

土化肥及其原料的简易化验方法

湖南省工業試驗所編著



湖南科学技术出版社

土化肥及其原料的簡易化驗方法

湖南省工業試驗所編著

湖南科技出版社

1959年1月·長沙

內 容 提 要

本書主要內容是介紹鈣鎂磷肥和鉀鈣混合肥的原材料和生產成品的鑑定方法，闡述簡明，方法具體，操作簡便，易于推行，很適合各人民公社搞土化肥工作的業務參考。

總號：012

土化肥及其原料的簡易化驗方法

編著者：湖南省工業試驗所

出版者：湖南科學技術出版社
(長沙市中山西路62號)

發行者：湖南省新華書店

印刷者：高級工校印刷廠

1959年1月初版

印數：1——20,000 定價：0.10元

前 言

为了取得1959年農業生產更偉大的成績，全省的土化肥生產已經遍地开花，其中以鈣鎂磷肥、鉀鈣混合肥為生產主要內容。目前對原材料及生產成品的鑑定，各地尚存在若干問題，因此在省人委的指示下，根據我們在实际工作中積累的点滴經驗，并参考有关資料，編寫出这本小冊子。由于時間的倉促，及我們的水平所限，編寫中肯定有很多不完善的地方，我們迫切的希望同志們給我們提出寶貴的意見，以便再版時更正。

編者 1959年1月

目 錄

一、磷肥	(1)
(一) 磷礦的簡易鑒別	(1)
(二) 磷礦中磷的測定	(1)
(三) 有效磷的測定	(6)
(四) 白云石的簡易鑒別	(7)
(五) 白云石中氧化鎂的重量測定法	(7)
(六) 白云石中的鈣鎂連續測定法	(8)
二、鉀鈣肥	(12)
(一) 鉀長石簡易鑒別	(12)
(二) 鉀長石的中氧化鉀的測定	(12)
(三) 鉀鈣混合肥中氧化鉀的測定	(15)
(四) 鉀鈣混合肥中氧化鈣的測定	(15)
三、農業肥料中氮的測定	(17)
(一) 全氮量的測定	(17)
(二) 有效氮的測定	(21)

一、磷 肥

(一) 磷礦的簡易鑒別

1. 試劑的配制：

鉬酸鉍：取50克的鉬酸鉍溶于50毫升水中，另取250毫升容量的燒杯盛50毫升的濃硝酸（比重為1.41），再將鉬酸鉍溶液邊加邊攪傾入硝酸中，用棕色瓶貯存，如發現黃色沉淀，必須過濾才可繼續應用。

2. 操作過程：

用小刀將岩石的細粉末放置在玻璃板上（或一片植物葉子上，或木片上均可），往粉末上加3—5滴試劑，經過1—2分鐘有黃色沉淀，即初步認為可能為磷礦石，但是因為其他原素干擾，必須再經過化驗室的分析方可確定其含量。

(二) 磷礦中磷的測定

(甲) 容量法

1. 方法要點：在硝酸溶液中當有檸檬酸存在下加鉬酸鉍以沉淀磷酸為磷鉬酸鉍的黃色沉淀，用標準氫氧化鈉溶解，過剩的氫氧化鈉用標準硝酸滴回，以標準氫氧化鈉溶解沉淀的實際毫升數來計算磷的含量。

2. 試劑：

(1) 硝酸：1 : 2 的溶液，2 % 的溶液（經煮沸驅去亞硝酸）；

(2) 高錳酸鉀溶液：3 %，此溶液應貯于暗色玻璃瓶中；

(3) 亞硝酸鈉或亞硝酸鉀溶液：2 %，此溶液應貯于暗色玻璃瓶中；

(4) 氨水：1 : 1 的溶液；

(5) 硝酸鉀溶液：1%，20克硝酸鉀溶解于2000毫升水中，用磷鉀酸銨的黃色沉淀飽和，其法為取適量的磷酸氫二銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 按下列測定手續製成黃色沉淀，過濾，先用硝酸鉀溶液洗至無酸性，而後將沉淀放入未用過的硝酸鉀溶液中搖動，放置過夜，取上層清液備用。

