

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 3422—2019

肥料和土壤调理剂 氟含量的测定

Fertilizers and soil amendments—Determination of fluorine content

2019-01-17 发布

2019-09-01 实施



中华人民共和国农业农村部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中华人民共和国农业农村部提出并归口。

本标准起草单位：中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、中国农学会、广东地球土壤研究院、中国植物营养与肥料学会、土壤肥料产业联盟。

本标准主要起草人：刘红芳、黄均明、刘蜜、保万魁、韩岩松、马新华、谢小玲、林茵、侯晓娜。

肥料和土壤调理剂 氟含量的测定

1 范围

本标准规定了采用离子色谱法和离子选择电极法测定肥料和土壤调理剂中水溶性氟含量的试验方法。

本标准适用于肥料和土壤调理剂中水溶性氟含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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实验方法

HG/T 3696 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备

NY/T 887 液体肥料 密度的测定

3 离子色谱法

3.1 原理

试样中的氟离子用水超声提取,离心,过滤后,经离子色谱分离,用电导检测器检测,外标法定量。

3.2 试剂和材料

所用试剂和溶液的配制,在未注明规格和配制方法时,均应按 HG/T 3696 的规定执行,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3.2.1 氢氧化钾:优级纯。

3.2.2 甲醇:色谱纯。

3.2.3 氢氧化钾淋洗液: $c(\text{KOH})=35\text{ mmol/L}$ 。

3.2.4 氟标准储备液: $\rho(\text{F}^-)=1\,000\text{ mg/L}$ 。准确称取基准氟化钠(NaF , $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h) 0.221 0 g,加水溶解后,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,储存于聚乙烯瓶中。保存在 $0^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 的冰箱中,有效期为 6 个月;

注:氟标准储备液可购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

3.2.5 氟标准溶液: $\rho(\text{F}^-)=20\text{ mg/L}$ 。吸取氟标准储备液(3.2.4) 20.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,储存于聚乙烯瓶中。保存在 $0^\circ\text{C}\sim 5^\circ\text{C}$ 的冰箱中,有效期为 1 个月。

3.3 仪器和设备

3.3.1 通常实验室仪器。

3.3.2 离子色谱仪:配电导检测器。

3.3.3 离心机:转速可达 4 000 r/min。

3.3.4 微孔滤膜: $0.22\text{ }\mu\text{m}$,水系。

3.3.5 固相萃取柱: C_{18} 小柱,1 mL,或相当者。

3.3.6 聚乙烯容量瓶。

3.4 分析步骤

3.4.1 试样的制备

固体样品缩分至约 100 g, 将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径试验筛(如样品潮湿, 可通过 1.00 mm 试验筛), 混合均匀, 置于洁净、干燥容器中; 液体样品经多次摇动后, 迅速取出约 100 mL, 置于洁净、干燥容器中。

3.4.2 固相萃取柱的活化

依次用 5 mL 甲醇(3.2.2)、15 mL 水以不超过 3 mL/min 的速度淋洗小柱, 平放静置 20 min, 待用。

3.4.3 试样溶液的制备

称取 0.2 g~0.3 g 试样(精确至 0.000 1 g)置于 250 mL 容量瓶中, 加约 150 mL 水。在室温下水浴超声 30 min, 取出, 放至室温, 用水定容。取部分溶液于离心机中以 4 000 r/min 的转速离心 10 min, 上清液过微孔滤膜后, 待测。

注: 可根据样品有机物的干扰情况, 取通过水系滤膜后的滤液 5 mL, 以不超过 3 mL/min 的速度推入活化后的 C_{18} 柱, 弃去最初的 3 mL, 剩余 1 mL~2 mL 液体进样检测。

3.4.4 仪器参考条件

3.4.4.1 等度淋洗

- 色谱柱: 阴离子色谱柱, 7.5 μ m, 4 mm \times 250 mm, 离子交换功能基为烷醇季铵, 或相当者。阴离子色谱保护柱, 7.5 μ m, 4 mm \times 50 mm, 离子交换功能基为烷醇季铵, 或相当者;
- 柱温箱温度: 30 $^{\circ}$ C;
- 抑制器: 自动再生阴离子抑制器, 或相当者;
- 检测器: 电导检测器, 检测池温度为室温;
- 淋洗液: 氢氧化钾淋洗液(3.2.3);
- 淋洗液流速: 1.0 mL/min;
- 进样量: 10 μ L。

