

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴

C09K 17/00

C05G 3/00



发明专利申请公开说明书

CN 85 1 04430 A

CN 85 1 04430 A

[43]公开日 1986年12月16日

[21]申请号 85 1 04430

[22]申请日 85.6.11

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州48640艾博特路陶氏中心2030

[72]发明人 基姆·E·阿恩特 罗纳德·W·姆科米克
理查德·B·罗杰斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 罗英铭 陈季壮

[54]发明名称 处理土壤的方法和能保持土壤中氮的复合物

[57]摘要

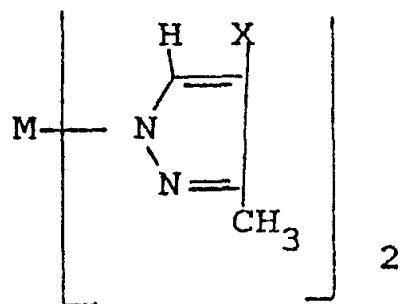
把一些取代了的吡唑化合物的一些金属盐类在还原态氮肥类存在下,用来做为活性的硝酸化作用抑制剂。可以把含有这些盐类的复合物施用于土壤的表面,而且能保存在土壤的表面三天或更长,而不用掺和到土壤里面去,而且至少作为盐存在于复合物中,还保存有百分之70的吡唑。

242/8605377/12

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1. 一种组合物它含有重量百分数为 0.05 ~ 98 的还原态氮肥与下式的吡唑化合物—金属盐的混合物：

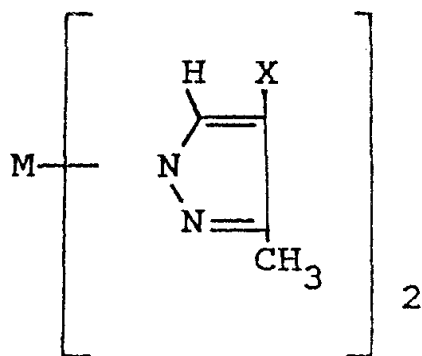


式中的 M 代表钴、铜，或锌且 X 代表氢、溴、氯、氟或甲基。

2. 在权利要求 1 中所定义的组合物，其中所定义的组合物 锌。

3. 在权利要求 1 中所定义的组合物，其中的 X 是溴、氯、氢或甲基。

4. 一种处理土壤的方法，用来抑制土壤中的铵型氮转化为硝酸型氮和亚硝酸形氮以及防止铵型氮迅速从土壤中丧失的方法，该方法包括向土壤施加一定数量的对硝酸化作用起抑制作用的组合物，组合物包含一种还原态氮肥以及 0.05 到 98 的重量百分数的下式表示的吡唑化合物—金属盐的混合物：



式中 M 代表钴、铜或或锌且 X 代表氢、溴、氯、氟或甲基。

5. 在权利要求 4 中定义的方法其中的 M 代表铜、钴或锌。

6. 在权利要求 4 中定义的方法，其中的 X 是溴、氯、氢或甲基。

处理土壤的方法和能保持土壤中氮的复合物

大多数的植物是从土壤中摄取它们所需的大部分的或全部的氮。在土壤中供给植物生长以充分的营养氮是最重要的农艺学问题之一。已发现氮在土壤中是以三种型式存在的：有机氮，铵型氮和硝酸盐氮，其中铵型氮和硝酸盐氮是被植物利用的主要型式。这种被植物从土壤中吸收的氮是铵离子和硝酸根离子的型式。

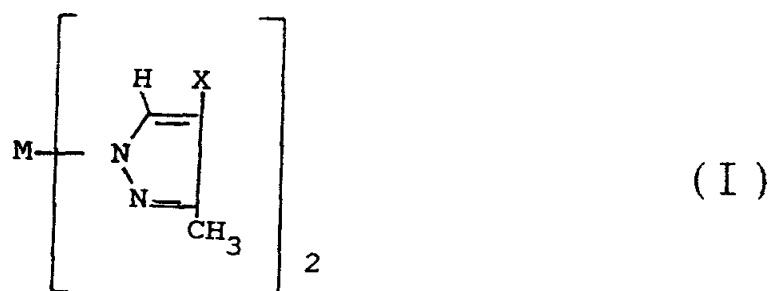
铵型氮主要以胶态-结合氮存在于土壤中，只有非常少量的土壤的铵型氮由于沥滤而从植物的供养区损失。

