

有机无机复混肥料中有机物总量测定方法的研究

刘蝴蝶 史俊民 赵国平 孙淑萍

(山西省运城地区土壤肥料工作站 运城 044000) (交通部公路科学研究所环境工程室)

摘 要 通过无机肥料对干烧法和容量法测定有机物总量结果的影响试验,以及干烧法测有机无机复混肥中有机物总量的回收试验,证明了测定有机无机复混肥中有机物总量的最佳方法为容量法;通过干烧法和容量法测定有机肥中有机物总量的对比试验,得出了容量法测出的有机碳与有机物总量间和平均换算系数为2.098;通过容量法测定有机无机复混肥中有机物总量的回收试验,检验了容量法测有机无机复混肥中有机物总量可靠性。

关键词 测定方法;有机物总量;有机无机复混肥

随着复混肥产品的开发、应用,有机无机复混肥料应运而生。从土壤肥科学以及植物营养学的观点出发,它的出现使复混肥的应用特点更趋于科学化。但是,由于其成分复杂,既含有作物生长需要的大量元素、微量元素,又含有大量的有机物质,在质量控制方面,国内目前没有统一的标准;在测定方法上,我国于1999年12月为其颁布了大量元素的测定方法标准^[1],但有机物总量的测定方法目前没有报道。为此,我们在这方面作了大量的试验,对其测定方法进行了研究。

1 试验情况

1.1 试验方法

由于有机无机复混肥料的有机物质主要来源于有机肥料,所以,在探讨其有机物总量的测定方法时,首先要了解有机肥料中有机物总量的测定方法。据资料显示^[2,3],目前,测定有机肥料中有机物总量的常用方法有两种:干烧法和重铬酸钾容量法,国内外一直以干烧法为经典方法。所以我们采用的测定方法为:

1. 干烧法—NY/T304—1995《有机肥料有机物总量的测定》^[4];

2. 重铬酸钾容量法(改进法) 称取试样0.1000~0.1500 g(有机肥)或0.2000~0.2500 g(复混肥),均匀加入25ml 0.8mol/L重铬酸钾浓硫酸溶液,在温度为200℃±10℃的电热板上加热,沸腾5min,冷却至室温,无损地转入250ml容量瓶中,定容。

吸取25ml待测溶液,加4滴邻菲罗啉指示剂,用0.2mol/L硫酸亚铁标准溶液滴定,至紫红色出现,记录硫酸亚铁标准溶液用量。同时做空白试验。

$$\text{有机碳} = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times A \times 0.003}{m} \times 100\%$$

式中:V₁—空白试验时,使用的硫酸亚铁标准溶液的体积,ml;V₂—测定时,使用的硫酸亚铁标准溶液的体积,ml;c—测定及空白试验时,使用的硫酸亚铁标准溶液的浓度, mol/L; A—分取倍数;0.003—1/4碳原子的摩尔质量, g/mol;m—称样量, g。

1.2 试验材料

常见的作有机无机复混肥原料的高浓度优质有机肥和无机肥料(见表1)。

表1 试验材料基本情况

编号	品种	产地及养殖户	编号	品种	产地
1	鸡粪	河津烘干鸡粪厂	11	鱼粉	腐熟
2	鸡粪	西峡绿色食品有机肥厂	12	混合粪	永济微生物肥料厂(鸡、猪、羊粪混合)
3	鸡粪	运城市上王养殖户李白福	13	秸秆肥	秸秆沤肥
4	猪粪	运城市养殖户李平福	14	尿素	临猗化工总厂
5	猪粪	运城市养殖户王保娃	15	二铵	美国
6	猪粪	运城市养殖户李德元	16	普钙	太原化工总厂
7	羊粪	运城市上王养殖户	17	硫酸钾	独联体
8	羊粪	运城市养殖户	18	硫酸二氢钾	贵州
9	羊粪	运城市养殖户李平省	19	氯化钾	青海
10	鱼粉	未腐熟	20	三料	云南

2 试验结果

2.1 测定方法的确定

2.1.1 有机无机复混肥料中有机物总量测定方法的选择 为了探明有机无机复混肥料用经典方法—干烧法测定有机物定量的可能,以及无机肥料在容量法测定有机物总量时的影响情况,我们进行了作为复混肥料原料的常见高浓度无机肥料对这两种方法测定结果的影响情况试验(见表2),旨有确定有机

