

中等农业学校

土壤肥料分析

(试用本)

土壤肥料专业适用

河南省农林厅教材编辑委员会编
河南人民出版社

前 言

目 录

緒論.....	1
---------	---

第一部份 土壤分析

一 分析样本的采制.....	3
二 土壤中有机質的分析.....	4
三 土壤中全量氮的測定.....	6
四 土壤中全量磷的測定.....	10
五 土壤中全量鉀的測定.....	12
六 土壤中水解性氮的測定.....	16
七 土壤中有效磷的測定.....	18
八 土壤中有效鉀的測定.....	20
九 土壤总碱度的測定.....	24
十 土壤中鈣、鎂的測定.....	26
十一 氯离子和硫酸根的測定.....	31
十二 土壤吸着总量的測定.....	34
十三 土壤硝化力的測定.....	36
十四 土壤吸着态氮的測定.....	41

第二部份 肥料分析

一 分析样品采取和处理.....	49
二 厩肥中氨态氮的測定.....	51
三 厩肥中全量氮的測定.....	54

四	厩肥中全量磷的測定	57
五	厩肥中全量鉀的測定	60
六	无机肥料中硝态氮的測定	62
七	无机肥料中氨态氮的測定	65
八	无机肥料中有效磷酸的測定	66
九	无机肥料中鉀的測定	68

緒 論

土壤肥料分析的生产意义，随着社会主义农业生产的飞跃发展显得愈来愈重要和愈来愈广泛了。它的主要任务应该完成这样两方面的工作：第一，土壤主要性质的化学分析，特别是土壤对植物养分供应程度的量的化学分析；第二，各种肥料的性质和成分含量（包括总量和有效量）的化学分析。从而根据这两方面的精确分析，对改良土壤和合理施肥提供可靠的实验室的研究资料的依据。

但是，必须指出：土壤肥料分析的最终目的在于改善植物生产的环境条件和营养条件，使农业生产水平无限而稳定的提高。由此，不难想到，施肥是调节植物营养的主要途径。然而，施用肥料的最大效果，不只是直接供给植物养料，促进它生长发育；同时又能调节土壤反应，改善土壤结构和控制土壤微生物的活动，以提高土壤肥力。因此，合理的施用肥料，不仅要了解植物对养料的要求，而且必须了解土壤对植物养料的供应情况，只有这样，肥料的合理施用才有可能。这样，土壤肥料分析在农业生产中的重要性，就十分明显了，同时它的任务不只是机械地完成土壤和肥料的化学分析，得出土壤和肥料中植物养料含量的百分数和某些性质的确定，而必须把土壤、肥料和植物密切地联系起来研究和分析。否则就不可能正确地完成土壤肥料分析的生产任务。

土壤中某种植物营养元素使植物感到不足的原因是多方面的。例如，植物在生长初期，对土壤养料的吸收能力是比较弱的，特别是对磷素养料的吸收，因为土壤中磷素的存在一般是处于难溶性状态，因此，在通过土壤分析了解有效磷素的供应状况后，与播种同时施用一定量的有效磷肥，它的增产效果

是肯定的。同样，早春的冬麦地，由于温度过低，氮的硝化过程往往很弱甚至不能开始，这样，有计划的追施硝酸盐肥料，对促进冬小麦的生长，提高产量具有很大的作用。

在土壤性质不同的条件下，同一时期施用同一种肥料的效果也是不相同的。例如，过磷酸钙在我省各地不同土壤条件下的施用效果，很明显地是不会一致的，特别是在碱性较强的盐渍土壤中，它的利用效果较低。

土壤改良措施的有效程度，与土壤的化学性质有着极为密切的关系。例如，一般以硫酸盐和氯化物盐类含量为主的盐渍土，完全可以通过降低地下水位、洗盐和合理灌溉等农业措施，获得最大的改良效果，而对那些积累有相当数量碳酸钠和重碳酸钠盐分的盐碱土，施用石膏表现有良好的改良作用。

另外，施肥的效果与土壤反应和土壤养料的供应能力也有密切的关系。总之，土壤分析对于拟订土壤改良措施，肥料选择和施用量的确定具有着非常重要的生产意义。

随着祖国工业化的蓬勃发展，以及地方性土制化肥的大量生产，矿质肥料的施用就愈来愈广泛了，同样，各种有机肥料的利用和开辟，也有了空前的提高。就是这些肥料的质量检定和合理施用，进而改善这些肥料的堆制贮藏，合理运输和施用方法，尽可能地减少肥料养分的损失。在这方面，正确的肥料分析，担负着很大的责任。

