

微波消解 – GFAAS 测定肥料中铅、镉含量的方法

蒋步云, 柴振林, 周侃侃, 吴翠蓉

(浙江省林产品质量检测站, 浙江 杭州 310023)

摘要: 通过多个实验的研究分析建立了微波消解法作为样品前处理, 原子吸收石墨炉 (GFAAS) 法同时测定肥料中铅、镉含量的方法。结果表明, 铅的检出限为 $1.6 \mu\text{g/L}$, 镉的检出限为 $0.11 \mu\text{g/L}$; 7 次平行相对标准偏差 $< 3\%$; 3 个浓度水平加标回收率均在 $90\% \sim 110\%$ 。微波消解 – GFAAS 法对肥料中铅镉测定结果准确、稳定, 且更节约人力、物力以及时间, 可作为推荐方法。

关键词: 肥料; 铅; 镉; 微波消解法; 原子吸收石墨炉法

中图分类号: S14 – 33

文献标识码: A

文章编号: 1673 – 6257 (2018) 05 – 0177 – 04

众所周知, 肥料中含有大量的氮、磷、钾等营养元素, 在增加作物产量、提高品质等方面起到了很大的作用, 但其在补充营养物质的同时也不可避免地将一些有毒有害物质如重金属带入到了土壤中^[1-4]。重金属在土壤中是慢慢累积并且极难修复的, 这些重金属被作物吸收后通过食物链进入到人体中, 长此以往必将危害人体健康。肥料中的重金属元素主要有砷、镉、铅、铬、汞, 工业硫酸、磷矿石和各类有机质如污泥、生活垃圾等为其主要来源^[5]。

我国现行的相关肥料标准目前有 GB/T 23349 – 2009^[6]、GB 18877 – 2009^[7], NY 525 – 2012^[8]、NY 884 – 2012^[9]等, 其规定了肥料中汞、砷、镉、铅、铬 5 种有害重金属元素的限量指标和检测方法。这些检测方法大多采用传统的电热板湿法消解作为样品前处理提取重金属元素, 过程复杂繁琐, 试剂消耗大, 对易挥发元素及低含量样品测定结果不够准确^[10]。而微波消解具有时间快, 操作简单, 精密度高, 结果准确, 可同时消解大批量样品等优点^[11]; 原子吸收分光光度计石墨炉法 (GFAAS) 具有线性宽、检出限低、绝对灵敏度高、所用样品少等优点, 常用来检测铅、镉等重金属元素^[12]。本文通过多个实验的研究分析建立了微波消解法作为样品前处理, 原子吸收石墨炉法同时测定肥料中铅、镉含量的方法。肥料中重

金属的测定方法目前相关研究甚少, 因此本文的探讨具有一定的实际意义。

1 实验仪器和试剂

1.1 实验仪器

SOLLAR – S4 原子吸收分光光度计 (美国), Multiwave 3000 微波消解仪 (奥地利), 铅空心阴极灯, 镉空心阴极灯等。

1.2 实验试剂

硝酸, 氢氟酸, 盐酸 (优级纯), 铅标准使用液 $100 \mu\text{g/L}$, 镉标准使用液 $3.0 \mu\text{g/L}$, 2% 磷酸二氢铵溶液 (基体改进剂: 提高检测灵敏度, 避免待测元素灰化过程中的损失^[13])。

2 实验步骤

2.1 实验原理

试样溶液中的铅、镉, 经原子化器将其转变成原子蒸气, 所产生的原子蒸气吸收从空心阴极灯射出的特征波长 283.3 、 228.8 nm 的光, 吸光度的大小与待测元素基态原子浓度成正比^[6]。

2.2 样品前处理

准确称取待测样约 0.3 g (精确至 0.0001 g) 于 48 位微波消解罐内, 无机复混肥加 10 mL 王水; 有机肥加 4 mL 硝酸 + 2 mL 盐酸 + 4 mL 氢氟酸, 放置过夜, 次日置于微波消解仪器内按设定程序进行消解。当室内温度低于 10°C 时, 应先放于赶酸架上 40°C 预热 10 min 左右, 以便微波消解仪能正常启动。程序运行结束后取出反应罐冷却一段时间, 放置于赶酸架上 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ 赶酸, 待酸赶尽至剩余溶

