

控失尿素效果评价中分析方法之探讨

刘洁^{1,2}, 乔菊^{1,2}, 赵彧¹, 陈卓¹, 李彬¹

(1. 安徽帝元生物科技有限责任公司 合肥 230088;

2 中国科学院等离子体物理研究所离子束生物工程学重点实验室 合肥 230031)

摘要 介绍了一种新型肥料——控失尿素,并通过精密度、准确性等几个方面对 3 种尿素含量分析方法进行了方法学评价。从样品检测时间、检测成本、安全性等几个方面进行了探讨,最后确定了最适合控失尿素效果评价的分析方法。

关键词 控失尿素 分析方法 探讨

Inquiry into Analytical Method in Evaluation of Loss-Control Urea Results

Liu Jie^{1,2}, Qiao Ju^{1,2}, Zhao Yu¹, Chen Zhuo¹, Li Bin¹

(1. Anhui Kingorign Biotechnology Co., Ltd Hefei 230088;

2 Ion Beam Bioengineering Key Laboratory, Chinese Academy of Sciences Institute of Plasma Physics Hefei 230031)

Abstract A description is given of a new type of fertilizer, loss-control urea, and a methodological evaluation is done of three analytical methods for urea content with respect to precision and accuracy. These methods are investigated from the point of sample testing time, testing cost and safety, and finally the one is ascertained which is most appropriate for evaluating the effect of loss-control urea

Keywords loss-control urea analytical methods inquiry

0 前言

近年来,新型肥料的研究已经成为化肥行业发展的方向。早在 1974 年,中国科学院南京土壤研究所就开始了包膜缓释肥料的研究。此后,控释肥料研究开始在我国的一些高等院校及科研院所开展起来,并开发了相应的产品。尽管控释肥料具有潜在的经济及社会效益,然而现有的控释肥料在控释机理^[1~3]、控释条件、释放周期和控释材料等方面还存在着不少问题,因此价格居高不下,对环境存在着负效应,很难实现在大田的推广应用。

中科院合肥物质研究院和安徽帝元生物科技有限责任公司利用天然矿土原料成功开发了化肥养分控失剂和一系列控失肥料^[4],具有良好的控失效果,一定范围内的试验应用效果显著,具有控

失、节肥、增效、省力、丰产、环保的良好效果。

控失尿素是安徽帝元生物科技有限责任公司新型控失肥料系列品种之一。普通尿素在土壤环境中大约 14 d 内养分即完全释放,不可能满足农作物生长不同时期对养分的需求。控失尿素可以根据农作物各生育期的需要,在土壤中保持充分的养分以保证农作物生长,达到提高农产品的品质、产量和节省肥料的目的。

对控失尿素控失效果的准确评估是其批量生产质量得以保证的重要前提,也是工艺改进、配方优化的重要基础。控失尿素控失效果的评价指标是控失率^[5],根据控失率的计算公式,必须先准确分析出淋溶水样中尿素含量才能得到控失率。因而,选择一种简易、高效、经济、准确的适合控失尿素效果评价的分析方法就显得十分重要。

经详细调研后,筛选出二乙酰一肟分光光度

法^[6-8]、对二甲氨基苯甲醛法^[9]、二乙酰一肟-硫胺脲法^[10] 3 种方法。尿酶-波氏比色法等方法虽然准确度较高,但成本昂贵,不能满足企业实际生产需求,故舍弃^[11]。为此对这 3 种方法进行评估和探讨,最终确立最适合的分析方法。

1 材料与方 法

1.1 材 料

化肥养分控失剂由安徽帝元生物科技有 限公司生产。

1.2 主要仪器

SP 752 紫外可见分光光度计(上海光谱仪 器有限公司),AL204 电子分析天平[梅特勒-托 利多仪器(上海)有限公司],YN-ZD-10 蒸馏水机 (上海博迅公司),控失效果检测装置^[12](安徽帝 元生物科技有 限公司自行设计定制)。

1.3 试 剂

尿素、二乙酰一肟、三氯甲烷(氯仿)、乙酸、 异丙醇、安替比林、硫酸、二甲氨基苯甲醛、无水乙 醇、盐酸、硫氨脲、硫酸高铁铵及浓磷酸(均为分 析纯,国药集团化学试剂有限公司);试验用水为 实验室自制蒸馏水。

