

碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取电感耦合等离子体发射光谱法测定复合肥料中铊含量

张淑娟, 毛红祥*, 桂素萍, 李玉兰, 孙丽丽, 朱严瑾

(云南省化工产品质量监督检验站, 云南 昆明 650228)

摘要:建立了测定复合肥料中痕量铊的萃取电感耦合等离子体发射光谱法。该方法以王水消解样品, 通过碘化钾-甲基异丁基甲酮(KI-MIBK)萃取富集铊元素, 采用水平观测方式, 以电感耦合等离子体发射光谱法进行测定。在0~1.0 mg/L范围内, 铊的质量浓度与积分面积线性关系良好($R^2=0.9999$), 相对标准偏差为2.32% ($n=7$), 方法检出限为0.014 mg/kg, 加标回收率在90.6%~101%之间。

关键词:铊; 碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取; 复合肥料; 水平观测; 电感耦合等离子体发射光谱法

铊是强神经毒物, 具有蓄积毒性, 其毒性远远超过铅、镉和砷, 对儿童致死量为5~7.5 mg/kg, 12 mg/kg可致成人死亡^[1]。铊对土壤造成污染后会导致作物中铊富集, 如我国黔西南铊中毒地区莲花白中铊含量(干重)高达41.71 mg/kg^[2]。长期食用铊污染土壤上种植的食物, 会导致慢性铊中毒^[3]。复合肥料是我国农业生产施用的主要肥料品种之一, 监测复合肥料中铊含量对土壤保护和粮食安全具有重要意义。目前, 对于复合肥料中铊含量的测定尚无报道。本文建立了碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取-电感耦合等离子体发射光谱法测定复合肥料中铊含量的方法, 该方法以王水进行溶样^[4], 在盐酸介质中用碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取富集^[5], 采用电感耦合等离子体发射光谱法^[6]进行测定, 具有准确度高、精密度好、检出限低且无干扰等特点。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP 7400); 铊标准储备液(中国计量科学研究院): 100 mg/L, 临用前稀释至10 mg/L; 碘化钾-抗坏血酸溶液:

称取30 g碘化钾和抗坏血酸20 g于烧杯中, 加水溶解, 转移至100 mL容量瓶中, 用超纯水定容, 混匀; 盐酸溶液(1+1); 硝酸溶液(1+1); 氩气(纯度 $\geq 99.999\%$); 盐酸、硝酸均为优级纯, 甲基异丁基甲酮为分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

测定波长: 190.8 nm; RF功率: 1 150 kW; 观测方式: 水平观测; 冲洗泵速: 75 r/min; 分析泵速: 75 r/min; 短波范围积分时间: 7 s; 长波范围积分时间: 5 s; 载气压力: 0.6 MPa; 雾化器气体流量: 0.5 L/min; 辅助器气体流量: 0.5 L/min; 冷却气流量: 14 L/min。

1.3 实验方法

称取5 g(精确至0.000 1 g)复合肥料样品于100 mL烧杯中, 用少量水润湿, 加入20 mL王水, 盖上表面皿, 于200℃电热板上加热煮沸15 min, 稍微移开表面继续加热, 使酸蒸发至近干。稍冷后加入5 mL盐酸溶液, 加热使残渣溶解。冷却至室温, 转移至25 mL比色管中, 控制溶液体积约15 mL。加入3 mL碘化钾-抗坏血酸溶液, 摇匀。加入5 mL甲基异丁基甲酮, 振荡萃取2 min, 静置15 min后, 用滴管小心取出大部分有机相置于50 mL烧杯中, 按照同样操作各加入5 mL甲基异丁基甲酮继续萃取2次, 合并有机相, 将烧杯置于沸水浴上蒸干。向烧杯中加入5 mL硝酸, 于200℃电热板上加热消解并蒸发至溶液小于1 mL, 但不要蒸干。冷却至室温, 转移至10 mL容量瓶中, 定容, 摇匀。若试液浑浊, 于测定前过滤。该处理液按1.2

收稿日期: 2018-04-15; 录用日期: 2018-06-05

作者简介: 张淑娟(1984-), 女, 云南昆明人, 工程师, 硕士研究生, 主要研究职业危害因素检测与评价、化工产品检验与检验方法。E-mail: baigan22@163.com。

