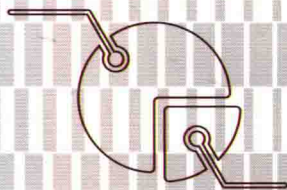


高职高专“十二五”规划教材



典型原料产品分析

樊树红 主编



DIANXING
YUANLIAO
CHANPIN
FENXI



化学工业出版社

高职高专“十二五”规划教材

典型原料产品分析

樊树红 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书分为六个学习情境，分别为工业浓硝酸成品分析、肥料分析、煤气分析、煤质分析、钢铁分析、水泥分析。

本书内容丰富、结构紧凑、通俗易懂，符合认知规律。项目、任务的选择均来自生产实践，具有较强的实用性和科学性。每个学习项目中均穿插学习评价习题，便于及时检查、总结和提高。

本书可作为高职高专院校工业分析、精细化工、石油化工、应用化工、有机化工等专业的教材，也可作为成人教育和职业培训的指导教材，对从事企业生产、分析操作人员和相关工程技术人员也具有一定的参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

典型原料产品分析/樊树红主编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 11
高职高专“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-21851-3

I. ①典… II. ①樊… III. ①化学工业-原料-高等职业教育-教材 IV. ①TQ042

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 215649 号

责任编辑: 陈有华 窦 臻
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 刘志茹
装帧设计: 王晓宇

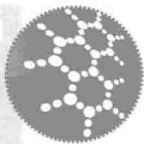
出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 6½ 字数 156 千字 2015 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 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: 20.00 元

版权所有 违者必究

前言



本书是面向高等职业教育工业分析岗位、企业分析操作人员，由校企共同合作编写的教材，是为了满足教育部对高等职业教育教学改革、在“工业分析”（“典型原料产品分析”）课程改革的基础上编写而成的。

“典型原料产品分析”是一门实践性较强的课程。为了适应现代高等职业教育的特点和学生的认知规律，本书从职业教育的特点出发，针对生产原料、中间体和产品分析的职业岗位需求，以应用能力的培养为重点，以工作过程系统化的理念为指导，以典型项目为依托，实现“教、学、做”合一。

本书在内容的选取上立足于技能型人才培养的知识要求，在内容的编排上打破传统教材模式，构建学习项目展开教学，在项目的实施过程中实现知识和技能的学习，突破重点和难点，以利于学生今后工作中能很快适应岗位的需要，应用所学知识解决现场遇到的技术问题。

本书设定了六个学习情境和一个综合实训指导。学习情境一为“工业浓硝酸成品分析”，介绍工业浓硝酸中硝酸、亚硝酸及硫酸的测定原理及方法。学习情境二为“肥料分析”，介绍取样方法及氮、磷、钾的测定方法和原理。学习情境三为“煤气分析”，介绍气体分析的基本原理和煤气试样的采集方法。学习情境四为“煤质分析”，介绍煤炭中水分、灰分、挥发分、固定碳、全硫的测定。学习情境五为“钢铁分析”，介绍钢铁试样的采集与制备和钢铁中五种元素含量的测定方法和原理。学习情境六为“水泥分析”，介绍水泥样品的采集和预处理的方法、水泥中二氧化硅测定的方法及原理、水泥中氧化铁测定的方法及原理、水泥中二氧化钛测定的方法及原理。

在每个学习情境中又根据不同测定原理和方法分为若干学习任务，每个学习任务按照知识点拨、知识运用、知识拓展、知识总结评价的顺序进行，满足工作前、工作时、工作后的知识需求，并为读者今后的知识拓展打下一定的基础。本书内容丰富、结构紧凑、通俗易懂。

本书由扬州工业职业技术学院樊树红主编，龚爱琴、罗斌参编，沈发治主审。樊树红编写学习情境一、四、五和综合实训指导；龚安琴编写学习情境二、三；罗斌编写学习情境六。樊树红和扬农化工集团的刘平负责全书的策划、编排和统稿。在编写过程中得到了扬州职业大学、江苏省盐城技师学院等的大力支持，并给予了許多宝贵的建议，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