首先，肥料分析应该正确地确定肥料中某一营养物质含量的百分数。并根据分析目的，或者测定肥料中植物营养的总含量，或者测定植物体的某部份。这一任务的正确完成，对于计划大面积的肥料用量和施肥制度的制订，具有很大的指导作用。

其次，通过化学分析，了解肥料组成和性质在贮存过程

中的变化,对于及时改进肥料的贮存方法,使养料的损失减小到最低程度是很重要的。

根据以上的简单说明,我們知道,土壤肥料的实验室分析,对于指导农业生产和提高农业生产水平的作用是巨大的。至于分析不同肥料的生产意义,我們将在每个实验实习中具体讨论。

第一部分 土壤分析

一、分析样品的采制

分析样品的采取 分析样品的采取,对土壤分析结果准确的说明问题,有极其重要的意义。如果分析样品采的不正确,不能代表所要分析的土壤,即使你有精确的分析结果,仍然是徒劳无功的。所以土壤分析者,先要学会正确采取分析样品是十分必要的。

土壤分析样品有混合采取与分层采取,最根本的原则,必须有代表性。而且要避免在道旁、渠道、土丘、田埂、陷井、粪堆地、坟地及其它特殊的地方采取。采取的方法应根据地的形状,如果是长形地可以沿着其长度布置采取点;是宽广近于方形的地区,可以用五点采取法,使其取样点成棋子式分布;在极大的面积上,也应按对角线采取样品。在采取时可先把表面的落叶或石砾用干净筛除去,用铁铤或镢子垂直地将土壤切成直角平面,或用土钻取出,注意每个样品的上层与下层的土壤量取得要大约与深度成比例,采取的深度一般到耕作层。采好的土壤放在油布上或干净麻袋上充分混合。最好以四分法取二斤装入袋内,并投入标签。在标签上写明采取地点、土壤名称、土地利用情况、采取深度、采取日期及采取人姓

等。

另外分层样品的采取应按自然剖面的分界为界綫，必須避免层間的混淆，亦不可有层次遺漏等情况，各层均須以标签注明。

样品的室内处理 采回的样品，放到干淨的木板上，用手将結成的土块捏碎。除去夹杂物：昆虫、石块、植物残体、杂草等。如有新生体如鉄錳及石灰結核都須檢出。然后用木棍打碎。用孔径一毫米的篩子过篩。在砾石特別多时，須称其重量，求砾石的百分数。过篩的土壤用对角綫法取样一半，装于大口瓶中，盖好，供物理分析用。另一半在研鉢中研碎，过孔径 0.148 毫米的篩孔或 0.250 毫米(60号)孔径篩，如含砂粒多，必須重复研磨，至全部均能过篩孔，不可有一粒弃掉，这部分样品，装入广口瓶，固塞，供化学分析用。在各个瓶上应写上标签，記上土壤名称，采取地点，供何分析用，以及采取深度与采取日期等。

二、土壤有机質的分析

分析目的与意义 土壤有机質的測定对土壤肥力的鉴定有很重要的意义。因为土壤有机質与土壤的植物营养和土壤結構有极密切的关系。在有机質中含有植物所要的各种养分，如碳、氮、磷、硫等，經過微生物分解以后，可以变成硝酸盐、磷酸及硫酸盐等，这些都是植物良好的养料，因而保证了植物养分的供給。此外，土壤稳固性結構的形成也与有机質有关。而有結構的土壤保证了土壤中空气与水分的統一，为作物生长創造了良好条件。由此可知，土壤有机質的多寡在一定限度以内，也可說明土壤的肥沃度，通常含有有机質 $>2.5\%$ 的近黑色土壤，比有机質 1% 上下的矿物質土壤的結構和肥力要好。

所以黑鈣土的自然肥力比一般土壤高。但是某種情況下，也有例外，例如含有機質高達80%的泥炭土，即是在排水以後，產量也是很低的，這是因為這些有機質的含氮量較低，其氮素全為分解有機質的微生物所利用（由於有機體的C/N大）。