通讯作者: 毛红祥, E-mail: maohongxiangynhg@163.com。

仪器工作条件上机测定。

1.4 标准曲线绘制

移取 100 mg/L 铈标准储备液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸溶液，定容，混匀，得到 10.0 mg/L 铈标准使用液。分别移取 0、0.5、1.0、3.0、5.0、10.0 mL 铈标准使用液于 6 个 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸溶液，定容，混匀，所得标准系列浓度为 0、0.05、0.1、0.3、0.5、1.0 mg/L。将标准系列于 1.2 仪器工作条件下测定，以质量浓度为横坐标，对应的积分面积为纵坐标绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 观测方式和测定波长的选择

以 1.0 mg/L 铈标准溶液进行观测方式实验，结果见表 1。

表 1 不同观测方式积分面积结果

波长 (nm)	190.8	276.7	351.9	377.5
垂直观测 积分面积 (标液 / 空白)	11.79/0.153 3	18.11/1.180	30.19/1.432	65.48/21.45
水平观测 积分面积 (标液 / 空白)	163.7/0.757 1	290.7/3.900	487.9/8.200	905.8/105.5

从表 1 中可以看出，同一测定波长水平观测灵敏度比垂直观测高，由于复合肥料样品中铈含量普遍较低，按照实验方法萃取和富集以后，垂直观测仍不能满足检测灵敏度要求，因此选择水平观测方式。由于 377.5 nm 波长处背景干扰较大，本实验中主要考察了其余 3 条谱线。一般情况下，同一溶液在不同波长下测定值均比较接近，当基体中存在锰元素时，对 3 个波长（351.9、276.7、190.8 nm）均有干扰，其光谱干扰系数（当锰元素质量分数为 1% 时相当的铈元素的质量分数^[7-8]）分别为 0.03、0.02、0.003，即 351.9 nm 处干扰最强，276.7 nm 处次之，190.8 nm 处最弱。综合考虑，选择 190.8 nm 为最佳测定波长。

2.2 共存离子干扰实验

经实验，100 mg/L (SO₄²⁻、SiO₂)、50 mg/L (Ca、Fe、Mg、Al)，20 mg/L (B、Cu、Zn、Mo)、2 mg/L (Pb、As、Cr、Hg、Se、Ni、V、Co、Sb、In、Ag) 均无干扰。锰有较强干扰，通过萃取，大量的锰离子得到有效分离，通过对萃取后处理的待测试液监测，锰的质量浓度均小于 1 mg/L，此时对样

品所产生的干扰小于 0.006 mg/kg，低于方法检出限，表明萃取法测定样品中铈含量时，锰干扰被排除。

2.3 线性方程、线性关系和检出限

在 0 ~ 1.0 mg/L 范围内，铈的质量浓度与积分面积呈良好的线性关系（图 1），回归方程为 $y=163.109\ 5x+0.028\ 9$ ($R^2=0.999\ 9$)，其中 y 为积分面积，x 为铈的质量浓度 (mg/L)。

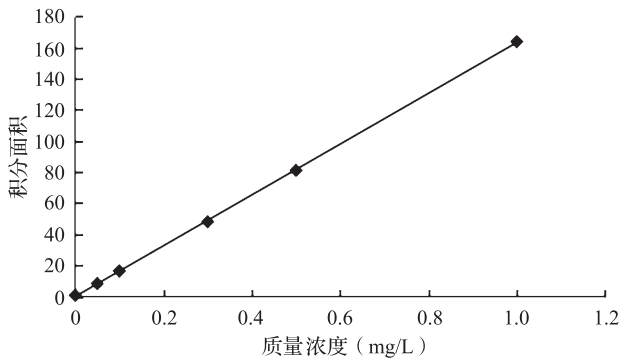


图 1 铈的标准曲线图

为了能反映分析方法在整个分析处理过程中的误差（当用空白试液进行检出限测定时，由于空白试液中不含被测元素，其结果不能与仪器检出限相区别），本方法采用将一定量的标准物质按照实验方法进行处理和测试，通过 11 次平行实验结果计算方法检出限^[9-10]。在 100 mL 烧杯中加入含 0.5 μg 铈的标准使用液，按照 1.3 实验方法，平行实验 11 次，以 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.014 mg/kg。

