

微波消解和 ICP-AES 测定堆肥产品中的 P 和 K

逯延军, 吴星五 (同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 [目的]更简便、准确地测定堆肥产品中的 P 和 K。[方法]选择合适的酸体系和消解条件,对城市生活垃圾和污泥混合堆肥样品进行消解,然后用 ICP-AES 仪器对消解后样品中的 P 和 K 进行测定。[结果]6 ml HNO₃+2 ml HCl + 2 ml HF +2 ml H₂O₂ 的酸体系和 20 min(初温上升到 150 ℃)+8 min(150 ℃上升到 210 ℃)+15 min(保持在 210 ℃)的消解条件比较适合堆肥产品的消解,ICP-AES 测定堆肥产品中的 P 和 K,精密度和准确性都很好,样品的回收率为 90.4%~94.1%。对所选堆肥样品的试验结果表明,P、K 和其他重金属如 Cu、Zn、Ni 等共存时,没有谱线重叠和背景、位移干扰等,在选择的分析线波长处,P 和 K 的检出限分别为 0.028 和 0.132 μg/ml,表明该方法具有较高的灵敏度。[结论]用微波消解和 ICP-AES 方法测定堆肥产品中的 P 和 K 是可行的。

关键词 微波消解;ICP-AES;堆肥产品;P 和 K

中图分类号 S141.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)08-03283-02

Determination of Phosphorus and Potassium in Compost product by Microwave Digestion and ICP-AES

LU Yan-jun et al (College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract [Objective] The aimed was to measure P and K content of compost product simply and exactly. [Method] The appropriate acid system and digestion condition were chosen to digest the compost product of the mixture of municipal solid waste and sewage sludge, and then the P and K content of the treated samples were measure by ICP-AES. [Result] The acid system of 6 ml HNO₃ + 2 ml HCl + 2 ml HF +2 ml H₂O₂ and the digestion condition of 20 min (from initial temperature to 150 ℃) +8 min (form 150 ℃ to 210 ℃) +15 min (keeping at 210 ℃) were fit for the digestion of the compost product. And the precision and accuracy of measuring P and K content of the compost product by ICP-AES were also high, and the recovery ratio was 90.4%~94.1%. The spectrum overlap and displacement disturbing did not occur when P and K were measured coexisting with other heavy metals, such as Cu、Zn、Ni and so on. At the wavelength of the analysis line, the detection limits of P and K were 0.028、0.132 μg/m respectively, which indicating the method had higher sensitivity. [Conclusion] Using microwave digestion and ICP-AES to measure P and K content of the compost product was feasible.

Key words Microwave digestion; ICP-AES; Compost product; P and K

P 和 K 的含量是衡量堆肥产品的用途指标之一,在对堆肥产品 P 和 K 的测定中,消解多采用传统的酸溶或碱溶的方法,不仅费时易损失,而且在操作过程中会产生大量的酸雾,危害工作人员的身心健康,也造成环境污染。P 的测定多采用分光光度法,消解过程中的副产物如亚硝酸还会干扰显色结果^[1];而 K 的测定则采用原子吸收法。所以测定堆肥产品的肥效时,尤其是需要同时测定 P 和 K 的含量时,需要对两者分别测定,麻烦且费时。近年来,微波消解技术在试样前处理中应用越来越广泛,具有快速、分解完全、元素无挥发损失、酸消耗量少等优点。ICP 光源的化学干扰比通常的火焰光源要轻微的多,有较好的检出限和精密度,线性范围较宽,且一次溶样可同时测定其他多种元素(如 Cu、Al、Mg、Ca、Ti、Zn、Pb、Ni、Cr 等)^[2]。因此,笔者采用微波消解对城市生活垃圾和污泥混合堆肥后的堆肥产品进行前处理,以 ICP-AES 同时测定其中的 P 和 K。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂 高速粉碎机, Milestone ETHOS1 微波消解系统,意大利 Milestone 公司;EH20A plus 电加热板,美国 LABTECH 公司;Optima 2000DV 等离子发射光谱仪(美国)。

