

# 高磷高钙液体复混肥中钙含量的测定

吴豫鄂<sup>1</sup>, 吴开宇<sup>2</sup>

(1. 武汉工程大学分析测试中心, 湖北 武汉 430074; 2. 湖北省南漳县环境保护局, 湖北 南漳 441500)

**摘要:**用原子吸收光谱法测定高磷高钙液体复合肥中的钙。结果表明:在设定好测试条件、步骤、抗干扰方法的前提下,此法能准确快速地测定该肥料中钙的含量。进而用多种方法进行比较,表明原子吸收光谱法是测定高磷高钙液体复混肥中复杂形态钙含量的最佳方法。

**关键词:**磷钙液体复混肥;复杂形态钙;钙含量;原子吸收光谱;测定方法

**中图分类号:**S14-33

**文献标识码:**A

## 0 引言

钙是作物生长必须的中量元素,但由于土壤中钙含量相对比较丰富,同时在施用的氮磷钾复混肥或磷肥中也含有钙,所以长期以来钙营养没有受到重视。随着根外施肥、无土栽培等现代农业技术的推广,对钙较敏感的经济作物种植规模的较快增长,农业生产对钙营养的有效性速效性要求提高,对钙营养的需求量增加<sup>[1-2]</sup>。以氮磷钾为基础并有较高钙含量的新型液体复混肥应运而生。

在植物可以承受的酸度下,无机态磷和钙易生成难溶性沉淀,失去营养作用。高磷高钙液体复混肥采用有机络合钙技术,使得无机磷与钙共存而不形成磷酸钙沉淀,提高了钙对作物的有效性<sup>[3]</sup>。高磷高钙液体复合肥中的钙是以络合形态存在的,用现有肥料标准中提供的分析方法不能测定其含量。由于这种肥料钙形态的复杂性,我国现有肥料标准中提供的测定方法不适用。经反复的实验研究,笔者发现在设定好测试条件、步骤、抗干扰方法的前提下,原子吸收光谱法能准确快速地测定其复杂形态钙的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

SOILAA R M6(Thermo electron corporation) 原子吸收光谱仪。钙标准储备液:1 mg·mL<sup>-1</sup>的 Ca。钙标准使用液:100 μg·mL<sup>-1</sup>的 Ca,将钙标准储备液稀释10倍。盐酸溶液:质量分数为0.5%盐酸水溶液。镧溶液:0.1 g·mL<sup>-1</sup>,取344.6 g氯化镧(SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)用

水溶解,定容至1 000 mL。镧溶液:0.1 g·mL<sup>-1</sup>溶液,取117.5 g氧化镧(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),加入500 mL浓盐酸加热溶解至清亮,用水定容至1 000 mL。高纯水:18 MΩ。

### 1.2 实验方法

称取1 g样品(准确到0.000 1 g)用高纯水转入250 mL容量瓶中定容摇匀,制成样品制备液。取6个50 mL容量瓶依次给予1~6编号。分别吸取样品制备液1.00 mL于2~6号容量瓶中。在3、4、5、6号容量瓶中,分别加含量为100 μg·mL<sup>-1</sup>的钙标准溶液2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL,在这6个容量瓶中各加入镧溶液1 mL(镧的终质量浓度为2 000 μg·mL<sup>-1</sup>),用质量分数为0.5% HCl溶液定容,摇匀。设定好优化的仪器分析条件,以原子吸收光谱仪测定以标准加入法定量钙含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器分析的优化条件及分析结果

仪器分析的优化条件列入表1,标准加入序列与测定结果列入表2,标准曲线的回归方程为 $y=0.034\ 30x+0.135\ 5$ ,相关系数为 $r=0.999$ 。