收稿日期: 2017 – 12 – 26; 最后修订日期: 2018 – 03 – 18

作者简介: 蒋步云 (1985 –), 女, 浙江杭州人, 工程师, 硕士, 主要从事食品检测工作, E – mail: waxym123@163.com。

液 1 mL 左右 (判断酸赶尽的标准是白色烟雾减少, 也就是接近干的时候, 罐内应该是透明、可流动的膏状物), 取下冷却至室温, 0.5% 硝酸溶液定容到 25 mL 容量瓶中, 待测, 同时做试剂空白。48 位微波消解仪设置条件经多次试验摸索得到最佳化条件, 如表 1 所示。

表 1 48 位微波消解仪设置条件 (MF50 ~ 48)

功率 (℃)	爬坡时间 (min)	保持时间 (min)	风扇
400	05: 00	05: 00	1
800	10: 00	10: 00	1
1 200	15: 00	20: 00	1

2.3 实验分析

2.3.1 仪器条件

原子吸收分光光度计仪器工作条件设置见表 2。

表 2 原子吸收分光光度计仪器工作条件

阶段	温度 (℃)	时间 (S)	斜坡 (℃/S)	气体类型	气体流量 (L/min)	命令
1	100	30.0	10	2	0.2	
2	800	20.0	150	2	0.2	
3	1 400/ 1 300	3.0	0	2	关	RD TC
4	2 500	3.0	0	2	0.2	TC

注: 1 400 ℃ 为铅的原子化温度, 1 300 ℃ 为镉的原子化温度。

2.3.2 标准曲线

标准曲线绘制: 取铅标准使用液 100 μg/L, 仪器设置为自动稀释, 标准系列分别为 5.000, 10.000,

25.000, 50.000, 100.000 μg/L; 镉标准使用液 3.0 μg/L, 仪器设置为自动稀释, 标准系列分别为 0.300, 0.600, 0.900, 1.800, 3.000 μg/L。

标准曲线图: GFAAS 法测得铅标准工作曲线如图 1; GFAAS 法测得镉标准工作曲线如图 2。

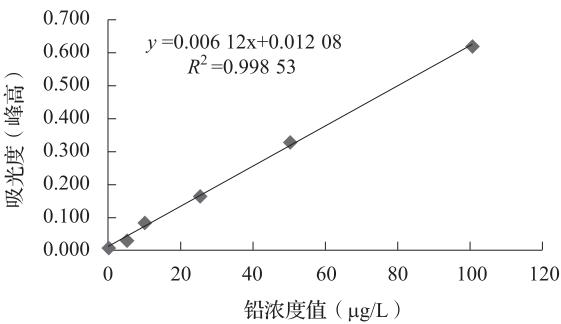


图 1 GFAAS 法测得铅标准工作曲线

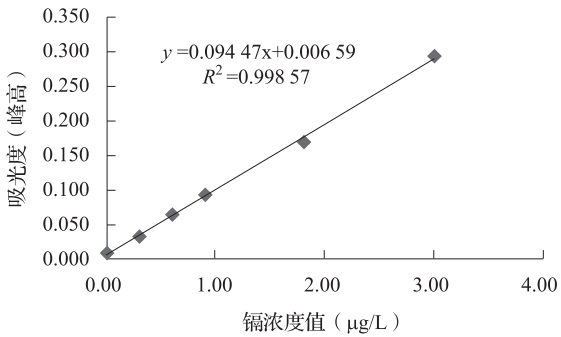


图 2 GFAAS 法测得镉标准工作曲线

3 结果与分析

3.1 数据统计

微波消解法和 GB/T 23349 - 2009^[6] 国标中传统湿法消解两种消化方法的结果比对, 见表 3。

表 3 微波消解法和国标法测定肥料样品铅、镉结果

元素	消化方法	测定值 (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
Pb	微波消解法	1.62	1.71	1.64	1.62	1.66	1.69	1.66	2.25
	国标法	1.41	1.49	1.61	1.57	1.63	1.52	1.54	5.34
Cd	微波消解法	0.114	0.116	0.112	0.114	0.117	0.110	0.114	2.25
	国标法	0.107	0.113	0.104	0.110	0.099 8	0.100	0.106	5.07

3.2 检出限

在仪器最佳条件下, 对空白液进行 11 次测定, 得到标准偏差, 以 3 倍标准偏差除以标准曲线的斜率 (即求 3 倍信噪比), 计算得检出限结果, 铅的检出限为 1.6 μg/L, 镉的检出限为

