

ICP-AES 法测定微量元素叶面肥料中的金属元素*

Determining Contents of Metal Elements in Fertilizer by ICP-AES

谢涛, 龙智翔, 周琳, 罗艳

XIE Tao, LONG Zhi-Xiang, ZHOU Lin, LUO Yan

(广西分析测试研究中心, 广西南宁 530022)

(Guangxi Research Center of Analysis and Testing, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:优化电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)仪器工作条件,建立一种快速、准确、实用的肥料中金属元素测定的方法,并用该方法测定微量元素叶面肥料样品中的砷、铅、镉、铬、镍、铁、镁、钙、锌9种金属元素含量。该方法通过硝酸-高氯酸消解体系,有效彻底地消解了微量元素叶面肥料样品,而且对易挥发的砷、铅的保留效果比较理想。该方法的精密度高、检出限低,样品回收率90%~106%,精密度(RSD)均小于10%,说明方法简单、精确、快速、使用试剂少,能够有效地克服常规分析方法操作手续繁杂,分析灵敏度低等缺点。

关键词:金属元素 含量 测定 肥料 电感耦合等离子体-原子发射光谱法

中图分类号:O657.3 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2010)03-0298-02

Abstract: A simple, fast, accurate and sensitive method was established to determine the metal element in fertilizer by ICP-AES. By HNO_3 and HClO_4 , samples were completely digested. Nine elements such as As, Pb, Cr, Ni, Ca, Cd, Fe, Mg and Zn were simultaneously determined. By optimizing experimental conditions, RSD of the method is under 10% with the recovery of standard addition being 90%~106%.

Key words: metal element, content, determine, fertilizer, ICP-AES

近年来随着我国农业的发展,肥料的生产也有了突飞猛进的发展,化肥施用量直线上升,化肥对环境的污染已经越来越引起人们关注。比如硝酸盐污染、土壤次生盐渍化^[1]和饮用水源的富营养化等都会对环境和人类健康带来长期不利影响。除了肥料中N和P等元素对环境的影响,肥料中的重金属由于可以通过作物直接经过食物链进入人体,其危害也应当引起重视。肥料已经成为重金属重要污染源^[2]。目前对微量元素肥料中元素的测定,常用的方法有原子吸收法、原子荧光法^[3]等。本文利用电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)分析了微量元素叶面肥料中金属的含量。以期为人们在农业生产中能保证产量的同时也提高农产品的食用安全

性,这对指导肥料生产、提高肥效、减少污染有着重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器为美国热电公司IRIS Intrepid II XSP型全谱直读等离子体光谱仪。其工作条件是:RF发生器功率1150W,雾化压力170kPa,积分时间是短波5s、长波20s,积分次数为2,观察高度14mm,冷却气流量14L/min,辅助气流量0.5L/min,样品溶液进样速率1.8ml/min,高纯氩气。

主要试剂有:硝酸(优级纯),盐酸(优级纯),高氯酸(优级纯),超纯水,标准溶液均为国家有证标准,含量为1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

1.2 混合标准溶液的配制

根据肥料样品中待测元素的浓度,用移液枪分别取混合标准物质(表1),以10%盐酸浓度,将其定容于50ml容量瓶中配制混合标准溶液。

收稿日期:2010-06-28

作者简介:谢涛(1966-),男,工程师,主要从事化学分析测试工作。

*自治区直属公益性科研院所基本科研业务费专项项目(2008AC207)资助。

表 1 混合标准溶液各元素浓度

元素	标准 1 ($\mu\text{g/ml}$)	标准 2 ($\mu\text{g/ml}$)	标准 3 ($\mu\text{g/ml}$)
As	0.05	0.1	1
Pb	0.05	0.1	1
Cd	0.05	0.1	1
Cr	0.05	0.1	1
Ni	0.05	0.1	1
Fe	0.5	5	50
Mg	0.5	5	50
Ca	0.5	5	50
Zn	0.5	5	50

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理

称取样品 0.5g 左右于 125ml 锥形瓶中,分别加入 5ml 浓硝酸和 0.5 ml 高氯酸,在电热板上低温加热,当有大量黄烟冒出时再补加入少量硝酸,待黄烟冒尽后,溶液至无色,升高温度加热至溶液至湿盐状并有大量白烟冒出时停止加热,放冷后加入少量去离子水冲洗锥形瓶及表面皿,加入 5ml 盐酸于电热板上温热,转移到 50ml 比色管中,并用去离子水多次冲洗锥形瓶瓶壁,用去离子水稀释至刻度待测。同时制备空白试液。

1.3.2 样品分析

按选取的仪器工作条件,用标准系列对仪器进行标准化,相关系数均达到 0.999 以上,然后测定样品中待测元素的含量。

2 结果与分析

2.1 样品前处理的选择

微量元素叶面肥料由于大多是为了提高农作物的吸收而通过加入不同的有益元素来达到目的,所以在样品处理上为了达到既快速又准确的目的,我们分别采取硝酸、10%盐酸、50%盐酸 3 种方式溶解样品进行实验。结果(表 2)显示,Cd、Cr、Ni、Fe、Ca、Zn 测定结果没有多大变化,而 As、Pb、Mg 等元素含量差异比较大,由于样品含有部分有机物,有机物可能含有 As、Pb、Mg 等元素,也可能是有机物对 As、Pb、Mg 等元素产生机体效益而对结果产生影响,所以我们应为用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法比较适合肥料的前处理。

2.2 机体及共存元素的干扰

根据待测元素的含量,每个元素分别预选 2~3 条谱线进行谱线扫描,最终根据每条分析线的干扰情况,选择无干扰和干扰少的谱线为本实验的分析

谱线。经试验最后选择 As 197.2.0nm, Pb 220.3nm, Cd 226.5nm, Cr 267.7nm, Ni 231.6, Fe 238.2nm, Mg 279.5nm, Ca 317.9nm, Zn 213.8nm。

