

全自动凯氏定氮仪测定有机肥中总氮含量

冯敏铃¹, 刘铭扬^{2*}, 李盛安², 黄宝荣²

(1. 中山市农产品质量安全检验所, 广东中山 528403; 2. 中山市农业科技推广中心土肥站, 广东中山 528403)

摘要 [目的] 建立全自动凯氏定氮仪测定有机肥中总氮含量的方法。[方法] 有机肥加入浓硫酸和催化剂(4.5 g $K_2SO_4 + 0.5$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 在凯道森高效消化系统消解, 用全自动凯氏定氮仪进行测定, 能简单高效地测定有机肥中总氮含量。[结果] 该方法与国家标准 GB/T 17767.1—2008、行业标准 NY/T 525—2021 进行样品试验比对, 检测结果并无明显差异; 与相关标准比较检测时间缩短, 且能进行大批量样品检测。[结论] 该方法适合于基层肥料检测技术人员操作使用。

关键词 全自动凯氏定氮仪; 有机肥; 总氮; 含量测定

中图分类号 TQ 440.2⁺² 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2022)08-0169-02

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2022.08.047



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of Total Nitrogen in Organic Fertilizer by Automatic Kjeldahl Nitrogen Analyzer

FENG Min-ling¹, LIU Ming-yang², LI Sheng-an² et al (1. Zhongshan Agricultural Products Quality and Safety Inspection Institute, Zhongshan, Guangdong 528403; 2. Zhongshan Agricultural Science and Technology Extension Center, Zhongshan, Guangdong 528403)

Abstract [Objective] To establish a method for the determination of total nitrogen in organic fertilizer by Automatic Kjeldahl nitrogen analyzer. [Method] Organic fertilizer was digested by adding concentrated sulfuric acid and catalyst (4.5 g $K_2SO_4 + 0.5$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) in the high efficiency digestion system of kadawson. The total nitrogen content in organic fertilizer could be determined simply and efficiently by Automatic Kjeldahl nitrogen analyzer. [Result] Compared with the national standard GB/T 17767.1—2008 and the industry standard NY/T 525—2021, the results showed no significant difference. Compared with the relevant standards, the detection time was shortened, and it could be used to detect a large number of samples. [Conclusion] This method is suitable for grass-roots fertilizer testing technicians.

Key words Automatic Kjeldahl nitrogen analyzer; Organic fertilizer; Total nitrogen; Content determination

现代农业由于大量施用化肥导致土壤板结、盐化, 土壤质地越来越差, 产量越来越低。为了减少化肥、农药施用量, 有效地改善土壤质地, 提高蔬菜、瓜果的品质, 打造绿色农产品, 我国多地积极推动化肥施用量零增长, 大力发展有机肥替代化肥。有机肥料不但能持续较长时间供给作物必需的多种营养元素, 同时还可供给多种活性物质, 又能刺激作物生长, 还能增强土壤微生物活动, 提高土壤养分的有效性。随着“有机农业、绿色食品”兴起和发展, 有机肥料已成为未来农业生产用肥的主要发展趋势^[1-2]。正确掌握有机肥中总氮含量对农业生产有重要的指导作用。目前有机肥料中总氮的测定主要参照国家标准 GB/T 17767.1—2008《有机-无机复混肥料的测定方法 第1部分: 总氮含量》及行业标准 NY/T 525—2021《有机肥料》进行检测。上述2种标准前处理将有机肥加入硫酸-过氧化氢后进行加热消解, 消解时产生大量泡沫, 对实验人员造成一定的危险。消解过程要么泡沫急剧产生涌出造成消解失效, 要么涌上来的泡沫贴在烧瓶颈上不易消解完全, 造成结果偏低, 因此消解时需要小心进行, 耗费大量时间^[3]。

氮素是植物体内特别重要的一个营养元素, 是构成蛋白质的主要成分。氮素能限制植物生长及产量形成, 获取方式主要来自肥料。氮肥主要包括碳酸氢铵、尿素、硝铵、氨水、氯化铵、硫酸铵等。有机肥中氮元素常以不同形式存在, 按照化合物形态的不同可以分为铵态氮、硝态氮、酰胺态氮和