表2 无机肥料对测定有机物总量的影响

品种	熔点(℃)	干烧法			容量法	
		称样量(g)	损失量(g)	(%)	称样量(g)	有机碳(%)
尿素	135	2.5000	2.4987	99.95	0.0435	0.014
		2.5002	2.4995	99.97		
二铵	>150	2.4982	1.1787	47.18	0.0435	0.00
		2.5013	1.2420	49.65		
普钙	42.3 (磷酸)	2.4991	0.3721	14.89		
		2.5004	0.3422	13.69		
硫酸钾	1074	2.5000	0.0001	0.00		
		2.4999	0.0001	0.00		
磷酸二氢钾					0.0384	0.014

无机复混肥料中有机物总量的最佳测定方法。从表2中可以看出:尿素、二铵、普钙(其中的磷酸)在干烧法测有机物总量的条件下,由于其熔点^[5]低于525℃,则发生熔融分解,损失量很大,特别是尿素损失近100%;硫酸钾由于熔点高,则没有发生变化。这说明无机肥除氯化钾、硫酸钾(熔点为1074℃)外,作为有机无机复混肥料的原料在干烧法测有机物总量时,由于分解损失,使测定结果出现较大的正误差,同时从有机无机复混肥料中有机物总量的干烧法回收试验中也可以看出相同的结果(表3)。所以,不能用干烧法测定有机无机复混肥料中的有机物总量。

从表2中还可以看出:无机肥料在容量法测定有机碳的条件下,检出量很少。则说明无机肥料作为有机无机复混肥料的原料在容量法测有机物总量时,由于二铵、磷酸二氢钾中不含有还原成分,对重铬酸钾氧化剂不构成影响;尿素虽然含有一定的有机碳,但由于尿素在酸或碱的作用下,发生分解直接生成二氧化碳^[6],对重铬酸钾氧化剂也不构成影响。所以,

可以用容量法测定有机无机复混肥料中的有机物总量。

2.1.2 影响因素的消除 氯离子、亚铁离子和亚锰离子对容量法测定有机物总量有较大的影响。

若有机无机复混肥料中不加含氯离子和含亚铁、亚锰离子的肥料,由于有机肥料在混配以前都经过高温或晾晒消毒处理,氯离子、亚铁离子和亚锰离子都因反应而大大降低或消失(据测定含氯离子0.01%、亚铁、亚锰未检出),则不考虑其影响。

若有机无机复混肥料中加入含氯肥料,根据有机无机复混肥料的配方原则,氯离子的含量一般在2~10%之间,根据于天仁、王振权提出的校正方法,先测出有机无机复混肥料中氯离子含量,然后用有机碳% = 实测有机碳% - 1/12 氯离子含量%进行校正,从而消除氯离子的影响^[7],我们的试验结果也证实了这一点(表4)。

表4 容量法测含氯有机无机复混肥中有机碳的校正试验结果

处 理	实测有机碳含量(%)	氯离子含量(%)	1/12 氯离子含量(%)	校正后有机碳含量(%)	实际有机碳含量(%)	相差(%)
100%有机肥	23.87	/	/	/	/	/
5%氯化钾+95%有机肥	22.93	2.38	0.198	22.732	22.676	0.056
10%氯化钾+90%有机肥	21.91	4.76	0.396	21.514	21.483	0.031
15%氯化钾+85%有机肥	21.38	7.14	0.595	20.785	20.289	-0.074

注:1. 校正后有机碳含量% = 实测有机碳含量% - 1/12 氯离子含量%;

