

ICS 65.080
G 21
备案号:30124—2011

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4135—2010

稳定性肥料

Stabilized fertilizer

2010-11-22 发布

2011-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准依据 GB/T 1.1《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》起草。

本标准的附录 A 为资料性附录，给出了菌液及培养基的制备方法供参考。

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调理剂标准化技术委员会(SAC/TC 105)归口。

本标准负责起草单位：中国科学院沈阳应用生态研究所、国家化肥质量监督检验中心(上海)、鲁西化工集团股份有限公司。

本标准参加起草单位：山东施可丰化工股份有限公司、黑龙江爱农复合肥料有限公司、郑州大学、锦西天然气化工有限责任公司、石家庄市中嘉化肥有限公司。

本标准主要起草人：石元亮、商照聪、武志杰、孙彩虹、解永军、陈卫东、王旭、侯翠红、魏占波、李崇明、常国锋、费建民、王玲莉。

本标准为首次发布。

稳定性肥料

1 范围

本标准规定了稳定性肥料的定义、要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存。

本标准适用于添加脲酶抑制剂和(或)硝化抑制剂生产的含氮(含酰胺态氮/铵态氮)稳定性肥料(添加脲酶抑制剂的肥料应含尿素)。本标准不适用于通过改变肥料的结构或者在肥料颗粒外包膜而生产的肥料,也不适用于氮源仅为硝态氮的肥料。

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 2440 尿素

GB/T 2441.1 尿素的测定方法 第1部分:总氮含量

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 8569 固体化学肥料包装

GB/T 9969 工业产品使用说明书 总则

GB 18382 肥料标识 内容和要求

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

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

稳定性肥料 stabilized fertilizer

经过一定工艺加入脲酶抑制剂和(或)硝化抑制剂,施入土壤后能通过脲酶抑制剂抑制尿素的水解,和(或)通过硝化抑制剂抑制铵态氮的硝化,使肥效期得到延长的一类含氮肥料(包括含氮的二元或三元肥料和单质氮肥)。

3.2

脲酶抑制剂 urease inhibitor

在一段时间内通过抑制土壤脲酶的活性,从而减缓尿素水解的一类物质。

3.3

硝化抑制剂 nitrification inhibitor

在一段时间内通过抑制亚硝化单胞菌属活性,从而减缓铵态氮向硝态氮转化的一类物质。

3.4

基质肥料 basic fertilizer

未加脲酶抑制剂和(或)硝化抑制剂的相同种类并等氮量肥料(对照肥料),即稳定性肥料除了脲酶抑制剂和硝化抑制剂以外剩余的部分。

3.5

尿素残留量 residual urea amount

进入土壤中的尿素经过一段时间水解之后的剩余量。

3.6

对照肥料 control fertilizer

在稳定性肥料测定中,与基质肥料中尿素含量或总氮含量相当的一定量尿素,用于对照试验。

3.7

尿素残留差异率 residual urea variance rate

在一段时间内含脲酶抑制剂的稳定性肥料尿素残留量与不含脲酶抑制剂的基质肥料尿素残留量的差值与前者的百分比。

3.8

硝化抑制率 nitrification-inhibition rate

在一段时间内等氮量(硝态氮除外)基质肥料在土壤中形成的 NO_3^- 量与含硝化抑制剂的稳定性肥料形成的 NO_3^- 量的差值与前者的百分比。

4 要求

4.1 外观:颗粒状或粉状,无机械杂质。

4.2 稳定性肥料应符合表 1 要求,同时应符合相应的基质肥料标准要求和包装容器上的标明值。

表 1 稳定性肥料要求

项 目	稳定性肥料 1 型 ^a (仅含脲酶抑制剂)	稳定性肥料 2 型 (仅含硝化抑制剂)	稳定性肥料 3 型 ^a (同时含有两种抑制剂)
尿素残留差异率/%	≥ 25	—	25
硝化抑制率/%	≥ —	6	6
^a 1 型和 3 型产品应含尿素。			