有机态氮等, 不同形态的氮对果蔬的生理作用不同, 检测方法亦不同^[4-7]。笔者采用凯道森高效消化系统能针对不同形态氮的有机肥进行消解, 方便检测人员进行操作提高了安全性, 为中山市推动有机肥替代化肥提供简单、实用、高效的检测方法, 适合于基层肥料检测技术人员操作使用, 正确掌握有机肥中总氮含量有利于科学指导农业生产^[8-10]。

1 材料与方法

1.1 试剂 硫酸、氢氧化钠、硼酸(广州化学试剂厂, GR); 盐酸标准试剂(0.05 mol/L, 博林达); 催化剂(4.5 g $K_2SO_4 + 0.5$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$)。

1.2 仪器与设备 凯道森高效消化系统(德国格哈特, KT/KT-L); 全自动凯氏定氮仪(德国格哈特, Vapodest 50s); 电子天平(Precisa公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 有机肥样品制备。 从中山市各农户采集具有代表性有机肥样品, 样品自然风干, 经多次缩分后, 取 100 g 样品经石英研磨, 过 60 目尼龙筛, 装入聚乙烯广口瓶, 放置干燥阴凉处密封保存。

1.3.2 有机肥样品前处理。 用无氮称量纸准确称取 1 g (精确至 0.000 1 g) 有机肥样品, 将样品置于 250 mL 消化管底部, 并用少量超纯水冲洗管壁上的样品, 缓慢加入 10 mL 浓硫酸、一个催化剂(4.5 g $K_2SO_4 + 0.5$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 小心摇匀, 在消化管口放一个弯颈漏斗, 静置过夜。放入凯道森高效消化系统中, 按照设置好的升温条件(表 1) 进行消解, 直至溶液变为淡蓝色, 冷却、待测。

1.3.3 有机肥样品空白试验。 除称取样品外, 试剂用量和试验操作同“1.3.2”。

基金项目 中山市社会公益科技研究项目(2019B2022, 2019B2024)。

作者简介 冯敏铃(1987—), 女, 广东中山人, 高级农艺师, 硕士, 从事农业环境监测保护和农业技术的科研与推广工作。* 通信作者, 工程师, 从事农业环境污染、土壤养分分析工作。

收稿日期 2021-08-20

表1 凯道森高效消化系统程序升温条件

Table 1 The heating conditions for the program of the Kadawson high-efficiency digestion system

序号 No.	温度 Temperature//℃	保持时间 Hold time//min
1	120	30
2	170	30
3	280	45
4	400	90

1.3.4 有机肥总氮的测定。将消化管放入全自动凯氏定氮仪中,设置程序为加入 50 mL 超纯水、40 mL(30%)氢氧化钠溶液,反应 2 min 后,开始加热,用 60 mL(2%)硼酸溶液吸收。在蒸馏的过程中,硼酸溶液吸收不断蒸馏出的氨水,同时往蒸馏液中加入 0.05 mol/L 盐酸标准溶液进行滴定,直至滴回起始的 pH。记录消耗盐酸标准溶液的体积。

2 结果与分析

2.1 检测方法的对比 将同一样品按照国家标准《有机-无机复混肥料的测定方法 第 1 部分:总氮含量》(GB/T 17767.1—2008)、行业标准《有机肥料》(NY/T 525—2021)中总氮含量测定,进行有机肥料总氮含量的测定。同一检测标准采用 3 个平行样品测试,选取相近 2 个结果的平均数为检测结果,对比结果如表 2 所示。该研究与国家标准及行业标准检测结果对比并无明显差异。但上述 2 种标准样品采用直接消解,前处理步骤烦琐,自动化程度不高,对检测人员具有一定的危险性。而该方法样品前处理简单,有机肥消解完成后即可用全自动凯氏定氮仪测定,大大缩短整个检测时间,满足大批量样品检测需要。

表2 不同检测方法测定有机肥中总氮含量的对比

Table 2 Comparison of different detection methods for the determination of total nitrogen content in organic fertilizers %

