

# 腐磷肥中有效磷测定方法的探讨

蒋柏藩 顾益初 王振荣 段平楣

(中国科学院南京土壤研究所)

现用2%柠檬酸测定腐磷肥(指原煤粉与磷矿粉的混合物)中有效磷的方法,存在的问题比较大。特别是在提取过程中出现的负值现象,即原煤粉与磷矿粉混合后提取出的 $P_2O_5$ 量,低于单独提取磷矿粉的 $P_2O_5$ 量,迄今没有解决。1975年底,原石油化工部在上海化工研究院召开的“腐磷肥测定方法座谈会”上,针对这一问题提出了讨论。此后,上海化工研究院、湖南化工研究所、武汉市化工研究所等单位,在X-衍射物相分析<sup>1)</sup>、固液比例<sup>2)</sup>、等温吸附<sup>3)</sup>等方面作了不少工作。有的单位提出高温灼烧<sup>4)</sup>和用大量水洗<sup>5)</sup>的方法来改善负值现象。中国科学院化学研究所<sup>6)</sup>、北京师范大学化学系<sup>6)</sup>、煤炭科学院北京研究所<sup>7)</sup>等单位在腐殖酸性质和解磷机理方面也进行了大量的工作。国外除用2%柠檬酸提取的方法(Carolan, 1959)以外,也有套用测定过磷酸钙或土壤有效磷的方法,还有用0.2 N HCl作为腐磷肥的解磷指标<sup>8)</sup>。这些都是混合样品的相对值,与单独提取磷矿粉比较,也同样存在负值问题。

在理论上,不管原煤粉对磷矿粉解磷的程度如何,即使完全不解磷,也不应该是负值。而且在生产上已证明了某些腐磷肥解磷的增产效果。所以,负值的出现,显然是由于在测定的过程中引起的次生现象。

本文主要是就2%柠檬酸在提取腐磷肥过程中,对影响负值现象的主要因子、消除及机理进行了一系列的探讨,从而提出了一种新的比较好的混合提取剂。

## 一、影响负值现象的主要因子

在测定磷矿粉有效磷的方法中,2%柠檬酸是比较合适的提取剂。除我国少部分磷矿,由于伴生较大量的白云石或方解石之类的碳酸盐的干扰以外,大部分磷矿应用这种提取剂测定的有效磷,与作物生长有显著的相关(李庆逵, 1966)。但是,对于腐磷肥,无论是混合后立即测定,或者混合培育(相当于堆沤)后再测定,都会出现负值现象,而且变幅不定,后者往往更低于前者。下面是影响负值现象有关因子的测试结果。

- 1) 上海化工研究院物化室, 1977: 灼烧对腐磷分析方法的改进。
- 2) 湖南化工研究所, 1976: 腐殖酸氮磷肥料中有效磷的测定方法试验。
- 3) 武汉市化工研究所四室, 1977: 关于分析腐殖酸解磷得负值原因的研究(吸附作用)。
- 4) 内蒙古工学院化工系, 1977: 腐殖酸解磷及磷的测定。
- 5) 中国科学院化学研究所二室, 1977: 腐殖酸氨化机理的研究。
- 6) 北京师范大学化学系, 1977: 腐殖酸盐类解磷机理的探讨。
- 7) 煤炭科学研究所北京研究所煤化室, 1977: 煤中腐殖酸羧基解磷试验研究小结。
- 8) 上海化工研究院情报室, 1975: 国外腐磷分析方法简解。

### (一) 原煤粉 pH 的影响

供试原煤粉共 12 种,包括五种风化煤,四种泥炭和三种褐煤(基本性状参看表 1),与同一种磷矿粉(湖北荆襄磷矿,标本号 RP227),以 3:1 混合,按 2% 柠檬酸提取磷矿粉中有效磷的方法(中国科学院土壤研究所,1966;以下除另说明者外,均同此法),测定提取液中  $P_2O_5$  %。结果表明,测定值绝大部分是负值,且变异极大,最低的仅为单独提取磷矿粉中  $P_2O_5$  量的 14%。统计表明,负值的变动与原煤粉的 pH 值成直线负相关(见图 1,虚

