

# 有机肥料总氮含量的测定方法研究

王卓<sup>1</sup>, 郭全恩<sup>1</sup>, 展宗冰<sup>2</sup>, 曹诗瑜<sup>1</sup>

(1. 甘肃省农业科学院土壤肥料与节水农业研究所, 甘肃 兰州 730070;

2. 甘肃省农业科学院, 甘肃 兰州 730070)

**摘要:** 氮作为有机肥料养分的重要来源, 其含量是评价有机肥料质量的一项重要指标。为了给有机肥料总氮含量的测定提供快速且精确的测定方法。选择了6个有机肥料样品, 用 $H_2SO_4-H_2O_2$ 消煮, 分别用连续流动注射分析仪和半自动凯氏定氮仪测定消煮液中的全氮含量, 以探讨不同方法快速而精确地测定有机肥料总氮含量的可行性。结果表明, 利用连续流动注射分析仪和半自动凯氏定氮仪测定方法的结果间没有显著性差异, 相对标准偏差均在5%以下, 且连续流动注射分析仪加标回收率为97.5%~102.0%。同时由于连续流动注射分析仪测定有机肥料总氮具有快速准确、试剂用量少的优点, 适合大批量有机肥料总氮的测定分析。

**关键词:** 连续流动注射分析仪; 半自动凯氏定氮仪; 有机肥料; 总氮; 含量; 测定; 比较

**中图分类号:** S14-33 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-2172(2023)04-0360-05

**doi:** 10.3969/j.issn.2097-2172.2023.04.015

## Study on Different Methods for Determining the Total Nitrogen Content in Organic Fertilizers

WANG Zhuo<sup>1</sup>, GUO Quanen<sup>1</sup>, ZHAN Zongbing<sup>2</sup>, CAO Shiyu<sup>1</sup>

(1. Institute of Soil Fertilizer and Water Saving, Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China;

2. Gansu Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou Gansu 730070, China)

**Abstract:** As an important source of organic fertilizer nutrients, nitrogen content is an important index for evaluating the quality of organic fertilizers. In this paper, the purpose is to explore the feasibility of determining the total nitrogen content of organic fertilizers by continuous flow injection analyzer, 6 organic fertilizer samples were selected and digested with  $H_2SO_4-H_2O_2$ , the contents of total nitrogen in the digests were determined by continuous flow analyzer and semi-automatic kjeldahl nitrogen determination apparatus, respectively. The result showed that no significant difference between the continuous flow analyzer and the semi-automatic kjeldahl nitrogen determination apparatus was detected, relative standard deviation numbers were less than 5%, and the standard recovery rate of the continuous flow analyzer was 97.5% to 102.0%. The flow injection analyzer has the advantages of rapid determination of total nitrogen in organic fertilizer and less reagent consumption, which is suitable for the analysis of total nitrogen in large quantities of organic fertilizer.

**Key words:** Continuous flow injection analyzer; Semi-automatic kjeldahl nitrogen determination apparatus; Organic fertilizer; Total nitrogen; Content; Determination; Comparison

有机肥料是农业生产的重要肥料之一, 其来源途径多样、组成复杂、功能全面, 既能供给作物营养, 又能补充土壤有机质, 改良土壤, 提高土壤总体肥力水平<sup>[1]</sup>。有机肥料包括人粪尿、厩肥、堆肥、绿肥、饼肥、沼液肥等。这些肥料主要是动物粪尿和植物残体等堆积发酵而成, 成分比较复杂, 含有植物所需的各种营养元素和丰富的有机质。有机肥料不仅能改善土壤结构, 增进土壤微生物的活动, 促进作物生长, 而且对减少

环境污染具有不可低估的作用。氮元素含量作为有机肥料养分的重要来源, 研究如何快速精确测定有机肥料总氮含量具有十分重要的意义<sup>[2]</sup>。测定有机肥料中的含氮量不仅可以计算肥料的用量, 而且能说明有机肥料在积制过程中养分的变化规律<sup>[3]</sup>。

