

原子吸收法测定包膜复合肥料水浸出液中的钾

束嘉秀, 唐辉, 董亦斌, 王亚明

(昆明理工大学 生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 用火焰原子吸收法,对两种复合肥料及其包膜肥料水溶出液中的养分钾进行了测定,测试中的6个样品平均加样回收率为107.89%,为包膜复合肥料配方设计和释放特性研究提供了准确、灵敏、快速的定钾方法。

关键词: 火焰原子吸收法;包膜复合肥料;浸出液;钾

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)01-0065-04

Determination of Potassium of Water - Soaking Solution of Coated Compound Fertilizer by Atomic Absorption Spectrophotometry

SHU Jia-xiu, TANG Hui, DONG Yi-bin, WANG Ya-ming

(Faculty of Biological and Chemical Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The nutrient potassium of water - soaking solution for two kinds of coated compound fertilizer was determined by atomic absorption spectrophotometry, in which the recovery rate was 107.89% for 6 samples and the correct, sensitive and quick potassium is provided for the formula design and release feature research of coated compound fertilizer.

Key words: atomic absorption spectrophotometry; coated compound fertilizer; water - soaking solution; potassium

0 引言

我国是生产和消费化肥的大国,但传统的化肥施入土壤后易随雨水冲刷或浇灌淋失使养分造成损失,要改变这种粗放、低效的施肥和肥料利用现状,必须使肥料的使用从追求数量向养分资源高效利用转型。

缓释/控释肥料就是一种可降低肥料使用量,提高肥料利用率的有效方法,也是当今世界化肥工业研究^[1]和生产的热点之一,目前已有较多的品种问世。在众多的缓释/控释肥料中,包膜肥料是其中一种,它是以颗粒肥料为核心,在其表面包裹涂覆一层低水溶性或微水溶性的无机膜、有机聚合物膜。包膜的存在可减少肥料与外界的直接接触,从而控制水溶性肥料的养分释放速率,延长肥效期,提高肥料利用率,减轻施肥对环境污染的目的。

本项目组承担的两个项目采用桐油为主要成膜材料在化肥颗粒上实施反应性包膜^[2~4],使之在化肥颗粒表面就地转化成高分子包膜层,它具有天然的环境友好和可持续特性,符合新世纪化学工业由矿物资源为原料向生物资源为原料的转型要求,在解决传统化肥存在问题的同时也将为桐油找到了新的应用出路。本项目的包膜肥料主要针对草坪^[5]和烤烟种植等应用领域,由于不同的植物对肥料养分的需求量不一样,对养分的释放速度要求也有差别,因而,在研究包膜肥料的总养分释放情况外,还需研究其单一养分的释放特性。

烤烟是一种需钾量很大的喜钾作物,钾素对烤烟的产量和品质有至关重要的影响^[6],因而针对烤烟应用的包膜复合肥料进行养分钾的测定及其钾释放特性的研究具有重要意义。目前,钾的测定方法常用四苯硼酸钠容量法^[7];四苯硼酸钠比浊法;火焰原子吸收分光光度法;火焰原子发射分光光度法。四苯硼酸钠容量法测

收稿日期:2004-07-22. 基金项目:国家自然科学基金资助项目(20264002)和云南省自然科学基金资助项目(2001B0009M)。

第一作者简介:束嘉秀(1957.5~),女,副教授.主要研究方向:分析化学. E-mail: ynsjx@tom.net

定条件难控制,操作复杂,比较适合于钾含量较高的物质测定.四苯硼酸钠比浊法,测定准确度差.以本项目研制的包膜肥料为测试对象,用水在室温下对其浸泡获得溶出液,然后用火焰原子吸收分光光度法测定溶液中的钾,方法简单,测定速度快,准确度高.测定结果表明 ZLCYT 包膜肥料和 ZLCT 包膜肥料的初期溶出率和微分溶出率都能达到缓释肥料的要求,从而对本项目产品的缓释性做出科学、客观的评价.

1 实验部分

1.1 方法原理

钾在空气—乙炔火焰中易于原子化,可在其特征灵敏线766.5 nm处进行测定.对于钾含量较高的样品可选用次灵敏线404.4 nm处进行测定.

1.2 方法适用范围(见表1)

1.3 设备及试剂

设备:AA—6500 原子吸收光谱仪及其附件(日本岛津公司).

钾空心阴极灯;万分之一电子天平(日本岛津公司).

试剂:KCl(光谱纯),配制成50 μg/mL 钾标准使用液;硝酸铯(A. R) 2%(m/V);硝酸(A. R) 2%体积分数.所有实验用水为重蒸馏水.