表 1 原煤粉基本性状

Table 1 Basic properties of powdered coal

原煤粉 Powdered coal sampling locality	pH(H <sub>2</sub> O 提) (Extracted by water)	灰分(%) Ash	CaO + MgO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	腐殖酸总量(%) Total humic acid
湖北枝城风化煤 Hubei Zhicheng (weathered coal)	3.96	36.8	0.15	微	45.8
湖南涟源风化煤 Hunan Lian yuan (weathered coal)	4.08	32.7	0.26	0.02	52.3
广西邕宁风化煤 Guangxi Yongning (weathered coal)	4.19	47.6	1.05	0.02	26.9
广东遂溪泥炭 Guangdong Suixi (peat)	4.38	62.1	0.14	0.07	31.9
浙江上虞泥炭 Zhejiang Shangyu (peat)	4.71	50.2	0.19	0.07	32.3
江苏吴江泥炭 Jiangsu Wujiang (peat)	4.82	73.5	0.83	0.04	16.3
云南昭通褐煤 Yunnan Zhaotong (brown coal)	5.00	43.4	3.47	0.06	36.0
湖南浏阳褐煤 Hunan Liuyang (brown coal)	5.00	43.0	0.19	0.07	51.1
江苏阜塘泥炭 Jiangsu Huangtang (peat)	6.34	70.5	0.93	微	6.1
陕西宜君风化煤 Shaanxi Yijun (weathered coal)	6.48	31.6	2.91	微	32.5
山西西山褐煤 Shanxi Xishan (brown coal)	7.41	—	8.80	—	45.5
河南宜阳风化煤 Henan Yiyang (weathered coal)	7.70	62.7	6.51	0.12	22.5

线是单独提取磷矿粉测得的  $P_2O_5$  %), 相关系数  $r = -0.851^{***}$ ,  $r^2 = 0.724$ 。这说明柠檬酸提磷量的负值现象受原煤粉 pH 的影响程度在 70% 以上。根据原煤粉 pH 值与其中钙镁总量有显著相关的结果(段平楣等, 1979) 可以想象到图 1 的相关就相当于原煤粉中钙镁总量与 2% 柠檬酸提磷量的相关。如将表 1 中 12 个原煤粉的钙镁总量与 2% 柠檬酸提磷量直接进行统计, 则相关系数  $r = -0.895^{***}$ ,  $r^2 = 0.800$ 。进一步证明 2% 柠檬酸提磷的负值现象, 有 80% 的可能是受原煤粉中钙镁含量高低的影响。但由于测定原煤粉

的钙镁总量较 pH 要麻烦得多,所以在一般情况下,测出原煤粉的 pH 值,基本上就可以估计出对负值现象的影响程度。

(二) 原煤粉用量的影响

磷矿 (RP227) 量固定而原煤粉用量不同时, 2% 柠檬酸提磷量的负值一以吸持 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量表示, 结果见图 2。从图 2 可以看出, 两种原煤粉吸持的磷量都随着用量的递增呈对数直线相关, r = 0.993\*\* (宜君风化煤) 和 r = 0.986\* (宜阳风化煤)。这与上述不同原煤粉中钙镁含量的相关实质上是统一的, 前者表现于不同原煤粉的质上, 后者是表现于同一原煤粉的量上, 主导因子是相同的, 即钙镁含量的差异。

(三) 提取剂的影响

有人认为, 负值现象可能是由于 2% 柠檬酸提取能力被抑制的影响。这种考虑可能也是有一定依据的。因为所用提取液总的提取容量只有 10 毫克分子量(2% 柠檬酸的浓度约 0.1M,

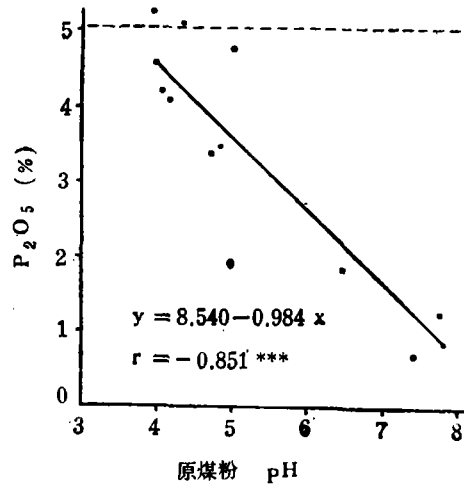


图 1 原煤粉 pH 对 2% 柠檬酸提磷量的影响(25℃)  
Fig. 1 Effect of pH of powdered coal on amount of phosphorus extracted by 2% citric acid (25℃)