表 2 测定含量对比

元素分析线	湿法消解 (mg/kg)	10%盐酸 (mg/kg)	50%盐酸 (mg/kg)
As 197.2	0.0975	0.0765	0.0851
Pb 220.3	0.7983	0.5325	0.5238
Cd 226.5	0.0682	0.0623	0.0635
Cr 267.7	0.4704	0.4532	0.4510
Ni 231.6	0.1344	0.1102	0.1134
Fe 238.2	5.340	5.152	5.235
Mg 279.5	2.187	1.265	1.567
Ca 317.9	1.633	1.585	1.605
Zn 213.8	52.06	50.06	51.05

2.3 检出限

对空白试剂进行 9 次连续测定计算标准偏差,取 3 倍标准偏差所相应的待测物浓度确定为检出限。确定的检出限分别为: As 0.007 mg/L, Pb 0.024 mg/L, Cd 0.006 mg/L, Cr 0.012mg/L, Ni 0.003 mg/L, Fe 0.03 mg/L, Mg 0.003 mg/L, Ca 0.009mg/L, Zn 0.008mg/L。

2.4 精密度实验

称量 7 份微量元素叶面肥各约 0.5g,分别向样品中添加标准溶液进行加标回收实验及精密度实验,然后按照湿法消解 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法处理样品,根据测定原肥料中样品各元素含量及加入的标准元素含量测定回收率。结果(表 3)显示,样品回收率为 90.0%~106.0%,精密度(RSD)均<10%,说明本测定方法的准确性较高。

表 3 样品的回收率与精密度实验结果(n=7)

元素	测定值 (mg/L)	加入量 (mg/L)	测定总值 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
As	0.0975	1.0	1.156	106.0	3.59
Pb	0.7983	1.0	1.754	98.7	6.18
Cd	0.0682	1.0	0.2516	91.7	5.67
Cr	0.4704	1.0	1.424	95.4	3.93
Ni	0.1344	1.0	1.081	94.6	6.52
Fe	5.340	10.0	14.94	96.0	4.6
Mg	2.187	10.0	11.58	93.9	2.3
Ca	1.633	10.0	11.10	95.2	8.2
Zn	52.06	10.0	59.71	91.5	3.5

3 结论

本次实验通过 ICP-AES 仪器工作条件的优化,建立起一种快速、准确、实用的肥料中金属元素测定

(下转第 302 页)

两次离心分离即可。

2.7 方法检出限

在选定的仪器条件下,对空白溶液在波长 Ba230.4nm 处连续测定 12 次, BaO 的结果(mg/L) 为 0.0092、-0.0072、-0.0010、0.0065、0.0053、-0.0063、-0.0029、0.0139、-0.0067、-0.0069、0.0104、-0.0050,以 10 倍标准偏差计算方法检出限为 BaO 0.075mg/L,相当于氧离子交换量 $0.050 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ 。

2.8 精密度和准确度

对本室标准物质 PG-4 应用本方法进行精密度和准确度试验,12 次测得 PG-4 阳离子交换量 ($\text{mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$) 分别为 58.98, 53.71, 55.86, 56.37, 59.28, 57.42, 55.59, 56.70, 55.43, 56.26, 55.14, 55.66, 平均值为 56.37%, 精密度为 1.5768%。

3 结束语

本文从膨润土交换性阳离子的置换问题入手、

开辟出用钡离子代替铵根离子进行交换可行方案,并用电感耦合等离子体光谱法测定置换出来钡离子含量,最后计算得出膨润土阳离子交换量。建立的方法新颖独特,提高了分析速度,结果准确可靠。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国地质矿产部. DZG93-06 非金属矿物物化性能测试规程[S],1993.
- [2] 中华人民共和国地质矿产部. 岩石矿物分析[M]. 北京:中国标准出版社,1996:1061-1067.
- [3] 李林,张晓光,武中波. 中性土壤阳离子交换量测定应注意的事项[J]. 中国环境检测,2004,6:4.
- [4] 贺行洋,陈益民. 膨胀土化学固化现状及展望[J]. 硅酸盐学报,2003(11):1101-1106.
- [5] 徐永福. 膨胀土地基的处理方法[J]. 河海大学学报,1998(6):26-30.

(责任编辑:尹 闯)

(上接第 299 页)

的方法,测定了微量元素叶面肥料样品中的砷、铅、镉、铬、镍、铁、镁、钙、锌 9 种金属元素含量。实验通过硝酸-高氯酸消解体系,有效彻底地消解了微量元素叶面肥料样品,而且对易挥发的砷、铅的保留效果比较理想。实验验证了方法的精密度、回收率及检出限,样品的回收率均为 90%~106%,精密度 (RSD) 均 < 10%,说明方法简单、精确、快速、检出限低,使用试剂少,对环境污染小,有效地克服了常规分析操作手续繁杂,分析灵敏度低等缺点,对于指导肥料生产、提高肥效、减少污染有着重要的意义。

参考文献:

- [1] 黄国勤,王粉祥,钱海燕,等. 施用化肥对农业生态环境的负面影响及对策[J]. 生态环境,2004,13(4):656-660.
- [2] 王起超,麻壮伟. 某些市售化肥的重金属含量水平及环境风险[J]. 农村生态环境,2004,20(2):62-64.
- [3] 王旭,孙又宁,任萍,等. 水溶肥料汞、水溶肥料汞、砷、铅、铬的限量及其含量测定[S]. 中华人民共和国农业行业标准,NY 1110-2006.

(责任编辑:邓大玉)