

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4077—2022

有机肥料 氯、钠含量的测定

Determination of chlorine and sodium in organic fertilizer

2022-07-11 发布

2022-10-01 实施

中华人民共和国农业农村部 发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 试样及试样溶液的制备 1

 4.1 试样的制备 1

 4.2 试样溶液的制备 1

5 氯含量的测定 自动电位滴定法 1

 5.1 原理 1

 5.2 试剂和材料 1

 5.3 仪器设备 2

 5.4 试验步骤 2

 5.5 试验数据处理 2

 5.6 精密度 3

6 钠含量的测定 3

 6.1 原子吸收分光光度计-火焰发射法 3

 6.2 火焰光度计法 4

 6.3 电感耦合等离子体发射光谱法 4

7 试样含水量测定 5

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部种植业管理司提出并归口。

本文件起草单位：中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、国家化肥质量监督检验中心（北京）、全国农业技术推广服务中心、北京市农林科学院植物营养与资源研究所、农业农村部肥料质量监督检验测试中心（杭州）、农业农村部肥料质量监督检验测试中心（郑州）、临沂市检验检测中心。

本文件主要起草人：汪洪、孙蓟锋、孔令娥、孙钊、刘蜜、韦东普、李亚丽、张宇航、何冠睿、赵林萍、潘雪、刘善江、钟杭、王小琳、赵旭东、杜颖、沈月、杜建光、荣向农。

有机肥料 氯、钠含量的测定

1 范围

本文件规定了有机肥料中氯、钠含量的测定方法。

本文件适用于以畜禽粪便、秸秆等有机废弃物为原料，经发酵腐熟后制成的商品化有机肥料，以及绿肥、农家肥和其他自积自造自用的有机肥料中氯、钠含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8576 复混肥料中游离水含量测定 真空干燥法
- HG/T 2843 化肥产品化学分析中常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 试样及试样溶液的制备

4.1 试样的制备

风干后的样品经多次缩分后取出约 100 g，将其迅速研磨至全部通过 0.5 mm 孔径试验筛（如样品潮湿，可通过 1.0 mm 孔径筛），混合均匀，置于洁净、干燥的容器中；液体样品经多次摇动后，迅速取出约 100 mL，置于洁净、干燥的容器中。

4.2 试样溶液的制备

4.2.1 试剂和材料

实验用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水要求。

4.2.2 仪器设备

- 4.2.2.1 天平：分度值为 0.000 1 g。
- 4.2.2.2 水平往复振荡器：振荡频率可控制在 (180 ± 20) r/min，温度可控制在 (25 ± 2) ℃。

4.2.3 制备步骤

称取试样 0.5 g~3 g（精确至 0.000 1 g），置于 250 mL 容量瓶中，加水约 150 mL，置于 (25 ± 2) ℃振荡器内，在 (180 ± 20) r/min 的振荡频率下振荡 30 min。取出，用水定容，混匀，干过滤，弃去最初几毫升滤液后，滤液待测。

注：实验用水提前置于 (25 ± 5) ℃环境条件下进行温度平衡后使用。

5 氯含量的测定 自动电位滴定法

5.1 原理

采用自动电位滴定仪测定以银电极为指示电极，用硝酸银标准滴定溶液滴定试样溶液中的氯离子，以自动电位滴定仪的电位突变确定反应终点，由消耗的硝酸银标准滴定溶液体积计算氯离子含量。

5.2 试剂和材料

除非另有说明，所用试剂和溶液的配制均应符合 HG/T 2843 的规定；实验用水应符合 GB/T 6682 规

定的三级水要求。

5.2.1 硝酸银(AgNO_3):分析纯。

5.2.2 氯化钠(NaCl):基准试剂。

5.2.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。称取 1.7 g 硝酸银(5.2.1)溶于水中,定容于 1 000 mL 容量瓶,储存于棕色瓶中。使用前,需要进行浓度标定。

5.2.4 氯离子标准溶液: $\rho(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mg/mL}$ 。准确称取 1.648 7 g 经 270 °C~300 °C 烘干 4 h 的基准氯化钠(5.2.2)于 100 mL 烧杯中,用水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,定容,混匀,储存于塑料瓶中。或使用经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

5.3 仪器设备

5.3.1 天平:分度值为 0.01 g 和 0.000 1 g。

5.3.2 自动电位滴定仪,配有银电极。

5.4 试验步骤

5.4.1 硝酸银标准滴定溶液的标定

每次测定前,必须用氯离子标准溶液(5.2.4)准确标定硝酸银标准滴定溶液(5.2.3)的浓度。准确吸取 3.0 mL 氯离子标准溶液(5.2.4)于自动电位滴定仪的滴定杯中,加水至液面没过电极,置于搅拌装置下。按仪器说明书进行操作,在不断搅动下,由仪器自动滴定至终点。根据硝酸银的消耗量,计算硝酸银标准滴定溶液浓度。