有机肥料中全氮的测定一般采用凯氏消煮, 消煮液可用常量蒸馏或半微量蒸馏滴定, 也可以采用扩散法和比色法, 以及氨电极来测定其中全

收稿日期: 2022-08-23; 修订日期: 2022-12-28

基金项目: 甘肃省农业科学院科研条件建设及成果转化重点研发计划(2022GAAS08); 甘肃省重点研发计划(21YF5NA149)。

作者简介: 王卓(1978—), 女, 甘肃金昌人, 助理研究员, 主要从事土壤检测工作。Email: 44367914@qq.com。

氮含量<sup>[4]</sup>。目前农业农村部标准 NY/T525—2021 规定的有机肥料总氮检测方法是用硫酸-过氧化氢消煮,用硼酸溶液吸收,以标准溶液滴定来计算样品中总氮的含量<sup>[5]</sup>。而连续流动注射分析仪则是利用次氯酸-水杨酸比色法原理测定液体样品中氮<sup>[6-7]</sup>,将复杂的手工操作简化成仪器的自动化检测,连续测试批量样品,分析速度快,广泛应用于土壤、肥料、水环境、烟草等行业<sup>[6,8-10]</sup>。我们采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消煮样品,用半自动凯氏定氮仪和连续流动注射仪测定有机肥料量中的总氮含量,分析比较 2 种方法的测定结果,并通过加标回收试验,确定 2 种方法的回收率,并对比 2 种方法的准确度及精密度,旨在为有机肥料总氮含量的测定提供可选择的快速且精确的方法。

## 1 材料和方法

### 1.1 供试材料

1.1.1 供试肥料 为动物粪便堆积发酵而成的腐熟肥,由甘肃省农业科学院土壤肥料与节水农业研究所提供,对其自然风干后过 1 mm 筛备用。

1.1.2 供试设备及试剂 供试仪器和设备为半自动凯氏定氮仪 [仪器型号: KDY-9820, 回收率 (100±1)%]<sup>[11]</sup>、50 mL 酸式滴定管、连续流动注射分析仪 (仪器型号 san<sup>+</sup>, 精度值: R>0.999 1, RSD% 优于 1.0%)<sup>[6]</sup>。供试试剂为浓硫酸 (ρ=1.84 g/mL)、30% 过氧化氢溶液、40% 氢氧化钠溶液、2% 硼酸、溴甲酚绿、甲基红、缓冲溶液 [酒石酸钾钠 33 g、柠檬酸三钠 24 g、蒸馏水 1 000 mL、Brij35(30%)3 mL]、水杨酸钠溶液 (氢氧化钠 25 g、水杨酸钠 80 g、蒸馏水 1 000 mL)、硝普钠溶液 (硝普钠 1 g、蒸馏水 1 000 mL)、二氯异氰尿酸钠溶液 (二氯异氰尿酸钠 2 g、蒸馏水 1 000 mL)、取样器冲洗液 (4% 硫酸溶液)、1 000 mg/L N 标准储备液 (氯化氨 3.819 0 g、蒸馏水 1 000 mL)、100 mg/L N 标准使用溶液 (移取 10 mL N 标准储备液至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至容器标线)。

### 1.2 样品消煮

按照 NY/T525—2021 标准,称取 0.500 0 g 干燥样品,送入消煮管中。用少量水润洗样品,加入 5 mL 浓硫酸,摇动使硫酸与样品混匀,瓶口加 1 个弯颈小漏斗,静置过夜。第 2 天用可控温消

煮炉加热,温度升至 210 ℃,保持 40 min;升至 280 ℃,保持 40 min;继续升至 300 ℃ 瓶内硫酸开始冒白烟后 15 min 取下消煮管,稍冷却。滴加 30% 过氧化氢溶液 10~15 滴,不断摇动消煮管,继续加热 10 min,取下消煮管,稍冷却。滴加 30% 过氧化氢溶液 5~10 滴,分次加入,直至溶液呈无色或淡黄色清液,继续加热 10 min,除尽多余的过氧化氢。消煮完毕后冷却,用 UP 水定容到 100 mL。

### 1.3 半自动凯氏定氮仪蒸馏滴定测定总氮

1.3.1 蒸馏滴定操作 吸取定容后的消煮液 10.0 mL 注入定氮仪消化管,将消化管正确放置在蒸馏架上,加入 40% 氢氧化钠溶液 15 mL,蒸馏时长 5 min,在加入 2% 硼酸-指示剂混合溶液 15 mL 的三角瓶中收集馏出液。仪器开始蒸馏,蒸馏结束后取下三角瓶,用 0.01 mol/L 硫酸标准溶液滴定至馏出液由蓝绿色至刚变为紫红色,记录所用酸标准溶液的体积<sup>[5]</sup>。