3.4.4.2 梯度淋洗

如果实验发现目标物氟离子分离效果较差, 可选择梯度淋洗方式进行测定。淋洗液浓度变化梯度程序见表 1, 其他条件见 3.4.4.1。

表 1

时间, min	淋洗液浓度, mmol/L
0.00~10.00	5
10.00~25.00	5~45
25.00~35.00	45
35.00~40.00	5

3.4.5 标准曲线的绘制

分别吸取氟标准溶液(3.2.5)0 mL、0.50 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、25.00 mL 和 50.00 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶中, 用水定容。该标准系列溶液氟的质量浓度分别为 0 mg/L、0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L 和 10.0 mg/L。过微孔滤膜后, 按浓度由低到高进样检测, 以标准系列溶液质量浓度(mg/L)为横坐标、以峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。

注: 可根据不同仪器灵敏度或样品含量调整标准系列溶液的质量浓度。

3.4.6 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条件下测定, 在标准曲线上查出相应的质量浓度(mg/L)。

3.4.7 空白试验

除不加试样外, 其他步骤同试样溶液的测定。

3.5 分析结果的表述

氟含量以质量分数 ω_1 计,数值以百分率表示,按式(1)计算。

$$\omega_1 = \frac{(\rho - \rho_0)VD \times 10^{-3}}{m \times 10^3} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——由标准曲线查出的试样溶液氟的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由标准曲线查出的空白溶液氟的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

D ——测定时试样溶液的稀释倍数;

10^{-3} ——将毫升换算成升的系数,以升每毫升(L/mL)表示;

m ——试料的质量,单位为克(g);

10^3 ——将克换算成毫克的系数,以毫克每克(mg/g)表示。

取2次平行测定结果的算术平均值为测定结果,结果保留到小数点后2位。

4 离子选择电极法

4.1 原理

氟离子选择电极的氟化镧单晶膜对氟离子有选择性,在氟化镧电极膜两侧的不同浓度氟溶液之间存在电位差,电位差的大小与氟离子浓度有关,利用电动势与氟离子浓度对数的线性关系求出试样中氟离子浓度。

4.2 试剂和材料

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 3696 的规定执行。

4.2.1 乙酸溶液: $c(\text{CH}_3\text{COOH})=1 \text{ mol/L}$ 。

4.2.2 乙酸钠溶液: $c(\text{CH}_3\text{COONa})=3 \text{ mol/L}$ 。称取 204 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于 300 mL 水中,加乙酸溶液(4.2.1)调节 pH 至 7.0,然后移入 500 mL 容量瓶中,用水定容。

4.2.3 柠檬酸钠溶液: $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)=0.75 \text{ mol/L}$ 。称取 110 g 柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶于 300 mL 水中,加 14 mL 高氯酸,然后移入 500 mL 容量瓶中,用水定容。

4.2.4 总离子强度缓冲剂: $c(\text{CH}_3\text{COONa})=1.5 \text{ mol/L}$, $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)=0.375 \text{ mol/L}$ 。乙酸钠溶液(4.2.2)与柠檬酸钠溶液(4.2.3)等体积混合,现配现用。

4.2.5 氟标准储备液: $\rho(\text{F}^-)=1\,000 \mu\text{g/mL}$ 。准确称取基准氟化钠(NaF , $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h) 0.2210 g,加水溶解后,移入 100 mL 容量瓶中,用水定容,储存于聚乙烯瓶中。保存在 $0^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 的冰箱中,有效期为 6 个月。

注:氟标准储备液可购买经国家认证并授予标准物质证书的标准溶液物质。

4.2.6 氟标准溶液: $\rho(\text{F}^-)=10 \mu\text{g/mL}$ 。吸取氟标准储备液(4.2.5) 10.00 mL 于 1 000 mL 容量瓶中,用水定容,储存于聚乙烯瓶中。保存在 $0^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 的冰箱中,有效期为 1 个月。

