

结果与本室常用的半微量蒸馏法的结果进行了比较，最后又对本法的多次测定结果进行标准差计算。试验结果见表 1 至表 3。

由表 1 至表 3 的数据可知水浴通气蒸馏法的回收率是合乎理想的，重复性好，测定结果与半微量蒸馏法的结果相符合。本法亦可用于测定植株的全氮。

表 3 水浴通气法多次测定结果的可重复性

样 品 名 称	测定项目		X	$\bar{X}$	S _x
	N %				
红 小 粉	壤 土		0.062, 0.063, 0.062, 0.064, 0.064, 0.063, 0.062,	0.063	0.00091
			0.066, 0.067, 0.065, 0.067, 0.067, 0.066, 0.067, 0.066, 0.067。	0.066	0.00087
青 紫	泥		0.199, 0.201, 0.198, 0.195, 0.205, 0.202, 0.204, 0.205, 0.201, 0.197, 0.203, 0.198。	0.201	0.0033
2 0 号	土		0.099, 0.102, 0.101, 0.100, 0.101, 0.098, 0.099, 0.098。	0.100	0.0015

注 X 一为 N % 的多次重复分析结果。 $\bar{X}$ 一为 N % 平均值。S_x 一为 N % 标准差。

小 结

本文所设计的氨蒸馏的水浴通气法，可以用来进行土壤及植物样品的全氮测定以及其他的氨蒸馏工作。其优点是：(1)不需要冷凝管装置；(2)不需要直接加热或通以蒸气，从而没有蒸馏液被倒吸的危险；(3)在一个六孔水浴锅中同时可进行24只瓶子的蒸馏工作，既提高了工效，又不影响测定的准确度；(4)操作较为简便，安全，可减轻劳动强度。

尿素-甲醛肥料的研制及生物试验

中国科学院南京土壤研究所所长效肥工作组

在长效性合成氮肥中，“尿醛”是最为普遍的一种类型。而尿素-甲醛在“尿醛”类型中又比较成熟。这种由尿素和甲醛缩合的缓溶性有机体，早在本世纪的30年代已经开始试制，而比较完整的实验室流程，则见于1946—1948年文献中^[1,2]。尿素-甲醛作为一种商品肥料供应，则在1955年。同年美国农业部的农业化学工作者协会，颁布了检定方法。规定市售的尿素-甲醛肥料的全氮含量不低于35%，而其中冷水不溶性的氮不能低于全氮量的60%，氮素活度指数不能低于40^[3]。

尿素-甲醛肥料的生产虽然已经有了近20年的历史，并且也有了一些肥效试验说明这项长效肥的作用。但是它在农业实践上的应用，还是局限于果树、多年生牧草和观赏植物上。它的用量可以高达每亩300市斤，一次施入，而不致烧苗。在经济作物上也偶尔施用，通常和磷、钾及其它化学氮肥相配合。

1971—1972年，我们进行了尿素-甲醛肥料和用尿素-甲醛树脂作为包被物质的长效性化学氮肥的研制（后一项工作和南京化工学院、南京塑料厂合作，将另行报道）以及盆栽和大田试验。兹将尿素-甲醛肥料的研制结果做一简报。并就尿素-甲醛肥料的缩合

理论和研究资料扼要加以介绍。

一、尿素-甲醛肥料的性质和制备方法

尿素-甲醛肥料是一种白色无味的粒状或粉状固体,基本成分是甲醛撑脲的聚合物(Methylene urea polymers),以直链结合,含脲分子从两个到六个,依缩合条件来决定。Winsor and Long^[4]总结了日本、欧陆和美国的文献,认为在pH2—11范围以内,初步缩合物是: $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}\cdot\text{CHO} \rightleftharpoons \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (一甲撑脲),一甲撑脲进一步和甲醛相缩合,形成 $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ (二甲撑脲)。

在酸性条件下,尿素可以和一甲撑脲或二甲撑脲继续缩合,形成一甲撑二脲,二甲撑三脲,或三甲撑四脲。这三种尿素-甲醛的直链高聚物,都已经从尿素-甲醛肥料中分离出来过。

由于尿素-甲醛肥料不是一种单一的化合物,所以它的性质也有变化。商品尿素-甲醛(美国)大体上的成分如下^[4]:全氮约38%,冷水不溶性氮约28%,尿素态氮约1.5%,水分约3%,氮素活度指标约55。

