

国家标准

《肥料中总氮含量的测定 杜马斯燃烧法》

编制说明

(征求意见稿)

四川省危险化学品质量监督检验所
上海化工院检测有限公司、深圳市芭田生态工程股份有限公司等
二〇二二年二月

目录

一、工作简况	2
1、任务来源.....	2
2、制定标准的目的和意义.....	2
3、国内外相关分析方法的研究.....	3
4、主要工作过程	4
二、标准编制原则和主要内容	4
1、标准编制原则	4
标准主要内容的论据	5
三、主要验证实验	5
1、内部验证实验	5
1.1 线性范围	5
1.2 检出限.....	6
1.3 精密度实验.....	6
1.4 回收率实验.....	7
2、外部验证实验.....	9
2.1 外部验证试验情况.....	9
2.2 一致性和离群值的检验	9
3、杜马斯燃烧法与蒸馏法数据比对	12
四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况	13
五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性	13
六、重大分歧意见与处理经过与依据	14
七、国家标准作为推荐性国家标准的建议	14
八、贯彻标准的要求和措施建议.....	14
九、废止现行相关标准的建议	14
十、其它应予说明的事项	14
参考文献.....	15

肥料中总氮含量的测定 杜马斯燃烧法

一、工作简况

1、任务来源

本标准制定任务由国标委发〔2020〕48号《国家标准化管理委员会关于下达2020年第三批推荐性国家标准制修订计划的通知》下达，计划编号为20203783-T-606，由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会（SAC/TC 105）归口，四川省危险化学品质量监督检验所、上海化工院检测有限公司、深圳市芭田生态工程股份有限公司等单位共同承担起草。

2、制定标准的目的和意义

氮作为一种主要的生命元素和自然组分，对生命体乃至整个生态系统起着重要作用，是农业生产领域分析研究的重要化学元素之一。肥料中氮素的总贮量及其存在状态，与作物的产量在某种条件下有一定的正相关，故总氮含量的测定也是常规测试项目之一。

肥料按形态可分为液体肥料和固体肥料；按溶解性可分为水溶性肥料、非水溶性肥料；按肥料的来源与组分，可分为有机肥料和无机肥料。国内肥料种类多，氮元素在其中的存在形态不同，主要有铵态氮、硝态氮、酰胺态氮、有机态氮等几种，对于测试样品的前处理是根据氮形态的不同选择不同的处理方法，此处理方法步骤繁琐、处理周期较长，所用试剂具有强腐蚀性并污染环境。

随着国家对环境保护的日益重视，对环境的治理力度不断加大，尤其对化学品废液、废物等排放的限制更加严格和近年来人工成本的不断升高，自动化程度高、分析速度快、精密度和准确度高、对环境污染小的检测方法越来越受欢迎，同时也是科学检测技术发展的必然趋势。

杜马斯燃烧定氮法适用于所有肥料样品，适应现代检测技术发展趋势，符合人们对智能化的需求。杜马斯燃烧法测氮在饲料、农产品、食品方面应用相对较早，应用于肥料要晚些。目前，现有肥料标准中，NY/T 1977-2010《水溶肥料 总氮、磷、钾含量的测定》总氮的检测方法中使用了杜马斯燃烧法，但该方法适用范围受限，且仪器种类单一，为规范该方法在肥料中测总氮的应用，同时也为肥料生产企业和检测机构以及监督部门提供快速有效的检测方法制定了本标准。

3、国内外相关分析方法的研究

肥料中总氮含量测定的主要方法是 GB/T 8572 《复混肥料中总氮含量测定 蒸馏后测定法》，此方法虽经典，但过程繁琐，且在整个过程中使用大量腐蚀性试剂、产生大量的废液、废渣；其次是 GB/T 22923《肥料中氮磷钾的自动分析仪测定法》此方法中测总氮样品也需经过复杂的前处理；NY/T 1977-2010《水溶肥料 总氮、磷、钾含量的测定》总氮的检测方法中使用了杜马斯燃烧法，但该方法适用范围受限，且仪器种类单一。对于杜马斯燃烧法测总氮美国农业部协会标准 93 年^[1] 已开始应用，Sarich^[2] 等利用杜马斯法元素分析仪和凯氏蒸馏滴定法对肥料中全氮进行测定，发现两种方法测定结果无差异。

