

# 肥料分析

盛澄淵 著

商務印書館發行

# 肥 料 分 析

盛 澄 淵 著

商 務 印 書 館 發 行

中華民國三十六年三月初版

◆(67.9.8.8)

肥料分析一冊

定價國幣貳元伍角

印刷地點外另加運費

著者 盛澄淵

發行人 朱經農  
上海河南中路

印刷所 商務印書館  
印刷廠

發行所 商務印書館  
各地

\*\*\*\*\*  
版 權 所 有  
翻 印 必 究  
\*\*\*\*\*

## 序

一般農作物之生長，受養分供給之影響至大。而此種養分之存在於天然土壤中者，爲量有限，故凡屬耕地，如欲維持其永久而正常之生產能力，必須不斷以人工補充其所缺乏之養分，即所謂施肥是也。施肥之分量與方法，常因土壤之性質，作物之種類，及耕作之方法等情形而異。而肥料內容之成分與性質，關係尤大；非澈底明瞭無從決定適當施用之方法。

我國號稱農業古國，以糞肥田之習，由來已久。惟積習相沿，故步自封，知其然而不求其所以然，故數千年來，進步甚少！然人口繁衍，隨歷史之推進而增加，單靠糞肥作補充，實覺不足以供現代農業生產之需要。故化學肥料之應用，將隨農業生產之需要而漸趨普遍，可無疑義。惟化學肥料之成分性質，至不一致；而混珠贗鼎，尤所在多有。故欲達施肥之最大效能，又不能不注意肥料之分析。

關於肥料分析專書，國內向少善本，盛博士澄淵，本其歷年教學心得，因應國內需要，編著肥料分析學一書，內容雖未獲窺全豹，然由其目次之編配，已覺其綱舉目張，定性與定量兼有，手續與原理并舉。而於普通應用之化學肥料，亦已大都包羅，洵足爲從事肥料分析者之南針，及農業專科以上學校肥料分析教材之寶貴參考資料。書成，屬序於余，余不文，序何敢當？然以其足爲我國肥料科學前途放一曙光也，爰樂爲之綴數語於卷端。

三十五年十一月序於國立中山大學農學院 鄧植儀

## 序

本書爲作者在貴州大學任教時所講之材料，其中所述各種方法，多爲作者平時所採用，而在普通實驗室能應用者。可供研習土壤肥料學生參考，亦可採作肥料分析實驗教本。作者才短，倉卒編成，未敢自是，尙希專家有以教正爲幸。

編著本書時主要取材於下列各書，以便讀者參考：

Wiley: Principles and Practice of Agricultural Analysis.

Skinner: Methods of Analysis A. O. A. C.

Mahin and Carr: Quantitative Agriculture Analysis.

Wright: Soil Analysis.

Wiessmann: Agrikulturchemisches Praktikum.

G. Klein: Handbuch der Pflanzenanalyse.

彭謙: 土壤化學分析法。

本書賴吳敏慧女士之熱心筆記與整理，得以完成，附此致謝。

盛澄淵識於長沙 民國三十四年四月

# 目 錄

|      |                  |    |
|------|------------------|----|
| 第一章  | 化學肥料之檢驗          | 1  |
| 第二章  | 硫酸銨              | 4  |
| 第三章  | 硝酸鈉              | 13 |
| 第四章  | 石灰氮              | 20 |
| 第五章  | 過磷酸石灰            | 23 |
| 第六章  | 湯馬斯磷肥            | 31 |
| 第七章  | 鉀肥分析             | 34 |
| 第八章  | 農用石灰             | 42 |
| 第九章  | 廐肥分析             | 48 |
| 第十章  | 一般混合肥料分析法        | 57 |
| 第十一章 | 土壤有效養分之測定與施肥量之推算 | 60 |
| 一    | 檸檬酸液法            | 60 |
| 二    | 利用植物分析法          | 62 |
| 三    | 利用作物收穫量計算法       | 68 |
| 四    | 利用微生物測定法         | 72 |
| 五    | 土壤反應與石灰施用量之測定    | 75 |

## 附 錄

|     |           |    |
|-----|-----------|----|
| (一) | 重要元素之原子量表 | 87 |
| (二) | 普通試劑濃度表   | 87 |
| (三) | 四位對數表     | 89 |