硝酸、盐酸、氢氟酸、过氧化氢均为分析纯,水为超纯水。将 P、K、Cu、Zn、Pb、Ni、Cr 等 24 种元素的标准溶液(1 000 mg/L, 由国家标准物质研究中心提供)以体积分数 4% 的 HNO₃ 逐级稀释后混合,然后将 50 mg/kg 的内标混合标准溶液用体积分数 4% 的 HNO₃ 逐级稀释到所需浓度。

1.2 样品预处理 取污泥和生活垃圾高温好氧混合堆肥后的样品自然风干,将肉眼可见的大体积的石块、金属、玻璃、

塑料等挑拣出来,然后放在高速粉碎机中粉碎 30 s,粉碎后样品为粉末状,装袋待用。

1.3 微波消解 称取经预处理后的样品约 0.1 g 放入微波消解罐中,在通风橱中,依次往消解罐中加入不同体积的酸(表 1),待剧烈反应后放置片刻,摇匀,加盖密封后,放入微波炉中按表 2 消解条件操作。消解结束后,放至室温,取出罐体,小心打开消解罐的盖子,然后在通风橱中,将消解罐放在电加热板上,在 200 ℃ 的温度下赶酸至小体积(3~5 ml),最后将样品溶液定容至 100 ml,取 20 ml 转入玻璃小瓶中待测(样品溶液酸度为 1% HNO₃),消解完全的样品溶液呈无色或淡黄色。

表 1 酸消解系统选择 ml
Table 1 Selection of acid digestion system

酸体系 Acid system	HNO ₃	HCl	HF	H ₂ O ₂
I	8	-	-	4
II	8	2	-	2
III	6	2	2	2

表 2 消解条件
Table 2 Digestion condition

升温程序 Temperature increasing program	升温时间 Temperature increasing time min	功率 Power W	起始温度 Initial temperature ℃	终点温度 End point temperature ℃
A	20	1 000	消解液温度 Digestion liquid temperature	210
	10	1 000	210	210
B	20	1 000	消解液温度 Digestion liquid temperature	150
	8	1 000	150	210
	15	1 000	210	210

1.4 ICP-AES 测定 P 和 K 将处理好的液体样品用 Optima 2000DV 等离子发射光谱仪(ICP-AES)测定。仪器的载气为氩气,光学分辨率<0.003 nm(200 nm 处),使用等离

作者简介 逯延军(1980-),女,河南南召人,博士研究生,研究方向:固废资源化。

收稿日期 2007-11-25

子炬水平垂直双向观测,检测限为 10^{-6} ~ 10^{-9} ,其主要附件有高灵敏同心雾化器,ICP 用氢化物发生器以及耐腐蚀的 Scotter 雾室等。

2 结果与分析

2.1 酸及微波消解条件的选择

2.1.1 酸的选择。由于堆肥产品中含有大量的无机物和有机质,因此消解时需要一些较强的酸,考虑到各种酸的沸点以及安全等问题,并且根据所用微波消解仪器的要求,所用仪器不宜使用 H_2SO_4 和 $HClO_4$,消解罐中酸的体积应大于 8 ml 而小于 50 ml。试验采用了 3 种消解系统作比较,酸的总体积为 12 ml,具体如表 1 所示。经试验确定采用 6 ml HNO_3 、2 ml HCl 、2 ml HF 、2 ml H_2O_2 的体系较好,无残渣,溶液呈淡黄色。

