

前 言

本标准代替 GB/T 14540.1—1993《复混肥料中钼的测定方法 硫氰酸钠分光光度法》、GB/T 14540.2—1993《复混肥料中硼的测定方法 甲亚胺-H 酸分光光度法》、GB/T 14540.3—1993《复混肥料中锰的测定方法》、GB/T 14540.4—1993《复混肥料中锌的测定方法》。

本标准与 GB/T 14540.1~GB/T 14540.4—1993 相比主要变化如下：

——增加了对铜、铁含量的测定方法，并对钼、锰、锌测定方法中试验溶液的制备统一采用稀盐酸提取。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：上海化工研究院、中国-阿拉伯化肥有限公司。

本标准主要起草人：商照聪、王连军、章明洪、杨晓霞、沙燕萍、杜显兰、金志强。

本标准于 1993 年首次发布。

美析仪

MACY INSTRU

业光度计系列生产厂

//www.macylab.com TEL:400-616

复混肥料中铜、铁、锰、锌、硼、钼含量的测定

1 范围

本标准规定了复混肥料(复合肥料)中铜、铁、锰、锌、硼、钼含量的测定方法。

本标准适用于复混肥料(复合肥料)中铜、铁、锰、锌、硼、钼含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 8571 复混肥料 实验室样品制备

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 试验方法

3.1 一般规定

本标准中所用试剂、水和溶液的配制,在未注明规格和配制方法时,均应按 HG/T 2843 之规定。

3.2 实验室样品制备

按 GB/T 8571 规定制备实验室样品。

3.3 试样溶液的制备

3.3.1 试剂和材料

盐酸溶液:1+5。

3.3.2 仪器

通常实验室仪器和电热板(功率为 1.8 kW~2.4 kW)。

3.3.3 试样溶液的制备

3.3.3.1 铜、铁、锰、锌、钼试样溶液的制备:称取 5 g~8 g 试样(精确至 0.001 g),置于 400 mL 高型烧杯中,加入 50 mL 盐酸溶液,盖上表面皿,在电热板上煮沸 15 min,取下,冷却至室温后转移到 250 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液后,保留滤液供测定铜、铁、锰、锌、钼用。

3.3.3.2 硼试样溶液的制备:称取 1 g~5 g 试样(预计试样中含硼 0.25 mg~5 mg),精确至 0.001 g,置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加水 150 mL,盖上表面皿,在电热板上煮沸 15 min,取下,冷却至室温后转移到 250 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液后,保留滤液供测定硼用。

3.3.4 空白溶液的制备

除不加试样外,其它步骤同试样溶液的制备。

3.4 铜含量测定 原子吸收分光光度法

3.4.1 原理

试样溶液中的铜,经原子化器将其转变成原子蒸气,产生的原子蒸气吸收从铜空心阴极灯射出的特征波长 324.6 nm 的光,吸光度的大小与铜基态原子浓度成正比。

3.4.2 试剂和材料

3.4.2.1 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$ ；3.4.2.2 铜标准溶液： 1 mg/mL ；3.4.2.3 铜标准溶液： 0.1 mg/mL 。吸取 10.0 mL 铜标准溶液(3.4.2.2)于 100 mL 量瓶中，用水稀释至刻度，混匀；

3.4.2.4 溶解乙炔。

3.4.3 仪器

3.4.3.1 通常实验室用仪器；

3.4.3.2 原子吸收分光光度计，配有空气-乙炔燃烧器和铜空心阴极灯。

3.4.4 分析步骤

3.4.4.1 工作曲线的绘制

按表 1 所示，吸取铜标准溶液(3.4.2.3)分别置于 5 个 100 mL 量瓶中，用盐酸溶液稀释至刻度，混匀。

表 1

铜标准溶液体积/mL	相应铜的浓度/ $(\mu\text{g/mL})$
0	0
0.5	0.5
1.0	1.0
2.0	2.0
3.0	3.0

进行测定前，根据待测元素性质，参照仪器使用说明书，进行最佳工作条件选择。

然后，于波长 324.6 nm 处，使用空气-乙炔氧化火焰，以铜含量为 0 的标准溶液为参比溶液，调节原子吸收分光光度计的吸光度为零后，测定各标准溶液的吸光度。

以各标准溶液的铜的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标，相应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