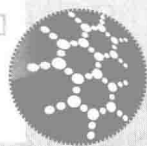
2014年6月

目 录

学习情境一 工业浓硝酸成品分析	1
任务 1 概述	1
任务 2 硝酸含量的测定	2
任务 3 亚硝酸含量的测定	3
任务 4 硫酸含量的测定	4
习题	4
学习情境二 肥料分析	5
任务 1 肥料的取样及制样	6
任务 2 磷肥中有效磷的测定和游离酸的测定	12
任务 3 氮肥中氨态氮、硝态氮、有机氮的测定	17
任务 4 钾肥中钾含量的测定	23
习题	27
学习情境三 煤气分析	29
任务 1 气体试样的取样方法	30
任务 2 气体化学分析	34
任务 3 认识气体分析仪器	42
任务 4 半水煤气的测定原理和测定方法	45
习题	50
学习情境四 煤质分析	52
任务 1 煤中水分测定	53
任务 2 煤中灰分测定	54
任务 3 煤中挥发分的测定	56
任务 4 煤的固定碳含量的计算	57
任务 5 煤中全硫的测定	57
任务 6 不同基准分析结果的换算	60
习题	62
学习情境五 钢铁分析	63
任务 1 钢试样的制备和分解	64
任务 2 钢铁中碳含量的测定	66
任务 3 钢铁中硫含量的测定	70
任务 4 钢铁中磷、硅、锰含量的测定	71
任务 5 特种钢分析	75
习题	78
学习情境六 水泥分析	79
任务 1 硅酸盐试样的处理	80
任务 2 硅酸盐中二氧化钛含量的测定	80

任务3 硅酸盐中氧化铁含量的测定	82
任务4 硅酸盐中二氧化硅含量的测定	83
习题	87
综合实训指导	88
项目一 尿素肥料的质量鉴定	88
项目二 普通硅酸盐水泥的质量鉴定	90
项目三 复合肥成品分析	93
参考文献	98

学习情境一



工业浓硝酸成品分析

任务1 概述

一、纯硝酸物理性质

纯硝酸是无色油状液体，开盖时有烟雾，挥发性强；熔点 -42°C ，沸点 83°C ，密度 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，与水任意比互溶；常见硝酸质量分数为 $63\%\sim 69.2\%$ ，浓度为 $14\sim 16\text{mol}/\text{L}$ ，呈棕色（分析原因）发烟硝酸。

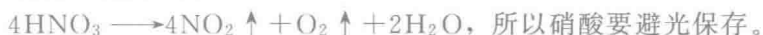
二、纯硝酸化学性质

1. 强腐蚀性

硝酸能严重损伤金属、橡胶和肌肤，因此不得用胶塞试剂瓶盛放硝酸。

2. 不稳定性

硝酸光或热条件下分解：



3. 强酸性

硝酸在水溶液里完全电离，具有酸的通性。

4. 强氧化性

硝酸浓度越大，氧化性越强。

氧化性：王水 $\text{HNO}_3 + \text{HCl} > \text{浓 HNO}_3 > \text{稀 HNO}_3$ 。

三、硝酸的制法

1. 实验室制法



2. 氨氧化法制硝酸



过程:

(1) 先将液氨蒸发, 再将氨气与过量的空气混合后通入装有铂、铑合金网的氧化炉中, 在 800°C 左右氨很快被氧化为 NO , 该反应放热可使铂铑合金网 (催化剂) 保持炽热状态。

(2) 由氧化炉里导出的 NO 和空气混合气在冷凝器中冷却与 O_2 反应生成 NO_2 。

(3) 再将 NO_2 与空气的混合气通入吸收塔, 由塔顶喷淋水, 水流在塔内填充物迂回流下, 塔底导入的 NO_2 和空气的混合气在填充物上迂回向上, 这样气流与液流相逆而行使接触面增大, 便于气体吸收。从塔底流出的硝酸含量仅达 50% , 不能直接用于军工、染料等工业, 必须将其制成 98% 以上的浓硝酸。浓缩的方法主要是将稀硝酸与浓硫酸或硝酸镁混合后, 在较低温度下蒸馏而得到浓硝酸。尾气处理: 烧碱吸收氮的氧化物使其转化为有用的亚硝酸盐 (有毒), 即 “工业盐”。



任务 2 硝酸含量的测定

一、方法原理

将硝酸试样加入过量的氢氧化钠标准滴定溶液中, 用甲基橙为指示剂, 用硫酸标准溶液进行返滴定。

二、仪器和试剂

1. 仪器

安瓿球: 直径约 20mm , 毛细管端长约 60mm ; 500mL 碘量瓶。

2. 试剂

$c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$ 的氢氧化钠标准溶液; $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 1\text{mol/L}$ 的硫酸标准溶液; 1g/L 的甲基橙指示剂。

三、测定步骤

1. 称取空安瓿球的质量 (准确至 0.0002g), 然后在火焰上加热安瓿球后, 趁热用安瓿球吸取 $1.5 \sim 2.0\text{mL}$ 的硝酸试液后, 用吸水纸擦拭安瓿球毛细管后, 封口、称量。