5 试验方法

警告——试剂中的磷酸、硫酸及其溶液具有腐蚀性,氨基硫脲有毒,相关操作应在通风橱内进行,试验人员应进行适当防护。本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

本试验中所用试剂、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 的规定执行。

5.1 外观

目视法测定。

5.2 尿素残留差异率

5.2.1 原理

尿素与二乙酰一肟(DAM)产生显色反应,在氨基硫脲、磷酸和硫酸存在时,可以消除或减少多种干扰因素,用分光光度计在 520 nm 处测定吸光度,得到相应的尿素含量。

5.2.2 仪器和设备

5.2.2.1 通常实验室用仪器;

5.2.2.2 分光光度计;

5.2.2.3 往复式振荡机;

5.2.2.4 恒温水浴;

5.2.2.5 冰箱。

5.2.3 试剂和材料

- 5.2.3.1 二乙酰一肟(DAM)溶液:称取 2.5 g 二乙酰一肟($C_4H_7NO_2$, CAS 号为 57-71-6)溶于水中,定容至 100 mL。
- 5.2.3.2 氨基硫脲(TSC)溶液:称取 0.25 g 氨基硫脲(CH_5N_3S , CAS 号为 79-19-6)溶于水中,定容至 100 mL。
- 5.2.3.3 混酸溶液:取 85 % 的磷酸 300 mL 和浓硫酸(98 %)10 mL 加入到 100 mL 水中,用水定容至 500 mL。
- 5.2.3.4 显色剂:将 25.0 mL 二乙酰一肟溶液和 10.0 mL 氨基硫脲溶液加入到 500 mL 混酸溶液中。应在进行显色反应前,现配现用。
- 5.2.3.5 尿素标准溶液原液(0.25 g/L):称取 0.500 0 g 尿素(国家标准样品)溶解于 1 500 mL 水中,定容至 2 L,置于冰箱中冷藏保存。
- 5.2.3.6 尿素标准溶液(0.025 g/L):准确移取尿素标准溶液原液(5.2.3.5)10 mL 于 100 mL 容量瓶中,定容,现用现配。
- 5.2.3.7 缓冲液:称取 22.25 g 磷酸氢二钠和 17.00 g 磷酸二氢钾溶解于 800 mL 水中,定容至 2 L。
- 5.2.3.8 风干土:将耕层土壤(0 cm~20 cm, pH 值 5.5~8.5)按五点法采回实验室,风干,研磨,过 2 mm 筛,混匀备用。
- 5.2.3.9 对照肥料:尿素(应符合 GB 2440 的要求)。

5.2.4 尿素标准曲线的制作

分别吸取尿素标准溶液(5.2.3.6)0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL 和 8.0 mL,分别移至 50 mL 容量瓶中,分别加入 30 mL 显色剂,在沸水浴中加热 30 min,然后立即在流动的自来水中降温 15 min,再用水定容至 50 mL。此尿素系列标准溶液分别含有尿素 0.000 mg、0.025 mg、0.050 mg、0.100 mg、0.150 mg、0.200 mg。用分光光度计在 520 nm 波长处比色,测定吸光度,以吸光度为横坐标,尿素质量为纵坐标,绘制标准曲线或得出线性回归方程。

5.2.5 尿素含量的测定及试料称样量的计算

称取约含 1 g 尿素的试料 m_1 (g),置于 250 mL 锥形瓶内,准确加入 100 mL 缓冲液,剧烈振荡后立即进行干过滤,弃去最初几毫升滤液,吸取 1.0 mL 滤液,定容至 100 mL。吸取 1.0 mL 稀释后的滤液到 50 mL 容量瓶内,加 30 mL 显色剂。轻摇容量瓶 2 s 后放入沸水浴中加热 30 min,然后立即在流动的自来水中降温 15 min,再用水定容至 50 mL。用分光光度计在 520 nm 波长处比色测定吸光度,从标准曲线上查找或用线性回归方程计算出尿素质量 m 。