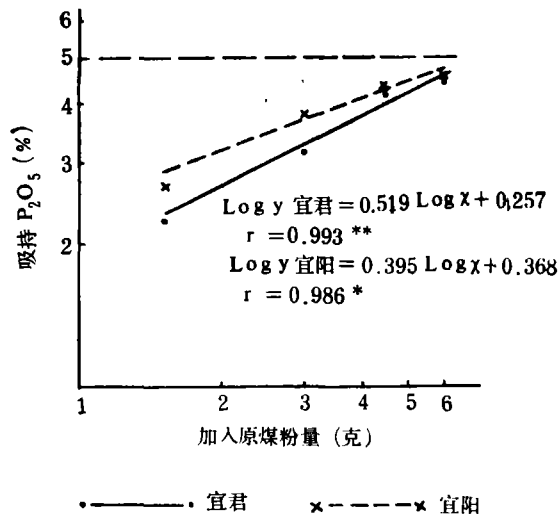


图 2 原煤粉用量对吸持磷 (RP227) 的影响(24℃)  
Fig. 2 Effect of applied quantity of powdered coal on the phosphorus retention (24℃)

以 100 毫升计算), 由于原煤粉带入了大量的阳离子, 有可能使柠檬酸中羧酸的酸解或者络合能力受到一定程度的耗竭而减弱, 因而导致负值现象。所以我们用约十倍于 2% 柠檬酸量的中性柠檬酸铵提取剂 [这也是提取磷矿粉中有效磷比较好的方法之一 (中国科学院土壤研究所, 1966)], 并调节两种 pH 等级, 与 2% 柠檬酸提取剂的对比结果见表 2 (表中 H 表示原煤粉)。

表 2 柠檬酸铵与 2% 柠檬酸提取腐磷肥的对比

Table 2 Comparison of the methods of extraction of phosphorus in humate-phosphate by ammonium citrate and 2% citric acid

处 理 Treatment	2% 柠檬酸法(1:100 振半小时, 25°C) 2% citric acid (1:100 shake 0.5 hr. 25°C)		柠檬酸铵法(1:100, 65°C, 1 小时) Ammonium citrate (1:100, 65°C, Keep warm 1 hr.)			
			pH 7.0		pH 8.1	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	相对值 Relative value	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	相对值 Relative value	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	相对值 Relative value
RP227						
RP227+H (皇塘泥炭) (Huangtang peat)	5.03	100	1.16	100	0.89	100
	3.20	63.6	0.47	40.5	0.37	41.5

表 2 说明: (1) 尽管柠檬酸根浓度增加约十倍, 但提出磷量仍大幅度降低, 且同一浓度的柠檬酸铵溶液在 pH 增高时提出的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量更低, 意味着柠檬酸的提取过程可能主要是酸解作用; (2) 提高柠檬酸根的浓度并没有消除原煤粉带来的负值现象, 无论从绝对量或者相对量看都显著降低, 这意味着负值现象不大可能归因于柠檬酸提取能力耗尽的影响。

在水提液(100 毫升)的测试中, 当原煤粉(宜君风化煤)用量固定(3 克)另加入不同量的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 标准液, 和原煤粉用量不同另加入固定量(40 毫克)的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 标准液时, 测试的结果(见图 3 和 4)与柠檬酸提液吸持 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的情况基本上一致。从图 3 中可以看到, 加入液相中的磷量与原煤粉吸持的磷量成直线相关,  $r = 0.999^*$ 。在图 4 中, 原煤粉用量与吸持磷量也成直线相关,  $r = 0.999^{***}$ 。这些结果意味着, 2% 柠檬酸提取腐磷肥时出现的负值现象, 可能是与水提液一样, 即吸持的磷量是在液相中产生的一种次生反应。

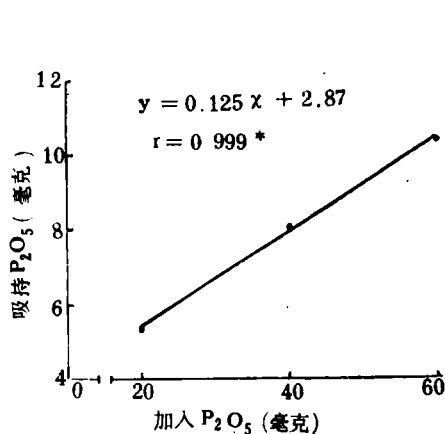
图 3 在水提液(含不同 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量)中原煤粉(宜君, 3 克)吸持的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量(24°C)