2. 将盛有试液的安瓿球小心置于预先盛有 100mL 水和 50.00mL 的 $c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$ 的氢氧化钠标准溶液的 500mL 碘量瓶中, 塞紧瓶塞, 然后剧烈振荡, 使安瓿球完全破碎, 摇动碘量瓶至酸雾消失为止。

3. 取下瓶塞, 用少量水冲洗瓶塞和瓶口后, 加 $1 \sim 2$ 滴甲基橙指示剂, 用 $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 1\text{mol/L}$ 的硫酸标准溶液滴定至橙色为终点。平行测定三次。

四、结果计算

$$w(\text{HNO}_3)\% = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2)M}{m \times 1000} \times 100 - 1.34w_1 - 1.29w_2$$

式中 c_1 —— 氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L ;

c_2 —— $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 标准溶液的浓度；

V_1 ——氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

V_2 ——滴定所消耗硫酸标准溶液的体积，mL；

m ——试样的质量，g；

M ——硝酸的摩尔质量，g/mol；

w_1 —— HNO_2 的质量分数；

w_2 —— H_2SO_4 的质量分数；

1.34——将亚硝酸换算为硝酸的系数；

1.29——将硫酸换算为硝酸的系数。

任务3 亚硝酸含量的测定

一、方法原理

用高锰酸钾标准溶液氧化样品中的亚硝酸盐为硝酸盐，再加入过量的硫酸亚铁铵溶液，然后用高锰酸钾标准溶液滴定过量的硫酸亚铁铵。

二、仪器和试剂

1. 仪器

500mL 碘量瓶；密度计。

2. 试剂

40g/L 的硫酸亚铁铵溶液； $c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=0.1\text{mol/L}$ 的高锰酸钾标准溶液；硫酸溶液（1+8）；1g/L 的甲基橙指示剂。

三、测定步骤

1. 用被测样品清洗量筒后，注入样品密度计测定密度。

2. 于 500mL 碘量瓶中，加入 100mL 低于 25℃ 的水，20mL 低于 25℃ 的硫酸溶液（1+8），准确加入 $V_0\text{mL}$ 的高锰酸钾标准溶液。

3. 用移液管准确移取 10.00mL 的样品，迅速加入碘量瓶中，立即塞紧瓶塞，用冷水冷却到室温，摇动到酸雾消失为止，加入 25.00mL 的硫酸亚铁铵溶液，用高锰酸钾标准溶液滴定至浅粉红色 30s 不褪色为终点，记下高锰酸钾标准溶液用量为 $V_1\text{mL}$ 。平行测定三次。

4. 为了确定在测定条件下两种溶液的相当值，进行空白试验，记下高锰酸钾标准溶液用量为 $V_2\text{mL}$ 。

四、结果计算

$$w(\text{HNO}_2) = \frac{cV_1M}{\rho V \times 1000}$$

式中 c ——高锰酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——滴定所消耗的高锰酸钾标准溶液的体积，mL；

V ——移取试样的体积, mL;

M ——亚硝酸的摩尔质量, g/mol;

ρ ——试样溶液的密度, g/mL。

任务 4 硫酸含量的测定

一、方法原理

样品蒸发后, 剩余硫酸在甲基红-亚甲基蓝混合指示剂存在下, 用氢氧化钠标准溶液滴定到终点。

二、仪器和试剂

1. 仪器

瓷蒸发皿; 250mL 锥形瓶。

2. 试剂

$c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$ 的氢氧化钠标准溶液; $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 1\text{mol/L}$ 的硫酸标准溶液;

甲基红-亚甲基蓝混合指示剂。

三、测定步骤

准确移取 25.00mL 的样品于瓷蒸发皿中并置于水浴上, 蒸发到硝酸除尽, 为了使硝酸全部除尽, 可加 2~3 滴甲醛溶液, 继续蒸发至干, 待蒸发皿冷却后, 用水冲洗蒸发皿内的物质, 定量移入 250mL 的锥形瓶中, 加 2 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定到灰色为终点, 平行测定三次。

四、结果计算

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{cV_1M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)}{\rho V \times 1000} \times 100\%$$

式中 c ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ ——硫酸的摩尔质量, g/mol;

V ——试样的体积, mL;

ρ ——试样溶液的密度 (利用密度计测得), g/mL。

习 题

1. 简述硝酸的生产工艺。
2. 浓硝酸为什么要用安瓿球取样?
3. 硝酸含量、亚硝酸含量和硫酸含量的测定原理是什么?