尿素含量(U)的计算: $U=1\ 000m/m_1$

试料称样量(m_2)的计算: $m_2=100/U$

5.2.6 尿素残留量的测定

分别称取 10.00 g 风干土 4 份,分别置于 4 个 250 mL 锥形瓶内,分别加入 100 mL 缓冲液,在其中两瓶内分别加入试料,加入量按 5.2.5 确定;另两个锥形瓶内分别加入对照肥料(尿素)1 g。同时在往复振荡器(160r/min)中振荡 10 min 后,同时放入 40 °C 的恒温水浴中培养,每 5 h 剧烈振荡一次。24 h 后进行测定。

将锥形瓶剧烈摇晃后立即进行干过滤,弃去最初几毫升滤液,吸取 1.0 mL 滤液,定容至 100 mL,吸取 1.0 mL 稀释后的滤液到 50 mL 容量瓶内,加 30 mL 显色剂。轻摇容量瓶 2 s 后放入沸水浴中加热 30 min,然后立即在流动的自来水中降温 15 min,再用水定容至 50 mL。用分光光度计在 520 nm 波长处比色测定吸光度,从标准曲线上查找或用线性回归方程计算出尿素残留量。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果之间的相对偏差不大于 3.0 %。

5.2.7 分析结果的表述

尿素残留差异率 dU ,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$dU = \frac{A-B}{A} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A——稳定性肥料的尿素残留量,单位为毫克(mg);

B——对照肥料的尿素残留量,单位为毫克(mg)。

计算结果保留到小数点后一位。

5.3 硝化抑制率

5.3.1 原理

NO_3^- 在 210 nm 波长处有吸收,而在 275 nm 波长处没有吸收;溶解的有机物在 210 nm 和 275 nm 处都有吸收。两种波长处的吸光度值差与硝态氮浓度呈正比。

5.3.2 仪器和设备

5.3.2.1 通常用实验室仪器;

5.3.2.2 摇床(恒温);可以装 500 mL 的锥形瓶;

5.3.2.3 冰箱;

5.3.2.4 恒温水浴;

5.3.2.5 分光光度计(含紫外波长,带石英吸收池);

5.3.2.6 往复式振荡器。

5.3.3 试剂和材料

5.3.3.1 硝态氮标准溶液(0.1 g/L):准确称取经过 105 °C 烘至质量恒定的硝酸钾(KNO_3)0.721 8 g 溶于水,定容至 1 000 mL;

5.3.3.2 缓冲液:同 5.2.3.6;

5.3.3.3 风干土:同 5.2.3.7;

5.3.3.4 菌液及培养基:参见附录 A。

5.3.4 硝态氮标准曲线的制作

分别取 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.5 mL、3.0 mL 硝态氮标准溶液,定容于 100 mL 容量瓶中,其中硝态氮浓度分别为 0.5 mg/L、1.0 mg/L、1.5 mg/L、2.5 mg/L、3.0 mg/L。以纯水作参比调零,在 210 nm 处分别测定吸光度,以硝态氮浓度为纵坐标,吸光度为横坐标,绘制标准曲线,或求出线性回归方程,计算出 NO_3^- 的含量。

5.3.5 基质肥料总氮含量的测定及试验用量的计算

基质肥料的总氮含量(N_1)按相应的基质肥料产品标准中的规定进行测定。

试料称样量 m_3 的计算:

$$m_3 = 0.46/N_1$$

5.3.6 对照肥料总氮含量的测定及试验用量的计算

用于对照肥料的尿素总氮含量(N_2)按 GB/T 2441.1 进行测定。

对照肥料(尿素)用量 m_4 的计算:

$$m_4 = 0.46/N_2$$

5.3.7 测定

5.3.7.1 硝态氮的测定

分别称取 8 份 10.00 g 风干土,分别置于 8 个 250 mL 锥形瓶内,分别加入 100 mL 缓冲液,分别加入 4 份试料(称样量按 5.3.5 确定)和 4 份对照肥料(用量按 5.3.6 确定)。将此 8 个锥形瓶同时在往复式振荡器(160 r/min)上振荡 10 min,然后同时放入 40 °C 的恒温水浴中培养,每 5 h 剧烈振荡一次。48 h 后,取出 2 份装有试料的锥形瓶和 2 份装有对照肥料的锥形瓶,分别测定溶液硝态氮浓度。如果硝化抑制率没有达到表 1 中的要求,可将剩余 4 瓶溶液继续培养 24h,然后分别测定溶液硝态氮浓度。