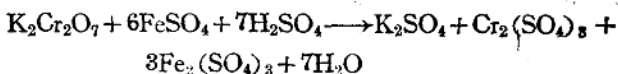
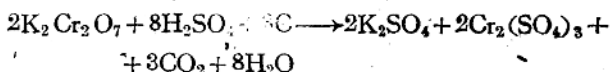
土壤有機質與土壤肥力的關係明確以後，我們就知道要檢驗土壤肥力就必須進行有機質的測定。

分析方法與原理 有機質的分析方法有重量法、容量法等，在本章只介紹比較實用的容量法，其優點是簡單而迅速，而且較準確，同時適合我省石灰性土壤。因為不須要校正CaCO₃中所生成的CO₂量。但對於水稻土及長期積水的土壤，由於土壤含有亞鐵(Fe⁺⁺)易發生錯誤，所以要將土壤風干，再行分析。

在鹽土中，因為NaCl存在，NaCl被K₂Cr₂O₇氧化，影響分析結果。在含NaCl不太高時，在試管中加入Ag₂SO₄ 0.1克，使氯沉淀可以避免干擾。但是鹽分甚高時，終點不易看出。

當土壤中FeO存在時，也有影響，但並不嚴重。

容量法的基本原理是用一定濃度的重鉻酸鉀，濃硫酸溶液氧化有機質，多餘的重鉻酸鉀用硫酸亞鐵（或硫酸銨低鐵）滴定。變化如下：



分析步驟 稱取0.1—0.5克過篩了的樣品入試管中，樣品用量的多少最好能在作用以後，仍保持重鉻酸鉀的顏色（橙紅色），如顏色發綠則氧化不完全，而結果偏低，須重作。然後

在試管中加入 Ag_2SO_4 0.1 克，再由滴定管準確地加入 0.4 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 10 毫升，(如果天氣寒冷，試驗室無防寒設備 0.4 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 易發生氧化銻的沉淀，這時可加入純潔的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 細粉，每個樣品用 0.2 克左右，然後再加入 1:1 的 H_2SO_4 10 毫升)。搖動混合液，在管口加小漏斗，以冷凝蒸出水汽。然後將試管放入油浴中，在 170—180°C 溫度下沸騰 5 分鐘以達到氧化有機質。將樣品取出，傾入一 250 毫升的三角瓶中，並稀釋至 150 毫升，加入 85% H_3PO_4 2—3 毫升及指示劑半毫升，充分混勻，此時溶液成暗蘭紫色，以 0.1N FeSO_4 滴定至溶液顏色變為鮮綠色為止。

結果計算：1 毫升 0.1N 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 相當於 0.0003 克的碳。

$$\text{有機質}\% = \frac{(\text{mlK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \text{NK}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{mlFeSO}_4 \times \text{NFeSO}_4)}{\text{烘干土重}} \times 1.724 \times 0.0003 \times 1.1 \times 100$$

ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —— 用量 (毫升)

N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —— 濃度

ml FeSO_4 —— 用量

N FeSO_4 —— 濃度

1.724 以有機質含碳 58% 為計算，

因為只煮沸 5 分鐘不可能把有機質完全氧化，所在結果中乘上一個校正因素 1.1。

三、土壤中全量氮的測定

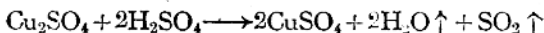
分析目的與意義：土壤中的氮以有機態和無機態存在，在無機態中硝酸鹽只有極少數的鹽土含有外，絕大部分的氮素是有機態的，有機態氮經礦化後，轉變成硝酸鹽，其過程：

不溶性的有机氮化物(蛋白質、胡敏酸等)→可溶性氮化物(以氨基酸和酰胺为主)→铵态氮(NH_4^+)→亚硝酸态氮(NO_2^-)→硝酸态氮(NO_3^-)。这过程只有在土壤具备了良好通气及适宜湿度、酸度等条件,才能进行到底。

土壤中的铵态氮与硝态氮的含量不超过全氮量的1—2%,而且是易为植物吸收的养料。它们在土壤中的变化很大,如 NO_3^- 态氮,在植物茂盛生长时含量极低,甚至看不到 NO_3^- 反应,当作物收割以后 NO_3^- 含量显著增高,如果要根据 NO_3^- 的分析来解释土壤肥度,便不会得到正确的结果。同样铵态氮也是植物根系能直接吸收的在土壤中的变化很快,除了受作物影响以外,还受氧化环境等因子的控制。