学习情境二



肥料分析

肥料是促进植物生长、提高农作物产量的重要物质之一。它能为农作物的生长提供必需的营养元素，能调节养料的循环，改良土壤的物理、化学性质，促进农业增产。植物生长几乎需要所有的化学元素，其中又分为主要营养元素如碳、氢、氧、氮、磷、钾等；次要营养元素如钙、镁、硫等；微量营养元素如铜、铁、锌、锰、钼、硼、氯等。

碳、氢、氧三种元素可以从空气或水中获得，一般不需特殊提供。钙、镁、铁、硫等元素在土壤中的量也已足够，只有氮、磷、钾需要不断补充，因而被称为肥料三要素。氮肥可以促使作物的茎、叶生长茂盛，叶色浓绿。钾肥可以促使作物生长健壮、茎秆粗硬，增强病虫害和倒伏的抵抗能力，促进糖分和淀粉的生成。磷肥可以促使作物根系发达，增强抗寒抗旱能力，促进作物提早成熟，穗粒增多，籽粒饱满。

肥料的分类方法很多，从来源分，肥料分为自然肥料和化学肥料，人畜尿粪、油饼、腐草、骨粉、草木灰等属于自然肥料，由工业加工制造的铵盐、硝酸盐、尿素、磷酸盐、钾盐等，则为化学肥料。从组成上分，肥料可分为无机肥料和有机肥料。无机肥料是由无机物质组成的肥料，又称化学肥料，简称化肥。在化肥中按所含养分种类又分为氮肥、磷肥、钾肥、钙镁硫肥、复合肥料、微量元素肥料等。常用的磷肥有过磷酸钙、重过磷酸钙、钙镁磷肥、磷矿粉等，常用的钾肥有氯化钾、硫酸钾、窑灰钾肥等，常用的复合肥有磷酸铵、磷酸二铵、硝酸磷肥、磷酸二氢钾及多种掺混复合肥。从存在状态上分，肥料又包括固体肥料如硫酸铵、尿素、过磷酸钙、氯化钾、硼砂、硫酸锌、硫酸锰等，液体肥料如液氨、氨水等，气体肥料如 CO_2 。从性质上分，有酸性肥料如过磷酸钙、重过磷酸钙、硫酸铵等，碱性肥料如碳酸氢铵、钙、镁、磷肥，中性肥料如氯化钾、硫酸钾、尿素等。从所含营养元素的数量上分，有单元肥料和复合肥料。从发挥肥效速度上分，有速效肥和缓效肥，从所含有效元素上分有氮肥、磷肥、钾肥。

近年来还迅速发展了部分新型肥料，如叶面肥、微生物肥料。叶面肥是营养元素施用于农作物叶片表面，通过叶片的吸收而发挥其功能的一种肥料，包括氨基酸叶面肥和微量元素叶面肥。微生物肥料是指一类含有活性微生物的特定制品剂，应用于农业生产中能获得特定的肥料效应。微生物肥料的种类很多，按其制品中特定的微生物种类的不同，可分为：细菌肥料（根瘤菌肥，固氮、解磷、解钾菌肥）、放线菌肥料（抗生素肥料）、真菌类肥料（菌根真菌、霉菌肥料，酵母菌肥料）、光合细菌肥料、复合菌剂肥料（酵素菌肥）等。微生物肥料种类的不同，其功效也不同。如根瘤菌剂、固氮菌剂是固定空气中的氮素，对于豆科作物

有效,而对禾本科作物无效。解磷解钾菌肥的作用是促进土壤中难溶性磷、钾养分的溶解释放,供作物吸收。菌根菌剂可以刺激作物生长、促进养分吸收。有的菌剂能加速作物秸秆的腐熟和促进有机废物的发酵分解。

本学习情境根据肥料所含有效元素的不同,分别讨论磷肥、氮肥、钾肥的分析方法。

任务1 肥料的取样及制样

一、取样方法

对于袋装化肥,通常规定50件以内抽取5件;51~100件,每增10件,加取1件;101~500件,每增50件,加取2件;501~1000件以内,每增100件,加取2件;1001~5000件以内,每增100件,加取1件。将子样均匀地分布该批物料中,然后用采样工具进行采集。

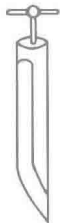


图 2-1 取样钻

取样时,将取样钻(图2-1)由袋口的一角沿对角线插入袋内的 $1/3 \sim 3/4$ 处,旋转 180° 后抽出,刮出钻槽中的物料,作为一个子样。

将每批所选取的样品合并在一起充分混匀,然后用四分法缩分至不少于500g,分装在一个清洁、干燥并具有磨口塞的广口瓶或带盖聚乙烯瓶中,贴上标签。注明生产厂家、产品名称、批号、采样日期和采样人姓名。一瓶供试样制备,一瓶密封保存2个月为备样。