### 1.3.2 计算公式

$$N = \frac{c(V_1 - V_0) \times 14 \times D \times 10^{-3} \times 100}{m(1 - x_0)} \times 100\%$$

式中, N 为有机肥料的总氮含量; V<sub>1</sub> 为样品测定值消耗标准酸的体积数 (mL); V<sub>0</sub> 为空白试验所消耗标准酸的体积数 (mL); c 为标准酸 (H<sup>+</sup>) 的浓度 (mol/L); 14 为氮原子的原子质量 (g/mol); D 为分取倍数; 100 为消化液定容体积 (mL); m 为样品质量 (g); x<sub>0</sub> 为风干试样含水量的数值<sup>[5]</sup>。

### 1.4 连续流动注射仪测定有机肥料量中的总氮

1.4.1 参数设置 样品时间 40 s, 冲洗时间 40 s, 空气时间 1 s。系统稳定时间需要 20 min。仪器默认设置基线和漂移校正,自动基线参比为 5%; 比色滤光片波长 660 nm, 灯强度大于 1 000 mV。

1.4.2 标准曲线制作 分别精密吸取 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 1 000 mg/L N 标准储备液于 100 mL 取样器冲洗液中,然后摇匀,分别测定其氮浓度,以等量蒸馏水为空白试样,以氮实测浓度为纵坐标,氮理论浓度为横坐标,绘制氮标准曲线。

按照参数设置对仪器进行设置,测得真实值与 N 标准溶液浓度之间进行线性回归,方程为 y=1.004x-0.001 6,相关系数 R<sup>2</sup>=0.999 2,在 0~10

mg/L 范围内具有良好的线性关系。其标准曲线如图 1。

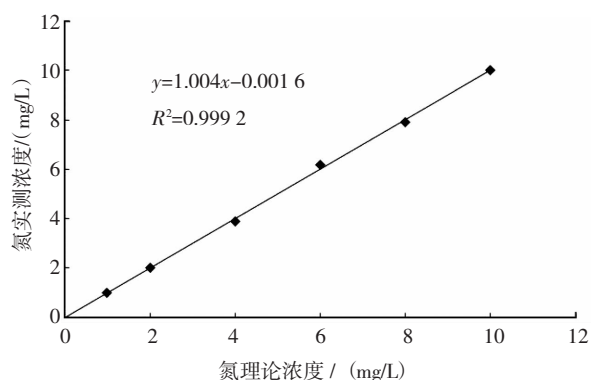


图 1 连续流动注射仪测定氮标准曲线

### 1.4.3 计算公式

$$N = \frac{(C - C_0) \times 50 \times t \times 100 \times 10^{-6}}{m(1 - x_0)} \times 100\%$$

式中， $N$  为有机肥料的总氮含量； $C$  为标准曲线上查得样品浓度(mg/L)； $C_0$  为标准曲线上查得空白试样浓度(mg/L)；50 为样品定容体积(mL)； $t$  为分取倍数；100 为消化液定容体积 (mL)； $10^{-6}$  为将 mg 换算成 g； $m$  为样品质量(g)； $x_0$  为风干试样含水量的数值。

## 1.5 统计分析

1.5.1 回收率 实验采用标准加入法，分别称取 0.500 0 g 干燥有机肥料样品，送入消煮管中，在其中 1 份加入已知氮浓度的  $N$  标准液，按照 1.2 设定条件进行消煮。分别利用半自动凯氏定氮仪和连续流动注射分析仪测消煮液氮浓度，得到样品氮浓度和检测氮浓度，计算仪器测定的氮回收率。

$$\text{氮回收率} = \frac{(\text{检测氮浓度} - \text{样品氮浓度})}{\text{加标氮浓度}} \times 100\%$$

1.5.2 重复性实验 在相同测量条件下，利用半自动凯氏定氮仪和连续流动注射分析仪对 4 个有机肥料样品消煮液中全氮含量分别进行 6 次重复测量，计算相对偏差和标准相对偏差。