土壤中的硝酸盐氮是来源于土壤中的细菌对铵型氮的氧化或硝酸化作用，或施了像硝酸铵，硝酸钠，硝酸钾和硝酸钙这种无机硝酸盐肥料。无机硝酸盐化合物类都易溶于水和含水的土壤介质。当这样被溶解以后，大部分的硝酸盐氮就以硝酸根离子而存在。硝酸盐中所含的氮和铵型氮相反，它是不被土壤的吸着载体所吸附的。由于硝酸盐离子的阴离子特性，硝酸盐氮是迅速地被降雨和灌溉所沥滤因而容易地从植物的供养区流失。而且，硝酸盐氮是会被许多的土壤细菌还原成氮气的。后一过程是称为“脱氮作用”，它使得大量的硝酸盐氮从土壤中进一步损失。土壤中的硝酸盐量由于沥滤和“脱氮作用”每年要损失百分之二十到八十。

为了克服土壤中的铵型氮由于硝酸化作用而受损，就往土壤中加入硝酸化作用抑制剂。

但是已知的能减少硝酸化作用的抑制大都有一个严重的缺点，就是必须在很短的时间内，即在几分钟到几小时内把它们和土壤掺合起来以免抑制剂损耗到空气中。这个需要快速掺和的要求就妨碍了和/或限制了把硝酸化抑制剂实际使用到那些没有耕作或极少耕作的地方以及已经施肥而耽搁了掺合的地区。

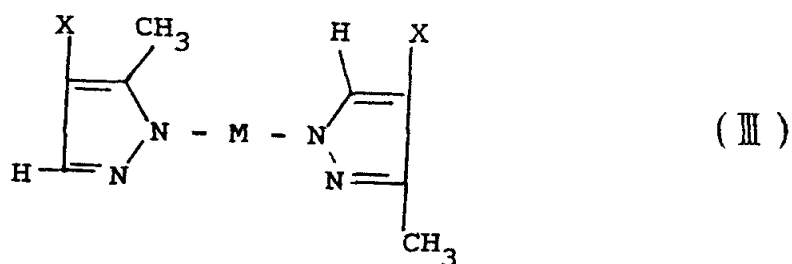
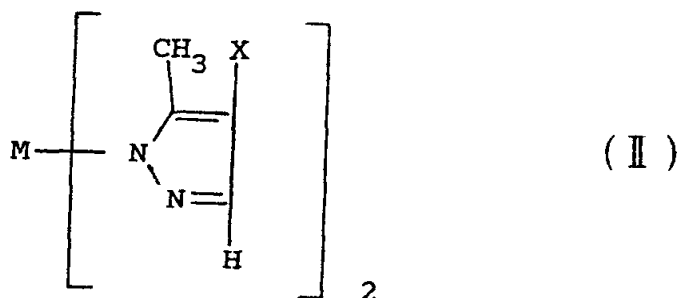
本发明是关于用于农业中的一些方法和组合物，具体是涉及用于抑制铵型氮的硝酸化作用以保持土壤中的氮的一些新的农艺学作法和一些复合物。用于这些方法中的各复合物中的活性剂是吡唑化合物-金属盐，其式为



式中M代表钴，铜，锰，镍或锌而X代表氢，溴，氯，氟或甲基。

制造这些盐所使用的吡唑化合物是3-甲基吡唑，4-溴-3-甲基吡唑，4-氯-3-甲基吡唑，4-氟-3-甲基吡唑和3,4-二甲基吡唑。

虽然本发明的活性吡唑盐类部一般地用式I表示，但是应知到这些化合物还以另外两种异构体形式存在，这些异构体可表示为：



式中的M和X都定义如前。

还应理解，在制备式I中所得到的产物是三种异构体的一个混合物，而异构体中的任何一个表示式都被当作为包括了全部三种异构体。

本发明的方法中包括一个用于土壤的组合物配方它含有定义如上的吡唑化合物-金属盐作为活性的硝酸化作用抑制剂。本发明的方法的另一个特点是把吡唑化合物-金属盐和-还原氮肥相混，可以施用于土壤的表面，它不用掺和到土壤之中也能够保留3天或更长的一段时间，至少还保留有百分之70的吡唑化合物。继之以灌溉或降雨可使吡唑化合物-金属盐分布到整个的生长介质中去。