4.3 仪器和设备

4.3.1 通常实验室仪器。

4.3.2 pH 计(精度 $\pm 0.1 \text{ mV}$):配有氟离子选择电极及饱和甘汞电极,或离子计等具有相同功能的设备。

4.3.3 磁力搅拌器:配有聚乙烯包膜的搅拌转子。

4.3.4 聚乙烯烧杯。

4.3.5 聚乙烯容量瓶。

4.4 分析步骤

4.4.1 试样的制备

固体样品缩分至约 100 g,将其迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径试验筛(如样品潮湿,可通过 1.00 mm 试验筛),混合均匀,置于洁净、干燥容器中;液体样品经多次摇动后,迅速取出约 100 mL,置于洁净、干燥容器中。

4.4.2 试样溶液的制备

称取 0.2 g~0.3 g 试样(精确至 0.000 1 g)置于 250 mL 容量瓶中,加约 150 mL 水,在室温下水浴超声 30 min,取出,放至室温,用水定容,用定性滤纸进行干过滤(弃去过滤最初的滤液),滤液待用。

4.4.3 标准曲线的绘制

分别吸取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 氟标准溶液(4.2.6)于 7 个 50 mL 容量瓶中,加入 25 mL 总离子强度缓冲剂(4.2.4),用水定容。该标准系列溶液质量浓度分别为 0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 4.00 mg/L。

将电极和搅拌转子置于盛有水的塑料杯中,电磁搅拌,待电极空白电位值达到测定要求后,按浓度由低至高进行测定,以电位响应值为横坐标、以相应的氟离子浓度对数值为纵坐标,绘制标准曲线。

注:可根据不同仪器灵敏度或样品含量调整标准系列溶液的质量浓度。

4.4.4 试样溶液的测定

吸取适量的滤液(4.4.2),置于 50 mL 容量瓶中,加入 25 mL 总离子强度缓冲剂(4.2.4)后,用水定容。在与测定标准系列溶液相同的条件下,测定试样溶液的电位,在标准曲线上查出相应试样溶液中氟的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)。

4.4.5 空白试验

除不加试样外,其他步骤同试样溶液的测定。

4.5 分析结果的表述

氟含量以质量分数 ω_2 计,数值以百分率表示,按式(2)计算。

$$\omega_2 = \frac{(\rho - \rho_0)VD \times 10^{-3}}{m \times 10^3} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

ρ ——由标准曲线查出的试样溶液氟的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由标准曲线查出的空白溶液氟的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V ——试样溶液总体积,单位为毫升(mL);

D ——测定时试样溶液的稀释倍数;

10^{-3} ——将毫升换算成升的系数,以升每毫升(L/mL)表示;

m ——试料的质量,单位为克(g);

10^3 ——将克换算成毫克的系数,以毫克每克(mg/g)表示。

取 2 次平行测定结果的算术平均值为测定结果,结果保留到小数点后 2 位。

5 允许差

离子色谱法和离子选择电极法平行测定结果和不同实验室测定结果的允许差应符合表 2 的要求。

表 2

氟的质量分数(ω),%	平行测定结果的相对相差,%	不同实验室测定结果的相对相差,%
$0.03 \leq \omega < 0.10$	≤ 40	≤ 80
$0.10 \leq \omega < 0.20$	≤ 30	≤ 60
$0.20 \leq \omega < 1.00$	≤ 20	≤ 40
$\omega \geq 1.00$	≤ 10	≤ 20

注:相对相差为 2 次测量值相差与 2 次测量值均值之比。

6 质量浓度的换算

液体试样氟的含量以质量浓度 ρ_1 计,单位为克每升(g/L),按式(3)计算。

$$\rho_1 = 1000\omega\rho \dots\dots\dots (3)$$

式中:

1 000 ——将克每毫升换算为克每升的系数,以毫升每升(mL/L)表示;

ω ——试样中氟的质量分数;

ρ ——液体试样的密度,单位为克每毫升(g/mL)。

结果保留到小数点后 1 位。

液体试样密度的测定按 NY/T 887 的规定执行。

中 华 人 民 共 和 国
农 业 行 业 标 准
肥料和土壤调理剂 氟含量的测定
NY/T 3422—2019

* * *

中国农业出版社出版
(北京市朝阳区麦子店街 18 号楼)
(邮政编码:100125 网址:www.ccap.com.cn)

北京印刷一厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

* * *

开本 880mm×1230mm 1/16 印张 0.75 字数 15 千字

2019 年 5 月第 1 版 2019 年 5 月北京第 1 次印刷

书号: 16109·4778

定价: 18.00 元



NY/T 3422—2019

版权专有 侵权必究
举报电话: (010) 59194261