2 试 验 方 法

根据实验室自行研发的沙柱淋溶检测方法进 行控失尿素的淋洗试验^[13]。一般试验设对照组 (尿素)和样品组(控失尿素),根据这两组淋洗水 样中尿素含量的检测结果分析得知该控失剂的控 失效果^[5]。3 种淋洗水样中尿素含量检测方法均 遵循文献报道的基本步骤,并根据实际情况对具 体条件加以修正,试验选用的各种参数均经多次 试验确证。

2.1 二乙酰一肟分光光度法(方法)

采用国标方法^[8]进行检测,存在煮沸时间过 长和显色不稳定等缺点。在其基础上对此方法进 行改进,改进后的方法为:取具塞比色管加入适量 淋洗水样,加入 1.5 mL 二乙酰一肟-异丙醇溶液 (称取 1.0 g 二乙酰一肟溶于 1+9 乙酸溶液中, 并使其总量为 100 mL;在此溶液中加入 50 mL 异 丙醇),混匀;加入安替比林溶液(称取 0.2 g 安替 比林,用 1+1 硫酸稀释至 100 mL)2.0 mL,混匀; 用蒸馏水稀释至 25 mL;在沸水浴中加热 20 min,

取出并在流动的自来水中冷却后,测定吸光度,从 标准曲线上查得尿素含量。

2.2 对二甲氨基苯甲醛法(方法)

在比色管中加入适量的淋洗水样,准确移取 10 mL 对二甲氨基苯甲醛显色剂(称取 5.000 g 对 二甲氨基苯甲醛,溶于 100 mL 无水乙醇中,转移 至 250 mL 容量瓶中,加入 15 mL 浓盐酸,用乙醇 定容)于试管中,摇匀,定容至 25 mL,然后再静置 20 min;在 426 nm 处测定吸光度,从标准曲线上 查得尿素含量。

2.3 二乙酰一肟-硫胺脲法(方法)

在比色管中加入适量的淋洗水样,然后再分 别加入二乙酰一肟硫氨脲液(称取二乙酰一肟 600 mg,硫氨脲 30 mg,加蒸馏水溶解后,加水至 100 mL)0.5 mL 及铁-磷酸溶液(称取硫酸高铁 铵 600 mg,溶于 100 mL 浓磷酸中)2.5 mL,振荡 混匀;在沸水浴中加热 10 min,取出并在流动水中 冷却后,测定吸光度,从标准曲线上查得尿素含 量。

3 结 果 与 讨 论

3.1 方法的精密度比较

用同一批次试剂溶液,在同一试验条件下分 别用上述 3 种方法对稀释至合适浓度的尿素标准 使用溶液分别进行 6 次重复测定,并从尿素标准 曲线上查得其浓度($\mu\text{g/mL}$)。精密度试验数据 见表 1。

表 1 3 种分析方法精密度比较

分析 方法	尿素浓度 / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)						变异系 数 / %
	1	2	3	4	5	6	
方法	3.65	3.78	3.89	3.66	3.78	3.78	2.11
方法	41.354	42.604	41.563	41.771	42.188	42.396	1.07
方法	43.2	44.8	44.4	43.2	44.0	44.0	1.23

从表 1 可看出:在尿素含量检测的 3 种方法 中,对二甲氨基苯甲醛法检测结果平行性最好,二 乙酰一肟-硫胺脲法次之。

3.2 方法的准确性比较

分别用上述 3 种方法对稀释至合适浓度的尿 素溶液分别进行 6 次重复测定,从尿素标准曲线 上查得其浓度,根据理论值计算回收率。准确性 试验数据见表 2。

从表 2 结果可以看出:方法 的回收率较高,

表 2 3 种分析方法准确性比较 / %

分析 方法	尿素回收率						平均 回收率
	1	2	3	4	5	6	
方法	101.51	104.97	107.96	101.74	104.97	104.97	104.35
方法	95.00	94.90	95.90	96.50	96.70	97.30	96.00
方法	108	113	111	108	110	109	109.83

与真值吻合度比较低;方法 和方法 的回收率均接近实际值。

3.3 线性评价和稀释倍数

经绘制 3 种分析方法的标准曲线可发现:方法 和方法 的标准曲线相关系数较好,数据偏差很小;方法 的数据波动较大,而且线性范围内的 OD 值很低。3 种分析方法分别在 ~ 0.008 , ~ 0.2 和 ~ 0.06 mg/mL 范围内,具有良好的线性关系。