# 肥料分析

## 第一章 化學肥料之檢驗

化學肥料，我國多由外國輸入，該種肥料以廣東、福建利用最早，將近三十餘年之歷史，後蘇、浙等省亦次第採用。此項肥料效果顯著，然若應用不當，往往有害農田。尤甚者商人攪混雜質，為害非淺。前農礦部有見及此，於民國十八年設立農產檢查所於上海，藉於檢驗化學肥料，廣州、天津亦相繼成立分所。故嗣後一般化學肥料必經檢驗後纔准入口或出賣。民國十九年實業部成立，該項工作遂歸商品檢驗局執行之。

一.取樣：普通化學肥料用兩種方法盛裝，一為袋裝，一為桶裝。前者將袋之一角拆開取採樣器(sampler)伸入對角方向採取。後者則於木桶之上端開一孔而取樣品。

依民國二十年三月三十一日公佈化學肥料檢驗規程：

第三條：(1)每 100 包肥料須送 4 包做為取樣品用

每 100—1000 包肥料須送 10 包做為取樣品用

每 1000—10000 包肥料須送 20 包做為取樣品用

每 10000 包以上肥料須送 25 包做為取樣品用  
每包取樣品 500 克如肥料成塊先碎之而取樣。

(2) 將每包所取得之樣品各 500 克聚集於油布或油紙上均勻混合，再於全體混合肥料中取 1000 克分裝四瓶，每瓶各 250 克，每瓶裝好後封瓶口，於瓶口加蓋機關之印。四瓶中有一瓶作為分析之用，一瓶給報驗人，餘二瓶以為參考備用。每包取得樣品後，餘量當場發還。

二. 檢定水分：稱 5 克樣品放於乾燥箱 ( $100^{\circ}\text{C}$ )，經 2—5 小時，再放於乾燥器內冷卻後纔可稱其重。為準確計，應重複乾燥稱之。先後所稱重量相等始可。

硫酸銨，硝酸鈉及鉀肥因其吸收水分力很強，故須在  $130^{\circ}\text{C}$ — $140^{\circ}\text{C}$  之乾燥箱中使乾。然於此溫度下可能有氮素損失，或者有機物氧化，不過其損失與變化甚微，無礙於檢定之結果。

三. 化學成分合格標準：化學成分主要係指檢查植物養分而言，如氮、磷、鉀等。他如對植物有害化合物；如硫酸銨中之硫氰化合物 (thiocyanates)，智利硝石內之過氯酸化合物 (perchlorates)。亦得檢定之。

化學成分合格標準依民國二十年三月三十一日公布人造肥料檢驗規程第八條：

| 成分百分率差額表                         | 比保證成分不足之最大限度 |       |                    |                            |
|----------------------------------|--------------|-------|--------------------|----------------------------|
|                                  | 氮 (N)        | 磷 (P) | 磷酸<br>( $P_2O_5$ ) | 鉀 (K)<br>氧化鉀<br>( $K_2O$ ) |
| (1)無機氮素肥料                        | 0.50         |       |                    |                            |
| (2)無機磷素肥料                        |              | 0.22  | 0.50               |                            |
| (3)無機鉀素肥料                        |              |       |                    | 1.00 1.20                  |
| (4)混合肥料                          |              |       |                    |                            |
| 保證之氮不超過 6% 者                     | 0.40         |       |                    |                            |
| 保證之氮過 6% 者                       | 0.70         |       |                    |                            |
| 保證之磷不過 3.5% 者 ( $P_2O_5-8.0\%$ ) |              | 0.22  | 0.50               |                            |
| 保證之磷過 3.5% 者                     |              | 0.26  | 0.60               |                            |
| 保證之鉀不過 5% 者 ( $K_2O-6\%$ )       |              |       |                    | 0.42 0.50                  |
| 保證之鉀過 5% 者                       |              |       |                    | 0.58 0.70                  |

檢驗結果，不足報驗人之報驗成分，超過上表所列之限度者，或其另含有害成分者，檢驗局得令其改良製造或禁其輸入或銷售。至於分析方法，詳述各章中，本書化學肥料分析法擇主要者詳述之，而有機肥料，僅述厩肥分析方法，其他有機肥料，均可參照該法分析之。

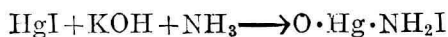
## 第二章 硫酸銨

硫酸銨含 N 約 20.5%，佔世界氮素消費量之半，亦為最初輸入我國之化學肥料。

### 一. 定性：

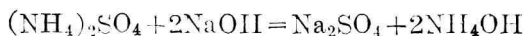
(A) 硫酸銨內之有效養分呈  $\text{NH}_4^+$  態之檢定法：

(1) 納氏溶液 (Nessler's solution  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ ) 法：該液配合，係將碘加入汞鹽內，再加氫氧化鉀使之為鹼性溶液。加入該液，如有氮存在則生紅褐色之沈澱，其反應如下：