在分析之前,应将所采的一瓶样品粉碎至规定粒度(一般要求不超过 $1 \sim 2\text{mm}$),混合均匀,用四分法缩分至100g左右,置于洁净、干燥的试剂瓶中,作质量分析之用。

二、磷肥的制样方法

(一) 磷肥简介

含磷的肥料称为磷肥。磷肥包括自然磷肥和化学磷肥。

磷矿石及农家肥料中的骨粉、骨灰等都是自然磷肥;草木灰、人畜尿粪中也含有一定量的磷,但是,因其同时含有氮、钾等的化合物,故称为复合农家肥。

化学磷肥主要是以自然矿石为原料,经过化学加工处理的含磷肥料。化学加工生产磷肥,一般有两种途径,一种是用无机酸处理磷矿石制造磷肥,如过磷酸钙(又名普钙)、重过磷酸钙(又名重钙)等称为“酸法磷肥”。另一种是将磷矿石和其他配料(如蛇纹石、滑石、橄榄石、白云石)或不加配料,经过高温燃烧分解磷矿石制造磷肥,称为“热法磷肥”,如钙镁磷肥。碱性炼钢炉渣也被认为是热法磷肥,又名钢渣磷肥或汤马斯磷肥。

1. 过磷酸钙的技术条件

国家标准(GB 20413—2006)规定,过磷酸钙应符合的有关技术指标见表2-1和表2-2。

疏松状过磷酸钙外观呈有色疏松状，无机械杂质。

表 2-1 疏松状过磷酸钙的技术指标

项目		优等品	一级品	合格品	
				I	II
有效磷(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\geq$	18.0	16.0	14.0	12.0
游离酸(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\leq$	5.5	5.5	5.5	5.5
水分的质量分数/%	$\leq$	12.0	14.0	15.0	15.0

颗粒过磷酸钙外观呈有色颗粒，无机械杂质。

表 2-2 颗粒过磷酸钙的技术指标

项目		优等品	一级品	合格品	
				I	II
有效磷(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\geq$	18.0	16.0	14.0	12.0
游离酸(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\leq$	5.5	5.5	5.5	5.5
水分的质量分数/%	$\leq$			10.0	
粒度(1.00~4.75mm 或 3.35~5.60mm)的质量分数/%	$\geq$			80	

2. 重过磷酸钙的技术条件

国家标准（GB 21634—2008）规定，重过磷酸钙应符合的有关技术条件见表 2-3 和表 2-4。

粉状重过磷酸钙外观呈有色粉状物，无机械杂质。粉状重磷酸钙的技术指标见表 2-3。

表 2-3 粉状重磷酸钙的技术指标

项目		优等品	一级品	合格品
总磷(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\geq$	44.0	42.0	40.0
有效磷(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\geq$	42.0	40.0	38.0
水溶性磷(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\geq$	36.0	34.0	32.0
游离酸(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\leq$		7.0	
游离水的质量分数/%	$\leq$		8.0	

粒状重过磷酸钙外观呈有色颗粒，无机械杂质。粒状重磷酸钙的技术指标见表 2-4。

表 2-4 粒状重磷酸钙的技术指标

项目		优等品	一级品	合格品
总磷(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\geq$	46.0	44.0	42.0
有效磷(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\geq$	44.0	42.0	40.0
水溶性磷(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\geq$	38.0	36.0	35.0
游离酸(以 P_2O_5 计)的质量分数/%	$\leq$		3.0	
游离水的质量分数/%	$\leq$		4.0	
粒度(2.00~4.75mm)的质量分数/%	$\geq$		90	

3. 钙镁磷肥的技术条件

国家标准（GB 20412—2006）规定，钙镁磷肥的技术指标见表 2-5。

钙镁磷肥的外观为灰色粉末，无机械杂质。

表 2-5 钙镁磷肥的技术指标

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
有效五氧化二磷(P_2O_5)的质量分数/%	≥ 20	18	16
水分(H_2O)的质量分数/%	≤ 0.5	0.5	0.5
碱分(以 CaO 计)的质量分数/%	≥ 80	80	80
有效镁(以 MgO 计)的质量分数/%	≥ 45.0		
有效硅(以 SiO_2 计)的质量分数/%	≥ 20.0	—	
细度(通过 2mm 标准筛)/%	≥ 12.0		
细度(通过 0.15mm 标准筛)/%	$\geq$	80	