自1952年以来的20年间,美国、日本、英国和欧陆一些肥料公司和化学公司,颁布了不少关于制造尿素-甲醛肥料的专利。这些专利,在美国出版的两本专著中,大体上提到了一些^[5,6]。对于制备上的细节和工艺流程在有关的专利说明书上都有详细报导,这里不做介绍。

合成尿素-甲醛制品的性质,首先决定于“尿素”和“甲醛”投料的克分子比。远在尿素-甲醛作为缓溶性氮肥进行生产之前,尿素-甲醛树脂早已用于塑料工业上。两者主要的区别在于合成树脂的克分子比U(尿素):F(甲醛)为0.5—1.0间,通常在碱性条件下缩合;而尿素-甲醛肥料的克分子比(U/F)通常为1.2—1.5间,在酸性条件下缩合。过多的尿素投料,易使成品失去缓溶性的特征,并且大量游离尿素的存在,常使成品发生吸湿和结块现象。

在实验中合成尿素-甲醛肥料的方法,大体上还是采用1948年Clark等所提出的步骤^[1]。有稀释合成法和浓缩合成法两种。

稀释法是将含三个克分子的尿素溶液一公升(180克/公升)以1.625U/F的克分子比加入于37%的甲醛溶液中,再加水稀释,使混合液中的尿素浓度为2.4克分子/公升。用柠檬酸及磷酸氢二钠把混合液的pH调节到3.6,反应在30°C下进行。缩合反应在两个溶液混合后即行开始,48小时以后约有60.7%的尿素和83.7%的甲醛以尿素-甲醛的固体析出,以后过滤、洗净、阴干、磨碎。母液中的U:F约为4:1,母液可以在第二次缩合时循环使用。

我们采用了浓缩合成法。现在把应用这个方法制备尿醛肥料(U/F = 1.25)10公斤的操作步骤写在下面:

称取工业甲醛(36.8%)8000克(折合HCHO纯品2944克),置于大瓷桶中,加甲酸控制pH至3.6,加温至50°C,停止加热,倒入7360克结晶尿素,温度随即下降,搅拌均匀,十分钟左右,温度从20°C回升,一小时后至51°C,溶液开始混浊,温度迅速升高,再过十分钟后混合物已十分粘稠,由于反应进行速度很快,水分急剧蒸发,致使粘稠物呈沸腾状,实际温度在90°C—96°C间。在高温下粘稠状混合物迅速成为白色固体,随着

水分蒸发,表面呈现裂缝,温度开始略有下落,待冷却至室温后,从瓷桶中将产品脱出,在室温下风干,压碎,过筛,装瓶备用。分析结果表明:该产品含H₂O 2.1%,全氮量38.4%,冷水不溶性氮24.6%,热水不溶性氮15.9%,氮素活度指标35.4。

表 1 尿素、甲醛克分子比(U/F)对产品性质的影响

编 号	U/F	理 论 产 量 2(NH ₂) ₂ CO + 2HCHO - H ₂ O	实际重量	全 N %		冷水溶 性部分 N %	冷水不溶性部分 N %		热 水 不 溶 性 N %	氮 素 活 度 指 数 A I
				理论值	分析结果		按残渣(干 计	按原量 算		
1	1	81	76	37.0	36.7	0.39	37.5	37.3	34.5	7.5
2	1.2	93	88	38.0		3.8	38.0	31.0	25.2	18.7
3	1.25	96	93	38.2	38.4	6.5	38.0	31.0	19.1	38.3
4	1.3	99	95	38.4	38.8	8.9	38.3	26.8	15.9	40.7
5	1.4	105	100	39.0	37.1	11.8	38.5	26.6	13.5	49.2
6	1.6	117	111	40.0	39.7	19.0	38.6	18.6	5.7	69.4

我们制备尿醛肥料所以采用“浓缩法”,主要考虑到它比“稀释法”具有制备过程简单、快速,可以省去繁杂的脱水、过滤等手续等优点。但是也发现“浓缩法”的产品质量不易稳定,例如一次制备量的多少对产品质量也有影响,当少量制备时,存在热量不易保持,反应时间相对延长,整个操作过程的温度偏低等缺点。