4、主要工作过程

2020年12月，国家标准化管理委员会、全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会下发计划后，根据标准起草规范成立标准起草小组，指定主要起草人员，从文献调研到实验摸索并提出了初步工作方案。标准起草小组对国内外的相关标准和资料开展了广泛地调研收集工作，为标准制定提供依据。同时收集了大量不同类型的肥料样品开展试验条件的选择和优化，包括肥料样品的制样处理方法、试验条件等。随后进行方法验证工作，通过重复性试验，确定方法的精密度；通过加标回收试验，研究方法的准确性。开展了实验室间比对工作，并进行试验交流，收集数据结果，在此基础上形成了征求意见稿及编制说明。

二、标准编制原则和主要内容

1、标准编制原则

在编制过程中，本研究组查阅了国内外有关文献资料，参考了各行业部门制定的同类标准方法，遵循“先进性、实用性、统一性、规范性”的原则，注重标准的可操作性，完成了检测方法的研究工作，形成了标准送审稿和编制说明。本方法的主要参数、公式、性能要求等主要依据 GB/T 1.1《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 27417《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》以及 GB/T 639.2-2004《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》

对方法学进行了考察和数据处理。标准制定符合我国国情，方法满足肥料中总氮含量的测定要求，准确可靠，且具有普遍适用性，易于推广。

标准主要内容的论据

通过调整实验条件，改进检测方法，建立了肥料中总氮含量测定的杜马斯燃烧法。该方法无需样品前处理，仪器自动进样，具有准确、快速、简单、灵敏等优点。通过实验确定该方法的检出限为 0.1mg。

三、主要验证实验

1、内部验证实验

验证内容包括方法线性范围、检出限、精密度、回收率实验等。

1.1 线性范围

以标准物质峰面积为纵坐标，标准物质重量为横坐标，绘制标准工作曲线不同标准物质的线性范围、线性回归方程和相关系数见表 1。

表 1 不同不同标准物质的线性范围、线性回归方程和相关系数

标准品	氮含量	类型	1	2	3	4	5	6	7	线性
甘氨酸	18.65	重量	0	35.13	63.74	90.35	121.05	151.42	181.42	r=0.9999
		峰面积	3383.61	111747.09	199797.56	281437.45	374817.48	471705.53	564879.6	
EDTA	9.59	重量	0	49.26	81.68	132.91	166.77	201.59	248.01	r=0.9999
		峰面积	3293.48	82134.64	132315.9	211779.19	265176.42	318948	394227.38	
烟酸	11.27	重量	0	45.01	80.07	122.82	161.1	209.33	243.21	r=0.9999
		峰面积	1423.46	87401.63	152344.02	233628.9	306064.5	395600.58	462474.45	
烟酰胺	22.71	重量	0	39.39	65.85	93.67	123.45	169.22	189.23	r=0.9999
		峰面积	3581.52	152160.73	250155.36	354372.41	466754.22	634439.18	712233.56	
D-天冬氨酸	10.32	重量	0	41.47	84.31	119.67	162.63	205.28	244.72	r=0.9999
		峰面积	2892.3	77846.1	152011.97	212803.63	287469.55	362615.43	432175.6	

尿素	46.4	重量	0	35.02	59.51	90.13	129.22	168.74	196.96	r=0.9998
		峰面积	3632.14	171055.92	303985.92	462790.02	658519.25	877320.16	1001189.74	

1.2 检出限

取连续 11 次平行测定试剂空白溶液的结果，根据国际理论与应用化学家联合会（IUPAC）规定（检出限等于 3 倍空白溶液响应值的标准偏差与标准曲线回归方程斜率的比值）计算测定方法的检出限，以检出限 3 倍确定方法的定量限。通过实验得该方法的检出限为 0.1mg，定量限位 0.3mg。

1.3 精密度实验

分别对含氮量不同的复合肥料、复合微生物肥料、有机肥料，有机无机复混肥料，大量元素水溶肥料，硝酸铵，磷酸一铵、氯化铵、尿素硝酸铵溶液等进行精密度实验。在相同条件下对每个样品进行 6 次重复测定，得到六组平行数据，技术七相对标准偏差，统计结果见表 2。由表 2 可见，本方法有较好的精密度。

