

D200 杜马斯定氮仪测定含氯、磷肥料中的氮含量

一、前言

随着现代农业对肥料质量要求的不断提高，准确测定肥料中的氮含量变得尤为重要。氮元素作为植物生长的关键营养元素之一，其含量直接影响作物的生长发育和产量。《GB/T 42955-2023 肥料中总氮含量的测定 杜马斯燃烧法》国家标准的发布，标志着肥料氮含量测定方法的一次重大变革。

在此前，肥料中总氮含量的测定通常按照《GB/T 8572-2010 复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法》（也称为凯氏定氮法）、《GB/T 22923-2008 肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法》和《NY/T 1977-2010 水溶肥料总氮、磷、钾含量的测定》等标准进行。然而由于肥料样品具有样品量大及样品成分多样等特点，因此尽管凯氏定氮法经典，但过程相对繁琐，这使得具有高通量、自动化的特点杜马斯燃烧法在肥料样品测试过程中展示出一定优势。

值得注意的是，杜马斯定氮仪在测定含氯、磷肥料时面临以下技术挑战：

一、氯元素的干扰：高温条件下，氯与燃烧管内的氧化铜反应，可能导致管路堵塞，影响高通量连续测试，削弱杜马斯法的自动化连续测样的优势，并且燃烧过程中产生的氯气（ Cl_2 ），会干扰氮气检测，需通过吸附剂或净化装置消除其影响，以确保测试结果的准确性。

二、磷元素的干扰：燃烧过程中产生的五氧化二磷（ P_2O_5 ）气体，在低温度管路中会凝华为固体，可能导致管路堵塞，需通过吸附剂或净化装置消除其影响，以确保测试结果的准确性。

因此本文旨在通过使用杜马斯定氮仪对含氯、磷肥料进行测试，探讨 D200 杜马斯定氮仪在测定含氯、磷肥料中的氮含量中的应用方案，并对比杜马斯燃烧法与凯氏定氮法结果及方法特点。

二、杜马斯定氮仪测试方案

2.1 仪器与试剂

仪器：D200 杜马斯定氮仪、十万分之一分析天平；

试剂：氧气（纯度 > 99.999 %）、二氧化碳气（纯度 > 99.999 %）、线状氧化铜、线状铜、铂催化剂、刚玉球、再生剂、银丝、L-天冬氨酸标准品（纯度 > 99 %）、蔗糖；

样品：有机无机复混肥、复合肥、水溶肥、氯化铵、硝铵磷肥等样品。

2.2 样品前处理

样品缩分后，取出约 100g，使用粉碎机或研钵迅速研磨至全部通过孔径 0.50 mm 试验筛（若样品潮湿，可使用 1.00 mm 试验筛）。研磨后样品需混合均匀，转移至洁净、干燥的容器中密封保存。

2.3 样品制备

样品称量使用的是十万分之一的天平，以 mg 为单位进行称量。

固体肥料：称取 50~100mg 样品，精确至 0.01mg，将样品包裹在锡箔纸中，并将锡箔纸团成紧密的样品球，放入样品盒中备用。

液体肥料（水溶肥）：使用滤纸球作为液体吸附剂，先于锡箔纸中放入一颗 100mg 的滤纸球，使用 200 μ L 移液枪移取 200mg（精确至 0.01mg）左右的液体肥，等待液体被滤纸球吸附并处于非流动状态后，将锡箔纸轻轻团成紧密的样品球，过程中避免液体样品泄露，放入样品盒备用。

备注：

- ① 称取硝铵磷肥时，需向样品中按照 1:1 添加蔗糖作为助燃剂。
- ② 滤纸球吸附液体的比例为 1:2，即每 100mg 滤纸球吸附 200mg 液体。

2.4 仪器准备

在一级燃烧管和二级燃烧管之间加装“净化管”，一级燃烧管与净化管的装填方案如下表所示：

肥料	氯离子%	是否可测	耗材填充	净化管填充耗材	使用寿命
分类	未标“含氯”的产品 (Cl≤3%)	可测	一级填充 CuO 和刚玉球	石英棉 (5g) 和银丝 (5g)	石英棉每天更换, 银丝 90 次*
	标识“含氯 (低氯)”的产品 3% < Cl ≤ 15%	可测	一级填充刚玉球	石英棉 (5g) 和银丝 (10g)	石英棉每天更换, 银丝 60 次*
	标识“含氯 (中氯)”的产品 15% < Cl ≤ 30%	可测	一级填充刚玉球	石英棉 (5g) 和银丝 (10g)	石英棉每天更换, 银丝 40 次*
	Cl > 30%, 不含 P	可测	一级填充刚玉球	银丝 (10g)	银丝 20 次**