Fig. 3 The amount of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> retention by powdered coal (Yijun, 3g) treated by aqueous solution with different contents of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mg, 24°C)

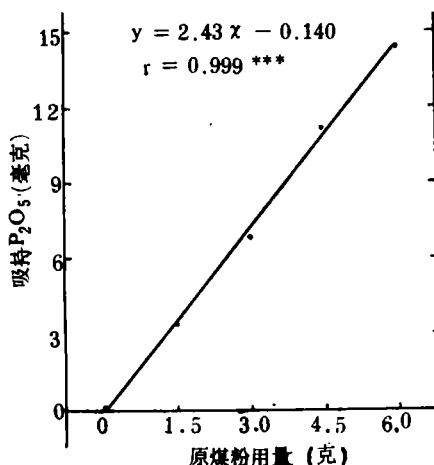
图 4 在水提液(含 40 毫克 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 中不同用量原煤粉(宜君)吸持的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量(24°C)

Fig. 4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> retention by different quantity of powdered coal (Yijun) in aqueous solution containing 40mg of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (24°C)

#### (四) 钙镁等阳离子的影响

为了直接验证钙镁等阳离子对负值的影响, 将江苏皇塘泥炭用 0.1 N HCl 浸泡 24 小时, 以去除试样中的大部分钙镁等阳离子。试样过滤、洗涤至无  $\text{Cl}^-$ , 干燥。处理前后的 pH 分别为 6.46 和 4.02。按上述中性柠檬酸铵的方法提取  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。测定的相对值(表 3)表明, 酸洗以后, 所提磷量比处理前提高一倍左右。这就证明, 去除原煤粉中大部分的钙镁等阳离子以后, 使负值现象得到显著改善, 即负值现象的由来基本上受原煤粉中钙镁等阳离子的影响。

表 3 酸洗原煤粉对可提磷量的相对值的影响

Table 3 Effect of powdered coal washed with acid on the amount of extractable phosphorus

处 理 Treatment	柠 檬 酸 铵 法 Ammonium citrate	
	pH 7.0	pH 8.1
RP227	100	100
RP227 + H (皇塘泥炭) (Huangtang peat)	40.5	41.5
RP227 + H (皇塘泥炭, 酸洗) (Huangtang peat, washed with acid)	80.1	78.6

综合以上结果可以初步说明, 2% 柠檬酸提取腐磷肥的负值现象, 主要是在提取过程中, 由于原煤粉中钙镁等阳离子引起的次生吸持反应。

## 二、负值现象的消除及机理

根据负值现象是次生的吸持反应的论述, 以下将通过解吸途径来探讨负值现象的消除及机理。

### (一) 硫酸盐的解吸效果

一般来说, 风化煤在较高 pH 的情况下, 主要是与钙镁离子结合, 而且钙往往多于镁。因此, 在提取体系中添加可以控制钙离子活度的试剂, 应该有显著作用。表 4 是在 2% 柠檬酸溶液中添加三种硫酸盐的解吸效果。

表 4 硫酸盐的解吸效果

Table 4 The effect of sulfates on the desorption of phosphorus of humate fertilizer

提 取 剂 Extractant	2% 柠檬酸 2% citric acid		2%柠檬酸-5% $\text{K}_2\text{SO}_4$ 2% citric acid- 5% $\text{K}_2\text{SO}_4$		2%柠檬酸-5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 2% citric acid- 5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$		2%柠檬酸-5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2% citric acid-5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	相对值 Relative value	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	相对值 Relative value	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	相对值 Relative value	$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	相对值 Relative value
RP227	5.03	100	5.40	100	3.65	100	7.65	100
RP227 + H (皇塘泥炭) (Huangtang peat)	3.20	64	4.70	87	2.35	64	6.45	84