表 2 样品精密度测试数据

样品名称	六次测定结果，%						平均值，%	标准偏差，%	相对标准偏差，%
复肥 1	27.23	27.52	27.29	27.40	27.40	27.39	27.37	0.101	0.368
复肥 2	15.49	15.56	15.47	15.41	15.33	15.44	15.45	0.078	0.503
复肥 3	11.68	11.74	11.53	11.61	11.58	11.60	11.62	0.075	0.645
复肥 4	9.20	9.13	9.20	9.16	9.18	9.17	9.17	0.027	0.290
复合微生物肥	6.23	6.14	6.09	6.06	6.31	6.18	6.17	0.092	1.498
有机肥料	3.81	3.82	3.88	3.84	3.84	3.86	3.84	0.026	0.667
有机无机复混肥	16.20	16.09	16.07	16.13	16.03	16.15	16.11	0.061	0.377
大量元素水溶肥	18.62	18.73	18.65	18.70	18.68	18.62	18.67	0.045	0.239
硝酸钾	13.79	13.63	13.80	13.53	13.79	13.68	13.70	0.110	0.802
磷酸一铵	9.42	9.47	9.58	9.59	9.57	9.53	9.53	0.068	0.717
氯化铵	25.93	25.89	26.08	26.04	26.23	26.05	26.04	0.120	0.462
尿素硝酸铵溶液	31.90	31.61	31.78	31.72	31.72	31.82	31.76	0.099	0.313

1.4 回收率实验

分别对含氮量不同的复合肥料、复合微生物肥料、有机肥料，有机无机复混肥料，大量元素水溶肥料，硝酸铵，磷酸一铵、氯化铵样品，按含氮量的 50%进行加标实验，测定结果见表 3。不同样品的加标回收率在 93.95%-102.02%之间。

表 3 样品加标回收测定结果

类型	称样量 mg	样品氮含量 mg	加标量 mg	加标后氮含量 mg	加标回收率 %	平均值 %
复肥 1 (不含硝氮)	84.68	23.18	4.32	34.70	99.62	98.93
	80.43	22.01	4.11	32.77	98.96	
	92.17	25.23	4.70	39.37	99.24	
	80.08	21.92	4.09	32.68	98.89	
	84.03	23.00	4.29	34.28	98.29	
	92.23	25.24	4.71	37.39	98.57	
复肥 2 (不含硝氮)	125.20	19.34	3.61	28.95	99.49	98.72
	110.96	17.14	3.20	25.46	99.08	
	110.09	17.01	3.17	25.30	98.91	
	113.42	17.52	3.27	26.03	98.78	
	119.26	18.43	3.44	29.62	98.28	
	129.19	19.96	3.72	29.17	97.77	
复肥 3 (含硝氮)	109.43	12.72	2.37	19.13	99.78	100.02
	100.90	11.72	2.19	17.65	99.44	
	110.96	12.89	2.40	19.29	99.89	
	101.44	11.79	2.20	18.01	99.99	
	98.17	11.41	2.13	17.18	100.55	
	102.15	11.87	2.21	17.86	100.47	
复肥 4 (含硝氮)	101.06	9.30	1.73	14.05	100.35	100.91
	94.76	8.72	1.63	13.24	100.98	
	103.38	9.51	1.77	14.45	101.40	
	97.14	8.94	1.67	13.64	101.01	
	112.35	10.34	1.93	15.67	101.08	
	104.81	9.64	1.80	16.64	100.67	
复合微生物肥	121.87	7.52	1.40	11.43	100.85	102.02
	155.74	9.61	1.79	14.80	103.02	
	142.28	8.78	1.64	13.61	103.59	
	150.92	9.31	1.74	14.20	101.70	

	135.49	8.36	1.56	12.81	102.09	
	148.28	9.15	1.71	13.85	100.85	
有机肥	190.08	7.30	1.36	11.11	99.71	101.87
	180.57	6.93	1.29	10.55	101.95	
	160.66	6.17	1.15	9.42	102.26	
	165.24	6.35	1.18	9.66	101.50	
	153.16	5.88	1.10	9.11	103.29	
	176.25	6.77	1.26	10.44	102.53	
有机无机肥	120.68	19.44	3.63	28.52	97.71	97.72
	121.94	19.64	3.66	28.78	97.84	
	100.00	16.11	3.00	23.63	97.77	
	115.87	18.67	3.48	27.29	97.35	
	124.33	20.03	3.74	30.76	97.60	
	122.17	19.68	3.67	28.87	98.07	
大量元素水溶肥 (含硝氮)	82.95	15.49	2.89	23.02	99.02	98.62
	94.90	17.72	3.30	26.45	98.60	
	100.27	18.72	3.49	27.75	98.98	
	92.41	17.25	3.22	25.56	98.45	
	90.39	16.88	3.15	25.11	98.06	
	78.62	14.68	2.74	21.70	98.60	
硝酸钾	83.46	11.43	2.13	16.38	94.04	93.95
	92.59	12.68	2.37	17.75	91.23	
	83.03	11.38	2.12	17.41	94.47	
	98.72	13.52	2.52	18.94	92.36	
	90.06	12.34	2.30	19.42	92.08	
	80.21	10.99	2.05	17.86	99.51	
磷酸一铵	152.26	14.51	2.71	22.30	102.35	101.95
	156.72	14.94	2.79	22.87	102.41	
	106.75	10.17	1.90	15.66	101.89	
	114.22	10.89	2.03	16.81	101.41	
	154.60	14.73	2.75	22.53	101.71	
	145.26	13.84	2.58	21.66	101.96	
氯化铵	77.48	20.17	3.76	30.07	99.38	99.44
	84.43	21.98	4.10	32.82	99.65	
	78.87	20.53	3.83	30.58	99.16	
	72.30	18.82	3.51	26.05	99.84	
	60.51	15.75	2.94	23.66	99.20	
	64.93	16.90	3.15	25.18	99.38	
备注：加标物质为甘氨酸标准品。						