表1 仪器分析条件

Table 1 Analytical conditions of the instrument

条件	参数	条件	参数
灯电流	10 mA	燃烧头高度	11.00 mm
波长	422.7 nm	燃烧头旋转度	0°
狭缝	0.5 nm	释放剂	0.1 g·mL <sup>-1</sup> 镧溶液
燃气-助燃气	乙炔-空气	测试介质	质量分数为0.5% HCl溶液
燃气流量	1.4 L/min		

### 2.2 基体干扰及干扰的消除

用原子吸收光谱法测定高磷高钙液体复混肥

表 2 标准加入序列与测定结果

Table 2 The standard addition sequence and the test results

序列号	1	2	3	4	5	6
序列点命名	空白	试样	标准加入 1	标准加入 2	标准加入 3	标准加入 4
加入样品制备溶液/mL	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加入钙标准溶液/mL	0.00	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00
各点标准钙质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.00	0.00	4.00	8.00	10.00	16.00
各点吸光度值	0.046	0.124	0.278	0.421	0.544	0.672
试样点钙质量浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	2.61					
样品钙质量分数/%	3.26					

注:空白的吸光度值来自所加的铜溶液(分析纯氧化铜中含有钙杂质),由于各点加入了等量的铜溶液,所以不影响测定结果。

样品钙含量% = 试样点钙质量浓度  $\times$  稀释倍数  $: 10\,000 = 2.61 \times 250 \times 50 : 10\,000$ 。

料中的钙时,其中高浓度的磷酸根和钙的有机络合剂对测定有干扰作用。

2.2.1 磷酸根的干扰及干扰的消除 火焰原子吸收光谱法测钙时,火焰温度高达  $2\,000 \sim 2\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,此温度下磷酸根与钙易生成稳定性较强的磷酸钙化合物,使钙的原子化效率降低,测定的灵敏度下降。加入铜或锶作释放剂,能显著提高测定的灵敏度<sup>[4]</sup>。测定高磷高钙液体复合肥料中钙的含量,用铜作释放剂比用锶效果好,表现为灵敏度较高,线性范围较宽。图 1 表明,在其它条件一致的情况下,用铜作释放剂测得的 Ca 吸光度明显大于用锶(吸光度值反映灵敏度,吸光度值与灵敏度成正比相关)。在表 1 所述分析条件下,以铜作释放剂,钙标准曲线的线性范围为  $0 \sim 20\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;加入锶作为释放剂,钙标准曲线的线性范围为  $0 \sim 10\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

研究表明,铜的加入量与测定灵敏度的关系是:随着铜加入量的增加灵敏度提高,当铜加入量达到饱和时灵敏度不再提高,铜过量到一定程度时灵敏度急剧下降,其最佳用量为  $2\,000\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,如图 1 所示。

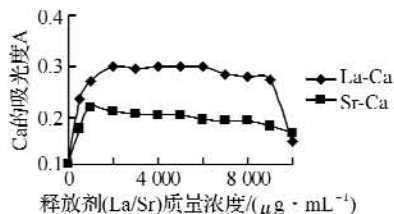


图 1 释放剂种类及浓度对钙吸光度的影响

Fig. 1 Effects of kinds and concentration of releasing agent on absorbance of Ca

注:各点加入等量的样品制备液,钙含量为  $5\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  磷酸根含量为  $50\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

在加入等量铜( $2\,000\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )的情况下,样品中磷酸根含量不同时测定值也有差别,如图 2 所示。这是基体干扰效应,在定量分析中它会带来较大的误差,采用标准加入法进行定量可以很好地消除这种误差。