(6) 鉀酸銨溶液：溶解54克硝酸銨，52.6克檸檬酸及60克鉀酸銨于1360毫升水中，另取253毫升的濃硝酸用310毫升水稀釋，將鉀酸銨的混合溶液徐徐注入稀硝酸中攪勻後，加熱近沸滴入數滴10%磷酸氫二銨溶液（或用濾紙漿少許來代替），再煮沸5—10分鐘放置過夜吸取上層清液備用。

(7) 酚酞溶液：1%溶解酚酞1克于60毫升的無水乙醇內加水40毫升。

(8) 標準氫氧化鈉溶液：0.1N，溶4克純氫氧化鈉于1000毫升冷水中，所用的水須經煮沸以除去 CO_2 ，此溶液的標定如下：

精稱0.2克標準草酸（ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）于250毫升錐形瓶中，加溫水80毫升（已煮沸除去 CO_2 者）溶解之，冷後加酚酞溶液三滴，即以氫氧化鈉標準溶液滴定至溶液呈微紅色為止，氫氧化鈉標準溶液的濃度計算如下式：

$$C = \frac{31.74}{V} \times 0.1$$

式中：C——氫氧化鈉溶液的當量濃度。

31.74——中和0.2克草酸所需0.1N氫氧化鈉的理論毫升數。

V——中和0.2克草酸所用0.1N氫氧化鈉溶液的實際毫升數。

(9) 標準硝酸溶液：0.1N 取硝酸（比重1.42，如有氮氣

化物应將此酸加热至60—80°C,通入清潔的空气无色为止) 7 毫升,加水稀釋至1000毫升,充分搖匀,此硝酸标准溶液用氫氧化鈉标准溶液滴定。用滴定管加氫氧化鈉标准溶液20毫升于250毫升的錐形瓶中,加水50毫升(預先煮沸除去CO₂的水)及酚酞溶液三滴,用硝酸标准溶液滴定至紅色消失。

根据以上滴定,可求得硝酸标准溶液为氫氧化鈉溶液的比例系数,其式如下:

$$K = \frac{20}{V}$$

式中: K——比例系数,即硝酸标准溶液 1 毫升相当于氫氧化鈉标准溶液的毫升数。

V——硝酸标准溶液的毫升数。

20——氫氧化鈉标准溶液的毫升数。

3. 測定手續:

(1)称样0.5克入250毫升燒杯中,加1 : 2 的硝酸50 毫升,加热溶解。

(2)滴加高錳酸鉀液至深紫紅色,并煮沸至生成二氧化錳之沉淀。

(3)過濾入250毫升的容量瓶中以2%的热硝酸液洗8—10次,稀釋至刻度搖匀按磷的含量配量,吸取溶液50毫升入300 毫升之燒杯中如上法加高錳酸鉀液氧化(如含量超过20%P₂O₅用此項),否則直接用(2)項—(4)項,免除(3)項。

(4)煮沸后,滴加亞硝酸鉀溶液使二氧化錳剛剛全部溶解煮沸二分鐘。

(5)稍冷,以1 : 1 氨水中和至鉄开始沉淀,然后加1 : 2 硝酸10毫升。

(6)煮沸加鉬酸銨液50毫升繼續煮沸靜置二小时。

(7)以定性濾紙及紙漿過濾，用稀硝酸（2%）洗三次，再用硝酸鉀液洗至無酸性（以藍色試紙試）。

(8)將濾紙沉淀放入原燒杯中，以標準氫氧化鈉溶液使沉淀溶解，再過量數毫升，攪動使沉淀全部溶解。

(9)加酚酞三滴，用標準硝酸滴定過量的氫氧化鈉至紅色退盡，然後多加數毫升，使成一整數（如：10、15、20毫升等，以方便計算）。

(10)然後以標準氫氧化鈉又滴定至剛現微紅色，即為終點。

(11)另取一空白校正數，取 0.1N 硝酸，照上用去毫升數 250 毫升錐形瓶中，以蒸餾水沖至 100 毫升左右，用酚酞三滴以 0.1N 之氫氧化鈉標定之。

4. 計算：

$$P_2O_5\% = \frac{(V_1 - V_2)N \times 0.003093}{G} \times 100$$

式中：V₁——所消耗的氫氧化鈉標準液的毫升數。

V₂——所用標準硝酸液的毫升數，相當於標準的氫氧化鈉毫升數。

N——氫氧化鈉的當量濃度。

G——樣重（克）

0.003093——1 毫升 1 N 之氫氧化鈉液所相當之 P₂O₅ 之克數。

注：

①含磷量多時必放置過夜。

②沉澱的洗滌，為此法的關鍵，為了防止沉澱的溶解，洗液先用黃色沉澱飽和。

③檸檬酸的存在於沸騰之溫度下沉澱，可使磷鉬酸鉍沉澱的粒子粗

大易于过滤洗涤。

④作为磷肥原料，磷矿石須含 P_2O_5 为10%以上才有开采價值。

(乙) 比色法

1. 原理:

試样經過灼燒除去有机物，再溶于硝酸，利用磷酸和鈳酸能產生黃綠色的三元雜多酸溶液与标准磷溶液進行比色，以計算磷的含量。

2. 試剂:

(1) 顯色剂:

①10克鉬酸鉍溶于100毫升热水 ($50-60^{\circ}\text{C}$) 中加煮沸过的硝酸 2 毫升。

② 0.3克鈳酸鉍溶于50毫升水中 ($50-60^{\circ}\text{C}$) 冷却加煮沸过之硝酸 (1:5) 50毫升。

將二溶液混合均匀加煮沸过之硝酸16毫升，冷却貯于黑色瓶中，如有沉淀析出或渾濁現象則应过滤。

(2) 磷标准溶液:

溶解0.4394克分析純之 KH_2PO_4 于水中，加入煮沸过之 HNO_3 10毫升稀釋至1升，搖匀，此溶液1毫升 = $0.2\text{mg P}_2\text{O}_5$ 。

(3) 稀料液: 于50毫升水中，加入5毫升 HNO_3 16毫升，顯色剂以水稀釋至100毫升溶液可供1—2日之用。

3. 分析手續:

(1) 称0.5克的試样于250毫升燒杯中。

(2) 加1:3的 HNO_3 ，40毫升微沸30分鐘，并不断攪拌。

(3) 加2% KMnO_4 至深紅色煮沸不褪为止。

(4) 滴加2% KNO_2 至褪色待 MnO_2 沉淀完全溶解煮沸3分鐘，濃縮至30毫升左右。

(5) 然后用定性濾紙过滤至100毫升容量瓶中，洗5—6次。

(6) 加16毫升顯色劑及5毫升煮沸過的濃硝酸用水稀至刻度搖勻放20分鐘……為(A)液。

(7) 同樣將10毫升標準溶液傾入100毫升容量瓶中，加16毫升顯色劑及5毫升煮沸過之硝酸，用水稀釋至刻度，加塞搖勻，放20分鐘，作標定用……為(B)液。

(8) 將(A)液傾入50毫升比色管中，再另取一比色管將稀釋液傾入約40毫升左右以(B)液從滴定管中滴入至色相等再以稀釋液沖至刻度進行比色。

4. 計算：

$$\begin{aligned}
 P_2O_5\% &= \frac{\text{毫升} \times 0.00002 \times 100}{G} \times 100 \\
 &= \frac{\text{毫升} \times 0.004}{G}
 \end{aligned}$$

式中：毫升——標準溶液消耗之毫升數。

G——樣品的重量。

0.00002——每毫升標準溶液含 P_2O_5 的克數。

50——比色管的容量數。

(三) 有效磷測定

1. 原理：

磷肥之功效可以2%檸檬酸溶液的溶解度作鑒別 P_2O_5 之可被植物吸收性的方法之一。

2. 試劑：參照磷礦石的測定。

檸檬酸 2%

3. 操作過程：

(1) 取1克試樣于250毫升燒杯中。

(2) 用移液管加 2% 檸檬酸 100 毫升于溫处不断攪拌半小時靜止。

(3) 吸取上層清液 25 毫升于 250 毫升的錐形瓶中。

(4) 加 10 毫升硝酸于大火上煮沸 5 分鐘。

照磷礦石中容量測定法 (5) 項往下進行。

4. 計算:

$$\text{有效磷}\% (\text{以 } P_2O_5 \% \text{ 計}) = \frac{(V_1 - V_2)N \times 0.3090}{G} \times 4$$

V_1 —— 所消耗的氫氧化鈉標準液的毫升數。

V_2 —— 所消耗的硝酸標準液毫升數。

N —— 標準氫氧化鈉液的當量濃度。

G —— 樣品的克數。

4 —— 溶液 100 毫升中只取 25 毫升 (即 $\frac{1}{4}$) 應仍換成 100 毫升。

0.3090 —— 照磷礦石計算。

(四) 白云石的簡易鑒別

1. 試劑:

鹽酸: 將 20 毫升的鹽酸與 20 毫升的水混合成 1:1 的溶液。

2. 操作過程:

用小刀將岩石的細粉末放置在玻璃板上 (或瓷塊上) 往粉末上加數滴試劑少許加熱有很微小的氣泡, 開始作用緩慢, 最後完全溶解, 並且岩石的剖面在陽光下有閃目的小點發光, 即可初步認為是白云石, 再經過化驗室分析, 方可確定其含量。

(五) 白云石中氧化鎂的重量測定法

1. 方法要點:

試樣中鋁、鐵、鈣除去后，將鎂沉淀為磷酸鹽，用重量法標定。

2. 試劑：

(1) 鹽酸：比重1.19

(2) 氨水：比重0.89 1 : 1

(3) 草酸銨10%

(4) 磷酸氫二鈉10%

(5) 甲基紅0.1%取0.1克甲基紅溶于100毫升，无水乙醇

中。

3. 操作过程：

(1) 取0.2克之試樣于250毫升燒杯中，以水潤湿。

(2) 加鹽酸12毫升待溶解完全后。

(3) 加80毫升蒸餾水煮沸加三滴甲基紅以氨水(1 : 1)

中和至呈黃色。

(4) 加草酸銨(10%) 20毫升于溫處靜止2小时過濾。

(5) 以熱水洗滌，至濾液約150毫升左右。

(6) 濃縮至80毫升冷却加磷酸氫二鈉液(10%) 20毫升。

(7) 加氨水10毫升，不斷攪拌半小时靜止四小时。

(8) 以細密定量濾紙過濾，用1 : 9的氨水洗滌至无离

子。

(9) 烘干放于已知重量之瓷坩鍋中灼燒至恆重。

4. 計算：

$$\text{MgO}\% = \frac{V \times 0.3621}{G} \times 100$$

V—沉淀重； G—試樣重； 0.3621—將焦磷酸鎂換為MgO之因數。

(六) 白云石中的鈣鎂連續測定法

1. 方法要点:

將試样用鹽酸溶解，用氨水中和，以除去鉄、鋁，并控制酸度 PH 为 5.5~6.5 的条件下，稀釋溶液并用終合剂 III (E、D、T、A) 滴定之。

2. 試剂:

(1) 鹽酸: 濃度 1 : 1

(2) 氨水: 1 : 1

(3) 氯化銨—氫氧化銨緩冲溶液: PH 值 为 10; 称取 NH_4Cl 67.5 克, 置于燒杯中, 加水約 200 毫升, 溶解后, 加氨水 570 毫升稀釋至 1 升。

(4) 氫氧化鈉溶液 8 N; 氫氧化鈉 32 克溶于水中, 稀釋至 100 毫升, 溶液須置于塑料瓶中。

(5) 鈣指示剂: 取指示剂 0.5 克与細粉狀氯化鈉 50 克一起放在研鉢中充分研勻。

(6) 絡合丁指示剂: 溶解 0.5 克指示剂于 50 毫升三羥基胺 (或乙醇) 中, 充分搖勻, 溶解时可用溫水溫热, 以便混勻。

(7) 标准鈣溶液, 0.01M; 置化学純碳酸鈣 (鹼金屬及重金屬元素的含量須低) 于 110°C 干燥 2 小时, 然后放入干燥中冷却, 准确称取 0.5004 克置于 500 毫升量瓶中。加水湿润, 加入少量稀鹽酸完全溶解后, 冷却、稀釋至刻度搖勻。

(8) 标准鎂溶液: 溶于硫酸鎂 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1 克于水中, 稀釋至 200 毫升。

(9) 絡合剂 III 标准溶液: 0.01M; 溶解乙二胺四乙酸二鈉 3.8 克于水中過濾, 稀釋至 1 升。每隔一月标定一次, 其方法如下: 用移液管吸取标准鈣溶液 10 毫升, 标准鎂溶液 1 毫升, 置于錐形瓶中, 加蒸餾水 40 毫升以后, 按試样一样分別進行鈣和