这里所用的“土壤”一词是在包括了所有的习惯上的“各种土壤”在内的最广泛的含义上的，正如韦氏新国际辞典(Webster's New International Dictionary, Second Edition, unabridged, published in 1937, G. C. Merriam Co., Springfield, Mass.)上所定义的一样。因之，这名词就涉及到各植物能在其中生根和生长的物质或介质，因而它不仅包括了泥土，而且还包括了堆肥，粪肥，农家肥，砂，合成生长介质如蛭石和珍珠岩等类似物，只要能支撑植物生长者。

按本发明去做，土壤中铵型氮硝酸化为硝酸盐氮的作用就会被抑制住，从而防止铵型氮从土壤中迅速损失掉。而且，把吡唑化合物作适当的分散，这种对铵型氮转化为硝酸盐的抑制作用就会有效地持续一段时间。由于铵型氮肥的施用或土壤中存在的有机氮成分转变成的铵型氮，或者施加的有机肥料转变成的铵型氮，都会使铵型氮的含量升高。

本申请书和权利要求书中所用的“还原氮肥”一词在技术上可理解为在无机和有机含氮物质中所含的氮是处于还原态。已知还原氮肥的例子有无水氨，氨水，无机铵盐如磷酸铵，硝酸铵和硫酸铵，有机酸类的铵盐，尿素，氨基氰，硝酸胍，双氰胺，硫脲，尿-型和其它的含氮有机化肥以

及蛋白质混合物，杂肉干粉，绿肥，鱼产品类，庄稼残茬，以及其它的会成为土壤中铵离子源的材料。

要使应用能产生有效的抑制硝酸化作用，对本发明的实施而言向土壤中施加的吡唑化合物-金属盐的剂量是重要的。一般讲，当吡唑化合物-金属盐的用量是每公亩0.05到5.0 磅(0.056到5.6 公斤/公顷)时就会得到良好结果。更合理的用量是取决于具体情况。因之，在决定用量时必须考虑土壤的PH，土壤中的有机物，温度，土壤的类型以及使用的时间。向土壤分散很大的剂量后，可以延续抑制硝酸化作用达数月之久。活性吡唑化合物-金属盐在土壤中的浓度最终会因分解而降到最小。

执行本发明的一个方法是把吡唑化合物用撒播机来喷散，用灌溉水分来分散等以分散到土壤中。这样使用时，吡唑化合物-金属盐的用量是0.05到5.0 磅每英亩(0.056到5.6 公斤/公顷)。

执行本发明的另一个方法是把吡唑化合物-金属盐以按垄或按行地方式向土壤中给药。这样使用时，给药时可以用载体也可以不可用载体，供给土壤的吡唑化合物-金属盐的浓度要足以达到每英亩5.0 磅(5.6公斤/公顷)之高。

本发明的一个具体实施方法是在播种或所需栽培的作物幼苗移植之前就把吡唑化合物-金属盐散布到整个土壤中。

另一种具体实施方法是用吡唑化合物-金属盐处理生长植物的根部区域的土壤，其用量要有效地抑制硝酸作用但不有害于植物的生长。

再一种具体实施方法是吡唑化合物-金属盐在收割以后或休耕以后应用，以防止铵型氮的迅速损失，并且通过有机氮化合物的转化而使铵型氮的增加。这样作就为下一个生长季节而保存了土壤中的氮。对这种应用量的上限主要是从经济上需要加以考虑。

而且，吡唑化合物-金属盐可以先于，或迟于或同时和还原氮肥施用。这样做就可以防止肥料中的铵型氮，及由于土壤细菌的作用从肥料中的氮转化而成的铵型氮的迅速损失。最佳的方法是，把吡唑化合物-金属盐和

还原氮肥密切混匀使之成为固态的复合物来施用。

正如上述，本发明就包括了把吡唑化合物- 金属盐作为液态的或固态的肥料复合物的一种成分而被散布的。这样做就可以把吡唑化合物- 金属盐和肥料混合，而且用一种或多种添加剂或土壤处理助剂使复合物改性以便成型为可以用传统的方法来施用的可湿性粉剂、乳油、粒剂或油的或水的液体乳油。制备这种制剂时，用水，石油馏出物或其它液体载体助剂，表面- 活性分散剂以及惰性固体和吡唑化合物- 金属盐/ 肥料复合物搀杂起来。最佳的附料是表面- 活性分散剂和粉碎了的固体，将这些助剂和吡唑化合物- 金属盐配合起来就会使本发明易于实现还能获得更好的结果。这些复合物中还可以含有一种或多种生物活性物质作为附加的助剂，如除草剂，杀虫剂，杀菌剂，杀螨剂，杀细菌剂，杀线虫剂，等。对这些添加物的唯一要求就是它们在化学性上及生物学性上和吡唑化合物- 金属盐都是它相容并存的。