注：优等品中碱分、可溶性硅和有效镁含量如用户没有要求，生产厂可不作检验。

磷肥的种类很多，本章主要讨论化学磷肥的分析检验方法。

(二) 磷肥的种类

过磷酸钙或重过磷酸钙中含有易溶解于水的磷化合物，因此施用后较易被植物吸收利用，产生肥效，称为“速效磷肥”。钙镁磷肥或钢渣磷肥中的磷化合物则难溶解于水，但是能溶解于有机弱酸，施用后必须经过较长时间，被土壤中的酸缓慢溶解后，才能被植物吸收利用，称用“迟效磷肥”，磷块岩粉（俗称磷矿粉）中的一部分磷化合物也微溶于有机弱酸，所以也常作为迟效磷肥施用。磷灰石中的磷化合物则难溶于有机弱酸，不能直接作为磷肥施用。

磷肥的组成一般比较复杂，往往是一种磷肥中同时含有几种不同性质的含磷化合物。磷肥的主要成分是磷酸的钙盐，有的还含有游离磷酸，虽然它们的性质不同，但是大致可以分为三类。

1. 水溶性磷化合物

可以溶解于水的含磷化合物，如磷酸、磷酸二氢钙 [又名磷酸一钙 $Ca(H_2PO_4)_2$] 称为水溶性磷化合物。过磷酸钙、重过磷酸钙中主要含水溶性磷化合物，故称为水溶性磷肥，这部分成分可以用水作溶剂，将其中的水溶性磷提取出来。

2. 柠檬酸溶性磷化合物

能被植物根分泌出的酸性物质溶解后吸收利用的含磷化合物称为柠檬酸溶性磷化合物。在磷肥的分析检验中，是指能被柠檬酸铵的氨溶液或 2% 柠檬酸溶液（人工仿制的、与植物的根分泌物性质相似的溶液）溶解的含磷化合物，如结晶磷酸氢钙 [又名磷酸二钙 $(CaHPO_4 \cdot 2H_2O)$]、磷酸四钙 ($Ca_4P_2O_9$ 或 $4CaO \cdot P_2O_5$)。钙镁磷肥、钢渣磷肥中主要含这类化合物，故称为柠檬酸溶性磷肥。过磷酸钙、重过磷酸钙中也常含有少量的结晶磷酸二钙。这部分成分可以用柠檬酸溶性试剂作溶剂，将其中的柠檬酸溶性磷化合物提取出来。

3. 难溶性磷化合物

难溶于水也难溶于有机弱酸的磷化合物，如磷酸三钙 $[Ca_3(PO_4)_2]$ 、磷酸铁、磷酸铝等称为难溶性磷化合物。磷矿石几乎全部是难溶性磷化合物。化学磷肥中也常常含有未转化的难溶性磷化合物。

在磷肥的分析检验中，水溶性磷化合物和柠檬酸溶性磷化合物中的磷称为“有效磷”。磷肥中所有含磷化合物中含磷量的总和则称为“全磷”。生产实际中，因为对象或目的不同分别测定有效磷及全磷含量。测定的结果规定用五氧化二磷 (P_2O_5) 表示。

在磷肥的分析检验中，通常是制成样品溶液后，用适当的沉淀剂将磷沉淀为磷钼酸喹啉

或磷钼酸铵与干扰成分分离,然后用重量法或容量法测定。其中,因为磷钼酸喹啉沉淀的组成稳定、溶解度小、颗粒粗大、很少夹带杂质、容易过滤洗涤,而且分子量大、误差较小、准确度较高,分析过程也较为简便、快速,所以磷钼酸喹啉重量法为国家标准规定的仲裁分析法。其他分析法则用于不同要求的日常生产检验分析。由于磷钼酸喹啉法,使用喹啉、丙酮等较贵重试剂,成本较高,故应主要用于有决定作用的关键性分析,而在日常生产控制分析中,最好是使用成本较低、准确度也能满足工业要求的磷钼酸铵容量法。

(三) 磷肥的制样方法

1. 水溶性磷的制样方法

过磷酸钙、重过磷酸钙等含水溶性磷化合物,可以按下述过程,用水萃取制备溶液,测定水溶性磷。

精确称取过磷酸钙约 1.5g 或重过磷酸钙约 0.8g (准确至 0.0002g,含 P_2O_5 200~300mL) 于小研钵中。加水约 25mL,小心研磨 5~10min,静置待澄清。以慢速滤纸倾泻过滤于已经预先注有 (1+1) 硝酸 5mL 的 250mL 容量瓶中。向研钵内的残渣中,再加水约 25mL,继续研磨、澄清、过滤,共三次。最后一次,将残渣全部转移于滤纸上。充分洗涤至容量瓶内溶液的体积为约 230mL。稀释至刻度,混合均匀,供测定水溶性磷。残渣保留,供制备测定有效磷的分析试液。

