2i2.3844

[摘要] 对配比和氮存在形式未知的复混肥测总氮含量,从制样→称样→消化→蒸馏→滴定共5个步骤,根据GB/T 8572-2010试验。过程繁琐、所用试剂较多,因此一定要注意试剂用量、试验时间、试验温度和实验室安全问题,如果操作不当,会影响总氮含量的测定结果。现对影响因素进行试验和分析,希望对复混肥的检测工作有所帮助。

[关键词] 复混肥; 总氮含量; 影响因素

中图分类号: TU-093/-097 **文献标识码:** A

Talk about the influencing factors of total nitrogen content detection in compound fertilizer

Mei Long

Inspection and testing center of Bijie market supervision and Administration Bureau

[Abstract] the total nitrogen content of compound fertilizer with unknown proportion and nitrogen form is measured in five steps: sample preparation → sample weighing → digestion → distillation → titration. According to GB / T 8572-2010, the test process is cumbersome and many reagents are used. Attention must be paid to reagent dosage, test time, test temperature and laboratory safety. Improper operation will affect the determination results of total nitrogen content, Now the influencing factors are tested and analyzed, hoping to be helpful to the detection of compound fertilizer.

[Key words] compound fertilizer; total nitrogen content; influencing factors

引言

在GB/T 8572-2010《复混肥料中总氮含量的测定蒸馏后滴定法》所给出的检测方法中发现,如果检测中对某些反应条件、操作方法掌握不当,就会造成检测结果的误判。本着质检工作者对检测数据准确性、公正性,对工作质量高效率完成的要求;以及复混肥中总N含量值对农作物的重要性,因此对检测复混肥总N含量的影响因素进行分析总结有非常重要的意义。

1 实验原理

复混肥中的氮主要以5种形态存在,不同形态的氮在酸性或碱性介质的反应如下:

(1) 铵态氮仅可在碱性条件下直接加热蒸馏,方程式为: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(2) 硝态氮在酸性条件下用铬粉还原,方程式为: $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 4\text{Cr} = 4\text{Cr}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$

(3) 酰胺态氮在浓硫酸作用下加热水解方程式为: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$

(4) 氰氨态氮在浓硫酸作用下加热水解方程式为: $\text{CaCN}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{CaSO}_4$

(5) 有机态氮在浓硫酸作用下加热水解方程式为: $2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{CO}_2 \uparrow + 6\text{SO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

上述5种形态的氮肥中,最终都形成铵盐,而铵盐在浓 H_2SO_4 中稳定的,其水溶液遇到强碱且在加热的情况下以 NH_3 的形态逸出,将氨吸收于过量硫酸溶液中,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^[1]。

2 影响因素

2.1 制样要有代表

表 1

称样量	0.7021	0.7019	0.7011	0.7040	1.0112	1.0099	1.0089	1.0096
加入 1.2g 铬粉和 7mlHCl: 结果	16.66	16.69	16.54	16.63	15.34	15.31	15.17	15.22
加入 2.2g 铬粉和 13mlHCl: 结果	16.55	16.60	16.57	16.65	16.58	16.62	16.70	16.56
加入 3.0g 铬粉和 15mlHCl 结果	结块失败	结块失败	结块失败	结块失败	结块失败	结块失败	结块失败	结块失败

用四分法缩分样品后取100g, 迅速研磨至全部通过0.50mm孔径筛, 于洁净干燥瓶中, 密封保存, 备用, 防止吸水影响称样量。

2.2称样量

使用精确至0.0002g的电子天平称样, 用前最好进行自校, 保证天平的准确度。对于一个未知复混肥样品, 在检测之前, 可将称样量控制到最佳, 最大限度减小试验误差, 标准要求称取0.5g-2g样品, 如不含硝态氮, 只需待测样总氮含量≤235mg即可, 如含有硝态氮, 则还要考虑硝态氮含量≤60mg^[2]。对于未知样, 可采取两种方法减少称样量带来的误差。见表1。

根据试验结果表1得出: 减少称样量, 按标准量加入1.2g铬粉和7mlHCl, 确保充分还原硝态氮, 可控制称样量在0.5g-0.7g; 为了减少称样量带来的误差, 一般考虑增大称样量, 如样量在0.7g-1.0g时, 可加入2.2g铬粉和13mlHCl, 确保硝态氮完全还原。但如含有硝态氮, 也不能通过增加铬粉和HCl的量过大增加称样量, 因为硝态氮含量过高时会发生反应: $4H^+ + 4NO_3^- = 4NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow + 2H_2O$, 何况铬粉用量过大会导致浓度过高, 出现消化结块, 导致试验失败。