复合物中的吡唑化合物金属盐的浓度可以改变很大，只要土壤中得到了需要量的活性试剂足以抑制硝酸化作用所需的剂量就行。一般讲来，当施用的液态复合物中含有0.05到5.0 重量百分数的吡唑化合物- 金属盐就会得到良好结果。但是，在某些操作中，吡唑化合物- 金属盐在混合物中的含量超过了百分之5.0,例如可以方便地使用百分之5 到98重量活性吡唑化合物- 金属盐的复合物，例如在按行或按垄施用。对于固态复合物，其中含0.05到5.0 或更高的吡唑化合物- 金属盐重量百分数时总会得到良好结果。然而在一些强行施用的情况下，固态复合物中最好含有多达5 到98或更高的重量百分数的吡唑化合物- 金属盐。可以直接施用这种含有较高浓度的吡唑复合物，或把高浓度的复合物搀稀以后以制成实际处理用的复合物再施用。

含有活性吡唑化合物- 金属盐的液态复合物的制备是可以把一种或多种活性剂和水或一种有机溶剂混合，混合时可以借助于或不借助于适当的表面活性分散剂或乳化剂，然后再将此混合物混入所需肥料的水溶液中。

适用的有机溶剂包括丙酮、二异丁酮、甲醇、乙醇、异丙醇、二乙醚、甲苯、二氯甲烷、氯苯以及石油馏出物。最佳的有机溶剂是要具有这样的挥发性，即在生长介质中不留下永久性残留物。

液态复合物可用的分散剂和乳化剂有，例如烯烃氧化物和酚类及有机酸类的缩合产物，烷基芳基磺酸盐类，脱水山梨（糖）醇酯的聚氧烯烃衍生物，复合的醚醇类及石油磺酸皂类。

含活性物质的固态复合物的制备是把分散在挥发性有机溶剂中的吡唑化合物—金属盐和固态肥料混合而得。另一种方法是把固态肥料和吡唑化合物—金属盐在溶剂中的分散体加以机械研磨，将所得混合物作成颗粒或其它需要的型式。当外层成形后，溶剂即已汽化掉了。还有一个方法是把肥料的固态粒子涂上矿物油类粘着剂然后再涂上吡唑化合物—金属盐和一种固体载体的混合物。

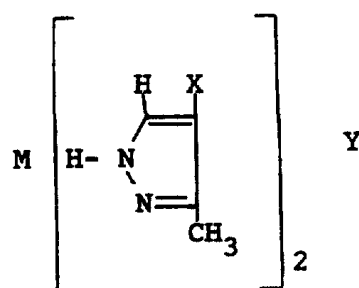
如需要时，这些固态复合物也可以含有烷基芳基磺酸盐或其它表面活性分散剂。根据成份的比例不同，这些复合物不用进一步加工就可以施用，或作为浓缩剂进一步用一般的固态载体稀释，如用滑石，石墨，石膏及粘土等，以获得所要的处理用的复合物。而且，这种浓的复合物可以分散在水中，分散时可加或不加分散剂或其它试剂以制成含水的处理土壤复合物。

在这些肥料复合物中，希望吡唑化合物—金属盐的含量至少是肥料中以还原氮存在的氮的百分之0.05重量，并且可以高到肥料中还原氮的重量的百分之95。一般讲，当吡唑化合物—金属盐超过百分之5.0时就不会产生更大的好处，因之就很少使用。因此，当一种肥料复合物既含有还原氮又有其它型式的氮时，例如硝酸铵肥料复合物，那么吡唑化合物—金属盐的量就按该成份中的氮的重量计算。

本发明实际上应用得最多的化合物是吡唑化合物—钴，—铜，—铁，—镍和—锌盐。那些知道得不多的少数的盐类也可以用所叙及的相同方法来制备。

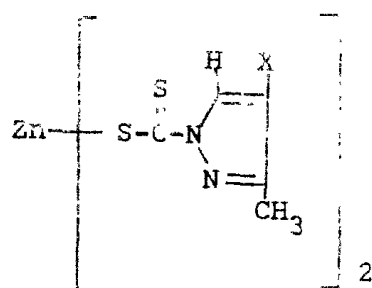
金属盐是用 Trans. Met. Chem. Volume 4, 137-141 页 (1979) 上所述的方法来制备的，那是把一种适当的吡唑和一适当的以含水的卤化物盐型式存在的金属，在碱存在下，例如在某一金属氢氧化物存在下起反应。反应也能按下述过程完成，首先把两个反应物分别和氢氧化铵水溶液（例如百分之28的 NH_4OH 或其它的等效物）混合，然后再把二个溶液相混合。金属盐易于沉淀，因之可用过滤等一般分离方法收取。如需要的话可以将盐提纯，用水洗，和/或乙醇洗，和/或乙醚清洗。如需要可将其干燥。