尿醛肥料的制备过程中需要掌握合适的尿素、甲醛克分子比、反应温度、反应时间、催化剂以及 pH 等。只有在条件适当时,才能使缩聚的产品产量高,同时也具有较高的农业价值。例如我们比较了尿素、甲醛不同克分子比(U/F)对生成的尿醛肥料产品性质的影响(表 1)看来以克分子比 U/F 为 1.25:1, 1.3:1 和 1.4:1 的三种是比较理想的缩聚物,它们的全氮量为 38-39%,氮素活度指标为 38—50。当制备尿素-甲醛肥料时,在保证有一定的全氮含量的前提下,我们希望在成品中可溶性氮的含量不要太高,而尽可能得到最高量的“冷水不溶而热水可溶”的氮素。成品中冷水可溶性部分,包括一部分未起反应的尿素,也有一部分可能为一羟甲基脲。我们分析了可溶性物质,含氮量为 35—41%,而尿素应该是 46%。

表 1 中缩聚产物的理论值,是按两个克分子尿素和两个克分子甲醛缩合时,损失一个分子的水分来计算的。就 3—6 号四个成品来讲,缩合的回收率在 95% 以上。

二、尿素-甲醛肥料在农业上的应用

长效性氮肥的目的,是为了:(1)防止可溶性氮肥在植物生长过程中的流失、挥发及反硝化作用所引起的分子氮的损失。(2)使氮素的供应速率尽可能符合于植物生长过程中的氮素吸收量,以提高氮肥的利用率。(3)使大量氮肥能集中施用而不致引起烧苗现象。

在含有一定全氮量(通常不低于 37%)的尿素-甲醛肥料中,如果冷水可溶性的氮素占据的百分数过高,则工艺流程所付出的代价相对增加。反之,如果热水不溶性氮(残渣氮)占百分数过高,则氮素失去其肥料价值,转化成尿醛树脂。因此在冷水可溶性的氮素不超出一定含量的条件下(通常少于全氮的 35%),我们希望氮素活度能保持较高的指标(通常 >40)。

关于尿素-甲醛肥料在树木、多年生牧草、观赏植物上的施用情况，国外做了一些试验，这里不做介绍。现在将尿素-甲醛肥料在农作物上施用的资料，加以归纳：

1. 试验证明在应用尿素-甲醛肥料作为氮肥时，对于一年生农作物的早期生长，往往显得氮肥供应不足。因此，尿素-甲醛肥料通常是以混合肥料的形式出售。这种混合肥料除含尿素-甲醛以外，还有硫铵（或尿素）、铵化过磷酸钙、氯化钾等，某些配方可参看参考文献^[5,6]。

2. 就过去材料看来，进行尿素-甲醛肥料试验的农田，一般都选择在比较砂质的土壤上，土壤的质地，从砂土、砂壤土到砂质粘壤土^[7,8,9]。也只有对这些土壤，尿素-甲醛和其它可溶性氮肥相比较时，才有较为明显的后效。

3. 效应比较好的尿素-甲醛肥料，其克分子比(U/F)为1.35, 1.4, 1.5，氮素活度指标为45, 49, 57。

4. 如果以等量氮素来计算，对于当季作物（包括棉花、小麦、燕麦、小米、玉米）的产量及氮素吸收量来讲，尿素-甲醛的肥效不如硝铵、尿素和硫铵。

应用 N^{15} 来进行试验^[9]证明，即使在砂土中仍有20%上下的尿素-甲醛在一年以后还残留在土体中，而其它化学氮肥则完全消失。但是大田试验结果，尿素-甲醛肥料对于后作的效果也并不明显。

1971—1972年间，我们应用自己制备的四种尿素-甲醛肥料（表1中3, 4, 5, 6号）进行小麦和水稻的盆栽试验，以及小麦的大田试验。结果说明以U/F克分子比为1.4（氮素活度指标49）的尿素-甲醛肥料对于当季作物效应最好，但是以等氮量来计算，尿素-甲醛肥料的肥效，对于当季作物均不如尿素。仅在含有同等量的可溶性氮素时（实际上肥料施用量要超出尿素三倍，见表2），尿素-甲醛肥料才能和尿素有相等的效应（见表2，表2中只列U/F为1.4一种）。

由于我们的大田试验和盆栽试验结果并没有超出过去已有总结的范围，我们不再详细列表分析。但是在1971—1972年我们做的另一组小麦盆栽试验中，把尿素-甲醛肥料中的冷水溶性氮和热水溶性氮全部洗去，这样得出了尿素-甲醛肥料中“热水溶性氮”和“残渣氮”对于当季小麦的肥效，结果见表2。