2.1.2 微波消解条件的选择。所使用的微波消解仪器,最高升温为 220 $^{\circ}C$,第 1 步升温时间超过 5~10 min,因此试验采用了 2 种升温程序作比较,如表 2 所示。比较图 1、2 可以看出,在实际的升温程序中,A 在前 15 min 温度的上升和设定一致,接下来的 10 min 内温度曲线偏离了设定值,使得在 210 $^{\circ}C$ 温度下的时间比实际设定的少了 5 min。而从图 3、4 可以看出,程序 B 的实际温度曲线和设定曲线非常一致。除此之外,使用程序 A 消解后的样品反应不完全,有黑色残渣。因此,笔者选用升温程序 B 的消解条件,即升温 20 min,达到 150 $^{\circ}C$,继续升温 8 min 后达到 210 $^{\circ}C$,然后在 210 $^{\circ}C$ 保持 15 min。

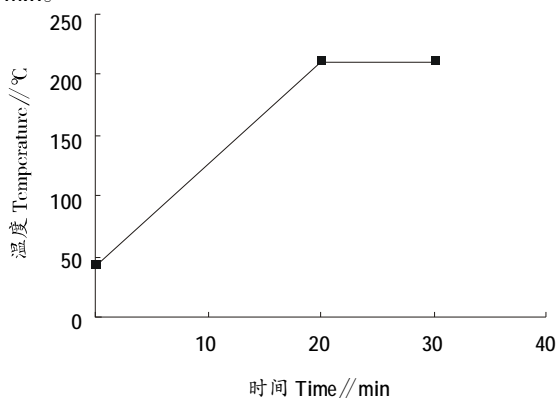


图 1 升温程序 A 的设定温度曲线
Fig. 1 Setting temperature curve of temperature increasing program A

2.2 方法的精密度与准确度 按照上述操作条件,对预处理后的堆肥产品进行 6 次平行试验,计算其平均值、偏差及相对标准偏差(RSD),考察所采用的测定方法的精密度和

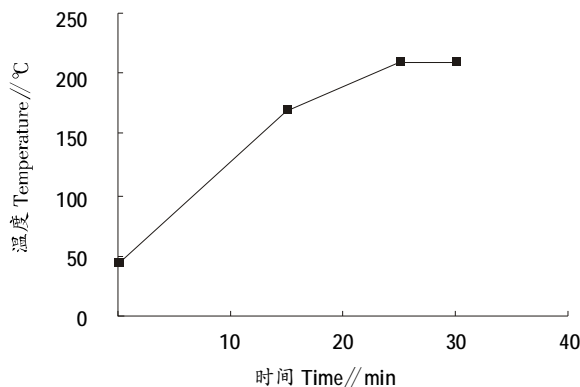


图 2 升温程序 A 的实际温度曲线
Fig. 2 Actual temperature curve of temperature increasing program A

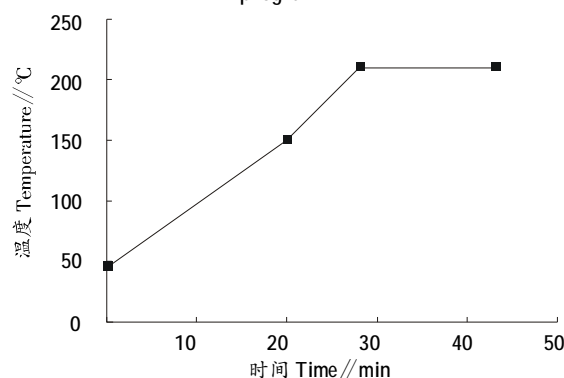


图 3 升温程序 B 的设定温度曲线
Fig. 3 Setting temperature curve of temperature increasing program B

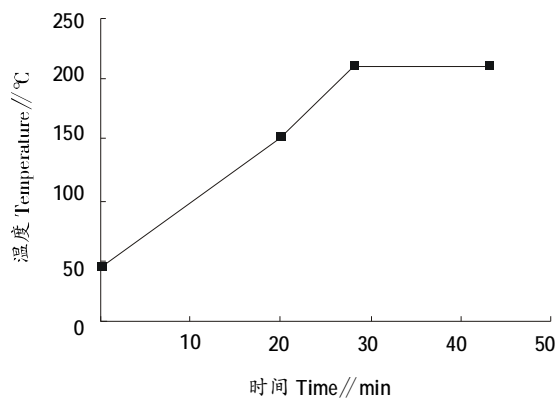


图 4 升温程序 B 的实际温度曲线
Fig. 4 Actual temperature curve of temperature increasing program B