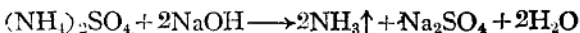
以上这些都说明了,要正确判断土壤肥力,必须进行全氮测定。

方法原理(凱氏法) 土壤中的含氮有机物质,在催化剂的作用下,用浓硫酸来消煮,使有机物中的氮转化为 NH_4^+ ,而与硫酸铵结合,形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,再用碱蒸馏,用酸来吸收蒸出的氨,以碱来滴定多余的酸。其反应:

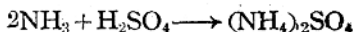


这样 Cu_2SO_4 循环不息的在烧煮过程放出 SO_2 ,土壤中 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_2 等,在 SO_2 的作用下还原成 NH_3 ,再与 H_2SO_4 结合成硫酸铵。

蒸馏时加入 NaOH 的作用:



用标准酸吸收蒸馏出来的 NH_3



目前效果较好的催化剂有: CuSO_4 、 Se 粉。

分析程序 一般分析程序可分为：

一、消化过程：先称取样品 0.7—5 克(根据含氮量决定)，以光滑的硬紙卷入凱氏瓶中，注意不要将样品附于瓶頸上，用粗天平称取 K_2SO_4 10 克， $CuSO_4$ 5 克， $FeSO_4$ 1 克(应事先混合好)。放入瓶中，使与土粒接触混合，再緩緩由量筒加入浓硫酸 25 毫升，搖动混合均匀，冷却后加小漏斗于瓶口，放入通风柜中，将凱氏定氮瓶以傾斜 35—45° 的内角，放置于消化电爐內，开始小火，15 分鐘后增高温度，使溶液稍微沸騰，因为煮沸的太激烈氮素就容易损失。到消化液成淡綠色，沉淀为白色的时候，再煮沸 20—30 分鐘。一般正个消化时间为 1—4 小时。

消化完了以后，去掉火，讓其冷却后，加入蒸餾水 150—200 毫升，再冷却以后，便可以進行蒸餾。

二、蒸餾的过程：先把蒸汽装置按裝好，(如图)把凱氏瓶也联接于蒸餾器上，在冷却管的下端插入內装标准酸的三角瓶中，然后往瓶中緩慢地加入 45% NaOH 約 120 毫升，小心輕輕搖动，使試液能与 NaOH 液充分混合均匀，开放冷却管，把 H_2 夹打开，关闭 H_1 夹，使 B 瓶中的蒸汽通入凱氏瓶中，使

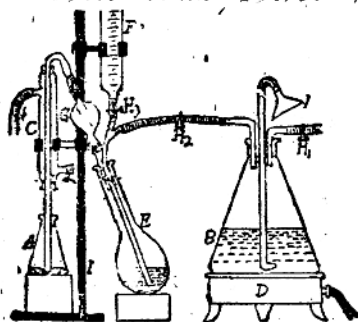


图 1 蒸汽装置图

凱氏瓶中的氮带入盛有标准盐酸溶液的三角瓶中，繼續蒸餾 15—25 分鐘，取下三角瓶，用蒸餾水洗淨冷却管下端子三角瓶中，加甲基紅指示剂三滴入三角瓶中，用 0.1 N 标准 NaOH 滴定至終点。

在試驗时，須要作空

白試驗(作的方法是一樣, 只是不加土壤)。

計算: 每毫升 0.1NHCl 相當於 0.0014 克氮。

$$N\% = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.0014 \times 100}{\text{樣本重}}$$

V_1 ——所加 0.1NHCl 毫升數減去滴定时, 用去的 0.1N NaOH 的毫升數 (即由土壤氮素所消耗的 0.1NHCl 毫升數),

V_2 ——空白試驗所用去 0.1HCl 毫升數。

三、用硼酸作吸收劑: 同上法, 加入 H_2SO_4 、 K_2SO_4 等煮沸以後, 溶液變清了再冷卻, 然後將冷卻後的溶液加蒸餾水沖稀到 100—250 毫升 (沖稀量根據含氮多少而定)。取沖稀液 50 毫升, 然後按上法進行蒸氣蒸餾, 在蒸餾器管的下端, 插入內裝 3%、30 毫升的硼酸液中。

一直到三角瓶中, 蒸餾溶液達 150 毫升左右時, 停止蒸餾, 把三角瓶取下來, 然後再去火。在三角瓶中加入混合指示劑數滴, 以標準 0.1NHCl 滴定, 溶液顏色首先是鮮藍色, 到終點時變成粉紅色。