表2 尿素—甲醛肥料盆栽试验结果

处理 号 码	肥 料	肥 料 性 质	用 量 (克)	氮 素 含 量				小麦 茎叶 重量 (克)	小麦 籽实 (克)	籽实 增产 (%)
				全 N (克)	冷水 溶性 N(克)	热水 溶性 N(克)	残渣 N(克)			
1			—	—	—	—	—	12.1	6.5	100
2	尿 素	46% N	1.5	0.69	0.69	—	—	24.1	19.3	297
3*	尿素—甲醛	含N38.4%，U/F 1.4, AI 35	5.0	1.92	0.66	0.44	0.82	22.9	19.0	294
4	尿素—甲醛	含N39.1%，U/F 1.4, AI 49.2	10.0	3.91	1.18	1.31	1.35	33.0	21.5	334
5	尿素—甲醛 热水溶性部分	将10克尿素—甲醛洗净冷水溶性 部分	7.0	2.66	—	1.31	1.35	21.3	16.6	255
6	尿素—甲醛 残 渣	将10克尿素—甲醛洗净热水溶性 部分	3.9	1.35	—	—	1.35	11.7	6.8	104

* 这项 U/F 1.4 的尿素—甲醛和下面三个样品不是一次制备，反应温度有差异，所以 AI 值有不同。

注 土壤：黄棕壤，壤质粘土，pH6.5，母质为下蜀黄土，采于江宁丘陵地缓坡。

每盆土重：6000克，加入等量的磷、钾肥。

表 2 说明这样几个问题：(1) 尿素-甲醛肥料中残渣部分(处理 6)的热水不溶性氮，对于当季小麦是没有肥效的；(2) 冷水不溶、热水可溶部分的氮素，可以为当季小麦所吸收。处理 5 含有 1.31 克的这项活性氮，但是由于供应强度很低，产量远不如处理 2。在处理 2 中，仅含 0.69 克水溶性氮的尿素。可见在农作物生长中，氮素供应强度和氮素供应容量，同样地决定了作物的产量。缓溶性肥料有它的优点，也有它不足的地方，特别是对于生长季节较短的双季稻更是有供应强度不足之感。

三、对于开展尿素-甲醛肥料研究的一点意见

在我国现阶段的生产条件下，甲醛在工业上的供应还是很紧张的，我们还不可能考虑把大量甲醛用于肥料上。同时，总结国外试验研究及生产上的报道，对于尿素-甲醛肥料的前景也还没有肯定性的结论。

另一方面，我们看到合成有机氮肥，始终是肥料工作者的一个研究方向，虽然二三十年以来，这方面的进展是很慢的。在合成有机氮肥中，尿醛肥料还是比较研究得多的一个类型。除了尿素-甲醛以外，如丁烯醛与尿素相缩合的丁叉二脲(CDU)，异丁醛与尿素相缩合的异丁叉二脲(IBDU)在德国^[10]和日本^[5]都进行着不断的研究和小型的生产。

尿醛树脂是一种早期的涂料，近代长效肥研究中，尿素-甲醛树脂是比较通用的包被物质，这是尿素-甲醛缩聚物在肥料工业上应用的另一方面。

把化学氮肥和天然有机质相结合，形成一种有机-无机复合肥料，它的优越性是没有疑问的。农业化学工作者，在这方面做了不少的努力，但褐煤、泥炭、胡敏酸等的铵化和硝化物质，都没有能得到普遍的推广。而利用木屑、纤维工业中的废料和尿醛相结合，制造木素-尿醛肥料，也是一种研究的方向^[11,12]。结合我国农业和工业条件，在适当情况下这类工作还是可以考虑的。

附：氮素活度指标(AI)的实际意义及其测定方法

一般衡量尿醛肥料的农业价值常根据二个因素，首先要看它所含的“冷水不溶而热水可溶性氮”数量有多少，含量愈多，表明含有可给态的长效性氮亦愈多。其次，要看氮素活度指标的大小，一般来说，这项数值愈高，表明“冷水不溶而热水可溶性氮”在土壤中转化成可给态氮的速度亦愈快。氮素活度指标的具体计算需先通过化学分析分别测得“冷水不溶性氮”和“热水不溶性氮”。下面介绍有关的分析方法。

