

分析方法

基层农业实验网的肥料检定方法介绍*

李 庆 迪

(中国科学院南京土壤研究所)

随着农业学大寨、普及大寨县群众运动的深入发展，各地四级农业科学实验网正在逐步建立起来，他们积极开展了群众性的土壤肥力调查、植物营养诊断和肥料检定工作，为实行科学种田提供了依据，为农业大上快上做出了贡献。实践证明，要合理施肥夺取作物高产，肥料检定工作也是不可缺少的一环。

肥料的种类繁杂，检定的方法也很多，我们在这里仅针对以农家肥料和小化肥为主的我国农村常见的肥料品种，介绍一些较适合于四级农业科学实验网所应用的检定方法。为使肥料检定工作顺利进行，我们建议由县一级（或公社一级）建立中心实验室，负责分析技术的指导，分析项目的确定，标准溶液的配制，各种试剂的补充和分析结果的校正等。

现将肥料检定方法简述于后。

一、厩肥中水分、有机质、铵态氮和硝态氮的测定

在速测条件下，要严格的按照分析化学的要求来研磨制备样品是不可能的，但厩肥中杂质又较多，因此在测定时，我们以增加样品的用量，来减少采样造成的误差。

水分 从厩肥堆的各部位，取出样品十份，每份约50克左右，混匀后分成两份。称重（准确度0.5克），在纸上铺开，风干（如有干燥器，可以风干到一定程度后在干燥器内干燥一昼夜。干燥剂可用氯化钙 CaCl_2 ），称重。算出含水百分数。

有机质 称出样品10克左右（准确度0.1克），在蒸发皿上用酒精灯烧灼，尽可能烧成灰色，烧灼过程中可用玻璃棒搅动。冷却后称重（如果有干燥器，可放在干燥器中冷却后称重），算出减重的百分数，即为有机质。

铵态氮

1. 测定原理

厩肥中的铵态氮可以用0.05N盐酸（HCl）浸出，使形成氯化铵（ NH_4Cl ）。再用纳氏试剂比色。据以往资料，腐熟的厩肥，其铵态氮含量约近全氮含量的20%。由于厩肥中可能含有钙、镁等化合物，而这些化合物可以与纳氏试剂形成沉淀，干扰铵的测定。所以要加入酒石酸钾钠，使它与钙（ Ca^{++} ）镁（ Mg^{++} ）相结合，形成不离解的化合物。

2. 试剂配制

无氨水： 在社队中可以用新鲜的河水、湖水、雨水煮沸后备用。

纳氏试剂： 溶解50克碘化钾（KI）于50毫升的无氨水中，同时在150毫升加热到沸腾的无氨水中

* 本文由蒋柏藩、徐绳武同志校阅、补充。

溶解 35 克氯化汞($HgCl_2$)。于碘化钾溶液中加入热的氯化汞溶液，直至呈不溶解的红色沉淀为止。用玻璃棉将混合物过滤。在滤液中加入 150 克溶解于 300 毫升无氨水中的苛性钾(KOH)。于所获得的溶液中注入 5 毫升氯化汞($HgCl_2$)溶液。然后在 1000 毫升容量瓶中用无氨水定容。保存在棕色玻璃瓶中，放在黑暗处。使用时不要搅混沉淀。

0.05N 盐酸(HCl)：取浓盐酸(比重 1.19)4 毫升，加蒸馏水稀释至 1000 毫升。

25% 酒石酸钾钠：称取 25 克酒石酸钾钠($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)溶于水中，稀释至 100 毫升。

3. 标准溶液的配制

铵态氮标准溶液的配制：称取氯化铵(NH_4Cl)3.821 克，溶于水中，稀释至 1000 毫升。此溶液浓度为含氮 1000ppm。再将 1000ppm 标准溶液分别稀释成 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2.0 ppm 的标准铵态氮溶液。

4. 测定步骤

称取新鲜厩肥(因厩肥在风干过程中铵态氮会损失，计算时可折合成风干样品)5 克左右(准确度 0.05 克)于 250 毫升三角瓶中，加 0.05N 盐酸 50 毫升，加塞摇匀，浸泡 1—2 小时，不时摇动，过滤于 250 毫升容量瓶中定容。再由此溶液中吸取 25 毫升溶液于 100 毫升容量瓶中，加 4 毫升 25% 酒石酸钾钠溶液，加水至约 80 毫升，加纳氏试剂 4 毫升，摇匀，加水至刻度。与上述标准铵态氮溶液比较，有条件的地方也可用光电比色计进行。