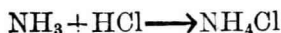


此法適用於一般定性試驗，然因其反應雖僅極微量氮之成分，已甚顯明，故不能用於肥料定性分析。

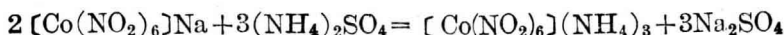
(2) 將固體之硫酸銨放於試管內加入稀氫氧化鈉，置火上加熱，即可聞到氮之氣味。其反應如下：



再以玻棒粘以鹽酸置於試管口，當  $\text{NH}_3 \uparrow$  跑出時，即可見到霧狀物，是為氯化銨。



(3)將硫酸銨溶於水中，加亞硝酸鈷鈉，即為黃色沈澱，若在混合肥料中檢定銨，而酸強時，應加醋酸鈉，其目的使溶液變為醋酸性而易沈澱。其反應為：

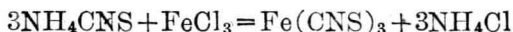


(B)檢定游離硫酸：普通游離硫酸不能超過 0.15%，因其能增加土壤酸性，尤其因而吸水性很強，肥料可結成硬塊，不易使用。

其法可將硫酸銨溶於水，以甲基橙 (methyl orange) 為指示劑 (indicator)，如呈紅色則表示有游離之硫酸存在，呈黃色則否。

(C)檢定硫酸銨中之硫代氰酸銨 (ammonium thiocyanate)  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ：(在硫酸銨中不能超過 5 P.P.M 之硫氰酸銨)

其法可稱 1—2 克肥料，加 10—15 c.c 水，如溶液不清亮則須過濾。加 1—2 滴  $\text{FeCl}_3$  若呈紅色，可證明有  $\text{NH}_4\text{CNS}$  之存在。

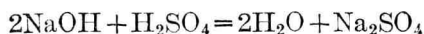


硫酸銨有自利用空氣中氮素製造而來，有為煤氣工業之副產品，用前者方法製造者，則無硫氰酸銨。

二 物理性：普通為無色透明結晶，有時可能為黃色，因其內含有 ferric-ferro-cyanide  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  及砷之化合物，如 arsenious sulphide  $\text{As}_2\text{S}_3$ ，有時呈灰色，主要為煤碳之成分，如呈淺棕色，內則含有硫氰酸銨。

### 三. 游離硫酸定量分析:

稱 10 克硫酸銨放於 1000 c.c. 量瓶內溶解，混合均勻，加滿 1000 c.c. 水，用吸管吸取 50 c.c. 加一二滴薔醇試劑 (phenolphthalein) 作指示劑，以  $\frac{N}{10}$  NaOH 滴定。

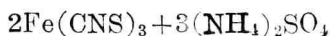
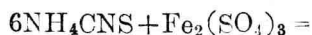


用 1 c.c.  $\frac{H}{10}$  NaOH 則為  $\frac{4}{1000}$  克 NaOH，而 80 克 NaOH 則中和 98 克  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，

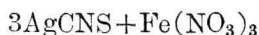
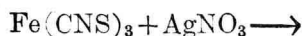
$$\therefore 80 : 98 = 0.004 : x, \quad x = 0.0049 \text{ 克 } \text{H}_2\text{SO}_4$$

四.  $\text{NH}_4\text{CNS}$  之定量分析: (鶴氏法 Vohard method):

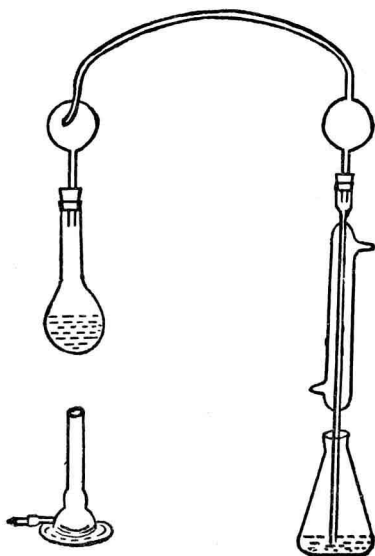
稱一克肥料，加硝酸使呈酸性，加硫酸高鐵 (ferris sulphate)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。其化學反應如下，而呈紅色：