0.11 μg/L。

3.3 精密度试验 (重复性)

分别测定同一样品 7 次, 测定结果见表 4。

3.4 加标回收率

称取已知待测元素含量的肥料试样, 加入铅、

表4 同一样品铅、镉含量

元素	测定值 (mg/kg)							平均值	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7	(mg/kg)	(%)
Pb	4.40	4.33	4.50	4.47	4.38	4.24	4.38	4.39	1.97
Cd	0.150	0.152	0.157	0.158	0.158	0.151	0.157	0.155	2.36

镉标准溶液进行回收试验,做3个浓度水平的加标回收测定,每个加标浓度水平做6次平行,取平均值,结果见表5、表6。

表5 铅加标回收率试验

样品	测定值 ($n=6$)	加标量 (μg)	回收率 (%)
1	0.475	0.500	95
2	1.104	1.000	110.4
3	2.121	2.000	106

表6 镉加标回收率试验

样品	测定值 ($n=6$)	加标量 (μg)	回收率 (%)
1	0.023 7	0.025	94.8
2	0.046 3	0.050	92.6
3	0.077 1	0.075	102.8

4 讨论

4.1 酸体系选择

目前重金属检测所用到的酸通常是以硝酸、盐酸、高氯酸、过氧化氢、氢氟酸以及它们之间组成的混合酸为主,单一的酸试剂污染相对较少,然而不适用于成分复杂的试样,往往不能完全消化样品,造成试样含量偏低等结果,高氯酸在密闭条件下容易发生爆炸,因此不能用于微波消解。

肥料分为无机肥,复混肥,有机肥等,无机肥、复混肥通常使用王水即可消化完全,有机肥由于含有大量难以氧化的有机质等需要氢氟酸这类强腐蚀性酸辅助消化才能更好的消解完全。结合多个实验数据分析,微波消解罐一般加酸不能超过10 mL,因此本实验混合酸的总量定为10 mL,硝酸加的太少不利于消化完全,氢氟酸加得多若没有赶酸干净容易腐蚀玻璃器皿和仪器,影响最终结果,因此本文选择4 mL硝酸+2 mL盐酸+4 mL氢氟酸的混合酸体系消解有机肥,样品消化完全,消解液澄清透明。

4.2 实验结果

通过两种消化方法的比较,可以看出微波消

解法的测定平均值高于国标法的测定平均值,微波消解法的相对标准偏差较低,说明微波消解样品更完全更彻底,元素含量损失较少且平行性良好;从加标回收率结果来看,3个加标浓度得到的回收率均在90%~110%之间,符合加标回收的要求,说明微波消解-GFAAS法消解肥料是可行、有效的。

5 小结

通过多个实验的研究证明了微波消解-GFAAS法简单快速、灵敏度高、试剂消耗少、污染小、结果准确可靠,能一次性消化完成大批量试样,满足不同肥料中铅和镉含量测定的要求,可以作为推荐方法使用。

目前对于肥料中重金属测定的相关标准文献还比较少,本文的研究为更好的测定肥料中铅、镉含量作了铺垫,具有一定的科学意义。

参考文献:

- [1] 王美,李书田.肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J].植物营养与肥料学报,2014,20(2):466-480.
- [2] Soumare M, Tack F M G, Verloo M G. Effects of a municipal solid waste compost and mineral fertilization on plant growth in two tropical agricultural soils of Mali [J]. Bioresour. Technol, 2003, 86: 15-20.
- [3] Uprety D, Hejman M, Szakova J, et al. Concentration of trace elements in arable soil after long-term application of organic and inorganic fertilizers [J]. Nutr. Cycl. Agroecosyst, 2009, 85: 241-252.
- [4] 苟曦,冯海涛,杨荣.四川省常用肥料重金属含量调查分析[J].安徽农业科学,2016,44(19):153-155.
- [5] 章明洪.对肥料中重金属元素含量测定的研究[J].磷肥与复肥,2003,18(2):61-63.
- [6] GB/T 23349-2009,肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标[S].
- [7] GB 18877-2009,有机无机复混肥料[S].
- [8] NY 525-2012,有机肥料[S].
- [9] NY 884-2012,生物有机肥[S].
- [10] 吴翠蓉,尚素微,柴振林,等.微波消解-原子荧光法测定肥料中砷汞含量[J].中国土壤与肥料,2013,(6):

- 101-104.
- [11] 蒋步云, 柴振林, 杨柳, 等. 土壤中硒含量测定的消化方法探讨 [J]. 土壤通报, 2014, 45 (1): 237-239.
- [12] 卢珊, 陈中, 程仕群, 等. 石墨炉原子吸收法测定食品中铅含量的不确定度分析 [J]. 生物化工, 2015, 1 (1): 56-59.
- [13] 陈素军, 王玉江. 磷酸二氢铵作为基体改进剂石墨炉原子吸收法测定蔬菜中镉 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20 (3): 529-530.