硝态氮

1. 测定原理

厩肥中的硝态氮，可以用水来提取。以锌(Zn)粉来还原，使硝酸根(NO_3^-)变成亚硝酸根(NO_2^-)。亚硝酸盐和对氨基苯磺酸和 α - 萍胺起反应，形成红色的偶氮染料。红色的深浅，表示硝态氮的含量。

在下述硝酸试剂中，硫酸锰($MnSO_4$)是催化剂，硫酸钡($BaSO_4$)用以澄清溶液中的悬浊物，柠檬酸和锌粉起还原作用。

2. 试剂配制

硝酸试剂：称化学纯硫酸钡($BaSO_4$)25 克与 2.5 克硫酸锰($MnSO_4 \cdot H_2O$)，0.5 克锌粉(Zn)，1 克对氨基苯磺酸及 0.5 克 α - 萍胺分别混合，最后加入 18.8 克柠檬酸，一起在乳钵中研磨，混匀。此种粉体贮于暗色瓶中，固塞防潮。

3. 标准溶液的配制

硝态氮标准溶液：称取硝酸钾(KNO_3)7.221 克，溶于水，然后定容至 1000 毫升。此溶液浓度为含氮 1000ppm。再将 1000ppm 的标准溶液分别稀释成 1, 2.5, 5, 7.5, 10 ppm 的标准硝态氮溶液。

4. 测定步骤

称取风干厩肥 5 克左右(准确度 0.05 克)于 250 毫升三角瓶中，加水 50 毫升，加塞，摇匀。放置 1—2 小时，不时摇动，滤入 100 毫升容量瓶中定容。吸出滤液 10 毫升，加入硝酸试剂少许(约半粒黄豆体积)，2—3 分钟后与上述标准硝态氮溶液比较(两者同时显色)。有条件的也可用光电比色计比色。

二、氨水和碳酸氢铵中氮的测定

在合成氨厂的废液中，通常含有 3—7% 的氨。有时含氨量也在 2% 以下。这里介绍在农村(大队或生产队)就地测定氨水浓度的方法。因为正确的使用氨水，首先要控制氨

水的浓度。通常在开沟、复土施用时，可采用浓度为百分之一的氨水。在长有作物的农田上泼施时，浓度要在百分之0.1—0.15间。同时在检定氨水的挥发损失时，也是测定氨水浓度的变化。

1. 测定原理

应用带有大量固体硼酸的饱和溶液来吸收氨水中的氨，以标准酸来直接滴定。固体硼酸本身是作为一种“后备”，即当溶液中吸收氨的硼酸不足时，固体硼酸即迅速溶解，承担了不断供给硼酸的作用*。

2. 试剂配制

固体硼酸（二级）。

1 N盐酸(HCl)的标准溶液：用装有洗耳球的吸管吸取盐酸（比重1.19）41.5毫升，注入盛有200毫升蒸馏水的烧杯中，冷却后注入500毫升容量瓶中定容。此溶液大约为1 N左右（标准酸碱溶液的标定，请参考有关书籍，这里不作详细介绍）。

混合指示剂：称取溴甲酚绿0.5克和甲基红0.1克，溶解在100毫升95%酒精中，用稀氢氧化钠(NaOH)或稀盐酸(HCl)调节之，使呈淡紫红色，其pH应为4.5。

3. 氨水的测定步骤

用粗天平称取5—7克固体硼酸放在250毫升三角瓶中，加蒸馏水25毫升充分摇动一分钟，使硼酸尽量溶解（尚有大量固体存在）。吸取氨水样品10毫升，将吸管插入三角瓶中的硼酸液面下缓慢加入，边加边轻轻摇动，然后再加混合指示剂2—3滴，用1 N盐酸的标准溶液来滴定，这时试液由蓝色转为淡紫红色，即达终点。

氨水的含氮百分数可以从下表查得：

1N盐酸滴定用量(毫升)	10毫升氨水样品含氮百分数(%)
0	0
10	1.4
20	2.8
25	3.5
30	4.2
40	5.6
50	7.0

4. 碳酸氢铵的测定步骤

小化肥厂出品的碳酸氢铵，在正常条件下，其含氮量不会低于17%，但是检修前，或在管道有问题时，也会产生一些次品，带黑色，半凝固状态，便有需要检定它的含氮量，以明确其肥料价值。