2. 相差% = 校正后有机碳含量% - 实际有机碳含量%

若有机无机复混肥料中加入含有亚铁、亚锰离子的肥料,根据有机无机复混肥料的配方原则及工艺,复混肥在保证大量元素>25%的情况下,加入的微量元素一般不超过2.0%,并要求单独包装,否则在造粒烘干过程中由于高温使其氧化变成高价离子而失去肥效(特别是硫酸亚铁、硫酸锰),即使复混肥中存在少量的亚铁、亚锰离子,根据亚铁、亚锰离子以及有机碳与重铬酸钾反应的原理可知,约19个亚铁、亚锰离子消耗的重铬酸钾相当于1个有机碳消耗的重铬酸钾,那么,1.0%的亚铁、亚锰离子对有机碳的影响也仅为0.05%左右,较一般肥料测定的最小允许误差0.2%小的多,则可不予考虑,我们的试验结果也证实了这一点(表5)。

2.2 有机碳与有机物总量之间换算系数的确定

为了了解掌握容量法与干烧法测定有机肥中有机物总量的相互关系,进行了两种方法的对比试验,旨在得出容量法测出的有机碳与有机物总量间的换算系数,试验结果见表6。通过对两种方法测值进行回归分析。回归方程式为: $Y = 4.117 + 1.927X$, 相关系数 $r = 0.9773$, 查相关系数 r 显著临界值表,当 $df = 13$ 时, $r_{0.01} = 0.641$, 则干烧法测得有机物总量与容量法测得有机碳之间具有极显著的相关性。同时对B值进行统计分析,平均值

表3 干烧法测有机物总量的回收试验

编号	实际含量(%)	测值(%)	回收率(%)
复混肥1	20.56	46.78	227.5
复混肥2	30.10	65.82	218.7
复混肥3	15.96	35.62	223.2

表5 亚铁离子对容量法测有机无机复混肥中有机碳的影响试验结果

处 理	实测有机碳含量(%)	亚铁离子含量(%)	实际有机碳含量(%)	相差(%)
100%有机肥	24.46	/	/	/
1%硫酸亚铁+99%有机肥	24.21	0.20	24.21	0.00
2%硫酸亚铁+98%有机肥	23.78	0.60	23.77	0.01
5%硫酸亚铁+95%有机肥	23.31	1.00	23.25	0.06
10%硫酸亚铁+90%有机肥	22.12	2.01	22.01	0.11

为:

2.098, 标准差为:0.104, 变异系数为:4.963%, 精确度为:1.37%, 说明B值作为干烧法与容量法之间的换算系数误差很小, 准确度很高。则用容量法测得的有机物总量可以为:有机碳乘以B值。

表6 干烧法与容量测定有机肥中有机物总量的对比试验结果表

品种	编号	干烧法测定结果 Y		容量法测定结果(有机碳)X			换算系数 B	
		平均数 (%)	次数	平均数 (%)	标准差 (%)	变异系数	B值	分类平均值 B_1
鸡粪	1	54.02	12	24.26	0.41	1.6	2.227	
	2	53.00	3	23.34	0.06	0.2	2.227	2.211
	3	36.59	3	17.14	0.11	0.6	2.134	
猪粪	4	44.83	3	20.80	0.11	0.5	2.155	
	5	56.24	3	27.00	0.11	0.4	2.083	2.148
	6	69.76	3	31.41	0.39	1.2	2.208	
羊粪	7	51.72	3	25.82	0.40	1.5	2.021	
	8	57.49	3	27.99	0.16	0.5	2.054	2.054
	9	59.28	3	28.40	0.12	0.4	2.088	
鱼粉	10	69.47	3	36.11	0.35	1.0	1.924	
	11	59.58	4	30.88	0.34	1.1	1.929	1.927
混合粪	12	36.53	6	17.25	0.23	1.3	2.118	2.118
秸秆肥	13	22.17	6	10.67	0.22	2.0	2.079	2.079
平均值							2.098	

注: $B = Y/X$.