1.4 仪器工作参数(见表2)

表1 适用范围

Tab.1 Applicable range		
灵敏线/nm	最低检出浓度/ $\times 10^{-6}$	适宜浓度/ mg L^{-1}
404.41	5.00	1.00 ~ 300
766.49	0.03	0.05 ~ 4.00

表2 仪器工作参数

Tab.2 Operation parameter of the instrument				
波长/nm	最低灯电流/ mA	狭缝/nm	火焰高度/ mm	燃气流量/ L min^{-1}
766.5	10	0.5	6.0	2.0

1.5 样品及预处理

样品:为本项目组研制的包膜烟草专用复合肥(ZLCYT,包膜率10.1%)和包膜进口复合肥(ZLCT,包膜率7.2%)^[3],用于包膜的肥料核心为昆明劲勋化工有限公司生产的烟草专用复合肥(12-10-24)和德国BASF公司生产的狮马牌硫酸钾含镁型氮、磷、钾复合肥(12-12-17),包膜肥料的制备方法见文献[4].

未包膜肥料样品预处理:取研磨成粉状的试样约1 g(精确到0.000 1 g)置于200 mL烧杯中,用少量的重蒸馏水溶解,加5 mL浓硝酸在电热板上加热消化,至到得透明澄清溶液,继续加热赶硝酸,使之没有棕色烟雾产生.冷却后转移到100 mL的容量瓶中用重蒸馏水定容,摇匀后用本方法进行钾的测定.

包膜肥料养分浸出液:包膜肥料养分浸出液的获得及总养分浸出率的测定见文献[3~4],浸出液经稀释适当倍数后用本方法进行钾的测定.

1.6 测定方法和步骤

1.6.1 标准曲线的绘制

实验采用标准曲线法.吸取50 μg/mL的钾标准使用液0.00;1.00;2.00;3.00;4.00;5.00 mL分别置于50 mL比色管中,在各管中分别加入2%体积分数的硝酸2.00 mL和2%的硝酸铯(m/V)3.00 mL,用重蒸馏水定容至刻度后摇匀,用试剂空白为参比,在仪器最佳测量参数下测定标准系列各溶液的吸光度(A)得到测量数据(见表3).以钾浓度C(μg/mL)为横坐标,以吸光度A为纵坐标,绘制标准曲线(见图1).

1.6.2 样品的测定

固体样品总钾的测定:取未包膜样品的处理液稀释一定的倍数,再取一定量按标准曲线的方法进行操作测定得钾含量并计算出未包膜样品的K₂O%含量.

表3 标准曲线数据

Tab.3 Data for standard curve						
编号	1	2	3	4	5	6
标液用量	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
钾含量/ $\mu\text{g mL}^{-1}$	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
A	0.000	0.102	0.200	0.279	0.384	0.445
回归方程	$Y = 0.090\ 04 X + 0.009\ 924$					
回归系数	$R^2 = 0.995\ 8$					

包膜肥料中 K_2O 养分溶出率测定:分别取出 1, 3, 7, 12, 17, 22, 27, 32, 37 d 的肥料浸泡液,稀释适当倍数后测定 K_2O 的溶出量和溶出率,结果见图 2 和图 3。

2 结果与讨论

2.1 测定方法:

2.1.1 测定的干扰与消除^[7]

在高温火焰中,钾易发生电离而产生电离化干扰。可在分析试液中加入一定量的更易电离的铯、镧、铷盐以消除干扰。实验选用上海试剂厂生产的硝酸铯为消电离剂来消除测定中产生的电离化干扰,用量为 0.6 mg/mL。

无机酸对钾的测定有影响,硝酸大于 8% 体积分数;硫酸大于 2% 体积分数,吸光度均偏低;盐酸和高氯酸随酸量增加会使吸光度明显下降。因此应保持标准系列和样品的酸度一致,特别是固体样品消化处理时加入的酸的种类及消化结束时要把握过量的酸挥发掉,否则会使测定结果偏低。实验加入硝酸用量为 2% 体积分数。

2.1.2 方法的重现性试验

任选 5 个样品各测定 5 次,结果列入表 4 中,其精密度好,因此可证明测定的可靠性。

2.1.2 回收试验

用本法对任选 6 个样品,经测定后,确定其平均含量,然后分别加入一定量的钾标准溶液,进行回收实验,结果见表 5,结果表明,平均回收率在 107.89%,对该类产品的测定该方法是可以满足准确度要求的。