这种肥料的检定可用以上氨水测定的方法，即称取5克（准确度0.01克）标本，放入带有过量硼酸固体的硼酸溶液中，摇动一分钟，然后再加混合指示剂2—3滴，用1 N的标准盐酸溶液来滴定，试剂由蓝色转为淡紫红色，即达终点。

次品碳酸氢铵的含氮百分数可由下表查得：

* 参阅《土壤》1975年第5期“浓氨水的快速测定法”。

1N盐酸滴定用量(毫升)	次品碳酸氢铵含氮百分数(%)
25.....	7.0
30.....	8.4
40.....	11.2
50.....	14.0

根据一般情况，次品碳酸氢铵含氮量大致在7—14%间。

三、化学氮肥的检定

农村常见的化学肥料，除磷肥以外主要是氮肥，钾肥目前使用的地区还比较少。为此，我们将各种氮肥的检定方法介绍如下。

常见的化学氮肥有碳酸氢铵、硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、尿素和石灰氮。这些氮肥除石灰氮以外，都易溶于水。石灰氮目前仅只少数地区使用，由于其呈灰黑色粉末状，遇酸有汽泡发生和有一股特殊刺鼻的味道，所以也易于和其他氮肥区别。碳酸氢铵是目前农村最常见的氮肥品种，其测定方法前节中已经讲过，由于其挥发出的氨味特强，现在已为一般所熟知。

当遇到不易辨认的氮肥时，可将此肥料投入烧红的火炭上，燃烧并发亮的就是硝酸盐。在其水溶液中加入10%NaOH，有氨味产生的则就是硝酸铵。如果没有氨味，则可在火焰上灼烧，有黄色火焰的是硝酸钠，紫色火焰的是硝酸钾。

如果在烧红的炭火上熔化并发烟的，且在其水溶液中加入10%NaOH时，并无氨味的就是尿素。如有氨味，并在加5%BaCl₂时即有大量白色沉淀，且不溶于1%盐酸的，就是硫酸铵。不产生白色沉淀，并在有硝酸存在的条件下与1%硝酸银(AgNO₃)生成沉淀的则为氯化铵。

四、各种含磷肥料中有效磷和全磷的测定

1. 测定原理

在一般含磷肥料中，有效性磷，通常可用2%柠檬酸来提取测定。在磷矿粉中，有效性磷的含量一般占全磷的3—10%，最高的可达30%上下。

各种含磷肥料中的全磷，可用硝酸硝化后(钒钼酸铵比色法)测定磷酸盐，这一比色法在盐酸、硝酸、硫酸和过氯酸处理过的样品中都可以应用。

2. 试剂配制

2%柠檬酸：称取20克柠檬酸溶于200毫升水中，然后洗入1000毫升容量瓶中定容。

钒钼酸铵试剂：

1:2硝酸(HNO₃)500毫升。

0.25%钒酸铵(NH₄VO₃)—称取1.25克钒酸铵溶于200毫升沸水中，冷却后加入10毫升浓硝酸，稀释到500毫升。

5%钼酸铵[(NH₄)₂MoO₄·4H₂O]—称取25克钼酸铵于400毫升温水中，稀释至500毫升。

将上述三种溶液按次以1:1:1混合，过滤到棕色瓶中，即为钒钼酸铵试剂。

3. 标准磷溶液的配制

准确称取经105°C烘干的结晶磷酸二氢钾(KH₂PO₄)1.917克，在小烧杯中以少量蒸馏水溶解之，将溶液全部洗入1000毫升容量瓶中，定容。这溶液即为1000ppm的标准五氧化二磷(P₂O₅)溶液。吸取

出100毫升再稀释至1000毫升，即为100 ppm P_2O_5 标准液。吸取100 ppm P_2O_5 标准液0, 2, 4, 8, 12, 16, 20毫升于50毫升容量瓶中，加蒸馏水至约30毫升，再加钒钼酸铵15毫升定容，半小时后，此即为0, 4, 8, 16, 24, 32, 40 ppm P_2O_5 的标准色阶，可稳定24小时。

4. 有效性磷的测定步骤 称取含磷肥料标本1克(准确度0.01克)加100毫升2%的柠檬酸，浸提半小时，不时摇动，过滤。吸取适量滤液按照标准色阶方法显色。如用光电比色计比色，可用420毫微米滤光片进行。