再用  $\frac{N}{10}$   $\text{AgNO}_3$  滴定至無色。



然由紅變白不易觀察，故反轉



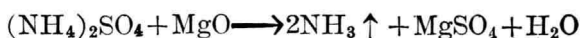
(圖 一)

滴定，由白色轉為紅色，容易分別，因此須加過量之  $\text{AgNO}_3$ ，再用標準硫氰酸鹽溶液 (standard thiocyanate) 滴定至淺紅色。

### 五. 氮素定量分析法：

#### (A) 蒸餾中和法：

秤 0.5 克硫酸銨放於 500 c.c. 圓底燒瓶內或克氏瓶 (Kjeldahl flask) 內，加水約 200 c.c. 再加 2 克或較多量之無碳酸鹽之氧化鎂  $\text{MgO}$ 。該瓶與冷凝器 (condenser) 連接而蒸餾之 (圖一)。冷卻器之他端有含 25 c.c. 之  $\frac{\text{N}}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$  之三角瓶 (Erlenmeyer flask)，以甲基紅 (methyl red) 為指示劑。加熱至蒸沸後，再熱 25 分鐘，而用  $\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$  滴定。用氧化鎂之目的使之變為鹼性。反應如下：



計算：
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

1 c.c.  $\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$  中和 1 c.c.  $\frac{\text{N}}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$

然 1 分子  $\text{H}_2\text{SO}_4$  與 2 分子  $\text{NH}_3$  化合成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

1 c.c.  $\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} = 0.0014 \text{ 克 N}$

或 1 c.c.  $\frac{\text{N}}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 = 0.007 \text{ 克 N}$

假定今用 55 c.c.  $\frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$

$$\frac{N}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 25 c.c.} = 125 \text{ c.c. } \frac{N}{10} \text{NaOH}$$

∴  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  內之  $\text{NH}_3$ , 代替

$$\text{NaOH} \left( \frac{N}{10} \right) 125 - 55 \text{ c.c.} = 70 \text{ c.c.}$$

然  $1 \text{ c.c. } \frac{N}{10} \text{NaOH} = 1.4 \text{ mg(N)}$

∴  $70 \text{ c.c. NaOH} = 70 \times 1.4 \text{ Mg} = 98 \text{ mg(N)}$

∴  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  內含有  $\text{N} \frac{98}{500} \times 100 = 19.6\%$

普通大量配  $\frac{N}{10} \text{NaOH}$  不易, 故可用大約標準溶液(酸鹼溶液)

測定氮素, 其法如次:

例如: 大約  $\frac{N}{10} \text{NaOH}$  可寫作  $\frac{N}{x} \text{NaOH}$

大約  $\frac{N}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$  可寫作  $\frac{N}{y} \text{H}_2\text{SO}_4$

如果先配好  $\frac{N}{y} \text{H}_2\text{SO}_4$ , 則於其內吸取 25 c.c., 加 1—2

滴薔醇作指示劑, 以  $\frac{N}{x} \text{NaOH}$  滴定之。

今用 25 c.c.  $\frac{N}{y} \text{H}_2\text{SO}_4$  滴定, 結果相當於 60 c.c.  $\frac{N}{x}$

$\text{NaOH}$ 。另秤 0.5 克純粹  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (分析用), 如蒸餾中

和法, 蒸餾氮素至 25 c.c.  $\frac{N}{y} \text{H}_2\text{SO}_4$  內, 再以  $\frac{N}{x} \text{NaOH}$

滴定。其結果假定用 25 c.c.  $\frac{N}{x} \text{NaOH}$ 。

$$0.5 \text{ g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 106 \text{ mg N}$$

$$\begin{aligned} \text{則} \quad 60 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{\text{x}} \text{NaOH} - 25 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{\text{x}} \text{NaOH} \\ = 35 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{\text{x}} \text{NaOH} \end{aligned}$$

$$\therefore 35 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{\text{x}} \text{NaOH} = 106 \text{ mg N}$$

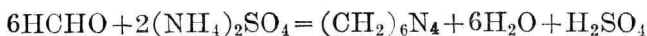
$$1 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{\text{x}} \text{NaOH} = 3.02 \text{ mg N}$$