3.4.4.2 测定

将试样溶液不经稀释或根据铜含量将试样溶液用盐酸溶液稀释一定倍数后在与测定标准溶液相同的条件下，测得试样溶液的吸光度，在工作曲线上查出相应的铜浓度($\mu\text{g/mL}$)。

3.4.4.3 空白试验

采用空白溶液，其他步骤同样品测定。

3.4.5 分析结果的表述

铜(Cu)含量 w_1 ，以质量分数(%)表示，按式(1)计算：

$$w_1 = \frac{(c_1 - c_{01}) \times 250 \times D_1}{m_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c_1 ——由工作曲线查出的试样溶液中铜的浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

c_{01} ——由工作曲线查出的空白溶液中铜的浓度，单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$)；

250——试样溶液总体积，单位为毫升(mL)；

D_1 ——测定时试样溶液的稀释倍数；

m_1 ——试料的质量，单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

3.4.6 允许差

平行测定结果的相对偏差应符合表 2 要求。

表 2

%

铜的质量分数	相对偏差
<0.010	≤50
0.010~0.100	≤30
>0.100	≤15

3.5 铁含量测定 原子吸收分光光度法

3.5.1 原理

试样溶液中的铁,经原子化器将其转变成原子蒸气,产生的原子蒸气吸收从铁空心阴极灯射出的特征波长 248.3 nm 的光,吸光度的大小与铁基态原子浓度成正比。

3.5.2 试剂和材料

3.5.2.1 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$;

3.5.2.2 铁标准溶液:1 mg/mL;

3.5.2.3 铁标准溶液:0.1 mg/mL。吸取 10.0 mL 铁标准溶液(3.5.2.2)于 100 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,混匀;

3.5.2.4 溶解乙炔。

3.5.3 仪器

3.5.3.1 通常实验室用仪器;

3.5.3.2 原子吸收分光光度计,配有空气-乙炔燃烧器和铁空心阴极灯。

3.5.4 分析步骤

3.5.4.1 工作曲线的绘制

按表 3 所示,吸取铁标准溶液(3.5.2.3)分别置于 5 个 100 mL 量瓶中,用盐酸溶液稀释至刻度,混匀。

表 3

铁标准溶液体积/mL	相应铁的浓度/($\mu\text{g/mL}$)
0	0
1.0	1.0
2.0	2.0
3.0	3.0
4.0	4.0

进行测定前,根据待测元素性质,参照仪器使用说明书,进行最佳工作条件选择。

然后,于波长 248.3 nm 处,使用空气-乙炔氧化火焰,以铁含量为 0 的标准溶液为参比溶液,调节原子吸收分光光度计的吸光度为零后,测定各标准溶液的吸光度。

以各标准溶液的铁的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.5.4.2 测定

将试样溶液不经稀释或根据铁含量将试样溶液用盐酸溶液稀释一定倍数后在与测定标准溶液相同的条件下,测得试样溶液的吸光度,在工作曲线上查出相应的铁浓度($\mu\text{g/mL}$)。

3.5.4.3 空白试验

采用空白溶液,其他步骤同样品测定。

3.5.5 分析结果的表述

铁(Fe)含量 w_2 以质量分数(%)表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{(c_2 - c_{02}) \times 250 \times D_2}{m_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_2 ——由工作曲线查出的试样溶液中铁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_{02} ——由工作曲线查出的空白溶液中铁的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

250——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

D_2 ——测定时试样溶液的稀释倍数;

m_1 ——试料的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

3.5.6 允许差

平行测定结果的相对偏差应符合表4要求。

表 4 %

铁的质量分数	相对偏差
<0.010	≤50
0.010~0.100	≤30
>0.100	≤15

3.6 锰含量测定 原子吸收分光光度法

3.6.1 原理

试样溶液中的锰,经原子化器将其转变成原子蒸气,产生的原子蒸气吸收从锰空心阴极灯射出的特征波长 279.5 nm 的光,吸光度的大小与锰基态原子浓度成正比。

3.6.2 试剂和材料

3.6.2.1 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol/L}$;