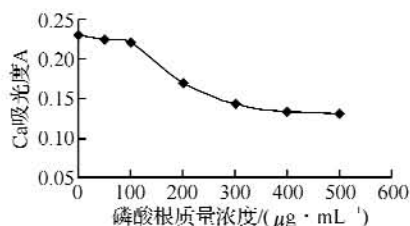


图 2 磷酸根浓度对钙吸光度的影响

Fig. 2 Effects of the concentration of Phosphoricacid radical on absorbance Ca

注:各点钙的含量为  $4\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,铜的用量为  $2\,000\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.2.2 有机络合剂的干扰及干扰的消除 高磷高钙新型液体复混肥中的钙以有机络合态存在,如乙二胺四乙酸钙、柠檬酸钙等。在火焰原子吸收光谱分析中包括乙二胺四乙酸、柠檬酸在内的很多有机络合剂有增感效应,不同的有机络合剂及其不同的量,增感效应不同<sup>[5-6]</sup>。在定量分析中要考虑这些因素带来的误差,采用标准加入法进行定量可以消除这些误差,并可适用于各种有机络合态钙的测定,具有通用性。

### 2.3 溶液酸度的控制

被测溶液的酸度对测定灵敏度有影响。研究说明,测定高磷高钙液体复混肥中的钙含量时,灵敏度随被测溶液酸度的增加而降低,如图 3 所示。笔者认为,这种现象的产生是因为较高的酸度使样品溶液中的有机络合钙发生了解络合反应<sup>[7]</sup>,酸度越高解络合反应越强,游离出的钙离子被样品中的磷酸根固定,原子化效率降低,从而造成了测定灵敏度的下降。因此笔者选择用质量分数为

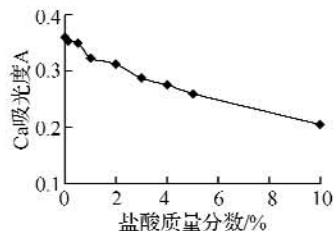


图 3 溶液酸度对钙吸光度的影响

Fig. 3 Effects of solution acidity on absorbance of Ca

注:各点加入等量的样品制备液,钙含量为  $6\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

0.5%的盐酸介质,在此酸度下即能获得较高的测定灵敏度,又可防止样品中共存金属离子的水解。

#### 2.4 不同测定方法的比较

我国现有肥料标准中钙的测定方法多选用 EDTA 络合滴定法或经沉淀分离掉磷酸根后的 EDTA 络合滴定法。其方法原理是用乙二胺四乙酸二钠与样品溶液中的游离钙离子发生络合反应,由指示剂显示终点。高磷高钙新型液体复混肥中的钙本身就络合态存在,显然这些方法不适用。能否通过样品前处理(干灰化、湿灰化)破坏钙的有机结构使钙无机化,再用 EDTA 络合滴定法测定钙的含量呢?笔者设计了五种方法进行试验<sup>[8-9]</sup>。方法一:直接吸取样品溶液用 EDTA 络合滴定法进行测定。方法二:样品经干灰化后用 EDTA 络合滴定法进行测定。方法三:样品经湿灰化(硝酸加过氧化氢高压消解)后,加入淀粉消除磷酸根干扰,用 EDTA 络合滴定法进行测定。方法四:样品湿灰化后,用三氯化铁沉淀分离掉磷酸根,再用 EDTA 络合滴定法进行测定。方法五:原子吸收光谱法测定。测定结果是:方法一,检测不出钙的存在;方法二,干灰化过程会在破坏有机结构的同时使磷和钙生成非常难溶的钙磷化合物,检测不能够定量进行;方法三,不能很好地消除磷酸根的干扰,检测的回收率低,检测结果的重现性差。方法四,检测过程太过繁索,回收率欠佳。方法五,测定结果的重现性好,回收率高,而且简捷、快速。如表 3 所示。

表 3 不同测定方法的比较

Table 3 Comparison of different test methods

方法序号	平均值 Ca/%	RSD/%	回收率/%
一	0.00	0.0	0.0
二			
三	1.85	15.1	55.7
四	2.78	11.3	83.7
五	3.26	4.8	98.2

注:测定回收率的方法,即用分析纯乙二胺四乙酸钙钠作钙源,配制成理论钙质量分数为 3.32% 的高效液体复混肥样品,样品中  $P_2O_5$  和  $K_2O$  的质量分数分别为 25%、30%。用上述方法测定钙质量分数,计算回收率。