序号 No.	有机肥 Organic fertilizer	GB/T 17767.1 —2008	NY/T 525 —2021	该研究方法 This method
1	鸡粪有机肥	1.42	1.41	1.39
2	猪粪有机肥	2.19	2.17	2.22
3	牛粪有机肥	4.24	4.26	4.23
4	羊粪有机肥	0.68	0.67	0.69

2.2 催化剂的选择 有机肥中总氮的测定涉及样品消解和消解液中氮元素的定量,为了加快消化的速度,需要加入硫酸钾或者硫酸钠,以及催化剂。在消解过程中应用的催化剂种类很多,消化温度依靠催化剂的选择来决定,浓硫酸本身的沸点是 337 ℃,当加入适当的催化剂(相当于盐的作用),可以使浓硫酸的沸点达到 380 ℃。经过多次试验,汞或者氧化钒是最好的催化剂。目前,出于对生态环境的保护已减少此类催化剂的使用。为了达到同样的效果,该试验探索选用浓硫酸和催化剂(4.5 g K₂SO₄+0.5 g CuSO₄·5H₂O)作为消解试剂使用,试验表明,选用此试剂不仅能有效解决消化温度不够的问题,还能加快消解速率,减少氮的逸出,满足试验需求。

2.3 有机肥消解对比 选用目前广泛应用的 H₂SO₄-H₂O₂

消解法,有以下几个方面的弊端:第一,H₂O₂ 是易制爆管控试剂,不适宜大批量检测样品的应用;第二,在消解一些复杂有机肥样品时,需要不断加入 H₂O₂ 消除杂质,最后消解液才能达到无色或淡黄色清液,试验人员必须时刻在旁观察试验状态;第三,传统方法仅能进行单一样品消解。使用凯道森高效消化系统,能同时消解 20 个样品,设置好程序升温条件,能极大地解放人力,提高试验的效率。综合考虑,该试验选用浓硫酸、催化剂(4.5 g K₂SO₄+0.5 g CuSO₄·5H₂O)和凯道森高效消化系统,对样品进行前处理消解。

2.4 有机肥总氮的测定结果 选择中山市 4 种有机肥样品进行试验,结果如表 3 所示。通过分析测定结果,发现有机肥 A、B、C 3 个品种的总氮含量均大于 1.00%,而方法允许差均小于 0.06%;有机肥 D 的总氮含量为 0.66%,方法允许差均小于 0.04%。从有机肥总氮的试验结果表明,此方法符合 NY/T 525—2021 方法中总氮含量平行测定结果允许绝对差值要求。

表3 有机肥总氮的测定结果

Table 3 Determination results of total nitrogen in organic fertilizers %

有机肥 Organic fertilizer	总氮含量 Total nitrogen content	允许差 Admissible error
A	1.40	0.03
B	2.17	0.04
C	4.24	0.03
D	0.66	0.02

3 小结

我国推广应用有机肥料,对促进农业与资源、农业与环境以及人与自然和谐友好发展,从源头上促进农产品安全、清洁生产,保护生态环境都有重要意义。该研究建立全自动凯氏定氮仪测定有机肥中总氮含量的方法,与国家标准 GB/T 17767.1—2008、行业标准 NY/T 525—2021 进行样品试验比对,结果表明检测结果并无明显差异。有机肥消解完成后经全自动凯氏定氮仪测定,大大缩短整个检测时间,且能进行大批量样品检测。方法前处理采用凯道森高效消化系统,浓硫酸和催化剂(4.5 g K₂SO₄+0.5 g CuSO₄·5H₂O)消解,减少了易制爆试剂 H₂O₂ 的使用,加快了消解的速率,减少了人力成本,且回收率和精密度能达到检测方法的要求,能够满足日常基层技术人员测定有机肥总氮需求。