将锥形瓶剧烈振荡后立即进行干过滤,弃去最初几毫升滤液,用移液管吸取 2.0 mL 滤液,定容至 100 mL,用分光光度计在 210 nm 和 275 nm 波长处测定吸光度,两者差值为硝态氮的吸光度值,从标准曲线查出或用线性回归方程计算出硝态氮浓度。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果之间的相对偏差不大于 5.0 %。

5.3.7.2 硝化抑制率的计算

硝化抑制率 dN ,数值以 % 表示,按式(2)计算:

$$dN = \frac{C-D}{C} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

C ——对照肥料培养后硝态氮浓度的测定值,单位为毫克每升(mg/L);

D ——试料培养后硝态氮浓度的测定值,单位为毫克每升(mg/L)。

计算结果保留到小数点后一位。

6 检验规则

6.1 产品检验包括出厂检验和型式检验。出厂检验项目为相应的基质肥料标准中规定的出厂检验项目。型式检验包括全部检验项目,包括表 1 中的项目和相应基质肥料标准中的所有项目,有下列情况之一时进行:

- a) 新产品投产或产品鉴定时;
- b) 正式生产时,原料、工艺发生变化;
- c) 正式生产时,定期或积累到一定量后,至少每半年进行一次;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时;
- e) 停产一个月以上重新开始生产时;
- f) 国家质量监督机构提出型式检验的要求时。

6.2 产品按批检验,以一次加工处理的产品为一个批次,最大批量为 500 t。

6.3 袋装产品,不超过 512 袋时,按表 2 采样,超过 512 袋时,按式(3)计算结果采样,计算结果如果遇到小数,则进为整数。

表 2 采样袋数的确定

总袋数	最少采样袋数	总袋数	最少采样袋数
1~10	全部袋数	182~216	18
11~49	11	217~254	19
50~64	12	255~296	20
65~81	13	297~343	21
82~101	14	344~394	22
102~125	15	395~450	23
126~151	16	451~512	24
152~181	17		

超过 512 袋时按式(3)计算结果采样:

$$n = 3 \times \sqrt[3]{N} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

n ——最少采样袋数;

N ——每批产品总袋数。

按表 2 或式(3)计算结果,随机抽取一定量袋数,用采样器从每袋最长对角线插入至袋的 2/3 处,取出不少于 100 g 的样品,总的取样量不少于 2 kg。稳定性掺混肥料按照掺混肥料的国家标准规定采样。

6.4 散装产品,按 GB/T 6679 规定进行采样。

6.5 样品的缩分:将采取的样品迅速混匀,用四分法将样品缩分至 1 000 g,分装于两个洁净、干燥的 500 mL 具有磨口塞的广口瓶中,密封、贴上标签,注明生产企业名称、产品名称、批号、取样人姓名,一瓶作产品质量分析,一瓶保存两个月,以备查用。

6.6 试样制备:由 6.5 中取一瓶 500 g 缩分样品,经多次缩分后取出约 100 g 样品,迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径筛(如样品潮湿,可以通过 1.00 mm 筛子),混合均匀,置于洁净、干燥瓶中,作成分或性能分析。余下实验室样品供粒度测定。

6.7 结果判定

6.7.1 本标准中产品质量指标合格判断,采用 GB/T 8170—2008 中“修约值比较法”。

6.7.2 出厂检验项目全部符合要求时,判该批产品合格。

6.7.3 出厂检验中如果有一项指标不符合本标准的要求时,应重新自两倍量的包装袋中采取样品进行检验,重新检验结果中,即使有一项指标不符合标准要求时,则整批产品为不合格。