从表 4 看出, 添加不同硫酸盐的效果以 5%  $K_2SO_4$  为最佳。它提取的磷量不仅与原 2% 柠檬酸提磷量最为接近, 而且吸持量的相对值由 36% 减少到 13%, 即解吸效果达 64% (23/36)。 $Na_2SO_4$  的解吸最差,  $(NH_4)_2SO_4$  虽与  $K_2SO_4$  接近, 但提出磷量过高。如按照克分子浓度 [5%  $(NH_4)_2SO_4$  约 0.4 M, 5%  $Na_2SO_4$  约 0.35 M, 5%  $K_2SO_4$  约 0.3 M] 计算, 提取出的  $P_2O_5$  量也显不出一定的当量关系。随后发现, 在添加 5%  $K_2SO_4$  提取液的滤液中有大量白色沉淀析出, 经 X-衍射鉴定, 证明白色沉淀是钾石膏, 分子组成为  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ 。这可能是  $K_2SO_4$  优于另两种硫酸盐的原因之一。

### (二) 氟化物的解吸效果

根据溶解度的资料 (Seidell, 1953), 控制溶液中的钙镁离子活度, 添加氟化合物可能更为有效。表 5 是在 2% 柠檬酸溶液中添加三种氟化物的解吸效果。

表 5 氟化物的解吸效果 ( $P_2O_5$ ,%)  
Table 5 The effect of fluorides on the desorption of phosphorus of humate fertilizer

处 理 Treatment	pH	2% 柠檬酸-3% NaF 2% citric acid- 3% NaF (26°C)	2% 柠檬酸-3% KF 2% citric acid- 3% KF (26°C)	2% 柠檬酸-3% $NH_4F$ 2% citric acid- 3% $NH_4F$ (26°C)	2% 柠檬酸 2% citric acid (27°C)
RP221	-	4.70	5.05	5.90	4.05
RP221 + H (涟源风化煤) Lianyuan weathered coal	4.08	5.05	1.80	0.75	-
RP221 + H (吴江泥炭) Wujiang peat	4.82	4.25	1.10	0.70	-
RP221 + H (宜君风化煤) Yijun Weathered coal	6.48	4.30	1.16	2.75	-
RP221 + H (西山褐煤) Xishan brown coal	7.41	5.15	4.95	6.65	-

从表 5 中可以看出, 添加 NaF 的效果最为稳定, 它不仅与单独磷矿的提取磷量 (4.70%) 比较接近, 而且尽管原煤粉 pH 显著变化, 但提出磷量比较稳定, 没有象原来那样表现出显著的负相关。在这些氟化物中, 以 NaF 的溶解度最小, 在 15°C 约 4% 左右,  $NH_4F$  和 KF 的溶解度都较高, 但提取量也较异常, 显然不宜采用。

$CaF_2$  在水中的溶解度为 18 毫克/升, 更低于  $CaCO_3$ 。  $MgF_2$  的溶解度为 130 毫克/升。此外, 氟对铁和铝离子也有较强的络合作用。所以在理论上, 就控制体系中钙、镁等阳离子活度的能力来说, 氟化物也远胜于硫酸钾。

### (三) 负值现象的机理

标本用 2% 柠檬酸-5%  $K_2SO_4$  提取以后, 残渣继用 5%  $K_2SO_4$  溶液洗涤 (洗涤方法: 加 30 毫升 5%  $K_2SO_4$  振荡半小时, 离心, 连续 4 次), 分别测定每次洗涤液的磷量, 结果 (表 6) 表明, 由于磷矿粉与泥炭混合而使可提磷量的负值 (3.3 毫克  $P_2O_5$ ) 与 4 次洗涤残渣液中的回收磷量基本一致。这就直接证明: (1) 负值现象的机理是一种次生反应。因为从表 6 可以看到, 5%  $K_2SO_4$  对磷矿粉并没有明显的溶提能力, 所以在残渣中 4 次洗涤出的磷量,

扣除对照 (RP227) 后多余的磷量, 只可能是在原来 2% 柠檬酸提取过程中, 已经将磷溶入溶液, 而负值的由来, 显然是在溶提出的磷进入平衡体系以后产生的次生现象。(2) 次生反应主要是由于钙镁等阳离子的吸持作用所引起。这是因为除了上述关于钙镁含量与负值现象的显著相关性, 以及添加控制钙镁活度的试剂后有显著解吸效果等足以证明以外, 在另一测试中, 用饱和 NaCl 溶液按  $K_2SO_4$  同法洗涤残渣 4 次, 总回收量仅占负值的 14%。这就表明,  $K_2SO_4$  所以能够对负值获得令人满意的回收, 显然是与阳离子, 特别是对钙离子的解吸作用有关。