另外一个制备金属盐的方法是在室温，用浓氢氧化铵处理下式所示的适当的金属络合物：



式中的M和上面定义的一样；Y代表 Cl_2 ， Br_2 ， $(\text{NO}_3)_2$ 或 SO_4 而X是代表氢，溴，氯，氟或甲基。在此法中，是把络合物加到浓氢氧化铵中且搅拌24小时。过滤收取沉淀用水清洗再加以干燥。上面作为原料使用的吡唑化合物—金属络合物大都是已知的化合物。有些尚不知道的为数不多的络合物可以用相同的方法制备。这些络合物的制备是容易的，即在室温（温度较高也行）把所选用的且溶在水，乙醇或它们的混合物中的吡唑在搅拌下加到所选用的溶在水，乙醇或它们的混合物中的金属盐溶液中。反应物的比例是每摩尔的金属盐用2 摩尔的吡唑。所需的络合物是固态沉淀，它可能立即就形成或除掉一些或全部溶剂以后才生成。常用过滤法收取络合物，以后加以干燥。

锌盐的制备也可以是将下式所示的双（取代吡唑—1—二硫代甲酸）
 锌盐

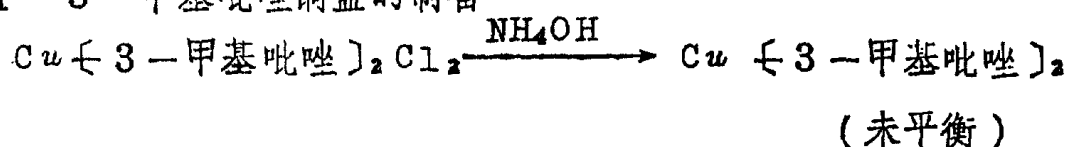


加热到100 °C到250 °C。当二硫化碳不再发生时则反应就完成了。

上面用作原料的双—（取代吡唑—1—二硫代甲酸）锌盐的制法是相似于 Trofimenko 所述的方法，见 *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 33, No. 2 February 1968, 890—892 页，就是用一适当的碱金属的吡唑—1—二硫代甲酸盐的水溶液和锌金属离子混合而得。

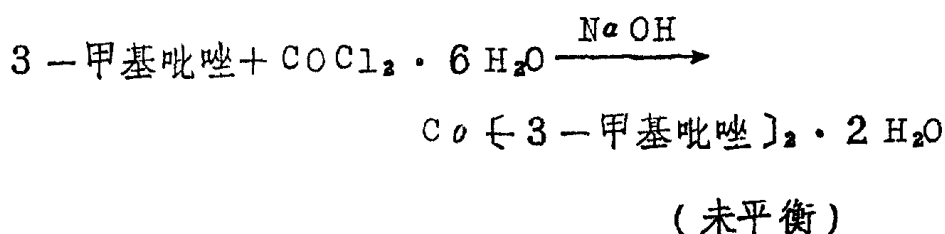
下述各实例将进一步说明本发明。

例 1 3—甲基吡唑铜盐的制备



将2克的双3—甲基吡唑：铜络合物加到25毫升的浓氢氧化铵中以制成一混合物。此混合物的颜色变深，在室温搅拌此混合物24小时。当绿色固体形成后用细烧结玻璃漏斗过滤收取之。将所得固体每次用100毫升水洗二次，再一次过滤。干燥后得1.2克的产品（理论值的百分之80），其熔点高于350℃。分析得出产品的碳、氢和氮的含量分别为百分之41.70，4.29和24.64，可以和由上面命名的化合物计算得出的理论值分别为百分之42.56，4.47和24.82相比较。