3.6.2.2 锰标准溶液:1 mg/mL;

3.6.2.3 锰标准溶液:0.1 mg/mL。吸取 10.0 mL 锰标准溶液(3.6.2.2)于 100 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,混匀;

3.6.2.4 溶解乙炔。

3.6.3 仪器

3.6.3.1 通常实验室用仪器;

3.6.3.2 原子吸收分光光度计,配有空气-乙炔燃烧器和锰空心阴极灯。

3.6.4 分析步骤

3.6.4.1 工作曲线的绘制

按表5所示,吸取锰标准溶液(3.6.2.3)分别置于5个100 mL量瓶中,用盐酸溶液稀释至刻度,混匀。

表 5

锰标准溶液体积/mL	相应锰的浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)
0	0
0.5	0.5
1.0	1.0
1.5	1.5
2.0	2.0

进行测定前,根据待测元素性质,参照仪器使用说明书,进行最佳工作条件选择。

然后,于波长 279.5 nm 处,使用空气-乙炔氧化火焰,以锰含量为 0 的标准溶液为参比溶液,调节原子吸收分光光度计的吸光度为零后,测定各标准溶液的吸光度。

以各标准溶液的锰的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.6.4.2 测定

将试样溶液不经稀释或根据锰含量将试样溶液用盐酸溶液稀释一定倍数后在与测定标准溶液相同的条件下,测得试样溶液的吸光度,在工作曲线上查出相应的锰浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

3.6.4.3 空白试验

采用空白溶液,其他步骤同样品测定。

3.6.5 分析结果的表述

锰(Mn)含量 w_3 以质量分数(%)表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{(c_3 - c_{03}) \times 250 \times D_3}{m_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

c_3 ——由工作曲线查出的试样溶液中锰的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_{03} ——由工作曲线查出的空白溶液中锰的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

250——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

D_3 ——测定时试样溶液的稀释倍数;

m_1 ——试料的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

3.6.6 允许差

平行测定结果的相对偏差应符合表 6 要求。

表 6

%

锰的质量分数	相对偏差
<0.010	≤50
0.010~0.100	≤30
>0.100	≤15

3.7 锌含量测定 原子吸收分光光度法

3.7.1 原理

试样溶液中的锌,经原子化器将其转变成原子蒸气,产生的原子蒸气吸收从锌空心阴极灯射出的特征波长 213.9 nm 的光,吸光度的大小与锌基态原子浓度成正比。

3.7.2 试剂和材料

3.7.2.1 盐酸溶液; $c(\text{HCl})=0.5 \text{ mol}/\text{L}$;

3.7.2.2 锌标准溶液;1 mg/mL;

3.7.2.3 锌标准溶液;0.01 mg/mL。吸取 10.0 mL 锌标准溶液(3.7.2.2)于 1 000 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,混匀;

3.7.2.4 溶解乙炔。

3.7.3 仪器

3.7.3.1 通常实验室用仪器;

3.7.3.2 原子吸收分光光度计,配有空气-乙炔燃烧器和锌空心阴极灯。

3.7.4 分析步骤

3.7.4.1 工作曲线的绘制

按表 7 所示,吸取锌标准溶液(3.7.2.3)分别置于 5 个 100 mL 量瓶中,用盐酸溶液稀释至刻度,混匀。

表 7

锌标准溶液体积/mL	相应锌的浓度/($\mu\text{g/mL}$)
0	0
0.5	0.05
1.0	0.10
2.0	0.20
4.0	0.40

进行测定前,根据待测元素性质,参照仪器使用说明书,进行最佳工作条件选择。

然后,于波长 213.9 nm 处,使用空气-乙炔氧化火焰,以锌含量为 0 的标准溶液为参比溶液,调节原子吸收分光光度计的吸光度为零后,测定各标准溶液的吸光度。

以各标准溶液的锌的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.7.4.2 测定

将试样溶液经稀释或根据锌含量将试样溶液用盐酸溶液稀释一定倍数后在与测定标准溶液相同的条件下,测得试样溶液的吸光度,在工作曲线上查出相应的锌浓度($\mu\text{g/mL}$)。