注：*以 100mg 样品进样量计算。**以 50mg 样品进样量计算。

2.5 上机测试

将样品置于样品盘中，根据样品重量选择相应方法，开始测试。测试方法参数如下表所示：

方法名称	通氧时间	氧气流量	断氧阈值	自动归零	峰值预期	积分重启延时
50mg 固体肥料/ 100mg 液体肥料	70s	130 mL/min	0%	150s	130s	0s
100mg 固体肥料/ 200mg 液体肥料	80s	150 mL/min	0%	140s	130s	0s
50mg 硝酸磷肥(1:1 蔗糖)	80s	150 mL/min	0%	140s	130s	0s

2.6 液体肥料质量浓度换算

液体肥料总氮 (N) 含量 $\rho(N)$ 以质量浓度 (g/L) 表示，按以下公式计算：

$$\rho(N) = 10\omega\rho$$

ω ——样品中总氮的质量分数，%；

ρ ——液体样品的密度，单位为克每毫升 (g/mL)。

三、凯氏定氮法

按照《GB/T 8572-2010 复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法》、《GB/T 22923-2008 肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法》和《NY/T 1977-2010 水溶肥料总氮、磷、钾含量的测定》等标准进行对比测试。

四、实验数据

4.1 杜马斯定氮仪测试结果——有机无机复混肥、复合肥、水溶肥、氯化铵、硝铵磷肥等样品中的氮含量

经 D200 杜马斯定氮仪分析检测，样品中氮含量如下表所示：

样品名称	取样量/mg	N 含量/%	N 含量平均值/%	绝对差值%	精密度要求	是否合格		
有机无机复混肥 1 号	100.10	12.530	12.528	0.14	≤0.141%	合格		
	100.04	12.595						
	100.12	12.459						
有机无机复混肥 2 号	50.03	43.110	43.089	0.04		≤0.141%	合格	
	50.05	43.072						
	50.06	43.084						
有机无机复混肥 3 号	100.06	19.933	19.950	0.11			≤0.214%	合格
	100.08	19.905						
	100.01	20.012						
142 号复合肥	100.02	26.338	26.393	0.09	≤0.214%			合格
	100.12	26.429						
	99.98	26.411						
162 号复合肥	99.96	14.974	14.916	0.15		≤0.214%		合格
	99.97	14.951						
	100.03	14.824						
174 号复合肥	99.99	29.114	29.136	0.03			≤0.214%	合格
	99.95	29.146						
	100.02	29.148						
177 号复合肥	99.94	29.967	29.932	0.15	≤0.214%			合格
	100.11	29.99						
	100.06	29.84						

样品名称	取样量/mg	N 含量/%	N 含量平均值/%	绝对差值%	精密度要求	是否合格
大量元素水溶肥 ($\rho=1.44\text{g/mL}$)	201.23	3.586	3.583	0.024	$\leq 0.228\%$	合格
	206.77	3.593				
	206.25	3.569				
氯化铵	50.13	26.052	26.01	0.17	$\leq 0.265\%$	合格
	50.02	26.081				
	50.12	25.909				
硝铵磷肥 (1:1 蔗糖)	50.34	31.826	31.78	0.163	$\leq 0.214\%$	合格
	50.58	31.739				
	49.99	31.902				

备注：

- ① 测试水溶肥时对于 100mg 的滤纸棉球，需扣除氮空白 0.08%。
- ② 大量元素水溶肥总氮 (N) 含量若以质量浓度 (g/L) 表示则需根据“2.6 液体肥料质量浓度换算”中的公式进行计算，经计算大量元素水溶肥总氮 (N) 为 51.590g/L。

经 D200 杜马斯定氮仪分析检测，有机无机复混肥、复合肥、水溶肥、氯化铵和硝铵磷肥氮含量平行样品测试的精密度均符合《GB/T 42955-2023 肥料中总氮含量的测定 杜马斯燃烧法》中重复性限的要求。