Determination of lead and cadmium in fertilizer by microwave digestion-GFAAS

JIANG Bu-yun, CHAI Zhen-lin, ZHOU Kan-kan, WU Cui-rong (Zhejiang Forestry Product Quality Testing Station, Hangzhou 310023)

Abstract: There are few methods for determining heavy metals in fertilizers, In this paper, the microwave digestion method was established as the sample pretreatment through the analysis of several experiments, and the determination of lead and cadmium content by the atomic absorption graphite furnace method. The results showed that the limit of lead detection was 1.6 $\mu\text{g/L}$, the limit of cadmium detection was 0.11 $\mu\text{g/L}$; Seven parallel relative standard deviations were less than 3%; The recovery rates of 3 concentrations were 90% ~ 110%. The microwave digestion method named as GFAAS is accurate and stable for the determination of lead and cadmium in fertilizers, and it can be used as a recommended method to save manpower and material resources, and also save time.

Key words: fertilizer; lead; cadmium; microwave digestion method; GFAAS



江苏省淮安大华生物科技有限公司 为您提供……
高效、绿色、环保发酵剂——酵素菌速腐剂



许可证号: 微生物肥 (2003) 准字 (0107) 号、国环有机农业生产资料认证号: OP-0109-932-201

淮安市大华生物科技有限公司是以研制生产酵素菌系列微生物制品为主的科技型企业, 集科研、生产、销售于一体, 技术力量雄厚、设备先进、设施完善。本公司主要产品微生物发酵剂——酵素菌速腐剂, 是采用生物技术制成的一种好 (兼) 气性复合微生物制剂, 高效、绿色、环保, 内含大量有益微生物、活性酶, 适用于秸秆腐熟、畜禽粪便处理、垃圾堆肥、污泥堆肥和饼粕肥、农家肥等有机物固体发酵和人畜粪便液体发酵, 是生产有机生物肥的优质、高效发酵剂。

主要功效: 1. 发酵分解能力强, 快速腐熟有机材料。2. 改良土壤, 增强地力。3. 增产效果显著。4. 减轻病虫害, 克服连作障碍。5. 改善农产品品质。我公司可为生物有机肥生产厂家提供发酵原料配比、工艺等资料。

机插秧育苗专用肥——机插水稻育苗基质

[苏农肥 (2005) 准字 0365-02 号]

机插水稻育苗基质 (拌土型) 是根据无土栽培学、植物营养学、肥料学、土壤微生物生态学原理研制而成, 内含有多钟有益微生物、有机物及植物所需的大量、微量平衡营养元素, 既是一种栽培基质又是一种良好的土壤调理剂。根据江苏农垦多年应用结果, 具有“五省三增”的效果, 即: 省工、省肥、省药、省地、省机械费用, 增加产量、增强抗病性、增加效益。

功效特点: 1. 改良育秧土壤结构, 提高土壤通透性和保水性能, 提高养分利用率。2. 有机、无机、微生物肥三元配比科学, 营养全面, 苗期无需追肥。3. 根际形成的优势菌种能抑制和减少病原菌的产生, 减轻病虫害的发生, 增强植物抗性。4. 采用天然可降解有机物等经多重生化处理制成, 属绿色环保型产品, 符合绿色无公害农业的要求。5. 节本增效, 每盘育苗成本仅需 0.2 元。

我公司还生产国环有机认证产品“华丰有机液肥”, 并为有机基地提供种植方案, 现诚征各地经销代理商。

地址: 江苏省淮安市楚州区白马湖农场 邮编: 223216

电话: 0517-85751101、85751488 传真: 0517-85751488

联系人: 陈忠良 手机: 18952315919 网址: <http://www.jsdh.com> E-mail: dahua@jsdh.com