

凯氏定氮法测定含硝态氮复合肥中的总氮含量-铬粉还原法和硫代硫酸钠还原法

一、前言

复合肥料作为现代农业的核心投入品，其总氮含量是评价产品质量、保障施肥效果及满足国家强制性标准要求的关键指标。凯氏定氮法因其原理可靠、适用性广，被国际公认为测定有机及无机物料中总氮含量的基准方法，广泛应用于肥料分析领域。其核心步骤包括样品的消解（将各种形态的氮转化为硫酸铵）和后续的蒸馏滴定测定。然而，复合肥样品中氮素形态复杂多样，常同时包含铵态氮（ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ）、硝态氮（ $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ）、酰胺态氮（如尿素）及有机态氮。标准凯氏消解流程能有效转化铵态氮、酰胺态氮及部分有机氮，但对硝态氮的还原效率极低。因此，准确测定含硝态氮复合肥的总氮含量，关键在于硝态氮能否被高效、完全地还原并转化为可测定的铵盐形态。

目前，针对硝态氮的还原预处理，主要有以下两种遵循不同标准的常用方法：①国标方法（如 GB/T 8572-2010 复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法）：铬粉（Cr）还原法。该方法消解过程易出现样品结块现象，操作中常采用相对较低的消解温度以防止剧烈反应。②AOAC 标准方法：硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）还原法（结合水杨酸）。该方法利用硫代硫酸钠在浓硫酸和催化剂作用下的还原能力处理硝态氮。消解过程相对平稳，允许在后续阶段使用较高的消解温度。

本方案参考国标《GB/T 8572-2010 复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法》和 AOAC《Official Method 955.04 Nitrogen (Total) in Fertilizers》标准，采用两种方法对 3 个已知总氮含量的复合肥样品进行总氮含量测试，旨在提供一套基于凯氏定氮仪测定复合肥总氮含量的标准化操作流程。考虑到不同实验室遵循的标准体系或特定需求，方案中将详细阐述上述两种硝态氮还原预处理方法（铬粉还原法与硫代硫酸钠还原法）的具体操作步骤、关键参数及注意事项，供使用者根据实际情况进行选择和应用。

二、仪器与试剂

2.1 仪器

K1160 全自动凯氏定氮仪、SH420F 石墨消解仪、分析天平等。

2.2 试剂

甲基红、溴甲酚绿、硼酸、氢氧化钠、无水硫酸钾、五水合硫酸铜、浓硫酸、铬粉、盐酸、水杨酸、五水硫代硫酸钠。

2.3 样品

12-50-5、12-6-40 和 32-13-8。

三、实验方案

3.1 试剂配制

(1) 甲基红溶液 (1g/L): 称取 100mg 甲基红溶于 95%乙醇, 用 95%乙醇稀释至 100mL。

(2) 溴甲酚绿溶液 (1g/L): 称取 100mg 溴甲酚绿溶于 95%乙醇, 用 95%乙醇稀释至 100mL。

(3) 甲基红-溴甲酚绿溶液: 将甲基红试液与溴甲酚绿试液按照体积比为 1:5 进行混合。

(4) 硼酸溶液 (20g/L): 称取 100g 硼酸, 加水溶解后并稀释至 5L。按照 100:1 的比例向 5L 硼酸溶液中加入 50mL 甲基红-溴甲酚绿试液并搅拌均匀。

(5) 氢氧化钠溶液 (40g/L): 称取 200g 氢氧化钠加水溶解后, 冷却, 并稀释至 5L。

3.2 样品称量

准确称取 0.2g (精确至 0.1mg) 左右的样品, 并转移至洁净的消化管中。

3.3 还原与消解

3.3.1 还原

① 铬粉还原法: 向消化管中加入 1.2g 铬粉、10mL 纯水, 充分混匀后, 加入 7mL 盐酸, 静置 10min。随后将消化管置于 200°C 消解仪上保持微沸 1-2min, 随后静置至室温。

② 硫代硫酸钠还原法 (参考 AOAC 标准): 向消化管中加入 1g 水杨酸、20mL 浓硫酸, 充分混匀后静置 30min (期间偶尔摇晃), 随后加入 2g 五水硫代硫酸钠混匀静置 5min, 将消化管置于 200°C 消解仪上小