2. 有效磷的制样方法

不同磷肥中,有效磷化合物的性质不同,必须针对不同磷肥用不同方法处理。

(1) 过磷酸钙、重过磷酸钙 这两种磷肥中的有效磷,主要是水溶性的 H_3PO_4 及 $Ca(H_2PO_4)_2$,同时也含有少量可溶于柠檬酸铵氨溶液的 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 。因为在磷酸或磷酸二氢钙存在时,柠檬酸铵的氨溶液的酸性增强,萃取能力增大,可能溶解其他非有效的含磷化合物,所以必须先用水按前述方法处理、萃取游离磷酸及磷酸二氢钙。剩余不溶残渣,再用柠檬酸铵的氨溶液萃取,然后合并两种萃取液,测定有效磷。用柠檬酸铵的氨溶液萃取时,其萃取效率的高低和萃取剂的浓度、酸碱度及温度等条件密切相关,必须严格遵守规程。

① 试剂

氨水;

柠檬酸水合物;

0.2% 甲基红指示剂溶液;

0.1mol/L 硫酸标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 1.000mol/L \right]$ 。

碱性柠檬酸铵溶液:又名“彼得曼试剂”,按一定的严格配方制备。要求 1L 溶液中含未风化的结晶柠檬酸水合物 173g 和 42g 以氨形式存在的氮。配制时用吸量管吸取 10mL 氨水溶液,置于预先盛有 400~450mL 水的 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。从 500mL 容量瓶中用吸量管吸取 25mL 溶液两份,分别移入预先盛有 25mL 水的 250mL 锥形瓶中,加 2 滴甲基红指示液,用硫酸标准溶液滴定至溶液呈红色。1L 氨水溶液中,以氨的质量分数表示的氮含量 $w(NH_3)$ 按下式计算:

$$w(NH_3) = \frac{cV \times 0.01401 \times 1000}{10 \times \frac{25}{250}} \times 100\% = cV \times 28.02$$

式中 c ——硫酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——测定时, 消耗硫酸标准滴定溶液的体积, mL;

0.01401——与 1.00mL 硫酸标准滴定溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=1.000\text{mol/L}\right]$ 相当的以 g 表示的氮的质量。配制 $V_1\text{L}$ 碱性柠檬酸铵溶液所需氨水溶液的体积 V_2 按下式计算:

$$V_2 = \frac{42V_1}{w(\text{NH}_3)} = \frac{42V_1}{cV \times 28.02} = \frac{1.5V_1}{cV}$$

式中 c ——硫酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V ——测定时, 消耗硫酸标准滴定溶液的体积, mL。

按计算的体积 V_2 量取氨水溶液, 将其注入试剂瓶中, 瓶上应有欲配的碱性柠檬酸铵溶液体积的标线。仪器装置见图 2-2。

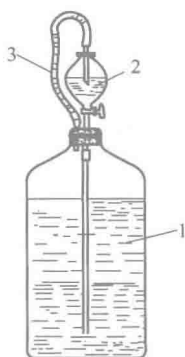


图 2-2 彼得曼试剂瓶

1—试剂瓶; 2—分液漏斗; 3—橡胶管

根据配制每升碱性柠檬酸铵溶液需要 173g 柠檬酸, 称取计算所需柠檬酸的用量, 再按每 173g 柠檬酸需要 200~250mL 水溶液的比例, 配制成柠檬酸溶液。经分液漏斗将溶液慢慢注入盛有氨水溶液的试剂瓶中, 同时瓶外用大量冷水冷却, 然后加水至标线, 混匀, 静置两昼夜后使用。

② 有效磷的提取 将用水萃取水溶性磷后的不溶残渣及滤纸, 仔细小心粉碎, 转移于 250mL 容量瓶中。加彼得曼试剂 100mL, 塞好瓶塞。充分振荡至滤纸全部碎裂为纤维状。置于 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中保温 30min (每隔 10min 振荡一次, 温热时瓶塞切勿塞紧, 以防瓶内氨液受热汽化, 压力增大, 炸裂容量瓶)。冷却后, 稀释至刻度, 混合均匀, 以干燥慢速滤纸过滤, 弃去最初浑浊滤液, 其余滤液与水萃取液等体积合并测定有效磷。

(2) 钙镁磷肥、钢渣磷肥 这两种化学含磷肥料的主要成分是磷酸四钙 ($\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$)。磷酸四钙的酸性更弱, 不能溶解于柠檬酸铵的氨溶液而能溶解于稀柠檬酸溶液中, 但是溶解效率也和萃取剂的浓度及萃取条件有密切关系, 所以也必须严格遵守规程。