4.2 凯氏定氮仪测试结果——有机无机复混肥、复合肥、水溶肥、氯化铵、硝铵磷肥等样品中的氮含量

经 K1160 全自动凯氏定氮仪分析检测，样品中氮含量如下表所示：

样品名称	称样量/g	N 含量/%	N 含量平均值/%	绝对差值/%
有机无机复混肥 1 号	0.1507	12.27	12.29	0.04
	0.1495	12.31		
	0.1501	12.28		
有机无机复混肥 2 号	0.1011	42.40	42.35	0.11
	0.1025	42.28		
	0.1005	42.37		
有机无机复混肥 3 号	0.1008	19.63	19.76	0.27
	0.1015	19.77		
	0.1013	19.90		

样品名称	称样量/g	N 含量/%	N 含量平均值/%	绝对差值/%
142 号复合肥	0.0999	25.87	25.74	0.29
	0.1003	25.58		
	0.1007	25.76		
162 号复合肥	0.1501	14.83	14.85	0.06
	0.1497	14.89		
	0.1506	14.84		
174 号复合肥	0.1000	28.84	28.93	0.21
	0.1003	28.91		
	0.1001	29.05		
177 号复合肥	0.1011	30.30	30.23	0.11
	0.1008	30.19		
	0.1010	30.20		
大量元素水溶肥 ($\rho=1.44\text{g/mL}$)	0.2049	3.58	3.56	0.02
	0.2054	3.56		
氯化铵	0.1090	25.78	25.86	0.14
	0.1096	25.89		
	0.1088	25.92		
硝铵磷肥 (1:1 蔗糖)	0.0509	32.01	31.87	0.27
	0.0515	31.74		

4.3 杜马斯定氮仪与凯氏定氮仪测试肥料结果比对

样品名称	K1160 全自动凯氏定氮仪	D200 杜马斯定氮仪	KN/DN
	N 含量平均值/% (KN)	N 含量平均值/% (DN)	
有机无机复混肥 1 号	12.29	12.528	0.98
有机无机复混肥 2 号	42.35	43.089	0.98
有机无机复混肥 3 号	19.76	19.950	0.99
142 号复合肥	25.74	26.393	0.98

样品名称	K1160 全自动凯氏定氮仪	D200 杜马斯定氮仪	KN/DN
	N 含量平均值/% (KN)	N 含量平均值/% (DN)	
162 号复合肥	14.85	14.916	1.00
174 号复合肥	28.93	29.136	0.99
177 号复合肥	30.23	29.932	1.01
大量元素水溶肥 ($\rho=1.44\text{g/mL}$)	3.56	3.583	0.99
氯化铵	25.86	26.01	0.99
硝铵磷肥 (1:1 蔗糖)	31.87	31.78	1.00

由上表格得知，杜马斯定氮仪与凯氏定氮仪测试肥料的结果比值在 0.98~1.01 之间，结果十分接近。

五、结论

本研究针对含氯、磷肥料中氮含量测定的技术难点，系统评估了 D200 杜马斯定氮仪的应用性能。通过优化燃烧管填料及配置净化装置，有效解决了管路堵塞问题，并高效消除了 Cl_2 等干扰气体对氮气检测的影响。实验结果表明，D200 测试结果与凯氏定氮法高度吻合，且测试精密度均满足《GB/T 42955-2023 肥料中总氮含量的测定 杜马斯燃烧法》国标要求。D200 杜马斯定氮仪凭借全自动连续进样、无需化学试剂及高效稳定的优势，为含氯、磷肥料氮含量检测提供了高效环保的解决方案，可推广至有机无机复混肥、复合肥、水溶肥、氯化铵和硝铵磷肥等含氯、磷的肥料产品的质量控制领域。

参考文献

- [1] GB/T 42955-2023 肥料中总氮含量的测定 杜马斯燃烧法 [S].
- [2] GB/T 8572-2010 复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法 [S].
- [3] GB/T 22923-2008 肥料中氮、磷、钾的自动分析仪测定法 [S].
- [4] NY/T 1977-2010 水溶肥料总氮、磷、钾含量的测定 [S].