准确度。由表 3 可知,用微波消解和 ICP-AES 测定堆肥产品

表 3 平行试验的测定结果(n=6)
Table 3 Measurement result of parallel test

元素 Element	平行试验 Parallel test//mg/g						平均值 Mean mg/g	偏差 Deviation	RSD %
	1	2	3	4	5	6			
P	5.570	5.559	5.530	5.551	5.577	5.665	5.575	0.047	0.8
K	24.900	24.540	25.100	25.360	25.690	25.370	25.160	0.405	1.6

中的 P 和 K,精密度和准确度都很好。

2.3 加标回收试验 按拟定方法计算回收率,样品的回收率为 90.4%~94.1%,结果见表 4。

2.4 分析线的选择和检出限 用待测元素的标准溶液分别在各分析线处进行扫描,得到相应的扫描图,可直观地观察到相应分析线的轮廓、强度、光谱干扰的类型及干扰程度,从而选择合适的分析线和背景扣除方式^[9],P 和 K 的分析线

见表 5。对所选污泥和垃圾堆肥样品的试验结果表明,P 和 K 与其他重金属如 Cu、Zn、Ni 等共存时,没有谱线重叠和背景、位移干扰等。

重复测定空白溶液 11 次,取 3 倍标准偏差,所对应的浓度值为各元素的检出限^[9],结果见表 5。由表 5 可知,在选择的分析线波长处,P 和 K 的检出限分别为 0.028 和 0.132 $\mu\text{g/ml}$,

(下转第 3286 页)

表 1 苏中地区农村庭院维管植物统计

Table 1 Statistics of vascular plants in rural courtyard of the Central part of Jiangsu Province

植物类群 Plant taxon	科 Family	属 Genera	种 Species
蕨类植物 Pteridophyte	3	3	3
裸子植物 Gymnosperm	6	6	6
被子植物 Angiosperm	双子叶植物 Dicotyledon	153	192
	单子叶植物 Monocotyledon	56	63
合计 Total	87	218	264

2.2 庭院植物的特征分析 调查的 264 种庭院植物中乡土植物仅有 50 种,其中不少为常见杂草,而外来引种植物有 214 种。对苏中地区庭院植物的生活型谱^[3]进行统计分析结果(表 2)表明,草本植物有 172 种,占总种数的 38.26%,这其中又以多年生草本为主。而灌木、乔木和藤本植物相对较少。根据栽种目的和利用现状,这些庭院植物主要分为 4 类:①观赏植物 92 种,包括观花植物,如月季(*Rosa chinensis*)、蔓长春花(*Catharanthus roseus*)、毛叶紫露草等,观叶植物如鹅掌柴、马齿苋树、圆叶椒草、虎眼万年青等,以及少量观果植物,如南天竹(*Nandina domestica*)、火棘(*Pyracantha fortuneana*)等。它们大多采用盆栽的方式。②食用植物 56

表 2 苏中地区农村庭院植物生活型谱统计

Table 2 Statistics of life form spectrum in rural courtyard of the central part of Jiangsu Province

生活型 Life form	种数 No. of Species	占总种数百分比 Percentage in total species %
草本 Herb		
一年生草本 Annual herb	62	23.48
二年生草本 Biennial herb	9	3.41
多年生草本 Perennial herb	101	38.26
灌木 Shrub		
常绿灌木 Evergreen shrub	33	12.50
落叶灌木 Deciduous shrub	15	5.68
乔木 Arbor		
常绿乔木 Evergreen arbor	17	6.44
落叶乔木 Deciduous arbor	18	6.82
藤本 Vine		
草质藤本 Herbaceous vine	7	2.65
木质藤本 Woody vine	2	0.76
合计 Total	264	100.00

(上接第 3284 页)