(B) 蟻醛(formalin)法：

稱 10 克硫酸銨放於 1000 c.c. 之量瓶內，加滿 1000 c.c. 水。吸出 50 c.c. 放於三角瓶內(300 c.c. 容量)，加過量 40% 之蟻醛(formaldehyde)，加 1—2 滴蕃醇用  $\frac{\text{N}}{2}$  NaOH 滴定。

銨鹽事先用甲基橙試其反應，若非中性，則先用  $\frac{\text{N}}{2}$  NaOH 中和之。蟻醛亦同樣中和。甲基橙變化點在 PH 3.1—4.4 酸性呈紅色鹼性呈黃色。

硫酸銨與酸醛之反應：



其一定量之游離  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用  $\frac{\text{N}}{2}$  NaOH 滴定之，而知  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之量亦可算出，氮素含量：

$$1 \text{ c.c. } \frac{\text{N}}{2} \text{NaOH} = 0.007 \text{ 克 N}$$

六. 藥劑之配製：

$\frac{N}{2}$  NaOH: 無論任何純粹之氫氧化鈉, 不免含有碳酸鈉。故欲試驗準確應除去。溶 100 克極純之氫氧化鈉於 100 c.c. 水中, 用橡皮塞封口放置多日, 俟碳酸鈉完全沈澱後, (因碳酸鈉在濃氫氧化鈉液中不溶解) 用吸管吸出 25 c.c. 清液, 注入 1000 c.c. 量瓶中, 用不含碳酸之水稀釋至刻度。加水時之動作須迅速, 以免吸收碳酸。搖勻後取出 50 c.c., 裝入滴管 (burette) 於未裝前, 先用此液洗滌二次, 管頭上裝置鈉石灰 (soda-lime 即燒石灰溶於 NaOH 中) 管, 以防止空氣中之碳酸重入氫氧化鈉液中, 復為碳酸鈉。將  $\frac{N}{10}$  草酸 (6.303 克純草酸溶於 1000 c.c. 水中) 25 c.c. 盛於 100 c.c. 艾氏瓶中, 加薔醇三滴, 用該鹼液滴定至微現淡紅色, 而計算知加水量, 加水後再滴定一次, 兩液之濃度應完全相等。即

$$5 \text{ c.c. } \frac{N}{2} \text{ NaOH 中和 } 25 \text{ c.c. } \frac{N}{10} \text{ 草酸}$$

假定用該 NaOH 滴定 25 c.c.  $\frac{N}{10}$  草酸結果, 用去 4.8 c.c.

∴ 每 4.8 c.c. NaOH 應加 0.2 c.c. 水。

故應加水之量為  $950 : 4.8 = x : 0.2$   $x = 39.5 \text{ c.c.}$

不含碳酸之水, 可將蒸餾水煮沸數分鐘而裝入儲有石灰鈉管之瓶中冷卻之, 試驗水之有無  $\text{CO}_2$ , 依 L. Michaelis 在試管中煮石蕊溶液 (litmus solution) (PH 6—8) 約一

c.c. 卽倒出。而僅剩在試管上附着剩餘物，卽倒入欲試之水約 10 c.c.，在室溫，其色知藍紫色，而非紅紫或紅色，卽表示無  $\text{CO}_2$  存在。

2.  $\frac{N}{Z}\text{H}_2\text{SO}_4$  之配製：

普通用 1.84 比重之純  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，

則 1000 c.c. 之 1.84 純  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，內有 1759 克  $\text{H}_2\text{SO}_4$

1000 c.c.  $\frac{N}{Z}\text{H}_2\text{SO}_4$  應含 24.522 克

$$1000 : 1759 = x : 24.522 \quad x = 13.9 \text{ c.c.}$$

將 14 c.c.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  配成 1000 c.c.，用標準  $\text{NaOH}$  滴定之。

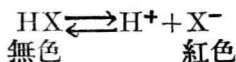
3. 甲基紅：溶解約 0.1 克於 100 c.c. 95 % 酒精中。

4. 甲基橙：溶 0.02—0.05 克入極少量之酒精，稀釋至 100 c.c.。

5. 薔醇：溶解約 1 克於 55—60 c.c. 95 % 酒精，稀釋至 100 c.c.。

【附】：容量分析中之中和法中之指示劑：

指示劑爲一種顏色，大多數爲有機化合物。性質與弱酸或弱鹼相同，其顏色因電離程度而別。例薔醇爲極弱酸，僅極少量解離（以  $\text{HX}$  表薔醇）。



假若加入少量之鹼，則該平衡卽變化。鹼之  $\text{OH}^-$  則與指示劑之