每毫升 0.1NHCl 相當於 0.0014 克氮。

應用硼酸作吸收劑, 一方面可以省去標準的 NaOH 溶液; 另一方面在蒸餾時萬一發生倒吸現象, 也不影響結果, 這時, 可再往吸收瓶中加入硼酸若干毫升, 繼續進行蒸餾。

注意事項:

(1) 消煮及加水以後, 如暫時不蒸餾的話, 應在瓶口加塞, 如果不加塞, 在放置時, 可吸收空氣中的氮。

(2) 在蒸餾完結以後, 應先取三角瓶, 然後再去火。

(3) 冷凝管的下端, 在蒸餾完後, 應該用蒸餾水吹洗入三角瓶中。

四、土壤中全量磷的測定

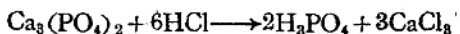
分析目的与意义 磷是植物三要素之一，而土壤中磷的含量并不很高，根据现在分析，最高的只达 0.35% (P_2O_5)，一般酸性土壤和砂土，磷的含量通常较低，我省多是石灰性土壤，磷的含量也较低，因为磷与钙化合，以磷酸钙的状态存在为主。

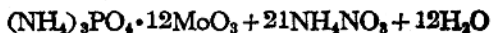
土壤中磷酸种类很多，不是所有的都能被植物吸收，只有速效性磷最易被植物利用，其它有机态磷酸，磷灰石类等，只有分解以后才能被植物吸收，复杂的硅酸化合物不能为植物所用。因此一般多分析速效性磷，但是研究分类，肥料试验以及了解土壤肥力时，土壤全磷量则是十分必要的，尤其是石灰性土壤（河南省是属于石灰性土壤），因为现在没有合适的速效磷的测定方法可用，所以磷的全量分析对于我省石灰质土壤显得特别重要。除田间试验以外，全磷的含量便是土壤肥力的重要参考。因此全磷分析对于施用磷肥，提高单位面积产量有极重要的意义。

全磷分析方法与原理 全磷的分析方法有重量法与容量法及比色法三种。其中以容量法及比色法较为普遍。

测定土壤中磷的最重要部分，就是怎样把土壤中复杂的磷化物，以正磷酸盐的形态提浸出来。目前的溶提方法有碱熔法与酸熔法，在这里仅介绍碱熔容量法。

碱熔容量法的基本原理是，土壤中难溶性及有机态的磷，在高温下与 $KNaCO_3$ 焙灼，用盐酸溶解，生成磷酸，用钼酸铵沉淀磷酸，再以碱液溶解，以酸滴定多余的碱。其反应：





溶液的制备 称取土壤 1—2 克 (含磷量不超过 20 毫克 P_2O_5)，用 4 倍 $KNaCO_3$ (Na_2CO_3 与 K_2CO_3 的当量混合物)，及 3.5 克 $NaNO_3$ (加 $NaNO_3$ 的目的是避免在有机质过多时可能还原而产生磷化氢使磷损失)。一同放在铂坩埚中混合均匀，先放在普通电炉上加热，以赶出水份和空气，以避免高温加热时的喷发损失。然后放在高温电炉中以 $700^\circ C$ 的高温加热，到全部熔化为止 (20—25 分钟)。然后冷却，用 1% HCl 将块移入蒸发皿中，盖上市玻璃，而且小心的加入 HCl 直至石蕊纸变成红色为止 (加的时候应特别小心，因为酸加入后产生大量 CO_2 ，加入的过急即会引起溅失)。然后在水浴上蒸发干，并在 $110—125^\circ C$ 高温下进行脱水，使 SiO_2 分离出来 (温度不宜过高，否则易使 PO_4^{3-} 与 Fe^{+++} 结合生成不易溶于酸的 $FePO_4$)。干了以后加 1:1 的 HNO_3 20 毫升，放在水浴上加热 10 分钟，然后加水 50ml，再进行过滤，把滤液滤入 250ml 量瓶中，用 1% HNO_3 洗沉淀 (约洗 200ml 左右)，这时残渣应为白色。最后将滤液移入烧杯，加热浓缩到 250ml 左右。