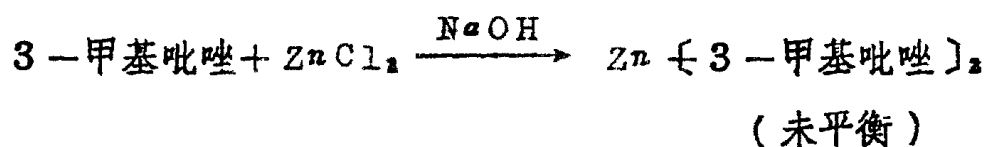
例 2 3—甲基吡唑钴盐的制备



将7.25克的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在搅拌下加到150毫升水中以制成一混合物，形成栗色溶液。将5克3—甲基吡唑溶于250毫升水中，然后加到上面的混合物中。颜色未见改变。当把5克百分之50氢氧化钠溶于50毫升水溶液加入后，就沉淀出兰紫色固体。将此浆状

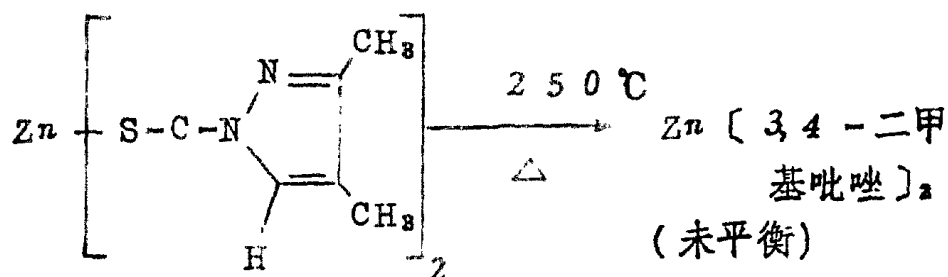
物过滤，收取的固体再在乙醇中成浆状，再过滤。收取的固体又在乙醚中成浆状，过滤然后干燥。经分析得出产物中碳，氢和氮的含量分别为百分之37.53，40.8和21.43，可和由上面命名的化合物计算得出的理论含量分别是百分之37.36，41.7和21.78比较，

例 3 3-甲基吡唑锌盐的制备(法A)



将0.9克氯化锌加到10毫升水中以制成一混合物。将此混合物过滤。将1.0克3-甲基吡唑在搅拌下加到上述混合物中。生成的白色沉淀中加入甲醇使之溶解。向此混合物中加2-3毫升百分之50的氢氧化钠。盐就立即沉淀出来了。过滤收取此产物，用50毫升水洗二次，再用50毫升乙醇洗二次，再用50毫升乙醚洗二次然后干燥得白色细粉，在350℃以上才熔化。经分析得出产物中碳氢和氮的含量分别为百分之41.93, 4.31和24.58 可以和由上面命名的化合物计算得出的理论含量分别是百分之42.22, 4.43和24.62比较。

例 4 3, 4-二甲基吡唑锌盐的制备(法B)

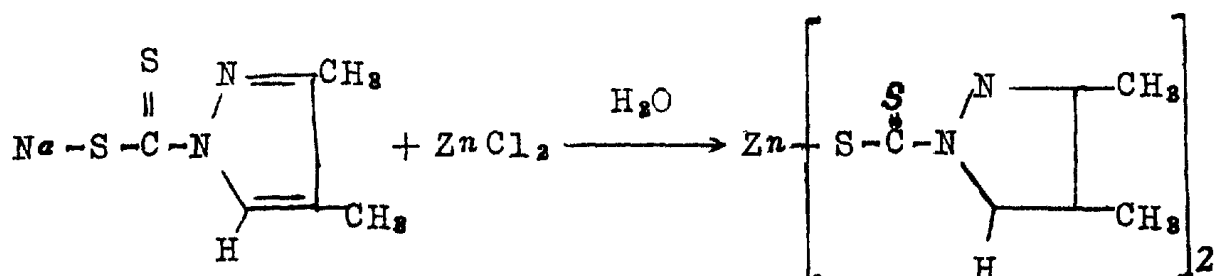


将4.1克的双-(3,4-二甲基吡唑-1-二硫代甲酸)锌盐放入园底烧瓶中。在搅拌下将此化合物用油浴在氩气中加热到250

℃约30到40分钟，直至黄色物质变白并且酥松为止。冷却后收取产物得2.4克（理论值的百分之94）。产物熔点高于350℃。经分析得出产物中碳，氢和氮的含量分别为46.42，5.35和21.75。可以和由上面命名的化合物计算得出的理论含量分别是百分之46.99，5.52和21.92相比较。