2.4 精密度和准确度

按照 1.3 实验方法，平行实验 7 次，测定结果为 0.562、0.582、0.593、0.561、0.563、0.573、0.557 mg/kg，平均测定结果为 0.570 mg/kg，相对标准偏差为 2.32%，说明该方法具有良好精密度。另外，称取约 3 g 样品于 100 mL 烧杯中，加入一定量的铈标准使用液，按照 1.3 实验方法进行消解和测定，计算加标回收率（表 2）。由表 2 可知，加标回收率在 90.6% ~ 101% 之间，表明该方法能够较准确地测定复合肥料中的铈含量。

2.5 样品测定

按照 1.3 实验方法，对 10 家企业生产的复合肥料进行测定，测定结果见表 3。从表中 3 可以看到，所选取的 10 家企业生产的产品中，铈含量差异较大，分布在 0.019 ~ 0.678 mg/kg 之间。

表 2 加标回收率实验结果

样品本底值 (μ g)	加标量 (μ g)	加标后测定值 (μ g)	回收率 (%)
1.750	1.000	2.690	94.0
1.710	1.000	2.643	93.3
1.733	2.000	3.750	101
1.709	2.000	3.520	90.6

表 3 样品测定结果

编号	测定值 (mg/kg)	编号	测定值 (mg/kg)
复合肥 1 (13-5-7)	0.076	复合肥 6 (15-5-25)	0.237
复合肥 2 (20-6-8)	0.034	复合肥 7 (25-5-10)	0.122
复合肥 3 (30-10-0)	0.019	复合肥 8 (17-15-15)	0.264
复合肥 4 (15-15-15)	0.330	复合肥 9 (15-30-10)	0.570
复合肥 5 (16-16-16)	0.352	复合肥 10 (15-39-8)	0.678

3 结论

本文建立一种萃取电感耦合等离子体发射光谱法测定复合肥料中铊含量的方法，采用水平观测提高了仪器检测的灵敏度，通过测定波长的选择和 KI-MIBK 萃取分离，使铊元素得到富集的同时，排除了锰元素带来的干扰。实验表明，该方法灵敏度、精密度和准确度均能满足复合肥料中痕量铊的

测定要求。

参考文献：

[1] 李汉帆，朱建如，付洁. 铊的毒性及对人体的危害 [J]. 中国公共卫生管理，2007，23 (1)：77-79.

[2] 黄林，许露曦，钟格梅. 环境铊污染及其对人体健康影响的研究进展 [J]. 应用预防医学，2017，23 (2)：170-172.

[3] 王春霖，陈永亨. 环境中的铊及其健康效应 [J]. 广州大学学报 (自然科学版)，2007，6 (5)：50-54.

[4] GB/T 23349-2009，肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标 [S].

[5] 刘金巍，刘庆学，刘芄岩，等. 萃取火焰原子吸收分光光度法测定土壤中的镉铊银 [J]. 分析试验室，2008，27：362-364.

[6] 易颖，卢水平，朱瑞瑞，等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定废水中的铊 [J]. 环境监测管理与技术，2015，27 (1)：39-41.

[7] GB/T 20125 -2006，低合金钢 多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法 [S].

[8] 赵君威，梅坛，鄢国强，等. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析中的光谱干扰及其校正的研究进展 [J]. 理化检验 (化学分册)，2013，(3)：364-369.

[9] 许文. 仪器检出限和方法检出限 [J]. 地质实验室，1993，9 (4)：244-248.

[10] 田强兵. 分析化学中检出限和测定下限的探讨 [J]. 化学分析计量，2007，16 (3)：72-73.

Determination of trace thallium in compound fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with KI-MIBK extraction

ZHANG Shu-juan, MAO Hong-xiang*, GUI Su-ping, LI Yu-lan, SUN Li-li, ZHU Yan-jin (Chemical Product Supervision & Inspection Station of Yunnan Province, Kunming Yunnan 650228)

Abstract: A method for determination of trace thallium in compound fertilizers by ICP-OES with KI-MIBK extraction was developed. The sample was digested with aqua regia, and the thallium was enriched by KI-MIBK extraction. The determination was performed with horizontal observation by ICP-OES. The result showed that the calibration curve was linear in the range of 0 ~ 1.0 mg/L ($R^2=0.999\ 9$). The limit of detection (LOD) was 0.014 mg/kg. The relative standard deviation was 2.32% ($n=7$), and the recoveries were from 90.6% to 101%.

Key words: thallium; KI-MIBK extraction; compound fertilizer; horizontal observation; inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)