2.3消化

(1) 为防爆可消化前加入HCl溶液处理过的玻璃珠。

(2) H_2SO_4 加入需要缓慢地, 保持小心均匀地轻摇溶液, 来控制泡沫的产生量和速度, 使消化充分完全的进行。

(3) 混合催化剂(K_2SO_4 : $CuSO_4$ =20:1) 可将 H_2SO_4 沸点从330°C提高至400°C, 加快了消化, 但如果 K_2SO_4 加入太多, 生成的 NH_4HSO_4 也会分解: $NH_4HSO_4 = NH_3 \uparrow + H_2SO_4$

导致结果偏低, 所以 K_2SO_4 : H_2SO_4 =7g: 12ml为一般添加量^[3]。

2.4温度控制

(1) 消化时温度应缓慢升高, 避免碳化物反应剧烈, 之后逐渐升高温度, 有白烟出现后, 不能持续高温加热, 否则硫酸会发生爆溅, 加有铬粉和催化剂浓度高容易出现消化结块, 不能彻底消化, 导致结果偏低, 所以出现白烟后降低温度, 保持微沸至消化完毕(60min后)。

(2) 蒸馏源温度不应过低, 否则反应不能完全发生, NH_3 不能释放, 导致结果偏低, 温度过高, 大量泡沫会沸腾时产生, 涌入接受瓶, 或是NaOH溶液滴进入接受瓶, 造成结果偏高或者失败。

2.5蒸馏

(1) 消化完全并冷却后小心加入400ml水, 可适当多加水, 因为消化时加入铬粉和催化剂浓度过高容易出现爆沸现象, 但不要超过蒸馏瓶容积的2/3, 否则沸腾液容易进入冷凝管, 结果偏高。

(2) 蒸馏装置各部件要用硅脂涂抹, 出液口插入接受瓶10mm以上, 防止漏气, 导致结果偏低。

(3) 400g/LNaOH溶液加入量一般为硫酸的4倍过量10ml, 如果加入量不足铵盐无法全部转换成 NH_3 结果会偏低, 加碱量若足够达到强碱性状态, 则存在的铜离子就会使溶液变成棕黑色, 也可观察定氮反应溶液的颜色变化自主掌握加碱量, 加完碱液后立即关活塞进行水封。

(4) 至少收集150ml流出液后, 将接受瓶取下, 而冷凝管的导管仍在接受瓶边上的位置, 用PH试纸检验馏出液, 如无碱性结束蒸馏^[2], 用水冲洗冷凝管和扩

大球泡的内部和导管的外部, 收集与接受瓶中, 防止结果偏低。

2.6滴定

(1) 首先确保0.5mol/L的NaOH标准滴定溶液的浓度值是有效、可靠的。

(2) 滴定速度过快会造成反应不充分, 过慢空气中的 CO_2 溶入, 都会导致检测结果偏低。

(3) 为了获得准确的实验数据, 能清楚的观察滴定终点颜色(灰绿色), 至少做3组以上空白, 并先滴定空白进行终点色对比。

3 结束语

通过长期对复混肥的检测, 找到N含量检测常见问题并给出解决建议, 总结出以上注意事项。GB/T 8572-2010试验过程虽然繁琐复杂, 但规范操作方法, 掌握好以上影响因素, 也会使结果精确度高, 达到实际值。

[参考文献]

[1] 王永建, 陈海元. 含硝态氮复混肥中总氮的测量[J]. 中国新技术新产品, 2012(012):238.

[2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局中国国家标准化管理委员会. 复混肥料中总氮含量的测定蒸馏后滴定法GB/T 8572-2010[S]. 北京: 中国标准出版社. 2010

[3] 唐艳丽. 准确测定复混肥中硝态氮的含量[J]. 中氮肥, 2015(006):78-80.

作者简介:

龙梅(1985--), 女, 苗族, 贵州天柱人, 大学本科, 毕节市市场监督管理局检验检测中心, 工程师, 研究方向: 成分含量准确度的研究。