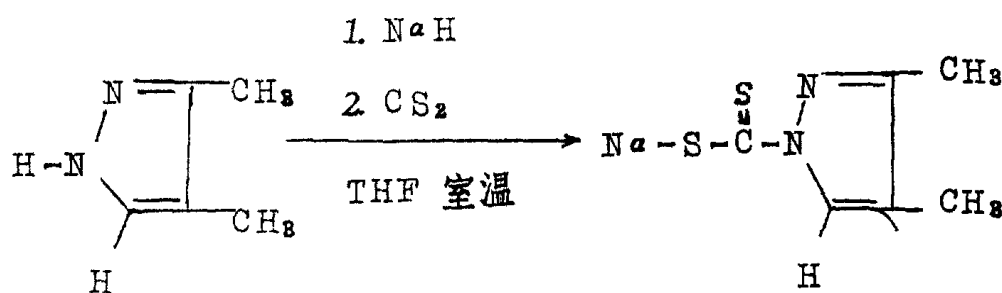
例 5

A. 双(3,4-二甲基吡唑-1-二硫代甲酸)锌盐的制备



把7.9克的3,4-二甲基吡唑-1-二硫代甲酸钠盐混合到50毫升去离子水中以成一混合物。往其中加入2.6克的氯化锌和250毫升去离子水的混合物。立即形成沉淀，过滤收取此产物且将它干燥。收得产物的产率为6.2克（百分之75的理论值）。产物在高于210℃分解得出产物中碳，氢和氮的含量分别为百分之36.88，3.54和14.31，可以和由上面命名的化合物计算得出的理论含量分别是百分之37.10，3.63和14.42相比较。

B. 3,4-二甲基吡唑-1-二硫代甲酸钠盐的制备



（未平衡）

将22克百分之60的氯化钠(洗涤后此量成13.2克)和7.5毫升的无水四氢呋喃相混,以制成一浆料。将5克的3,4-二甲基吡唑在搅拌下慢慢加入浆料中。把这样形成的溶液过滤,然后在搅拌下加入过量的(7克)二硫化碳。10分钟后有黄色沉淀形成。过滤得到产品并且用无水乙醚洗涤后再干燥。所要的产品的收率是7.9克(理论值的百分之78)。产品在275—278℃下分解。经分析得出产品中碳、氢和氮的含量分别为36.88, 3.54和14.31,可以和由上面命名的化合物计算得出的理论含量分别是百分之37.10, 3.363和14.43相比较。

以上各例中的反应都是在室温和大气压下完成的。

例6

几种含水的铵型肥料复合物,它含有预定量的氮,(用重量表示)和足够量的下文将说明的分散在预定量的水中的一种吡唑化合物—锌盐,能使复合物施用到土壤中时,土壤含吡唑盐的量为百分之0.063, 0.125, 或1.0,是通过把吡唑化合物—锌盐分散在预定的量的硫酸铵水溶液中便制成。

把这样制成的复合物用来处理pH为7.2且含有百分之1.2有机质的砂质土壤。土壤放在一封闭容器中,以防失去水份。在处理操作中复合物的施用量要足以使土壤湿度达到水汽压力1/3巴,且土壤是混匀的以保证复合物在整个土壤中实质上是均匀分布的。

在对照操作中,用含有同量的丙酮但不含吡唑化合物—锌盐的含水肥料复合物的施用量要使它供给土壤的氮的浓度正好和含盐的处理复合物供给的相等。然后把所有的容器封闭且在14天之间维持在80°F(27℃)。

14天之后,分析硝酸盐氮以确定加入的硫酸铵肥料的确酸化作

用的程度。分析是用硝酸根专用电极，和 Keeney 和 Nelson 在 *Method of Soil Analysis, Part 2 (Second Edition)* ASA, Inc., Madison, Wis, (1982) 第 663 页上所描述的相似方法。这些分析的结果以及试验过的盐类都列在表 1 中。

施 用 的 盐	1 4 天后在各标明的处理浓度下铵型氮存留百分数						
	0.0	0.6	3	0.1	2	5	1.0
Zn-(4-氯-3-甲基吡唑) ₂	4	5		6	5	6	8
Zn-(3-甲基吡唑) ₂	7	1		9	0	9	6
Zn-(3,4-二甲基吡唑) ₂	5	8		7	5	8	9
空 白	0			0		0	0

例 VII

几种含水铵型肥料复合物，它含有预定量的氮（用重量表示）和足够量的将在下文说明的分散在预定量的水中的一种吡唑化合物—锌盐，使复合物施用到土壤中时，土壤含吡唑盐的量为百万分之0.063, 0.125, 0.25, 0.5或1.0，是通过把吡唑化合物—锌盐分散在预定量的硫酸铵水溶液中制备。