表 6 5%  $K_2SO_4$  洗涤残渣的结果  
Table 6 Desorption of phosphorus in residue treated with 5%  $K_2SO_4$

处理 Treatment P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg 标本 Sample	2% 柠檬酸- 5% $K_2SO_4$ 2% citric acid- 5% $K_2SO_4$	5% $K_2SO_4$ 洗涤残渣 Residue washed with 5% $K_2SO_4$				总量 Sum
		第一次 1st	第二次 2nd	第三次 3rd	第四次 4th	
RP227	22.0	0.96	0.12	0.05	0.05	23.2
RP227 + H (皇塘泥炭) (Huangtang peat)	18.7	2.16	1.23	0.90	0.62	23.6

### 三、混合提取剂的初步测试

从负值现象的消除以及机理的解释, 说明在 2% 柠檬酸溶液中添加硫酸钾或氟化钠, 不仅在实际上是行之有效的措施, 而且在理论上也是有一定依据的。经过比较, 在同时添加硫酸钾和氟化钠情况下, 效果更为稳定, 另外考虑到在温度较低时配制的试剂易于溶解起见, 所以最后确定的配方是 2% 柠檬酸、2% 氟化钠和 7% 硫酸钾三种试剂的混合提取剂。

新的混合提取剂在下列三方面进行了初步的测试。

1. 对原来 12 种原煤粉与磷矿粉混合成的腐磷肥标本进行了复测。结果表明, 测得的  $P_2O_5$  量与原煤粉 pH 的相关性, 由原来的相关系数  $r = -0.851^{***}$  变为  $r = -0.079$ , 说明由于钙镁等阳离子引起的次生吸持作用基本消除。但从具体结果看, 混合提取剂提取磷矿粉的  $P_2O_5$  量为 4.33% (见图 5 中虚线), 12 个腐磷肥的平均值为 4.29%,  $P = 0.05$  水准求出的置信限为  $\pm 0.40$ , 结果的波动, 特别是从少数显著偏低的情况看, 似乎不能完全归因于误差。如将测得的  $P_2O_5$  量与原煤粉中的灰分和腐殖酸含量分别统计, 则前者  $r = -0.675^*$  (图 5), 后者  $r = 0.693^*$ 。说明测定值的波动与这两个因素可能都有一定的关系。在理论上, 灰分对结果偏低的影响可能更为直接。因为灰分的组成, 主要的可能是在挖掘过程中混入的土壤无机物质, 这样就给平衡体系中的磷素又带来了新的吸附或固定作用, 这种影响特别是在腐殖酸含量较低, 解磷能力相对较小的情况下, 更易表现出来, 图 5 的结果就说明了这点。

2. 根据另文(段平楣等, 1979) 中的盆栽试验, 包括小米和水稻的产量和吸磷量, 与用混合提取剂测定相应处理的  $P_2O_5$  量进行统计, 分别获得极显著和显著相关。相关系数和回归方程见图 6、7、8、9。

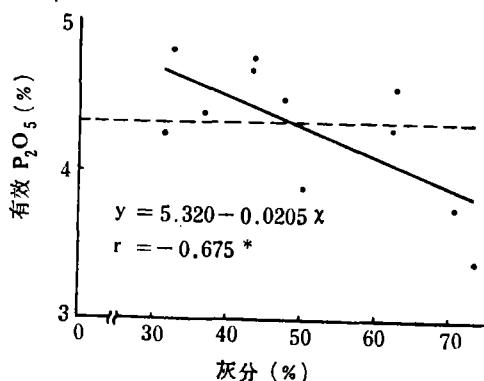


图5 混合提取剂测出的有效磷 ( $P_2O_5$ ) 量与原煤粉中灰分含量的相关  
Fig. 5 Correlation between the available phosphorus ( $P_2O_5$ ) determined with the mixed extractant and the quantity of ash in the powdered coal