表 4 加标回收率试验
Table 4 Test of standard recovery rate

样品 Sample	元素 Element	试样含量 Test content mg/L	加入量 Adding quantity mg/L	测定值 Measured value mg/L	回收率 Recovery ratio %
1	P	7.344	5	5.748	93.1
	K	34.930	5	18.050	90.4
2	P	7.344	10	8.164	94.1
	K	34.930	10	20.670	92.0

表明该方法具有较高的灵敏度。

3 结论

应用微波消解和 ICP-AES 方法同时测定污泥和垃圾复合堆肥产品中的 P 和 K 含量,具有操作简单、快速省时、测定准确等优点,该法适用于堆肥产品中 P 和 K 的测定。

种,包括常见的蔬菜如番茄(*Lycopersicon lycopersicum*)、擘蓝(*Brassica caulorapa*)、落葵(*Basella alba cv. Rubra*)等,以及一些习见的果树,如桃(*Amygdalus persica*)、柿(*Diospyros kaki*)、葡萄(*Vitis vinifera*)等。③绿化植物 55 种,如苦楝(*Melia azedarach*)、泡桐(*Paulownia fortunei*)、桑树(*Morus alba*)等。该类植物通常栽种于庭院内或庭院四周,主要为乔木和灌木,对改善当地的生态环境具有较大的作用,但栽培种类和数量较少。④药用植物仅 7 种,如景天三七(*Sedum aizoon*)、狭叶垂盆草、八宝等。其余主要为杂草。需要指出的是,调查中发现少数植物具有多种功能,如八宝既可作药用植物,也有良好的绿化环境功能。

3 苏中地区庭院植物的栽培与管理建议

根据调查,苏中庭院维管植物有 264 种,主要为引种栽培植物,乡土植物较少。92 种观赏植物中,绝大多数为外来引种植物,它们的生活型主要为草本。在调查中发现,有些栽培植物因疏于管理或管理不善,长势较差并时有病虫害发生。因此,建议加强对栽培植物的管理与指导^[4],防止部分外来植物的逸生,并力求做到生态效益和经济效益的统一。调查中还发现一些植物栽培组合体现了浓郁的地方风土人情,如姜堰市河横村农户在门前喜植菖蒲(*Acorus calamus*)和茴香(*Foeniculum vulgare*),寓意家庭繁荣昌盛;溱潼镇湖西村大多农户在门前喜植吉祥草(*Reineckea carnea*)、花叶如意和万年青(*Rohdea japonica*),以求“吉祥如意万年青”。另外,宝应县的金庄村和北港村的农户对庭院种植的葡萄进行人工套袋以防虫害。这些在今后的农村庭院生态建设中都值得借鉴。

参考文献

- [1] 江苏植物研究所.江苏植物志(上册)[M].南京:江苏人民出版社,1977.
- [2] 江苏植物研究所.江苏植物志(下册)[M].南京:江苏科学技术出版社,1982.
- [3] 张光富.安徽板桥自然保护区植物多样性[M].南京:南京师范大学出版社,2007.
- [4] 张光富.生态入侵与园林植物[J].中国园林,2004,20(4):35.

表 5 P 和 K 的分析线和检出限
Table 5 Analysis line and detection limit of P and K

元素 Element	分析线 Analysis line nm	检出限 Detection limit $\mu\text{g/ml}$	相关系数 r Correlation coefficient
P	766.490	0.028	0.999 976
K	213.617	0.132	0.999 999

参考文献

- [1] 徐正提,徐慧,徐舒.底质样品微波消解总磷测定研究[J].中国环境监测,2004,20(3):30-32.
- [2] 孙建刚,何松涛.微波消解 ICP-AES 法测定铁矿 P 和 S[J].光谱实验室,2002,19(5):654-657.
- [3] 丁文捷,张凌云,刘波,等.微波消解/ICP-AES 法测定原水管道中河壳菜体内的重金属[J].给水排水,2005,31(9):43-45.