硝酸银标准滴定溶液的准确浓度 C ,单位为 mol/L,按公式(1)计算。

$$C = \frac{\rho_{\text{Cl}^-} \times V_{\text{Cl}^-}}{35.45 \times V_{\text{Ag}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_{Cl^-} ——氯离子标准溶液质量浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_{Cl^-} ——加入氯离子标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

35.45 ——氯离子毫摩尔质量的数值,单位为毫克每毫摩尔(mg/mmol);

V_{Ag} ——标定时消耗硝酸银溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.4.2 测定

吸取一定体积(5 mL~30 mL)的试样溶液于自动电位滴定仪滴定杯中,加适量水至液面没过电极,用已标定的硝酸银标准滴定溶液(5.2.3)进行滴定,得到硝酸银标准滴定溶液的体积。若氯离子含量过高,可稀释一定倍数后测定。空白试验除不加试样外,其他步骤同试样的测定。

注:自动电位滴定仪参考条件与注意事项:①氯离子含量低于 10 mg/L 时:采用等体积电位模式测定。滴定参数:滴定速度为用户自定义,体积增加量为 0.02 mL,最小等待和最大等待时间同为 5 s,信号漂移为 20 mV/min,等当点识别标准为 10 mV,等当点识别为最大。②氯离子含量高于 10 mg/L 时:采用动态电位模式测定。滴定参数:滴定速度为最优,体积增加量为 0.01 mL,最小等待时间 0 s,最大等待时间为 26 s,信号漂移为 50 mV/min,等当点识别标准为 20 mV,等当点识别为最大。实际测试时,应参照仪器说明,设定最佳测定参数。③测定样品前,需要清洗电极和滴定头,测定样品时电极和滴定头需要充分浸没在待测溶液中。④测定完毕,清洗电极后浸泡在 1 mol/L 硝酸钾溶液中。

5.5 试验数据处理

氯离子(Cl^-)含量以质量分数 ω_1 计,单位为%,按公式(2)计算。

$$\omega_1 = \frac{(V_1 - V_2)cD \times 0.03545}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_1 ——测定试样时,消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定空白时,消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

D ——浸提液体积与移取测定试样溶液体积之比;

0.035 45 ——氯离子的毫摩尔质量的数值,单位为克每毫摩尔(g/mmol);

m ——称取试样质量的数值,单位为克(g)。

以重复性条件下获得的2次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留到小数点后2位。

5.6 精密度

在重复性条件下,获得的2次独立测试结果的绝对差值不大于0.20%。在再现性条件下,获得的2次独立测试结果的绝对差值不大于0.40%。

6 钠含量的测定

6.1 原子吸收分光光度计-火焰发射法

6.1.1 原理

利用原子吸收分光光度计的火焰发射法测定钠的含量,不使用钠空心阴极灯,试样溶液中的钠在空气-乙炔火焰的作用下转变为气态原子并使原子外层电子进一步被激发,当激发的电子从较高能级跃迁至较低能级时,原子会释放多余的能量从而产生特征发射谱线,在一定范围内发射谱线强度与钠原子浓度成正比,通过测量589.0 nm(或次灵敏线330.2 nm)的发射谱线强度,测定试样中钠元素的含量。

6.1.2 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂和溶液的配制均应符合HG/T 2843的规定;实验用水应符合GB/T 6682规定的三级水要求。

6.1.2.1 钠标准溶液: $\rho(\text{Na}) = 1\,000\ \mu\text{g/mL}$ 。或使用经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

6.1.2.2 钠标准溶液: $\rho(\text{Na}) = 100\ \mu\text{g/mL}$ 。吸取钠标准溶液(6.1.2.1) 10.00 mL于100 mL容量瓶中,用水定容,混匀。或使用经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

6.1.2.3 溶解乙炔(纯度 $\geq 98.0\%$)。

6.1.3 仪器设备

原子吸收分光光度计,附有空气-乙炔燃烧器。

6.1.4 分析步骤

6.1.4.1 工作曲线的绘制

分别吸取钠标准溶液(6.1.2.2)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.00 mL于6个100 mL容量瓶中,用水定容,混匀。此标准系列钠的质量浓度分别为0.00 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 、4.00 $\mu\text{g/mL}$ 、8.00 $\mu\text{g/mL}$ 、10.00 $\mu\text{g/mL}$ 。在选定最佳工作条件下,于波长589.0 nm(或次灵敏线330.2 nm)处,使用空气-乙炔火焰,以钠最高浓度标准溶液为调整测量满度,以钠含量为0.00 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液为参比溶液调零,测定各标准溶液的发射谱线强度。以各标准溶液钠的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标、相应的发射谱线强度为纵坐标,绘制工作曲线。

注:可根据不同仪器灵敏度、待测元素含量调整标准曲线钠的质量浓度。

6.1.4.2 试样溶液的测定

将试样溶液或经稀释一定倍数后,在与测定标准系列溶液相同的仪器条件下,测定其发射谱线强度,在工作曲线上查出相应钠的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)。