鈣鎂含量的滴定。

絡合劑III溶液的标准濃度M可依下式算出：

$$M = \frac{10 \times 0.01}{V}$$

式中V——滴定鈣時絡合劑III溶液的用量（毫升）

3. 操作手續：

（1）稱取0.5克試樣于250毫升錐形瓶中，用水潤濕之。

（2）加入鹽酸5毫升，加熱煮沸溶解完全。

（3）冷卻用水稀釋至15毫升左右。

（4）用1：1氨水中和，PH為5.5—6.5之間（用PH試紙試之）。

（5）將溶液煮沸過濾于250毫升的容量瓶中。

（6）冷卻稀釋至刻度搖勻。

4. 鈣之滴定：

（1）用移液管吸取試樣溶液10毫升于250毫升錐形瓶中（同樣取3份作校正試驗）加40毫升水。

（2）先以一份加氫氧化鈉4毫升，搖勻加0.1克鈣指示劑。

（3）用絡合劑III溶液進行滴定至藍色，消耗毫升數為 V_1 。

（4）然后用此二份先加絡合劑III數毫升（應少於 V_1 1毫K升左右）。

（5）加氫氧化鈉4毫升及0.1克鈣指示劑進行滴定。

5. 鈣鎂含量之滴定：

（1）吸取試樣溶液10毫升于250毫升錐形瓶中加水40毫升（二份）。

（2）加氯化銨——氫氧化鈉緩沖液5毫升搖勻。

（3）加2—3滴絡合丁指示劑。

（4）用絡合劑III標準液滴至藍色。

滴定結果的計算，方法如下：

$$\text{CaO}\% = \frac{V_1 \times M \times 0.0508 \times 100}{G}$$

$$\text{MgO}\% = \frac{(V_2 - V_1) \times M \times 0.04032 \times 100}{G}$$

式中：

V_1 ——滴定鈣時絡合劑III的用量（毫升數）。

V_2 ——滴定鈣鎂含量時絡合劑III的用量（毫升數）。

M ——絡合劑III標準溶液的克分子濃度。

G ——試樣的重量（相當於所取的每份試樣溶液）。

注：

①在中和時必須嚴格控制酸度為5.5—6.5，使鉄、鋁呈氫氧化物除去。因為鉄、鋁有干擾，所以必須分離的很完全（中和時最好使用精密PH試紙）。

②滴定鈣時終點很明顯，但很不穩定，故滴定要快，且要大力搖。

③鈣以及鈣鎂含量的滴定中，指示劑不宜加的多。因為加多了，終點難看。

④一般的白雲石可能含有其他元素，對測定有干擾，必要時可加KCN掩蔽之。

⑤滴定时，使用滴定台更好，利用日光灯照射更好判断終點。

二、鉀 鈣 肥

(一) 鉀長石的簡易鑒別

1. 試劑:

(1) 醋酸10%。

(2) 亞硝酸鉍鈉: 30%的溶液稱取3克亞硝酸鉍鈉溶于10毫升水中, 滴加二滴醋酸即成, 此試液宜現用現配。

2. 操作过程:

將岩石、石灰石及石膏搗成細粉, 按1:2:0.7之比例混合放入耐火鉢中于化鐵爐中或土高爐中高溫煅燒(1200—1300°左右) 2小時后, 即將燒成之粉末研細, 取1克左右于瓷杯中用熱水浸約半小時, 傾出上層濾液, 蒸至近干加醋酸數滴及亞硝酸鉍鈉10%約10毫升左右。如有黃色沉淀出現, 即初步認為鉀長石, 然後將岩石送至化驗室進行定量分析, 才可確定。

(二) 鉀長石中氧化鉀的測定

1. 方法要点: 試樣中的鉀用亞硝酸鉍鈉沉淀, 然後以高錳酸鉀標準溶液在硫酸溶液中使之分解, 由消耗的高錳來計算。

2. 試劑:

(1) 硫酸: 1:4; 1:5。

(2) 硫酸鈉: 2.5%取2.5克溶于100毫升水中。

(3) 0.1N草酸: 取6.3克草酸溶于1000毫升水中。

(4) 醋酸: 10%。

(5) 0.1N高錳酸鉀, 取3.16克之高錳酸鉀加300毫升蒸餾水于燒杯中煮沸溶解放置過夜, 用脫脂石棉濾于1000毫升容量瓶中配制刻度即可, 隔二日后始可使用。