参考文献

- [1] 田野,刘善江,马良,等.有机肥料中重金属测定综述[J].中国农学通报,2011,27(7):16-21.
- [2] 刘莉,刘静.有机肥替代化肥技术推广模式与效果评价[J].中国农业科技导报,2021,23(6):13-22.
- [3] 肖植特,毛红祥,王蕾,等.有机肥料中氮磷钾测定前处理方法改进研究[J].云南化工,2014,41(5):49-51.
- [4] 彭丽娟,倪明,李琴,等.一种基于常压消解仪同时测定烟用有机肥中总氮、总磷、总钾含量的样品前处理方法[J].云南化工,2020,47(11):27-30.
- [5] 蒋益中.微波消解技术在有机肥料总养分测定中的应用[J].现代测量与实验室管理,2013,21(2):12-13,38.
- [6] 李前.浅谈有机肥料的主要成分测定[J].科技致富向导,2021(15):217.

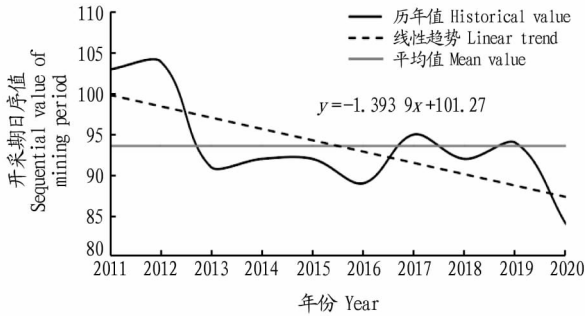


图 1 2011—2020 年黄梅禅茶春季开采期的变化趋势

Fig.1 Change trend of Zen tea in Huangmei County in spring mining period from 2011 to 2020

度、日照时数的相关性,结果见表 4。由表 4 可见,禅茶开采期与气温、降水量和相对湿度呈负相关,其中与 3 月平均气温呈极显著负相关($P < 0.01$),与 2 月平均气温、1 月降水量呈显著负相关($P < 0.05$),说明后期气温升高和前期降水量增多,开采期提前,反之,气温降低和降水量减少,开采期推迟,适宜的湿度利于禅茶的萌发及品质的形成。另外,开采期与降水天数、日照时数和相对湿度的相关系数均未通过 0.05 水平的显著检验。

表 4 禅茶春季开采期与 1—3 月各气象因子的相关系数

Table 4 The correlation coefficient between the spring mining period of Zen tea and various meteorological factors from January to March

月份 Month	平均气温 Mean temperature	降水日数 Precipitation days	降水量 Precipitation	日照时数 Sunshine hours	相对湿度 Relative humidity
1	-0.364	-0.491	-0.591*	0.144	-0.495
2	-0.507*	-0.011	-0.178	0.254	-0.188
3	-0.880**	0.125	-0.296	-0.284	-0.339

注: *、** 分别表示通过 0.05 和 0.01 水平的显著性检验

Note: *, ** represent the significance test at the 0.05 and 0.01 levels, respectively

进一步分析禅茶开采期与逐旬平均气温的相关性(表 5)可知,禅茶开采期与 2 月下旬、3 月上中旬平均气温的相关性较好,呈显著负相关,说明后期气温越高,禅茶开采期提前

表 5 禅茶春季开采期与旬平均气温的相关系数

Table 5 The correlation coefficient between the spring mining period of Zen tea and the ten-day average temperature

时段 Period	1 月 January	2 月 February	3 月 March
上旬 The first ten-day period of a month	-0.346	-0.061	-0.651*
中旬 The middle ten days of a month	-0.212	-0.331	-0.691*
下旬 The last ten-day of a month	-0.257	-0.630**	-0.349

注: *、** 分别表示通过 0.05 和 0.01 水平的显著性检验

Note: *, ** represent the significance test at the 0.05 and 0.01 levels, respectively

(上接第 170 页)

[7] 马凡凡,邢素林,甘曼琴,等.有机肥替代化肥对水稻产量、土壤肥力及农田氮磷流失的影响[J].作物杂志,2019(5):89-96.
[8] 于晓菲,商姗姗,赵丽芳,等.有机肥料中总氮测定方法的改进[J].现代