6.1.4.3 空白试验

除不加试样外,其他步骤同试样溶液的测定。

6.1.5 试验数据处理

钠(Na)含量以质量分数 ω_2 计,单位为%,按公式(3)计算。

$$\omega_2 = \frac{(\rho - \rho_0)D \times 250}{m \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ρ ——由工作曲线查出的试样溶液钠质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——由工作曲线查出的空白溶液中钠质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

D ——测定时试样溶液的稀释倍数；

250 ——试样溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

m ——试样质量的数值，单位为克(g)；

10^6 ——将克换算成微克的系数。

以重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留到小数点后 2 位。

6.1.6 精密度

在重复性条件下，获得的 2 次独立测试结果的相对相差不大于 15%。在再现性条件下，获得的 2 次独立测试结果的相对相差不大于 30%。钠含量低于 0.15% 时，重复性和再现性条件下的相对相差结果均不做要求。

注：相对相差(%)是 2 次测定结果的绝对差值与 2 次测量结果的算术平均值之比乘以 100。

6.2 火焰光度计法

6.2.1 原理

试样溶液中的钠原子被火焰的热能所激发，当被激发的电子从较高能级跃迁到较低能级时，放出一定的能量而产生固定波长的谱线，通过光电系统对辐射光能的测量，从而测得试样中的钠含量。

6.2.2 试剂和材料

除非另有说明，所用试剂和溶液的配制均应符合 HG/T 2843 的规定；实验用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水要求。

6.2.2.1 钠标准储备液： $\rho(\text{Na}) = 1\,000\ \mu\text{g/mL}$ 。或使用经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

6.2.2.2 液化石油气。

6.2.3 仪器设备

火焰光度计。

6.2.4 分析步骤

6.2.4.1 工作曲线的绘制

分别吸取钠标准溶液(6.2.2.1) 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。此标准系列钠的质量浓度分别为 0.00 $\mu\text{g/mL}$ 、5.00 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、15.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 、30.0 $\mu\text{g/mL}$ 、40.0 $\mu\text{g/mL}$ 。以 0.00 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液调节火焰光度计的零点，由低浓度到高浓度分别测定各标准溶液的辐射强度。以各标准溶液钠的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标、相应的辐射强度为纵坐标，绘制工作曲线。

注：可根据不同仪器灵敏度、待测元素含量调整标准曲线钠的质量浓度。

6.2.4.2 试样溶液的测定

将试样溶液或经稀释一定倍数后，在与测定标准系列溶液相同的仪器条件下，测定其辐射强度，在工作曲线上查出相应钠的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)。

6.2.4.3 空白试验

除不加试样外，其他步骤同试样溶液的测定。

6.2.5 试验数据处理

按 6.1.5 的规定执行。

6.2.6 精密度

按 6.1.6 的规定执行。

6.3 电感耦合等离子体发射光谱法

6.3.1 原理

试样溶液中的钠在电感耦合等离子(ICP)光源中原子化并激发至高能态，处于高能态的原子跃迁至基态时产生具有特征波长的电磁辐射，发射谱线强度与钠原子浓度成正比，从而测得试样中的钠含量。

6.3.2 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂和溶液的配制均应符合 HG/T 2843 的规定;实验室用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水要求。

6.3.2.1 钠标准溶液: $\rho(\text{Na}) = 1\,000\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 。或使用经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液。

6.3.2.2 氩气(Ar):氩气(纯度 $\geq 99.995\%$)或液氩(纯度 $\geq 99.995\%$)。

6.3.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.3.4 试验步骤

6.3.4.1 工作曲线的绘制

分别吸取钠标准溶液(6.3.2.1) 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶中,用水定容,混匀。此标准系列钠的质量浓度分别为 0.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、20.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、40.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、60.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、80.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。测定前,根据待测元素性质和仪器性能,进行氩气流量、观测高度、射频发生器功率、积分时间等测量条件优化。然后用等离子体发射光谱仪在波长 589.592 nm 处测定各标准溶液的发射谱线强度。以各标准溶液钠的质量浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标、相应的发射谱线强度为纵坐标,绘制工作曲线。

注:可根据不同仪器灵敏度、待测元素含量调整标准曲线的质量浓度。

6.3.4.2 试样溶液的测定

将试样溶液或经稀释一定倍数后,在与测定标准系列溶液相同的仪器条件下,测定其发射谱线强度,在工作曲线上查出相应钠的质量浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

6.3.4.3 空白试验

除不加试样外,其他步骤同试样溶液的测定。

6.3.5 试验数据处理

按 6.1.5 的规定执行。

6.3.6 精密度

按 6.1.6 的规定执行。

7 试样含水量测定

若计算结果以烘干基计,风干试样含水量测定按 GB/T 8576 的规定执行。