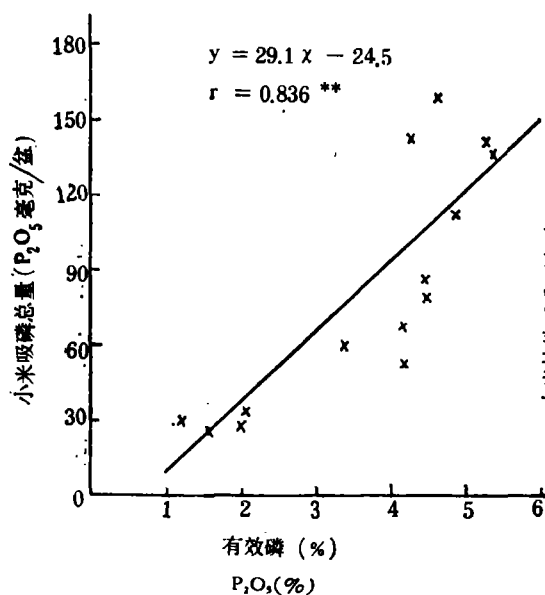


图6 混合提取剂测定的有效磷量与小米吸磷量的相关  
Fig. 6 Correlation between the available phosphorus determined with the mixed extractant and the quantity of uptake of phosphorus by millet

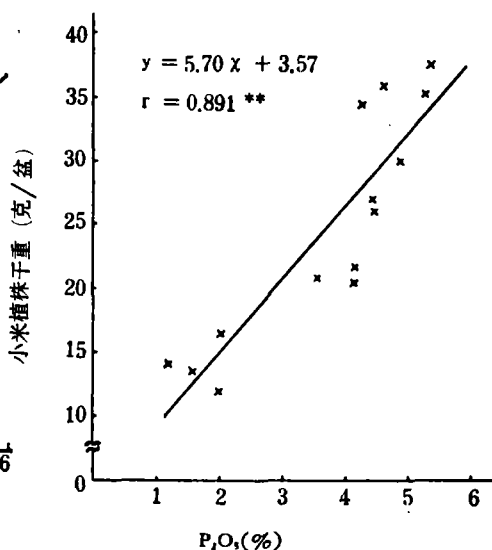


图7 混合提取剂测定的有效磷量与小米产量的相关  
Fig. 7 Correlation between the available phosphorus determined with the mixed extractant and the yield of millet

3. 混合提取剂测定统一鉴定过肥效的 45 种磷矿粉的  $P_2O_5$  量及变异幅度, 与 2% 柠檬酸提取的情况基本一致, 且与作物相对增产效率统计的相关系数  $r = 0.600^{***}$  达到极显著相关。

#### 四、小 结

2% 柠檬酸提取不同性质的原煤粉与磷矿粉混合成的腐磷肥时, 绝大部分都是负值。



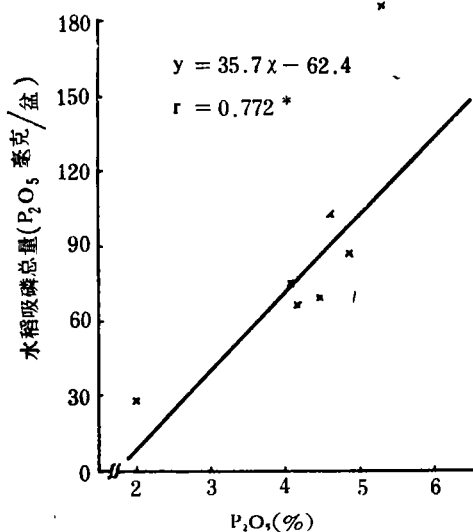


图 8 混合提取剂测定的有效磷量  
与水稻吸磷量的相关

Fig. 8 Correlation between the available phosphorus determined with the mixed extractant and the uptake of phosphorus by rice

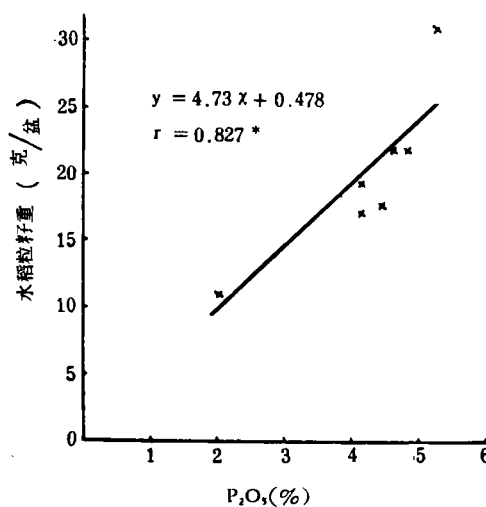


图 9 混合提取剂测定的有效磷量  
与水稻产量的相关

Fig. 9 Correlation between the available phosphorus determined with the mixed extractant and the yield of rice grain