2.3 容量法测定有机无机复混肥料中有机物总量的回收试验

为了检验B值的有效性, 我们用已知有机物总量的有机肥料为原料, 按照一般有机无机复混肥料的配方原则及习惯, 加上一定的氮磷钾无机肥料, 配制一系列的已知有机物总量的有机无机复混肥料, 用容量法测其有机碳含量, 然后用B值进行换算, 得出有机物总量, 观察分析其回收情况, 试验结果见表7。从表中可以看出: 用换算系数B换算得出结果的回收率变幅为: 88.5~112.3%, 平均回收率为: 99.2%; 用分类换算系数 B_1 换算结果的回收率变幅为: 93.3~109.1%, 平均回收率为 99.6%。由此可以看出, 无论用换算系数B换算, 还是用分类换算系数 B_1 换算, 结果都很好, 尤其以分类换算结果为最好。所以, 在用容量法测定有机无机复混肥料中有机物总量时, 若已知所用原料的有机肥种类时, 则用分类换算系数 B_1 (鸡粪 2.211、猪粪 2.148、羊粪 2.054、鱼粉 1.927、秸秆肥 2.079); 若对所用原料的有机肥种类不明时, 则用平均换算系数B(2.098)。

3 小 结

1. 由于无机肥料(除氯化钾、硫酸钾外)的熔点低于 525℃, 在用干烧法测有机物总量的条件下, 影响太大, 则不能用干烧法测定有机无机复混肥料中有机物总量;

2. 用重铬酸钾容量法测定有机无机复混肥料中有机物总量, 操作简便, 影响因素少, 其

回收率高,精确度高,可操作性强;

3. 容量法测定有机肥料中有机物总量时有机碳与有机物总量间的换算系数(2.098)与过去教科书上的1.724相差较大,且因有机肥料的种类不同,换算系数有一定的差异。

表7 容量法测定有机无机复混肥料中有机物总量的回收试验结果表(单位%)

编 号	配 方	实际有机物总量	有机碳	换算后有机物总量			
				有机碳 $\times B_1$	回收率(%)	有机碳	回收率(%)
1	30%鸡粪+70%无机肥	16.20	7.27	16.07	99.2	15.25	94.1
2	50%鸡粪+50%无机肥	27.01	11.65	25.76	95.4	26.46	90.5
3	70%鸡粪+30%无机肥	37.80	15.95	35.26	93.3	33.46	88.5
4	30%鸡粪+70%无机肥	15.90	7.56	16.72	105.2	15.86	99.7
5	50%鸡粪+50%无机肥	26.50	12.06	26.66	100.6	25.30	95.5
6	70%鸡粪+30%无机肥	37.10	16.48	36.43	98.2	3.58	93.2
7	30%混合粪+70%无机肥	10.96	2.65	11.96	109.1	11.85	108.1
8	50%混合粪+50%无机肥	18.27	8.69	18.40	100.7	18.23	99.8
9	70%混合粪+30%无机肥	25.57	12.09	25.60	100.1	25.36	99.2
10	30%猪粪+70%无机肥	20.93	10.1	21.89	104.6	21.38	102.2
11	50%猪粪+50%无机肥	34.88	15.28	32.82	94.0	32.06	91.9
12	70%猪粪+30%无机肥	48.83	21.69	46.59	95.4	45.50	93.2
13	30%羊粪+70%无机肥	17.78	9.06	18.61	104.7	19.01	106.9
14	50%羊粪+50%无机肥	29.64	14.72	30.23	102.0	30.88	104.2
15	70%羊粪+30%无机肥	41.50	19.39	39.83	96.0	40.684	98.0
16	30%鱼粉+70%无机肥	17.87	90.57	18.44	103.2	20.07	112.3
17	50%鱼粉+50%无机肥	29.79	14.77	28.46	95.5	30.99	104.0
18	70%鱼粉+30%无机肥	41.71	20.71	39.91	95.7	43.45	104.2
	平均				99.6		99.2

参 考 文 献

- 1 国家技术监督局. 中华人民共和国国家标准: GB/T 17767.1-1999, GB/T 17767.2-1999, GB/T 17767.3-1999
- 2 农业部全国土壤肥料总站肥料处编. 肥料检测实用手册. 北京: 农业出版社, 1999, 322~323
- 3 南京农业大学主编. 土壤农化分析. 北京: 农业出版社, 1986, 33~36
- 4 中华人民共和国农业行业标准: NY/T 304-1995
- 5 张向宇等编. 实用化学手册. 北京: 国防工业出版社, 1986, 70~175
- 6 沈阳农业大学主编. 有机化学. 沈阳: 辽宁科学出版社, 1988, 183
- 7 于天仁, 王振权主编. 土壤分析化学. 北京: 科学出版社, 1988, 10~16