2.2 测定结果

2.2.1 未包膜肥料钾含量的测定

取未包膜样品的处理液稀释一定的倍数,再取一定量按标准曲线测定方法进行测定,得钾含量并计算出未包膜样品中 K_2O 的含量,其值与厂家提供值对照见表 6。

表 6 的结果表明测定值与厂家提供值相当接近,因此是可行的。

2.2.2 包膜肥料水浸液的总养分释放率与 K_2O 释放率的关系

取一定量 W_g (精确到 0.0001 g) 的包膜肥料置于浸泡容器中,加入样品质量 20 倍的蒸馏水于室温下静置浸泡,一定时间后将浸泡液取出,一部分在 90 °C 下烘干用重量法测定溶出物的质量 $W_1 g$,一部分测定 K_2O 量 $W_2 (g/100 mL)$ 。

并按公式 (1) 计算包膜肥料的总养分释放率 $r_i \%$ (总养分),按公式 (2) 计算包膜肥料的 K_2O 释放率 $r_i \%$

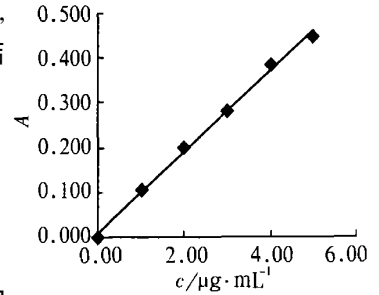


图 1 标准曲线
Fig. 1 Standard curve

表 4 方法的重现性试验

Tab. 4 Repeatability test of the method

样品号	测得值 $K_2O / \mu g \cdot mL^{-1}$					平均值 $K_2O / \mu g \cdot mL^{-1}$	标准 偏差	变异 系数
	1	2	3	4	5			
EN211	7.472 5	7.541 5	7.329 9	7.492 7	7.598 0	7.486 9	0.171 4	0.022 9
EN301	7.941 9	7.984 8	7.949 8	7.924 3	8.044 3	7.969 0	0.091 0	0.011 4
EN351	7.604 6	7.604 4	7.540 3	7.537 1	7.537 2	7.564 7	0.052 0	0.006 9
LR37	3.853 3	3.602 0	3.611 6	3.603 8	3.804 8	3.695 1	0.267 9	0.072 5
LRXS	3.852 7	3.848 1	3.841 6	3.851 8	3.855 6	3.849 9	0.010 5	0.002 7

表 5 回收实验结果

Tab. 5 Recovery test of the method

样品号	原含量 $/ \mu g \cdot mL^{-1}$ (K_2O)	加入量 $/ \mu g \cdot mL^{-1}$ (K_2O)	测定值 $/ \mu g \cdot mL^{-1}$ (K_2O)	回收率 / %	平均回收率 / %
EN211	7.486 9	1.200 0	8.708 2	101.38	107.89
EN301	7.969 0	1.800 0	9.850 0	104.10	
EN351	7.564 7	2.410 0	10.329 4	114.76	
LR37	3.695 1	3.010 0	6.867 7	105.35	
LRXS	3.849 9	3.610 0	7.921 2	112.66	
EN151	3.305 2	3.010 0	6.589 6	109.06	

表 6 肥料总钾(K_2O)测定对照表

Tab. 6 Comparison of total potassium content in fertilizers

样品	本法测定值	厂家提供值	相差 / %
	/ %	/ %	
劲劭公司烟草专用复合肥	22.90	24	1.10
德国 BASF 公司狮马牌硫酸钾型含镁复合肥	16.40	17	0.60

(K_2O), 并按公式(3)计算包膜肥料的累积释放率 R_i % (总养分或 K_2O).

$$r_i(\text{总养分})/\% = \{ W_1/[W \times (1 - \text{包膜率})] \} \times 100\% \quad (1)$$

$$r_i(K_2O\%) / \% = \{ W_2/[W \times (1 - \text{包膜率})] \} \times 100\% \quad (2)$$

$$R_i(\text{累计})/\% = r_i \quad (3)$$

用浸泡时间横坐标, 浸泡液中总养分和 K_2O 的 R % 为纵坐标, 可得到包膜肥料的总养分溶出率与 K_2O 溶出率与时间的关系. 见图2和图3.