负值的变化,与原煤粉的 pH 显著相关,实质上,主要是受原煤粉中钙镁含量的影响。试验证明,用  $K_2SO_4$  或  $NaF$  控制提取体系中钙镁等阳离子活度的方法,负值现象可以显著改善。同时也证明,这种负值现象的机理是次生的吸持反应。

根据以上论述,新配制的 2% 柠檬酸-2%  $NaF$ -7%  $K_2SO_4$  混合提取剂,不仅基本上可以消除负值现象,且与腐磷肥盆栽试验的作物产量和吸磷量有显著的相关,比较良好地反映了腐磷肥中有效磷的相对状况,与原用 2% 柠檬酸提取液所存在的问题比较,有了一定的推进。

### 附录: 混合提取剂的配制及简要操作方法

#### 混合提取剂

1. 柠檬酸 氟化钠溶液: 加 20 克化学纯柠檬酸于约 500 毫升蒸馏水(盛于 1000 毫升塑料烧杯中),溶解后,再加入 20 克氟化钠,在水浴中加热至约 50—60℃,直至完全溶解,冷却。

2. 硫酸钾溶液: 加 70 克化学纯硫酸钾于约 400 毫升蒸馏水中,在水浴中加热至 50—60℃,直至完全溶解,冷却。

将硫酸钾溶液徐徐加入柠檬酸 氟化钠溶液,混合后,在 1000 毫升容量瓶或量筒中定容。随即倒入塑料瓶中,即成混合提取剂,贮存待用。

#### 简要操作方法

称取相当于 1 克磷矿粉的腐磷肥标本,置于 200 或 250 毫升塑料瓶中,加入混合提取剂 100 毫升,用橡皮塞塞紧,振荡半小时,立即用干滤纸过滤入小塑料瓶中,滤液中加入硼酸 0.5 克左右,溶解后吸取 1—5 毫升,用钼黄法比色(中国科学院土壤研究所,1966)。

## 参 考 文 献

- 中国科学院土壤研究所, 1966: 磷矿粉中有效磷的分析和检定。土壤学报, 第14卷1期, 91—93页。
- 李庆逵, 1966: 磷矿粉肥效问题的理论基础。科学通报, 2期, 49—57页。
- 段平楣等, 1979: 原煤粉解磷条件的研究。土壤学报, 3期, 282—289页。
- Carolan, R., 1959: Solubilisation of phosphate rock by composting with peat. *J. Sci. Food Agric.*, 10, 207-209.
- Seidell, A., 1953: Solubilities of inorganic and metal organic compounds. 3rd Ed., Vol. 1.

## THE DETERMINATION METHOD OF AVAILABLE PHOSPHORUS IN HUMATE-PHOSPHATE FERTILIZER

Jiang-Bo-fan, Gu Yi-chu, Wang Zhen-rong and Duan Ping-mei  
(*Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica*)

### Summary

The available phosphorus was extracted with 2% of citric acid from 12 humate phosphate fertilizer composed of different powdered coal\* and rock phosphate. The result obtained showed that most of the extractable phosphorus of the samples was of negative value, while the lowest value was only equal to 14% of the  $P_2O_5$  of powdered rock phosphate.

The change of the negative value of the extractable phosphorus significantly correlated with the content of calcium and magnesium in powdered coal.

The result also showed that the mechanism of the negative value is mainly due to the secondary retention induced by the calcium and magnesium ions of the powdered coal.

Based on the results mentioned above, the phenomenon of negative value can be eliminated by using potassium sulfate or sodium fluoride to control the activities of Ca and Mg ions in the extraction system.

In this paper a mixed extractant composed of 2% of citric acid—2% of sodium fluoride—7% of potassium sulfate which can control the activities of calcium, magnesium, iron and aluminium is proposed for the extraction of available phosphate from humate-phosphates.

Pot experiment with rice and millet showed that the mixed extractant can basically eliminate the negative value of extractable phosphorus from samples, and the quantity extracted by the mixed extractant is well correlated with absorbed phosphorus by plants from the humate-phosphates as compared with the extraction of 2% citric acid. It is proved that the mixed extractant may be more practical for extraction of available phosphorus from humate-phosphates.

\* Include weathered coal, brown coal and peat.