磷的沉淀——钼酸铵容量法 在上述溶液中，由滴定管一滴一滴地加入 1:1 的 NH_4OH ，并不断搅动，加到有红棕色的 R_2O_3 的沉淀，即行停止。然后用滴定管一滴滴加 1:4 的 HNO_3 ，不断搅动，到沉淀完全溶解为止。将此溶液加热到 $60—70^\circ C$ 左右，(当手拿住烧杯感到烫手，但可勉强拿稳时的温度，约在 $70^\circ C$ 左右)，然后缓缓加入钼酸铵溶液 15 毫升，并加搅动，使其发生磷钼酸铵的黄色沉淀。保持溶液温度 $45—$

50°C 一小时，放置过夜（如在温热溶液中，无干扰物质存在，2小时内即可沉淀完全，在室温下沉淀则须10小时左右，才能完全沉淀），然后再进行过滤。

将上部酸液用细孔滤纸过滤以后，把沉淀留在杯底不要搅动，再用倾泻法以1%KNO₃冲洗沉淀6次，每次用洗液5—6毫升。洗完以后将全部黄色沉淀移入滤纸上。在沉淀未洗入前，先要用1%KNO₃液洗净滤纸上所吸收的酸液，等沉淀全部移入滤纸后，把杯壁洗干净，极少数沉淀附于杯底可以不用刮下，继续洗滤到不呈酸性为止。操作熟练时，可以不到100毫升的洗液，便可达到目的。

将洗涤完全的沉淀，连同滤纸移入原来沉淀的烧杯中，加0.1N NaOH标准液50毫升，用玻璃棒搅动，使沉淀全部溶解。加指示剂酚酞数滴，以标准0.1NHCl或HNO₃滴定，首先是红色，到终点即无色。

每毫升的0.1N NaOH相当于0.0003086克P₂O₅。

$$P_2O_5\% = \frac{(N_1 \cdot V_1 - N_2 \cdot V_2) \times 0.0003086}{\text{烘干土重}} \times 100$$

N₂V₂ 为 HCl 用量与浓度

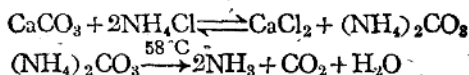
N₁V₁ 为 NaOH 的用量与浓度

五、土壤中全量钾的测定

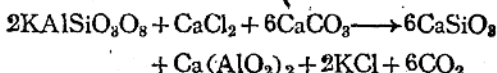
分析目的与意义 钾是植物三要素之一，一般土壤钾的含量都较高，我省也是如此。但钾成各种形态在土壤中存在。并不是所有的钾植物都能利用，因此虽然钾在土壤中不太缺少，但是施用钾肥还是很必要。为了要正确了解土壤肥力，合理施用钾肥，进一步提高单位面积产量，测定土壤钾的含量是其生产实践的意义。

方法原理 全鉀的分析有：亞硝酸鉀鈉法（重量法，容量法），過氯酸法、氯鉀法。其中第二種方法因過氯酸價錢較貴，所以這種方法多不採用。在本章僅介紹亞硝酸鉀鈉重量法。

測定土壤中的鉀，首先就是要把土壤中硅酸鹽形態的鉀分離出來，因此，第一步就是要經過焙熔。焙熔的前階段就是低溫處理，使氯化銨與碳酸鈣相互作用，生成氯化鈣，要使反應向右進行，必須溫度要高於碳酸銨的分解溫度（約 58°C），但過高會使氯化銨變成氣體。其反應：

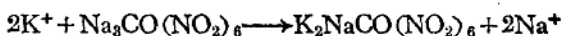


焙熔的後一階段，在高溫條件下，由氯化鈣置代出土壤中的鉀。



第二步，就是要去掉干擾鉀分析的鈣與銨。

第三步，就是用亞硝酸鉀鈉進行沉淀，稱其重量即得鉀。其反應：



測定步驟 土壤全鉀量的測定步驟一般為：

一、焙熔：用分析天平稱標本 0.5—1 克，于瑪瑙研鉢中研細，另稱取與標本等量的乾燥 NH_4Cl ，小心倒入研鉢中與標本充分混合均勻，再稱八倍于標本重量的極純 CaCO_3 ，先倒出少量 CaCO_3 放到 30ml 的鎳坩堝或白金坩堝中，平鋪在容器的底部（鋪 CaCO_3 的目的是避免熔化結塊粘滯），用研棒稍微按緊，然後將大部分 CaCO_3 與研鉢中的標本及 NH_4Cl 共同研磨混合。坩堝放于潔淨黑色的光滑紙上，如有落在紙上，則