把这样制成的复合物用来处理 pH 为 7.2 且含有百分之1.2有机质的砂质土壤。土壤放在一封闭容器中，以防失去水份。在处理操作中，复合物的施用量要足以使土壤的湿度达到水气压力 $1/3$ 巴，且土壤是混匀的以保证复合物在整个土壤内实质上是均匀分布的。

在对照操作中，用含有同量的丙酮但不含吡唑化合物—锌盐的含水肥料复合物施用于相似地制备的土壤中。对照复合物的施用量使它供给土壤的氮的浓度正好和含盐的处理复合物供给的相等。然而把所有的容器封闭，而且在28天之内维持在约 $80^{\circ}F$ ($27^{\circ}C$)。

28天之后、分析硝酸盐氮以确定加入的硫酸铵氮肥的硝化作用的程度。分析是用和例 VI 相同的方法进行的。分析结果以及试验过的盐类都列在表 II 中。

表 II

试验用的盐	28天后在各标明的处理浓度下铵型氮存留百分数									
	0.0	0.6	3	0.1	2	5	0.2	5	0.5	1.0
Zn--(3,4-二甲基吡唑) ₂	30			38			51		47	51
Zn--(3-甲基吡唑) ₂	22			49			48		56	48
Zn--(4-氯-3-甲基吡唑) ₂	45			65			68		79	80
空 白	0			0			0		0	0

例Ⅴ

几种含水的铵型肥料复合物，它含有预定量的氮，（用重量表示）和足够量的下文将说明的分散在预定量的水中的吡唑化合物—锌盐，使用时，土壤含吡唑盐的量为百万分之10或20，是通过把盐分散在预定量的硫酸铵水溶液中制成。

把这样制成的复合物用来处理 pH 为7.2且含有百分之1.2有机质的砂质土壤。土壤被放在一封闭容器中，以防失去水份。在处理操作中复合物的施用量要足以便土壤湿度达到水汽压为1/3巴，且土壤是混匀的以保证复合物在整个土壤中实质上是均匀分布的。

在对照操作中，用含有同量的丙酮但不含吡唑化合物—金属盐的含水肥料复合物施用于相似地制备的土壤中。对照复合物的施用量使它供给土壤的氮的浓度正好和含盐的处理复合物供给的相等。然后把所有的容器封闭，且在14天之内维持在约 $80^{\circ}F$ （ $27^{\circ}C$ ）。

14天之后，分析硝酸盐以确定加入的硫酸铵肥料的硝化作用的程度。分析是根据例Ⅵ中同样的方法进行的。分析的结果以及试验过的盐类都列在表Ⅶ中。

表 II

试验用的盐

14天后在各标明的处理浓度下铵型氮存留百分数	
	100
	200
Cu--(3--甲基吡唑) ₂	100 100
Co--(3--甲基吡唑) ₂ · 2H ₂ O	91 100
空 白	0 0

例Ⅸ

进行了涂在尿素颗粒上的双-3-甲基吡唑 锌盐的稳定性的测定的研究。

将每份为100克尿素颗粒 分别放入600毫升烧杯中，并将它以45°角倾转。向尿素颗粒上加入百分之0.5的纯净矿物油作为粘着剂，把双-3-甲基吡唑 锌盐和硅藻土粘土载体的混合物以粉状慢慢加到倾转的混合物中。

称取2克各配方中的样品放入直径1吋×1/4吋深(2.54厘米直径×0.635厘米深)的园形钢坯中，并将它放在35℃±1℃的循环烘箱中。为了测定吡唑从尿素的表面跑掉的量，在16个星期内每星期都要从烘箱中取样作鉴定。损失量是用标准的高压液体色谱分析技术测定的。分析的结果都列在下面的表Ⅳ中。

表 IV

在 35°C 的稳定性				
试验过 的配方 形式	%吡唑 每克尿素	%粘土 每克尿素	%吡唑 每克铵型氮	在下列各星期的时间后每克铵型氮存留的吡唑% (a)
				0
				1 2 3 16
颗粒	0.125	0.066	0.25	0.271 0.280 ^(b) 0.228 0.239 0.217 (100) (103) (84) (88) (80)
颗粒	0.127	0.813	0.25	0.250 0.217 — 0.175 (100) (87) (70)

(a)、在()的数字是相对于 0 天的存留的吡唑百分数 (%)。

(b)、不可能大于 100%，这误差是由未知的异常原因引起。