3.7.4.3 空白试验

采用空白溶液,其他步骤同样品测定。

3.7.5 分析结果的表述

锌(Zn)含量 w_4 以质量分数(%)表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{(c_4 - c_{04}) \times 250 \times D_4}{m_1 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

c_4 ——由工作曲线查出的试样溶液中锌的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_{04} ——由工作曲线查出的空白溶液中锌的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

250——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

D_4 ——测定时试样溶液的稀释倍数;

m_1 ——试料的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

3.7.6 允许差

平行测定结果的相对偏差应符合表 8 要求:

表 8

%

锌的质量分数	相对偏差
<0.010	≤ 50
0.010~0.100	≤ 30
>0.100	≤ 15

3.8 硼含量测定 甲亚胺-H 酸分光光度法

3.8.1 原理

试样经沸水提取,用 EDTA 掩蔽铁、铝、铜等干扰离子,当 pH 为 5 时,试样溶液中的硝酸根离子与甲亚胺-H 酸生成黄色配合物,在波长 415 nm 处,测定吸光度。

3.8.2 试剂和材料

3.8.2.1 氢氧化钠溶液:20 g/L;

3.8.2.2 盐酸溶液:1+10;

- 3.8.2.3 乙酸铵缓冲溶液: pH≈5.2;
- 3.8.2.4 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液: 37.3 g/L;
- 3.8.2.5 甲亚胺-H酸;
- 3.8.2.6 显色剂溶液: 称取 0.6 g 甲亚胺-H酸和 2 g 抗坏血酸, 置于 100 mL 聚乙烯烧杯中, 加水 30 mL, 加热至 35℃~40℃使其溶解, 冷却后转移至 100 mL 石英量瓶中, 加水至刻度, 混匀, 用时现配;
- 3.8.2.7 硼标准溶液: 1 mg/mL;
- 3.8.2.8 硼标准溶液: 0.02 mg/mL。吸取 5.0 mL 硼标准溶液(3.8.2.7)于 250 mL 石英量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 使用时现配。
- 3.8.3 仪器
- 3.8.3.1 通常实验室用仪器;
- 3.8.3.2 酸度计: ±0.02 pH;
- 3.8.3.3 分光光度计: 带有光程为 1 cm 的石英吸收池;
- 3.8.3.4 石英量瓶及石英吸管。
- 3.8.4 分析步骤
- 3.8.4.1 工作曲线的绘制

按表 9 所示, 吸取硼标准溶液(3.8.2.8)置于 5 个 50 mL 聚乙烯烧杯中。

于各烧杯中加入 10 mL EDTA 溶液, 用氢氧化钠溶液或盐酸溶液, 调节 pH 至 5.0, 加入 5 mL 乙酸铵缓冲溶液和 5.0 mL 显色剂溶液, 转移至 50 mL 石英量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 于室温下避光放置 3 h。用 1 cm 吸收池, 在波长 415 nm 处, 以硼含量为 0 的标准溶液为参比溶液, 调节分光光度计的吸光度为零后, 测定各标准溶液的吸光度。

表 9

硼标准溶液体积/mL	相应硼的浓度/(μg/mL)
0	0
0.5	0.2
1.0	0.4
2.0	0.8
4.0	1.6

显色溶液在暗处放置 3 h 后, 还可稳定 2 h, 测定应在此期间完成。

以各标准溶液的硼浓度(μg/mL)为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

3.8.4.2 测定

根据硼含量吸取一定量试样溶液于 50 mL 聚乙烯烧杯中, 以下按 3.8.4.1 规定的操作步骤, 从“于各烧杯中加入 10 mL EDTA 溶液, ……”开始, 直至“……测定溶液的吸光度”为止完成测定。