火加热至不再冒泡。

3.3.2 消解

向空白及样品消化管中加入 0.4g 硫酸铜、6g 硫酸钾和 15mL 浓硫酸（硫代硫酸钠还原法无需再加入）后上机消解，消解程序如表一和表二：

表一 SH420F 石墨消解仪消解程序设置（铬粉还原法）

阶段	温度梯度/°C	保温时间/min
1	220	30
2	380	40

表二 SH420F 石墨消解仪消解程序设置（硫代硫酸钠还原法）

阶段	温度梯度/°C	保温时间/min
1	220	30
2	420	60

3.4 蒸馏与滴定

待消解程序完成，消化管冷却并无酸雾后，上凯氏定氮仪检测，定氮仪参数设置如表三：

表三 K1160 全自动凯氏定氮仪试验参数设置

滴定液/ (H ⁺) mol/L	硼酸/mL	氢氧化钠/mL	稀释水/mL	蒸馏时间/min
0.2031	50	50/60	40	5

注：由于两种还原方法加入的硫酸量不同，故蒸馏过程加入的碱液有所不同，其中铬粉还原法样品氢氧化钠加入量为 50mL，硫代硫酸钠还原法样品则加入 60mL。

四、测试结果

样品经还原、消解和上机测试，3 种复合肥样品经不同还原方式测得氮含量结果如表四和表五所示：

表四 样品氮含量表（铬粉还原法）

样品名称	称样量/g	空白体积/mL	滴定体积/mL	氮含量/%	氮含量均值/%	精密度/%
12-6-40	0.2010	0.094	8.4630	11.8159	11.7182	0.1955
	0.2015		8.3289	11.6204		
12-50-5	0.2006		7.9802	11.1782	11.1704	0.6148
	0.2068		8.2126	11.1627		
32-12-8	0.2022		21.4053	29.9686	29.6611	0.0156
	0.2061		21.3707	29.3537		

表五 样品氮含量表（硫代硫酸钠还原法）

样品名称	称样量/g	空白体积/mL	滴定体积/mL	氮含量/%	氮含量均值/%	精密度/%
12-6-40	0.2047	0.2031	9.0212	12.4845%	12.5019	0.0348
	0.2051		9.0652	12.5193%		
12-50-5	0.2045		9.0967	12.5998	12.6103	0.0209
	0.2002		8.9209	12.6207		
32-12-8	0.2013		23.2123	32.7387	32.6988	0.0798
	0.2046		23.5349	32.6589		

注：①表中精密度的计算方式为两次独立测试结果的绝对差值。

②已知使用海能 D200 杜马斯定氮仪测得 12-6-40、32-13-8 和 12-50-5 三种样品中的总氮含量分别为 12.368%、12.459%和 32.855%。

六、注意事项

- 1、在使用铬粉还原方法时，消解过程中要时常摇晃消化管，以减少消解液结块的程度。
- 2、在使用硫代硫酸钠还原方法时，加入水杨酸后要充分混匀以确保水杨酸与样品接触完全。

七、结论

硫酸硫酸钠还原法测得样品中的总氮含量与杜马斯测试结果及客户理论值一致，而铬粉还原法测得总氮含量偏低。可能原因如下：①铬粉在消解过程中易产生结块，导致蒸馏过程中氨态氮释放不彻底，进而测试结果偏低；②样品中可能含有部分有机态氮，铬粉还原法中 380°C 无法将其消解彻底。由于样品特性和铬粉还原法本身的限制性，可能会导致部分样品测试结果偏低。

综上，针对部分样品铬粉还原法测试结果偏低（铬粉结块严重或含难消解的有机态氮）的情况，可采用硫代硫酸钠还原的方法进行测试，该方法可有效避免铬粉消解过程中结块以及消解温度带来的测试局限性。

八、参考标准

[1] 《GB/T 8572-2010 复混肥料中总氮含量的测定 蒸馏后滴定法》

[2] 《AOAC Official Method 955.04 Nitrogen (Total) in Fertilizers》