5. 全磷的测定步骤 称取标本1克(准确度0.01克)于100毫升的三角瓶中，加1:1硝酸25毫升，在酒精灯上消化半小时后，低温蒸发至1—2毫升，加入20毫升热水热至微沸，冷却后洗入100毫升容量瓶中定容。用干滤纸过滤后，吸取适量滤液按有效磷方法测定。

五、灰肥的养分测定

1. 测定原理

通常的草木灰含氧化钾(K_2O)3.5—11%。钙是灰肥的主要成分，一般以碳酸钙的状态存在，高的可以接近50%，灰分中的磷素，大多在1%左右。在灰肥中也含有植物生长所必要的微量元素。以树枝、木柴烧得的灰肥，其有效成分要比从杂草烧得的来得高。就灰肥的组成来判断，可以看到它是酸性土壤的重要矿质肥源。

灰肥中的钾素，都是水溶性化合物，其中以碳酸钾为主，但是依土壤的性质不同，有的含有少量的硫酸钾，在盐土地区中也有少量的氯化钾。虽然上述钾化合物都是可溶性的，但是呈碱性反应的只有碳酸钾。硫酸钾和氯化钾都是中性的可溶盐。

灰肥中的碱性物质主要是碳酸钙(包括少量的氧化钙)和碳酸钾。但是只有碳酸钾是水溶性。

下面的分析方法是根据上述的理由来拟定的。

2. 碳酸钾的测定步骤(由可溶性碱度来估计)

试剂配制

0.1N 盐酸(HCl)标准溶液：用装有洗耳球的10毫升刻度吸管，吸取盐酸(比重1.19)8.3毫升，注入盛有200毫升蒸馏水的烧杯中，冷却。然后洗入1000毫升容量瓶中定容。此溶液约为0.1N。

0.1N 氢氧化钠(NaOH)标准溶液：称取氢氧化钠4.00克，溶于盛有200毫升蒸馏水的烧杯中，搅拌，冷却后洗入1000毫升容量瓶中定容。此溶液约为0.1N。

酚酞指示剂：称取0.1克或0.05克酚酞，溶解于100毫升60%的酒精中。

称取标本2克(准确度0.05克，估计一般草灰约含5% K_2O)用100毫升蒸馏水溶解，过滤，洗到500毫升的三角瓶中。用0.1N盐酸滴定，以酚酞为指示剂，到接近终点时，再多加10毫升0.1N盐酸(记录0.1N盐酸用量)煮沸一分钟，用0.1N氢氧化钠反滴定。所加入的0.1N盐酸量减去0.1N氢氧化钠用量即0.1N盐酸的实际消耗量，就是可溶性碱度。在灰肥中可溶性碱度，主要是碳酸钾。

如果2克标本实际消耗20毫升盐酸时：

$$\text{可溶性碱度} = \frac{0.1 \times 20 \times 100}{2} = 100 \text{毫克当量}/100 \text{克}$$

$$\text{碳酸钾 } K_2CO_3\% = \frac{0.1 \times 20 \times 69 \times 100}{2 \times 1000} = 6.9\%$$

其中：0.1……………为盐酸的当量浓度
20……………为盐酸实际消耗的毫升数
69……………为碳酸钾(K_2CO_3)当量
100……………为百分数
2……………为标本重量
1000……………为换算成当量的系数

3. 钾的测定步骤

试剂配制

钾试剂配制：称化学纯的硝酸钴[$CO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 5克和亚硝酸钠($NaNO_2$)30克溶解于60毫升的蒸馏水中，加入5毫升冰醋酸，用蒸馏水稀释至100毫升。静置2—3天后移入于棕色瓶中贮存，有效期一般只有半月左右。此为母液。测定前吸取母液5毫升，加入溶解有15克亚硝酸钠的100毫升蒸馏水中，即为钾试剂。

标准钾溶液的配制：称取经105°C烘过的分析纯氯化钾(KCl)1.583克溶于蒸馏水中，定容至1000毫升。此标准溶液为1000ppm K_2O 。适宜于比色的氧化钾(K_2O)溶液，在25—80ppm间，由于显色时要加入各种试剂稀释量达到一倍，所以标准溶液可以在50—160ppm间分成4—5级。