从图2, 图3可以得出在一定时间内, 包膜肥料在水中溶出的总养分与 K_2O 溶出量有对应关系, 随浸泡时间不同释放量不同, 不论是 ZLCYT 型还是 ZLCJT 型的包膜肥料, 在浸泡的第1天到第7天为养分的快速释放期, 第7天到第37天之间养分趋于平缓释放. 从图中还可看出 ZLCYT

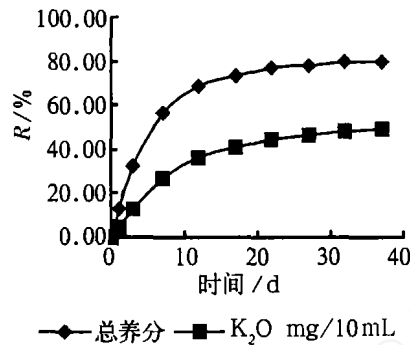


图2 ZLCYT的总养分和 K_2O 溶出特性比较
Fig.2 Comparison of the dissolution of total nutrient and K_2O for ZLCYT

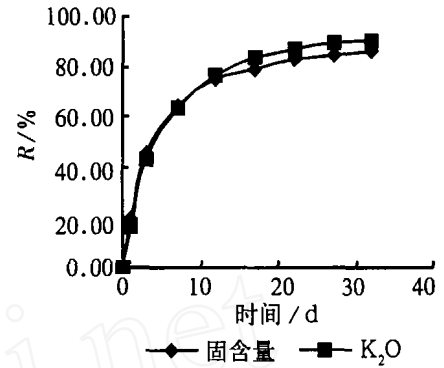


图3 ZLCJT的总养分和 K_2O 溶出特性比较
Fig.3 Comparison of the dissolution of total nutrient and K_2O for ZLCJT

包膜肥料的养分释放较 ZLCJT 均匀, 其养分释放量较 ZLCYT 要小, 这主要是由于包膜肥料核心和包膜率的差异决定的. 上图还说明包膜肥料中养分钾的释放特征与总养分的释放特征之间有规可循, 包膜肥料的总养分释放结果可为包膜肥料中单一养分(钾)的释放规律判断提供初步依据.

2.2.3 包膜肥料缓释性的评价

表7给出了两种包膜肥料的 K_2O 养分的初期溶出率和微分溶出率, 根据欧洲标准委员会(Comite Eauopeen de Normalisation)对缓释肥料的评判^[8]: (1) 24 h内养分释放不大于 15%; (2) 28 h内养分释放不大于 75%; (3) 在规定时间内, 至少有 75% 的养分被释放, 这两种包膜复合肥料均复合缓释肥料的

表7 包膜肥料的 K_2O 初期溶出率和微分溶出率

Tab.7 Primary and average dissolution percent age of K_2O for coated fertilizers

样品号	总养分初期溶出率/ %	K_2O 初期溶出率/ %	总养分微分溶出率/ %	K_2O 微分溶出率/ %
ZLCYT	13.0	8.8	2.2	2.6
ZLCJT	17.0	16.4	2.1	2.5

定义. 表7中包膜复合肥料的初期溶出率反映了包膜肥料中包膜不完整的肥料粒子数量, 包膜不完善的粒子越多, 初期溶出率越大, 而初期溶出率高的包膜肥料, 农户在使用时有可能引起作物烧苗或初期疯长. 通常要求初期溶出率不大于 40%; 而微分溶出率是评判包膜完整的肥料粒子数量, 平均每天释放总养分的百分率, 大多数包膜的缓释肥料的微分溶出率为每天 0.25% ~ 2.50%. 测定结果表明 ZLCYT 包膜肥料和 ZLCJT 包膜肥料的初期溶出率和微分溶出率都能达到缓释肥料的要求.

参考文献:

- [1] 许秀成, 李葭萍, 王好斌. 包裹型缓释/控制释放肥料专题报告[J]. 磷肥与复肥, 2001, 16(2): 10~12.
- [2] 唐辉, 王亚明, 戈振扬, 等. 基于桐油包膜材料的包膜尿素的制备及其肥料效应[J]. 农业工程学报, 2004, 20(2): 58~61.
- [3] 唐辉, 王亚明. 桐油包膜尿素耐冲击性能的研究[J]. 化工进展, 2003, 22(8): 803~807.
- [4] 唐辉, 王亚明, 张晓春, 等. 基于桐油包膜材料的包膜尿素的研究(I)——包膜材料的 FTIR, DTA - TGA 研究[J]. 云南大学学报, 2004, 26(2): 150~153.
- [5] 唐辉, 张晓春, 施卫省, 等. 桐油包膜复合肥料的养分释放及其对黑麦草生长的影响[J]. 草业学报, 2004, 13(3): 91~96.
- [6] 张晓海, 雷永和, 殷端, 等. 应用 ^{86}Rb 研究不同施肥量在烤烟中钾的分布规律[J]. 云南农业大学学报, 1997, 12(1): 15~19.
- [7] 李坤自, 陈柏乔. 原子吸收法测定岩石中钠和钾的干扰问题[J]. 分析化学, 1982, 10(6): 358~361.
- [8] 许秀成, 李葭萍, 王好斌. 包裹型缓释/控制释放肥料专题报告[J]. 磷肥与复肥, 2000, 15(3): 1~16.