淋溶水样中尿素浓度大约为 4 mg/mL,所以必须先将淋溶水样稀释至其线性范围,然后再检测其 OD 值。3 种方法稀释倍数比较见表 3。

表 3 3 种分析方法稀释倍数比较

分析方法	监测范围 / (mg · mL ⁻¹)	稀释倍数
方法	~ 0.008	1 000
方法	~ 0.2	40
方法	~ 0.06	70

一般在分析检测中对高浓度溶液进行稀释时,需要选择合适的稀释倍数,以最大限度减少相对误差。但如果稀释倍数过大,检测结果的准确性就很难保证。方法 I 需要的稀释倍数比较大,在水中尿素浓度较高时可以使用;方法 测得的 OD 值虽然在线性范围内,但光度计示值的范围误差会造成较大误差,建议弃用该方法^[14]。

3.4 检测 1 个样品所需时间

方法 先将样品在沸水中煮 20 min,再冷却 5 min,计入样品制备及检测时间共 55 min;方法 II 显色需 10 min,计入样品制备及检测时间共计 40 min;方法 沸水中煮 10 min,冷却 5 min,计入样品制备及检测时间共 45 min。以上时间均不包括试剂制备及设备预热时间。由此,检测 1 个样品耗时顺序为方法 <方法 <方法 。

3.5 检测 1 个样品所需的试剂成本

3 种分析方法所需试剂成本比较见表 4。

从表 4 可以看出:检测 1 个样品所耗的成本方法 最高,其成本为方法 的 4 倍;方法 成本

表 4 3 种分析方法所需试剂成本比较

分析方法	试剂名称	每个样品检测成本 / 元	总计 / 元
方法	二乙酰一肟	0.007 3	0.040 86
	安替比林	0.016 56	
	乙酸	0.002	
	硫酸	0.015	
方法	对二甲氨基苯 甲醛	0.112	0.320 64
	乙醇	0.2	
	盐酸	0.008 64	
	二乙酰一肟	0.010 95	
方法	硫胺脲	0.000 096 6	0.076 526 6
	硫酸铁铵	0.000 48	
	磷酸	0.065	

最低。

3.6 安全系数、毒副作用

方法 和方法 在试剂配制时需用浓硫酸和浓磷酸,都具有强腐蚀性,用时必须注意安全;方法 需用浓盐酸,具有强腐蚀性和强刺激性,用时也必须注意安全。

4 结语

依据分析目的并通过一般性选择后,筛选出二乙酰一肟分光光度法、对二甲氨基苯甲醛及二乙酰一肟-硫胺脲 3 种方法来检测沙柱淋洗试验中淋洗水样中的尿素含量,从而获得控失率。从准确度、精密度、品质参数(相关系数 R^2 、线性范围、检测限)对 3 种方法进行评估,同时考虑到企业质量检测的实际需要,对成本、安全、时间因素等进行了全面的考察。

试验结果表明:方法 回收率吻合度较差,并且该方法的 OD 值在线性范围内的光度计示值范围误差会造成较大误差,建议一般情况下不用该方法;方法 稳定且耗时少,建议在质量检测、科学研究、配方优化、工艺改进时使用该方法;方法

虽然耗时多、稀释倍数比较高,但成本低,检测样品量大时也可考虑用方法 。

参考文献

- [1] P Tangboriboonrat, C Sirichaiwat Urea fertilizer encapsulation using natural rubber latex[J]. Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications, 1996, 25 (7): 340-346.
- [2] FM Helaly Minimization of water pollution and environmental problems via controlled release styrenebutadiene rubber formu-