2、外部验证实验

2.1 外部验证试验情况

本次邀请四家检测机构对各种类型肥料的总氮进行测定，对数据进行数理统计分析。四家实验室分别是：云南省化工产品质量监督检验站、四川省农业科学院分析测试中心、山东省产品质量监督检验院、河南心连心化肥检测有限公司。数据统计结果见表 4（数据结果按氮含量升序排列，代表 11 个水平）。

表 4 结果数据统计表

实验室	有机肥	复合微生物肥	复肥 4	磷酸一铵	复肥 3	硝酸钾	复肥 2	有机无机复混肥	大量元素水溶肥	氯化铵	复肥 1
实验室 1	3.75	5.98	9.33	9.83	11.94	14.18	15.89	16.20	19.32	25.21	28.54
	3.57	6.27	9.37	9.92	11.97	13.97	15.87	16.25	19.13	26.80	28.60
	3.67	6.12	9.35	9.72	11.99	14.01	15.84	16.19	19.25	26.79	28.67
实验室 2	3.95	6.35	9.13	9.71	11.63	13.69	15.34	15.77	18.80	25.93	27.57
	3.92	6.39	9.15	9.73	11.63	13.59	15.52	15.73	18.86	25.88	27.52
	3.93	6.36	9.14	9.68	11.62	13.67	15.46	15.77	18.84	25.96	27.58
实验室 3	3.83	6.14	9.13	9.80	11.67	13.80	15.44	15.79	18.93	26.22	27.61
	3.85	6.08	9.13	9.71	11.62	13.71	15.45	15.74	18.83	25.87	27.50
	3.84	6.11	9.09	9.74	11.68	13.73	15.51	15.90	18.93	25.93	27.59
实验室 4	3.89	6.38	9.24	10.22	11.44	13.33	16.39	16.71	19.77	27.61	28.87
	3.99	6.80	9.13	10.22	11.66	13.03	16.38	16.62	19.93	27.14	29.21
	3.96	6.59	9.18	10.17	11.78	12.92	16.43	16.70	19.72	27.34	29.06

2.2 一致性和离群值的检验

2.2.1 Mandel 一致性检验法

用 Mandel 的统计量 h 和统计量 k 检验一致性的图方法：对每个实验室的每个水平，计算实验室间的一致性统计量 h 和每个实验室内的一致性统计量 k ，以每个实验室的不同水平为一组进行描点作图，得到 Mandel h （图 1）和 k 图（图 2）。