3.8.4.3 空白试验

除不加试样外, 其他步骤同样品测定。

3.8.5 分析结果的表述

硼(B)含量 w_B 以质量分数(%)表示, 按式(5)计算:

$$w_B = \frac{(c_s - c_{0s}) \times 50}{\frac{m_2 V_1}{250} \times 10^5} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c_s ——由工作曲线查出的试样溶液中硼的浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);

c_{0s} ——由工作曲线查出的空白溶液中硼的浓度, 单位为微克每毫升(μg/mL);

50——测定时,试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);

250——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

m_2 ——试料的质量,单位为克(g);

V_1 ——测定时,所取试液体积,单位为毫升(mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

3.8.6 允许差

平行测定结果的相对偏差应符合表 10 要求:

表 10

%

硼的质量分数	相对偏差
<0.010	≤50
0.010~0.100	≤30
>0.100	≤15

3.9 铝含量测定 硫氰酸钠分光光度法

3.9.1 原理

试样经稀盐酸溶液提取后,用氯化亚锡将试样中的六价铝还原成五价铝,五价铝与硫氰酸根离子等反应生成橙红色配合物,在波长 460 nm 处,测定吸光度。

3.9.2 试剂和材料

3.9.2.1 高氯酸;

3.9.2.2 硫酸溶液:1+1;

3.9.2.3 硫氰酸钠溶液:100 g/L;

3.9.2.4 硫酸铁溶液:50 g/L。称取 5 g 硫酸铁 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,溶于适量水和 10 mL 硫酸溶液中,加热溶解后用水稀释至 100 mL,摇匀;

3.9.2.5 氯化亚锡溶液:100 g/L;

3.9.2.6 铝标准溶液:1 mg/mL;

3.9.2.7 铝标准溶液:0.1 mg/mL。吸取 10.0 mL 铝标准溶液(3.9.2.6)于 100 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,混匀;使用时现配。

3.9.3 仪器

3.9.3.1 通常实验室用仪器;

3.9.3.2 分光光度计;带有光程为 1 cm 的吸收池。

3.9.4 分析步骤

3.9.4.1 工作曲线的绘制

按表 11 所示,吸取铝标准溶液(3.9.2.7)置于 5 个 100 mL 量瓶中。

表 11

铝标准溶液体积/mL	相应铝的浓度/($\mu\text{g}/\text{mL}$)
0	0
1.0	1.0
1.5	1.5
2.0	2.0
2.5	2.5
3.0	3.0

于各量瓶中加入一定量水,使溶液体积约 50 mL,再加入 5 mL 硫酸溶液、5 mL 高氯酸及 2 mL 硫

酸铁溶液,摇匀,然后边摇边缓慢地加入 16 mL 硫氰酸钠溶液、10 mL 氯化亚锡溶液,用水稀释至刻度,摇匀,静止 1 h。用 1 cm 吸收池,在波长 460 nm 处,以钼含量为 0 的标准溶液为参比溶液,调节分光光度计的吸光度为零后,测定各标准溶液的吸光度。

显色溶液放置 1 h 后,还可稳定 1 h,测定应在此期间完成。

以各标准溶液的钼浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.9.4.2 测定

根据钼含量吸取一定量试样溶液于 100 mL 量瓶中,以下按 3.9.4.1 规定的操作步骤,从“于各量瓶中加入一定量水,……”开始,直至“……测定溶液的吸光度”为止完成测定。

3.9.4.3 空白试验

除不加试样外,其他步骤同样品测定。

3.9.5 分析结果的表述

钼(Mo)含量 w_6 ,以质量分数(%)表示,按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{(c_6 - c_{06}) \times 100}{\frac{m_1 V_2}{250} \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

c_6 ——由工作曲线查出的试样溶液中钼的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

c_{06} ——由工作曲线查出的空白溶液中钼的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

100——测定时,试样溶液的定容体积,单位为毫升(mL);

250——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

m_1 ——试料的质量,单位为克(g);

V_2 ——测定时,所取试液体积,单位为毫升(mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

3.9.6 允许差

平行测定结果的相对偏差应符合表 12 要求:

表 12

钼的质量分数	相对偏差
<0.010	≤50
0.010~0.100	≤30
>0.100	≤15