- lutions containing ammonium nitrate [J]. Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications, 1993, 19 (2): 111-115.
- [3] 张民,史衍玺,杨守祥,等. 控释和缓释肥研究现状与进展 [J]. 化肥工业, 2001, 28 (5): 27-30, 63.
- [4] 蔡冬清,丁克俭,姜疆,等. 低成本环保型氮肥控失方法及控失肥:中国, 200710020264. 3 [P]. 2007-09-26
- [5] 吴林,蔡冬清,乔菊,等. 控失氮肥控制氮素径流损失效果研究 [J]. 安徽农学通报, 2007, (24): 34-35.
- [6] 黄卫东. 二乙酰一肟-异丙醇-安替比林法测定游泳水中尿素 [J]. 中华预防医学, 2001, 35 (3): 190-192.
- [7] 徐向阳. 测定游泳池水中尿素方法的改进 [J]. 中国卫生检验, 2006, 16 (2): 235-236.
- [8] GB/T 18204—2000 公共场所卫生标准监测方法 [S].
- [9] 丁雪红,刘柏智,牛进龙. 缓释尿素中尿素含量的测定 [J]. 化肥工业, 2006, 33 (3): 35-36.
- [10] 刘汉方,冯占娟,才晓莉. 二乙酰一肟测定游泳池水尿素方法的改进 [J]. 中国卫生检验, 2000, 10 (5): 604.
- [11] 陈爱国,邵国健. 尿酸-波氏比色法测定游泳池水中尿素的含量 [J]. 中国卫生检验, 2006, 16 (4): 488-489.
- [12] 刘洁,叶郭刚,孙文,等. 一种控失剂的检测装置:中国, 200820031324. 1 [P]. 2008-11-05.
- [13] 安徽省帝元生物科技有限公司. Q/DYSW 01—2007 化肥养分控失剂 [S].
- [14] 李中愚. 分光光度法中样品稀释原则及监测结果计算 [J]. 中国环境检测, 1998, 14 (5): 22-23.

(收稿日期 2009-02-27)

山东金键化工公司研制开发新型肥料

据悉,山东金键化工有限公司最近与国内科研单位联合研制开发了一种新型肥料。该肥料由膜灵丹控释肥和欧宝莱海藻肥组成,通过把控释肥和海藻生物有机肥料结合起来,既具备了控释肥的长处,又有海藻生物有机肥的优点。该肥料的养分释放规律最大限度与作物吸收同步,除能满足植物对矿物质营养元素的需求外,同时还具有调节植物内源激素平衡、增强植物抗逆性和免疫力、活化土壤、提高土壤微生物活性等多重功效。

(川化集团有限责任公司 成都
610301 汪家铭)

陕西富亿农金土肥业有限公司建设年产 300 kt 生物钾肥生产装置

2009 年 6 月 18 日,由陕西富亿农金土肥业有限公司建设的年产 300 kt 生物钾肥项目在礼泉县西张堡资源再生产业园正式开工。生物钾肥生产项目是农业部“948”(科普引智示范) GAP 标准化生产确定的测土配方施肥及有机水果专供肥生产项目,生产全过程无任何化学加工。该项目以农作物秸秆为原料,是目前国内首个全过程采用微生物技术生产植物营养所需肥料的环保型、科技型农业产业化项目。项目建成后,可实现年产值 6 亿多元,利税 8 000 万元。

(川化集团有限责任公司 成都
610301 汪家铭)

湖南醴陵建设年产 100 kt 生物肥生产装置

2009 年 6 月 11 日,湖南省首套以微生物发酵方法制造的生物肥生产装置在醴陵市东富镇立新村正式开工建设。此生物肥生产技术以天然钾长石、磷矿石、褐煤、茶子饼、桐油饼、菜油饼、米糠、烟筋、鸡粪等为主要原料,添加一定辅助料,并接种微生物发酵专用菌,采用生化技术发酵、活化、转化、扩繁等一系列工艺技术,分解难溶性钾长石、磷矿石,生成菌钾磷硅肥。该肥料具有肥效持久、养分全面、改善土壤微生态系统、促进作物生长发育、增强作物抗病虫害能力等特点。

(川化集团有限责任公司 成都
610301 汪家铭)

福建正和肥料有限公司年产 600 kt 复合肥一期项目投产

2009 年 6 月 8 日,福建正和肥料有限公司年产 600 kt 复合肥生产装置的一期工程——年产 200 kt 复合肥装置正式建成投产,产品为适用于水稻、蔬菜、果树、花卉等农作物的 19 种复合肥,年产值 4 亿元。该项目引进复合肥钢结构高塔造粒技术,复合肥生产中采用了导热锅炉节能减耗工艺,可循环利用热量,每年可节煤 6 000 t 或节电 600×10^4 kW · h。目前,该公司正在筹建二期工程项目,全部项目建成后,将形成年产复合肥 600 kt 的生产能力。

(川化集团有限责任公司 成都
610301 汪家铭)