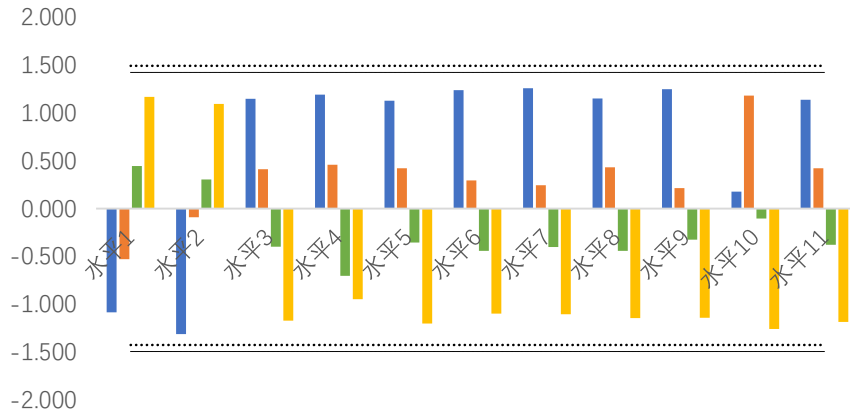


图 1 按实验室进行分组的实验室间一致性 Mandel 统计量 h

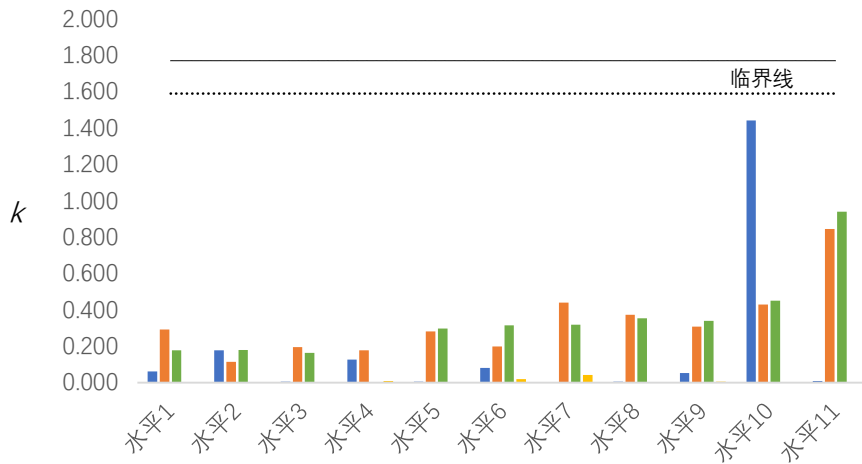


图 2 按实验室进行分组的实验室内一致性Mandel统计量 k

图中的水平虚线表示显著性水平分别为 1%和 5%时 Mandel 统计量 h 和统计量 k 的临界值。

h 图显示未出现离群值； k 图显示重复性测试结果没有很大的变异。

2.2.2 Cochran 检验法

应用 Cochran 检验，计算得到的检验统计量 C 的值列于表 5。

表 5 Cochran 检验统计量 C 的值

水平 j	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7	水平 8	水平 9	水平 10	水平 11	检验类型
C	0.0851	0.0496	0.0623	0.0553	0.0979	0.0862	0.133	0.120	0.0988	0.426	0.310	检验统计量

歧离值 (5%, $p=4$)	0.768	0.768	0.768	0.768	0.768	0.768	0.768	0.768	0.768	0.768	0.768	检验临界值
离群值 (1%, $p=4$)	0.864	0.864	0.864	0.864	0.864	0.864	0.864	0.864	0.864	0.864	0.864	

Cochran 检验表明 4 家实验室在所有水平上的检验统计量均小于显著水平为 5% 时临界值 0.768，所以不存在离群值。

Grubbs 检验法

应用 Grubbs 检验，对单元平均值进行检验，得到的检验统计量 G 的值列于表 6。

表 6 对单元平均值的 Grubbs 检验

水平 $j;p$	单个低值	单个高值	两个低值	两个高值	检验类型
1;4	1.083	1.167	0.0452	0.0346	Grubbs 检验 统计量
2;4	1.386	1.089	0.0568	0.150	
3;4	1.209	1.099	0.0742	0.0742	
4;4	0.909	1.091	0.0323	0.002	
5;4	1.164	1.164	0.0713	0.0849	
6;4	1.098	1.214	0.137	0.0645	
7;4	1.105	1.271	0.112	0.0522	
8;4	1.106	1.156	0.0726	0.0726	
9;4	1.131	1.250	0.291	0.079	
10;4	1.250	1.208	0.0213	0.029	
11;4	1.173	1.128	0.0634	0.0803	
歧离值 $p=4$	1.481	1.481	0.0002	0.0002	Grubbs 检验临界值
离群值 $p=4$	1.496	1.496	0.0000	0.0000	