越明显。

3.3 预报模型的建立与验证 通过对 2011—2020 年禅茶开采期日序与 1—3 月逐旬逐月的气温、相对湿度、日照时数和降水量进行逐步回归分析,在 3 月中旬建立禅茶开采期预报模型,模型方程为 $y = 160.982 - 1.519x_1 - 3.922x_2 - 0.100x_3 - 0.008x_4$ ($R^2 = 0.969, P < 0.01$),式中, x_1 为 2 月平均气温, x_2 为 3 月平均气温, x_3 为 1 月相对湿度, x_4 为 1 月降水量。

利用 2021 年气象数据对预报方程进行检验,结果表明预报效果较好,预报开采期日序为 86.51,实际开采期日序为 85,预测误差 1.5 d 左右。

4 结论

近 30 年(1991—2020 年)黄梅县平均气温 17.6 °C,年平均降水量 1 358.5 mm,雨日多,空气湿度大,气候资源有利于茶树生长,北部具有显著的立体山地气候特征,适宜名优茶的生产,北部山区禅茶开采时间比北部地区平均晚 7~10 d。

近 10 年(2011—2020 年)黄梅禅茶春季开采期呈逐年提前的趋势,平均开采期在 4 月 4 日,最早在 3 月 25 日(2020 年),最晚是 4 月 11 日(2012 年);开采期与气温的相关性较高,其次是降水量;其中与 3 月平均气温呈极显著负相关,与 2 月平均气温、1 月降水量呈显著负相关,说明 2、3 月份气温升高和 1 月降水量增多,禅茶开采期提前越明显;与降水天数、日照时数和相对湿度无显著相关性,因此建立禅茶春季开采期的预报模型以气温、降水量为主。

此外,禅茶开采时间除与气象因素有关外,还与土壤条件、茶树品种特性、修剪时间、采摘技术以及病虫害等都有一定关系,但气温还是对禅茶采收起决定性作用,因此需要结合黄梅采收前期气候特点,避免灾害性天气影响,适时采收。

参考文献

[1] 娄伟平,孙科.浙江茶叶气象[M].北京:气象出版社,2013.
[2] 黄寿波.气象因子与茶树生育、产量、品质的关系[J].中国农业科学,1986,19(4):96.
[3] 陈荣冰.影响春茶开采期的因素[J].福建茶叶,1989,11(1):24-26.
[4] 姜燕敏,金志凤,李松平,等.浙南春茶开采前后气象条件分析及开采期预报[J].中国农业气象,2015,36(2):212-219.
[5] 汪春园,徐华安.春茶谷雨前产量与时段气象因子的关系[J].中国农业气象,1998,19(3):20-22.
[6] 徐莎莎.扬州茶叶生产气候因素和开采期分析[J].安徽农业科学,2018,46(30):186-189,208.
[7] 杨爱萍,陶瑶,汪建军,等.婺源春茶开采期的预报模型[J].江西农业学报,2020,32(5):112-115.
[8] 陈健.浙中南春茶采摘期的气象条件分析及预报模型建立[J].浙江农业科学,2018,59(5):722-724,727.
[9] 缪强,金志凤,羊国芳,等.龙井 43 春茶适采期预报模型建立及回归检验[J].中国茶叶,2010,32(6):22-24.
[10] 朱永兴,过婉珍.春茶适采期预报模型的建立[J].茶叶科学,1993,13(1):9-14.
[11] 过婉珍,朱永兴.春茶适采期的中期预报[J].茶叶,1991,17(4):28-29.
[12] 姜润,钱半吨,蒋文妍,等.‘白叶 1 号’茶树品种在溧阳开采期预测研究[J].茶叶,2014,40(3):134-137.

农业科技,2018(15):207,212.
[9] 周博,朱振国,周建斌,等.杨凌地区不同畜禽有机肥养分及重金属含量研究[J].土壤通报,2013,44(3):714-718.
[10] 殷萍,孟兆芳,陈秋生.杜马斯燃烧法与凯氏定氮法测定肥料中总氮含量的比较研究[J].天津农业科学,2012,18(6):30-33.