1.5.3 实际样品数据 差异显著性检验用半自动凯氏定氮仪和连续流动注射分析仪测定 6 个有机肥料样品消煮液测定总氮浓度，利用 Excel 软件进行成对双样本均值分析及  $t$  检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 回收率实验

在 3 个已知浓度的样品中分别加入 3、4、5 mL 浓度为 100 mg/L 的  $N$  标准溶液，进行标准加入回收实验。结果表明，半自动凯氏定氮仪测定 3 个样品回收率分别为 103.3%、102.5%、104.0%，流动注射分析仪测定 3 个样品回收率分别为 100.0%、97.5%、102.0%，回收率结果满意(表 1)。

表 1 回收率实验结果

仪器	样品编号	原含量 /%	加标量 /%	测定值 /%	回收率 /%
半自动凯氏定氮仪	1	0.72	0.30	1.03	103.3
		0.72	0.30	1.02	100.0
半自动凯氏定氮仪	2	0.48	0.40	0.89	102.5
		0.48	0.40	0.87	97.5
半自动凯氏定氮仪	3	0.26	0.50	0.78	104.0
		0.26	0.50	0.77	102.0

### 2.2 重复性实验

用半自动凯氏定氮仪和连续流动注射分析仪对 4 个有机肥料料样品进行 6 次重复测定，并计算相对偏差和标准相对偏差<sup>[12-13]</sup>。结果(表 2)表明，半自动凯氏定氮仪测定标准偏差值为 0.011 ~ 0.024，相对标准偏差为 2.83% ~ 4.28%，连续流动

表 2 重复性实验结果

仪器	样品编号	测定值/%							标准偏差(SD)	相对标准偏差 /%
		1	2	3	4	5	6	平均		
半自动凯氏定氮仪	1	0.25	0.25	0.24	0.26	0.23	0.24	0.25	0.011	4.28
		0.25	0.26	0.24	0.25	0.23	0.26	0.25		
连续流动注射分析仪	2	0.39	0.36	0.38	0.37	0.35	0.36	0.37	0.015	4.00
		0.37	0.36	0.36	0.34	0.37	0.35	0.36		
半自动凯氏定氮仪	3	0.48	0.49	0.48	0.46	0.50	0.49	0.48	0.014	2.83
		0.50	0.47	0.50	0.48	0.47	0.46	0.48		
连续流动注射分析仪	4	0.73	0.73	0.73	0.69	0.69	0.68	0.71	0.024	3.39
		0.70	0.67	0.71	0.69	0.71	0.70	0.70		



- [J]. 中国沼气, 2022, 40(1): 51-55.
- [3] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2016.
- [4] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. 2 版. 北京: 农业出版社, 1986.
- [5] 中华人民共和国农业农村部. 中华人民共和国农业行业标准有机肥料: NY/T 525—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [6] 王荣辉, 黄玉芬, 曾芳, 等. 连续流动在植株全氮测定中的应用[J]. 广东农业科学, 2012(23): 57-61.
- [7] 张英利, 许安民, 尚浩博, 等. AA3 型连续流动分析仪测定土壤和植物全氮的方法研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2006, 34(10): 128-132.
- [8] 武娟, 章明洪. 用 AA3 型连续流动分析仪测定复混肥料氨态氮的方法研究[J]. 化肥工业, 2008, 35(3): 27-31.
- [9] 林樱楠, 郭承芳, 王暖春, 等. 连续流动分析仅在烟草分析领域的应用[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(3): 1452-1478.
- [10] 夏倩, 刘凌, 王流通, 等. 连续流动分析仪在水质分析中的应用[J]. 分析仪器, 2012(2): 64-68.
- [11] 崔立娇. 半自动凯氏定氮仪和蒸馏装置测定有机肥料原料总氮的方法比对研究[J]. 农业科学, 2022(1): 38-40.
- [12] 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. 中华人民共和国国家标准检测实验室中常用不确定度评定方法: GB/T 27411—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [13] 国家质量监督检验检疫总局, 全国法制计量管理计量技术委员会. 中华人民共和国国家计量技术规范测量不确定度评定与表示: JJF 10591—2012[S]. 北京: 中国质检出版社, 2013.