① 试剂 2% 柠檬酸。

② 有效磷的提取 精确称取钙镁磷肥或钢液磷肥约 1g (准确至 0.0002g) 于干燥的 250mL 玻璃塞锥形瓶中。精确加入 2% 柠檬酸溶液 100.00mL, 塞紧瓶塞。在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 温度下, 用电动振荡器或人工不断振荡 30min, 然后立即用干燥的慢速滤纸过滤, 弃去最初 20mL 滤液, 其余滤液供测定有效磷用。

(3) 磷酸钙、偏磷酸钙、磷酸铵复合肥 这三种磷肥能溶解于中性柠檬酸铵溶液中, 萃

取时也要严格遵守规定的条件。

① 试剂 中性柠檬酸铵溶液：柠檬酸铵 450g，溶解于适量水中，缓慢加入氨水至 pH 恰恰为 7（以酚红试纸检验，由黄色变为红色）。然后稀释至在 20℃ 时溶液的相对密度为 1.09。

② 有效磷的提取 精确称取沉淀磷酸约 1g（偏磷酸钙或磷酸铵复合肥 0.5g，准确至 $\pm 0.0002\text{g}$ ）于 250mL 容量瓶中。加中性柠檬酸铵溶液 100mL，激烈振荡 10min 后，静置过夜。然后，于 50℃ 恒温水浴中保温 1h（每隔 15min 振荡一次，加热时及振荡后，应打开瓶塞，以防瓶内溶液受热汽化，压力增大，容量瓶炸裂），冷却后，稀释至刻度。用干燥的慢速滤纸过滤，弃去最初 20mL 滤液，其余滤液供测定有效磷。

3. 全磷的制样方法

任何化学磷肥都可能因为转化反应不完全而含有少量不溶解于水或其他萃取剂的难溶性磷化合物中。磷矿石中几乎全部是难溶性磷化合物。由于磷酸钙、磷酸铁、磷酸铝等，毕竟是中等强酸（磷酸）形成的难溶性钙盐，能溶解于强酸。因此，如果用无机强酸（例如盐酸及硝酸的混合酸。溶解难溶性磷化合物主要是依靠盐酸，硝酸在此主要是发挥氧化作用，防止磷因被还原生成负三价的磷化合物——磷化氢 PH_3 而挥发损失）处理，可溶性磷化合物必然溶解，难溶性磷化合物也溶解。如果磷肥中含硅量较高，则为了排除生成硅钼酸盐的干扰，应将溶液蒸发、干燥、脱水后，过滤分离硅酸。

① 试剂 2mol/L 盐酸；硝酸；过氯酸。

② 制备过程 精确称取样品 1~2g（含 P_2O_5 200~300mg）于烧杯中，加盐酸 30mL、硝酸 10mL。以表面皿做盖缓缓加热至棕红色气体停止发生，稍冷却后，加过氯酸 8mL，不盖表面皿，缓缓加热至产生浓厚白烟约 30min 后，稍冷却，加 2mol/L 盐酸约 40mL，微热，转移于 250mL 容量瓶中。冷却后，稀释至刻度，混合均匀。用干燥慢速滤纸过滤，最初 20mL 滤液弃去。滤液供测定全磷。

三、氮肥制样方法

（一）氮肥简介

含氮的肥料称为氮肥。人畜尿粪、油饼、腐草等是自然氮肥，但是因为还含有少量磷及钾所以实际上是复合肥料。化学氮肥主要是工业生产的铵盐，如硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、碳酸氢铵等，硝酸盐，如硝酸钠、硝酸钙等。尿素是有机化学氮肥。此外，如氨水、硝酸铵钙、硝硫酸铵、氰氨基化钙（石灰氮）等，也是常用的化学氮肥。

（二）制样方法

氮在化合物中，通常以氨态、硝酸态及有机态三种形式存在。氨态氮较易溶于水，制样较简单。下面主要介绍硝酸态、有机态氮肥的制样方法。

1. 硝态氮氮肥的制样方法

称取 2~5g 试样，称准至 0.001g，移入 500mL 容量瓶中。

对可溶于水的产品，加入约 400mL 20℃ 的水于试样中，用烧瓶机械振荡器将烧瓶连续振荡 30min，用水稀释至刻度，混匀。

对含有可能保留有硝酸盐的水不溶的产品，加入 50mL 水和 50mL 乙酸溶液至试样中，混合容量瓶中的内容物，静置至停止释出二氧化碳为止，加入约 300mL 20℃ 的水，用烧瓶