6.7.4 型式检验中任何一项不符合要求,整批产品为不合格。

6.7.5 每批经过检验合格的出厂产品应附有质量证明书,其内容包括:生产企业名称、地址、产品名称、批号或生产日期、净含量、添加抑制剂的种类、指标值及本标准编号。

7 标识

7.1 产品说明书应印刷在包装袋反面或者放在包装袋内,其内容包括:产品名称、使用方法、贮存、氮养分类型和含量及注意事项。编写应符合 GB/T 9969 规定。

7.2 应在包装袋上标明:产品名称、添加抑制剂的类型(注明添加硝化抑制剂和/或脲酶抑制剂)和本标准编号。

注:产品名称应按基质肥料的种类确定,如基质肥料为尿素时,产品名称为:稳定性尿素;如基质肥料为复混肥料时,产品名称为:稳定性复混肥料。

7.3 应在包装袋背面以中号或小号字体标明酰胺态氮和铵态氮占总氮的比例。

7.4 其余应符合相应基质肥料和 GB 18382 的规定。

8 包装、运输和贮存

8.1 产品应使用符合 GB 8569 要求的材料包装,每个包装袋净含量(50±0.5)kg、(40±0.4)kg、(25±0.25)kg、(5±0.05)kg,平均每袋净含量不低于 50.0 kg、40.0 kg、25.0 kg、5.0 kg。

8.2 在标明的每袋净含量范围内的产品中有添加物时,必须与原物料混合均匀,不得以小包装形式放入包装袋中。

8.3 产品应贮存于阴凉干燥处,在运输过程中应防潮、防晒、防破损。

附录 A

(资料性附录)

菌液及培养基的制备

A.1 菌液的制备

将冷冻保存的亚硝化单胞菌放于 37℃ 水浴中进行解冻活化,吸取菌种 1 mL 接种到 50 mL 菌株培养基中,在摇床 160 转 26℃ 下进行培养。6 天之后将摇匀的菌液吸出使用。

培养好的菌液可以保存在 4℃ 的冰箱内备用。

A.2 培养基的制备

A.2.1 菌株培养基(1号)的制备

该培养基用于亚硝化单胞菌的接种活化培养。

溶液 1:称取 4.95 g 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 、0.62 g 磷酸二氢钾 $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ 、0.27 g 七水硫酸镁 $[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 、0.04 g 二水氯化钙 $[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、0.2 mg 五水硫酸铜 $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,加入 1.2 L 水,再加入 0.5 mL 硫酸铁溶液(30 mmol/L 在 50 mmol/L EDTA 溶液中,pH 值为 7.0),过滤除菌。

溶液 2:称取 8.2 g 磷酸二氢钾 $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ 、0.7 g 磷酸二氢钠 $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$,加入 300 mL 水,调节 pH 值至 8.0,过滤除菌。

溶液 3:称取 0.6 g 无水碳酸钠 $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$,加入 12.0 mL 水,过滤除菌。

将溶液 1、2 和 3 混合,作为菌株培养基(1号)使用。

A.2.2 菌液培养基(2号)的制备

该培养基用于样品中硝态氮含量的测定。

溶液 1:称取 0.62 g 磷酸二氢钾 $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ 、0.27 g 七水硫酸镁 $[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 、0.04 g 二水氯化钙 $[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 、0.2 mg 五水硫酸铜 $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$,加入 1.2 L 水,再加入 0.5 mL 硫酸铁溶液(30 mmol/L 在 50 mmol/L EDTA 溶液中,pH 值为 7.0),过滤除菌。

溶液 2:称取 8.2 g 磷酸二氢钾 $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ 、0.7 g 磷酸二氢钠 $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$,加入 300 mL 水,调节 pH 值至 8.0,过滤除菌。

溶液 3:称取 0.6 g 无水碳酸钠 $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$,加入 12.0 mL 水,过滤除菌。

将溶液 1、2 和 3 混合,作为菌株培养基(2号)使用。

中华人民共和国

化工行业标准

稳定性肥料

HG/T 4135—2010

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京云浩印刷有限责任公司印装

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$ 字数16千字

2011年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·0891

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：12.00元

版权所有 违者必究