### 3 结 语

高磷高钙新型液体复混肥中的钙以有机络合态存在,现有肥料标准所提供的钙的测定方法不适用于该肥料。通过干灰化或湿灰化将样品中的有机络合钙转化为无机钙,再用络合滴定法进行测定,其结果也不准确。原子吸收光谱法能准确快速地测定其中钙的含量,方法的回收率为 98.2%,相对标准偏差为 4.8%。测定条件是:优化仪器条件,加入终浓度为  $2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的铜作释放剂,用盐酸将测试溶液的酸度调为 0.5%,用标准加入法消除磷酸根和有机络合剂的基体干扰。

#### 参考文献:

- [1] 李中勇,高东升. 喷钙对设施油桃产量和品质的影响[J]. 落叶果树, 2007;39(3):25-26.
- [2] 黄虹心,杨昌鹏,李健. 钙肥在果树生产上的应用[J]. 河北农业科学院, 2008;12(10):38-40.
- [3] 张贵民. 螯合态中量元素肥料-瑞恩钙[J]. 现代农业, 2004;11:15.
- [4] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:222-230.
- [5] 江寅,胡亮,李飞. 火焰原子吸收中增感试剂及应用[J]. 杭州化工, 2008;38(2):13-15.
- [6] 赵爱东. 火焰原子吸收光谱法中有机试剂的增感效应[J]. 分析化学, 2000;28(3):333-336.
- [7] 王惠霞. 无机及分析化学[M]. 西安:西北大学出版社, 2006:92-94.
- [8] 岩石矿物分析(3版)编委会. 岩石矿物分析第一分册[M]. 3版. 北京:地质出版社, 1991:166-167.
- [9] 中国标准出版社总编室. 范宾,王连军,张求真,等. GB/T 19203-2003[S]//复混肥料中钙、镁、硫含量的测定. 北京:中国标准出版社, 2004:170-175.

## Determination of Ca in a High P/Ca Liquid Compound Fertilizer

WU Yu-e<sup>1</sup>, WU Kai-yu<sup>2</sup>

(1. Center of Analysis and Test, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Hubei Province Nanzhang County Environmental Protection Bureau, Nanzhang 441500, China)

**Abstract:** Ca content in the high P/Ca liquid compound fertilizer cannot be accurately determined by current standard methods, because of the Ca being the complex state. Based on the comparative study of several analytical methods, atomic absorption spectrometry was proved to be a fast and accurate method to determine the Ca content in high P/Ca liquid fertilizers with proper setup and the instrumental conditions including anti interference method.

**Key words:** Ca/P liquid compound fertilizer; complexing Ca; Ca content; atomic absorption spectrometry; determination method

本文编辑:张 瑞



(上接第 16 页)

## 3D-QSAR Analysis of Neonicotinoid Compounds Using CoMFA and CoMSIA

CHEN Xiang-yang, LI Jian, CHENG Jin, LIU Gen-yan, JU Xiu-lian\*

(Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Three dimensional quantitative structure activity relationships (3D QSAR) were analyzed for a series of neonicotinoid insecticides and related compounds as nicotinic acetylcholine receptor (nAChR) agonists using comparative molecular field analysis (CoMFA) and comparative similarity indices analysis (CoMSIA) methods, the CoMFA result gives that the cross-validate regress coefficient ( $q^2$ ) value of 0.563, and the noncross validate regress coefficient ( $r^2$ ) value of 0.950. While the CoMSIA result gives the  $q^2$  and  $r^2$  values of 0.657 and 0.973 respectively, indicating that both of the models have a high fitness and a good prediction capabilities. The key groups and atoms which play the important roles in the activity of the neonicotinoids were obtained by both of their contour maps. The results may provide a theoretical base for further study of the neonicotinoid insecticide.

**Key words:** CoMFA; CoMSIA; structure-activity relationship; neonicotinoids; insecticide

本文编辑:张 瑞