对一个离群观察值的 Grubbs 检验, 大于 1% 临界值的为离群值;
大于 5% 临界值的为歧离值。

对两个离群观察值的 Grubbs 检验, 小于 1% 临界值的为离群值;
小于 5% 临界值的为歧离值。

针对该组数据进行 Grubbs 检验表明没有歧离值(亦无离群值)。

2.2.3 总平均值与标准差的计算

对两个样品中钠含量的平均值、 r 、 R 的计算结果列于表 7, 单位为%。

表 7 杜马斯燃烧法测总氮含量的平均值、 r 、 R 的计算值

样品/水平	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4	水平 5	水平 6	水平 7	水平 8	水平 9	水平 10	水平 11
实验室数	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
离群值	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平均值, x	3.85	6.30	9.20	9.87	11.72	13.64	15.79	16.11	19.19	26.39	28.19
重复性标准差, S_r	0.0527	0.129	0.0319	0.0583	0.0886	0.125	0.0528	0.0517	0.0799	0.482	0.0971
再现性标准差, S_R	0.137	0.251	0.109	0.232	0.181	0.412	0.451	0.429	0.450	0.773	0.756
重复性限, r	0.147	0.361	0.089	0.163	0.248	0.350	0.148	0.145	0.224	1.350	0.272
再现性限, R	0.385	0.703	0.304	0.649	0.506	1.154	1.263	1.201	1.261	2.164	2.116

3、杜马斯燃烧法与蒸馏法数据比对

对 11 个水平样进行蒸馏法和杜马斯法比对数据见表 8。

表 8 数据对比结果

项目	蒸馏法结果			杜马斯燃烧法						
	平行 1	平行 2	平均值	平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6	平均值
水平 1	3.88	3.92	3.90	3.81	3.82	3.88	3.84	3.84	3.86	3.84
水平 2	6.13	6.09	6.11	6.23	6.14	6.09	6.06	6.31	6.18	6.17
水平 3	9.24	9.48	9.36	9.20	9.13	9.20	9.16	9.18	9.17	9.17

水平 4	9.72	9.86	9.79	9.42	9.47	9.58	9.59	9.57	9.53	9.53
水平 5	11.48	11.71	11.60	11.68	11.74	11.53	11.61	11.58	11.60	11.62
水平 6	13.80	13.88	13.84	13.79	13.63	13.80	13.53	13.79	13.68	13.70
水平 7	15.38	15.66	15.52	15.49	15.56	15.47	15.41	15.33	15.44	15.45
水平 8	15.90	16.04	15.97	16.20	16.09	16.07	16.13	16.03	16.15	16.11
水平 9	18.61	18.79	18.70	18.62	18.73	18.65	18.70	18.68	18.62	18.67
水平 10	25.98	25.79	25.89	25.93	25.89	26.08	26.04	26.23	26.05	26.04
水平 11	27.33	27.54	27.44	27.23	27.52	27.29	27.40	27.40	27.39	27.37

综上所述：通过两种方法对数据结果进行比对，结果平均值的绝对差值于 0.02%-0.26%之间。同时对制样方式进行优化、对仪器方法进行优化，对所用试剂进行筛选，可以获得较好的检出限，稳定的回收率，较高的精密度。说明此方法简单实用、准确可靠。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

本标准等同采用已定稿的国际标准 ISO/FDIS 20620:2021(E)《肥料和土壤调理剂 燃烧法测定总氮》。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

我国现有标准中对肥料中总氮含量的燃烧法检测的规定仅有行业标准 NY/T 1977-2010《水溶肥料 总氮、磷、钾含量的测定》中 3.2 杜马斯燃烧法，无现行的国家标准方法可依，相对于 NY/T 1977-2010，《肥料中总氮含量的测定 杜马斯燃烧法》国家方法标准，在适用范围及方法条件上都比较全面，能够实现高效、智能、环保检测技术的发展，也为肥料行业质量监管提供一种快速检测技术手段。

六、重大分歧意见与处理经过与依据

无

七、国家标准作为推荐性国家标准的建议

本标准与方法标准，标准属性建议为推荐性标准。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议标准发布实施后，在全国肥料行业及相关检测实验室开展宣传贯彻培训活动，通过举办培训班，网络授课，视频录入等形式，使得本标准得到有效实施。

九、废止现行相关标准的建议

该标准属首次起草，无现行相关标准废止。

十、其它应予说明的事项

无。

参考文献

[1] AOAC Official Method 993.31. Nitrogen (Total) in Fertilizers. Combustion Method[S]. Gaithersburg,MD,USA: The Association of Analytical Communities.

[2] Sarich Ww,Sanner G,Simon C. Determination of total nitrogen in fertilizers by the analyzer macro N (processmodified by Dumas) in comparison with classicalKjeldahl distillation[J]. Agribiological Research-Zeitschrift Fur Agrarbiologie Agrikulturchemie Okologie,1996,49(1):38-51.

[3] ISO/FDIS 20620, Fertilizers and soil conditioners — Determination of total nitrogen by combustion.