在灰分中几乎全部钾素是可溶性化合物。所以我们就利用上述测定了碳酸钾的溶液来测定钾。把已经滴定到终点的上述溶液，加上5毫升0.1N盐酸移到250毫升容量瓶中定容。此溶液约含400ppm K_2O ，吸出20毫升于100毫升容量瓶中定容。于15毫升刻度试管中，加5毫升钾试剂，5毫升灰肥溶液，2毫升异丙醇，摇匀。15分钟后和标准 K_2O 溶液比色。

4. 碳酸钙的测定步骤(总碱度)

称标本2克(准确度0.05克)加0.5N盐酸50毫升，煮沸2分钟。滤入250毫升三角瓶中，用热水洗4—5次。用0.5N氢氧化钠滴定，以酚酞为指示剂。

如果2克标本消耗20毫升0.5N盐酸，那么

$$\text{总碱度} = \frac{0.5 \times 20 \times 100}{2} = 500 \text{毫克当量}/100\text{克}$$

减去100毫克当量/100克的可溶性碱度(K_2CO_3)

$$CaCO_3 = 500 - 100 = 400 \text{毫克当量}/100\text{克}$$

换算成百分数：

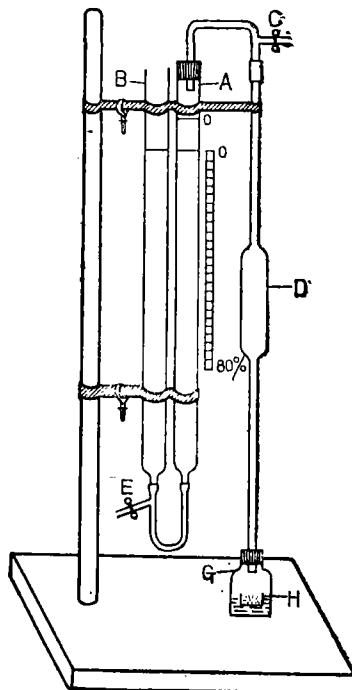
$$CaCO_3 = \frac{400 \times 50}{1000 \times 100} = 20\%$$

5. 磷的测定步骤 灰肥中大部分磷素，包括全磷和有效磷，都溶解在0.5N盐酸中。如果灰肥中含 P_2O_5 1%左右时，此溶液为20—30ppm P_2O_5 。比色方法参考第四节磷的测定方法。

六、石灰性物质碳酸钙及氯化钙的检定

在酸性土区中，石灰、石灰性紫色砂岩，贝壳，石灰石粉等是土壤酸度调节剂。磷矿粉中的二氧化碳含量也应该测定。

石灰物质的总碱度，可同灰肥一样的测定。二氧化碳的含量，用容量法测定比较方便。测定的装置(见图)用两个100毫升的滴定管(A管、B管)用橡皮管连接起来。下端加一个夹子(E)，用以平衡两个管子中的液面。



CO₂测定的装置图

1. 操作步骤

将C夹开放，由B管口缓缓加入水至A管刻度之0处。吸1:3盐酸25毫升，加入G瓶中，称标本4—8克(视石灰含量而定)放H坩埚内，以铁钳平放在G瓶内，加塞塞好。开E夹将B管水放出约数毫升，此时如B管水面稳定，即表示仪器各部连接严密。将G瓶倾侧，使H中的样品与盐酸接触而发生CO₂，则A管中的水面即受压力而下降。立即开放E夹，使A、B两管水面相平，摇动G瓶至A管水面固定为止。读得A管水面下降体积V(即CO₂体积)。

2. 计算

将CO₂比重S查出，在气压760毫米汞柱室温20°C时，CO₂的比重为1.878毫克。

$$\text{CaCO}_3\% = \frac{V \times S(\text{克})}{W(\text{标本重})} \times 2.275 \times 100$$

仪器可用0.05, 0.1, 0.25克的纯Na₂CO₃来测定CO₂量。折算成CaCO₃当量。折合百分数(在标本用量固定的条件下，如标本用量加倍，刻度上含量便折半)，贴于仪器旁。注明测定时温度。在室温变化不大时，不必要校正。

在总碱度中，减去CaCO₃的当量，便是CaO。这个方法可应用于贝壳、石灰、石灰岩等测定。对于白云石来讲，只能说明CO₂和碱度，而无法区别镁和钙的比例。