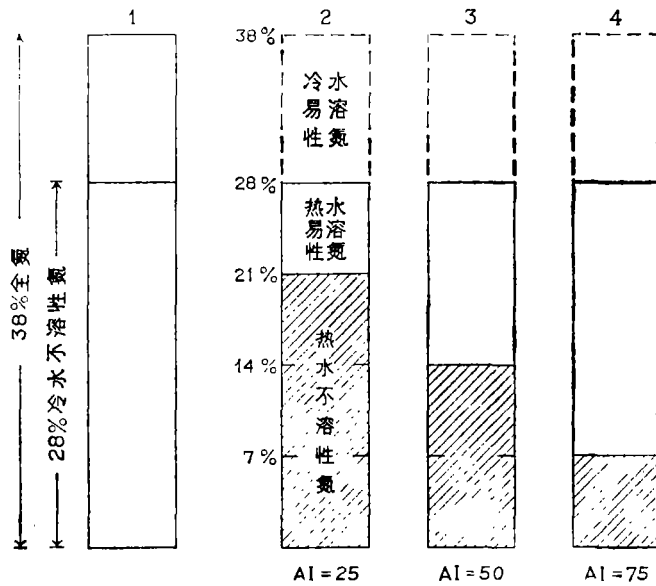
“冷水不溶性氮”的测定：称样 1 或 1.4 克于 50 毫升烧杯中，用酒精湿润，加水 20 毫升，放置 15 分钟，不时加以搅拌。过滤、倾洗 4—5 次，将残渣洗入于滤纸上，消化，测定残渣中的全氮量。注意操作时水温要求在 20—25°C 间。

“热水不溶性氮”的测定：称取含冷水不溶性氮 0.1200 克的尿素甲醛肥料于 200 毫升高型烧杯中，加约 0.5 克 CaCO_3 ，加入 pH7.5 的缓冲溶液 100 毫升(pH7.5 的缓冲溶液制法：溶 14.3 克 KH_2PO_4 和 91.0 克 K_2HPO_4 于水中，稀释至 1000 毫升，再吸出 100 毫升的母液稀释至 1000 毫升)，将烧杯在沸水浴中加热 30 分钟，杯中液面要浸在水浴之下，每隔 10 分钟搅拌一次，杯中液体应保持在 98—100°C 间，30 分钟后即行过滤，用 100 毫升 pH7.5 的缓冲溶液将残渣洗入于滤纸上，全部洗滤要在 4 分钟内完毕(当滤液温度下降到 60°C 以下时，即呈混浊)，然后消化，测定残渣中的全氮量。

$$\text{氮素活度指标 (AI)} = \frac{\text{冷水不溶性氮} - \text{热水不溶性氮}}{\text{冷水不溶性氮}} \times 100$$

“冷水不溶性氮”中可以包括有热水可溶和热水不溶二部分氮，而以“冷水不溶而热水可溶性氮”的数量与氮素活度指标直接有关，它们之间的相互关系可以以下列图式来说明：该图表示一种含有全氮量 38% 和冷水不溶性氮 28% 的尿醛肥料。图中 2、3、4 分别表示具有氮素活度指标 25、50 和 75 的肥料组成。可以看出尿醛肥料由三部分

构成：1. 冷水易溶性氮，2. 冷水不溶而热水可溶性氮，3. 热水不溶性氮即残渣氮。一般来讲，这三部分氮含量的比例大体上相等的尿醛肥料，农业利用价值相对亦较高。



尿醛肥料的氮素活度指标(AI)与热水不溶性氮(残渣氮)的相互关系图

参 考 文 献

- [1] Clark, K. G., Yee, J. Y. & Love, K. S., Ind. Eng. Chem., 40, 1178, 1948.
- [2] Yee, J. Y. & Love, K. S., Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 11, 389, 1946.
- [3] A. O. A. C., Methods of analysis 19, 10th Ed., 1965.
- [4] Winsor, G. W. & Long, M. J. E., Sci. Food Agric., 9, 185—194, 1958.
- [5] Araten, Y., New fertilizer materials, 1—14, Noyes development Corporation, 1968.
- [6] Powell, Robert., Controlled release fertilizers, 3—82, Noyes Development Corporation, 1968.
- [7] Scarsbrook, C. E., Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 22, 442—445, 1958.
- [8] Long, F. L. & Volk, G. M., Agron. J., 55, 155—158, 1963.
- [9] Brown, M. A. & Volk, G. M., Proc. Soil Sci. Amer., 30, 278—281, 1966.
- [10] Jung, J., Z. PflErnähr. Düng. Boden., 94, 39—47, 1961.
- [11] Bibb, C. H. et al., U. S. Patent, [2714553], 1955.
- [12] Karl Bratzer, et al., U. S. Patent, [3325275], 1967.

更 正

本刊 1974 年第 1 期 35 页中图 3 与图 4 的图片
应对调，图名不动。