doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.22814

微波消解 – 电感耦合等离子体质谱法测定肥料中 9 种污染元素

孙元洁¹, 陈青², 肖湘女^{3, 4}, 李鹰¹, 李剑¹, 俞晓峰¹, 张丽娜^{3, 4*}

[1. 谱育科技有限公司, 浙江 杭州 310052; 2. 杭州谱聚医疗科技有限公司, 浙江 杭州 310052; 3. 中国农业科学院作物科学研究所, 重大平台中心, 北京 100081; 4. 中国仪器仪表学会科学仪器设备验证评价中心(生命科学站), 北京 100089]

摘要: 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定, 超级微波消解并优化不同类型肥料的消解条件, 建立了超级微波-ICP-MS测定多种类型肥料中V、Cr、Co、Ni、As、Cd、Hg、Tl、Pb 9种污染元素含量的方法。本方法的线性相关系数均大于0.9999, 方法检出限范围为0.000500 ~ 0.0293 mg/kg, 各元素加标回收率为85.0% ~ 110%, 该方法灵敏度高、准确度较好, 可实现不同类型肥料样品中多元素的准确测定。

关键词: 无机肥料; 有机肥料; 土壤调理剂; 超级微波; 电感耦合等离子体质谱法; 重金属元素

随着当今工业生产和农业资源的开发, 为了提高和改善土壤生产力, 大量肥料和农药等农业投入品被生产和过度使用, 由重金属超标所引发的食品安全问题愈发严重。据调查, 我国耕地土壤污染点位超标率达到19.4%, 其中Cd、As、Hg、Pb等重金属的污染最为严重^[1]。研究表明, 土壤中含有的重金属有多种来源, 例如土壤母质和化学肥料、农药残留、工厂废水、固体垃圾等^[2-6]。农田施用超标的肥料重金属元素, 被植物吸收转运, 通过食物链进入人类饭桌, 造成贫血症、消化不良、神经系统失调以及肾功能损伤等一系列疾病, 对人们的身体健康构成威胁^[7-9]。

目前, 我国现行的相关标准有GB/T 23349—2020、NY/T 1978—2022、GB 38400—2019等, 规定了肥料中Hg、As、Pb、Cd、Cr含量的检测方法和限量要求, 这些指定的限量检测方法大多采用盐酸-硝酸(3:1)混合酸体系进行湿法消解, 湿法消解试剂消耗大且对于易挥发元素及易污染元素的测定不够准确^[10]。标准要求测定不同元素需要采用不同的检测器, 过程繁琐、检测时间长, 不利于通量分析, 故提出本方法作为现有国标、行标方法的拓展和延伸。

本方法通过优化微波消解前处理条件, 建立一种可用于多种类型肥料同时测定9种污染元素检测的方法。本文以肥料样品的养分含量为依据, 对具有不同特性的肥料样本进行了分类, 对消解方法进行了优化, 采用ICP-MS一次测定V、Cr、Co、Ni、As、Cd、Hg、Tl、Pb 9种常见污染元素, 该方法简单、准确、灵敏度高。

1 材料与方法

1.1 仪器设备和试剂

电感耦合等离子体质谱仪(SUPEC 7000 ICP-MS, 杭州谱育科技发展有限公司); 天平(PL 303梅特勒公司); 超级微波(EXPEC 790s, 杭州谱育科技发展有限公司); 纯水仪(Milli-Q Reference, Millipore); 高速粉碎机(DFT-200A, 温岭市林大机械有限公司)。

硝酸(HNO₃)、盐酸(HCl)、高氯酸(HClO₄)、氢氟酸(HF)、过氧化氢(H₂O₂)等均为优级纯。氩气: 高纯氩气(>99.999%), 氦气: 高纯氦气(>99.999%)。

元素标准物质(1000 mg/L)(V、Cr、Co、Ni、As、Cd、Hg、Tl、Pb、Rh、Re、Se、Ge和Au)、调谐液(1000 mg/L, Li、Co、In、U、Ce、Ba), 均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心。

清洗液: 含2.0 mg/L Au的2%硝酸溶液^[11]。

1.2 样品消解

有机肥料消解: 称取试样0.2 g(精确到0.001 g)

收稿日期: 2022-12-31; 录用日期: 2023-02-23

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFF0700804)。

作者简介: 孙元洁(1994-), 硕士, 工程师, 从事无机元素质谱分析方面的工作。E-mail: 911309463@qq.com。

通讯作者: 张丽娜, E-mail: zhanglina@caas.cn。

于聚四氟乙烯消解管中,加入 5 mL HNO₃、0.5 mL HF、0.5 mL H₂O₂,按照表 1 中微波消解程序对试样进行消解。消解程序结束后,取出消解管,用水将消解液转移、定容至 50 mL 容量瓶,混匀备用。

无机肥料消解:称取试样 0.2 g(精确到 0.001 g)于聚四氟乙烯消解管中,加入 2 mL 纯水和 2 mL 王水,置于电热板 100℃消解 1 h,用水将消解液转移、定容至 50 mL 容量瓶,混匀备用。

土壤调理剂消解:称取试样 0.2 g(精确到 0.001 g)于聚四氟乙烯消解管中,加入 3 mL 王水、1 mL HCl、2 mL HF,按照表 1 中微波消解程序对试样进行消解。消解程序结束后,取出消解管,用水将消解液转移、定容至 50 mL 容量瓶,混匀备用。

表 1 超级微波消解肥料程序

序号	升温时间 (min)	设定温度 (℃)	保持时间 (min)
1	5	110	5
2	10	240	20

1.3 ICP-MS 仪器条件与参数设置

以 10 μg/L Li、Co、In、U、Ce、Ba 对仪器调

谐操作,在各元素响应值达到要求的情况下,调节氦气流量降低干扰的同时使氧化物和双电荷比率均低于 2.0%。混合标液 ICP-MS 仪器条件与参数设置见表 2。

表 2 电感耦合等离子质谱仪检测参数

仪器参数	设定值	仪器参数	设定值
等离子体功率(W)	1600	碰撞气-He(mL/min)	1.12
冷却气(L/min)	14.0	蠕动泵转速(r/min)	25
辅助气(L/min)	1.0	驻留时间(ms)	10
雾化气(L/min)	1.20	采样深度(mm)	2.30
附加气(L/min)	0	池偏置电压(V)	-16

2 结果与分析

2.1 标准曲线及检出限

在表 2 的仪器条件下,按照“1.2 样品消解”中土壤调理剂消解方法消解,连续测量样品空白溶液 11 次,以 11 次空白纸标准偏差的 3 倍为检出限。由表 3 可知,9 种元素的方法检出限在 0.000500 ~ 0.0293 mg/kg,线性相关系数范围为 0.99997 ~ 1.00000。

表 3 标准曲线及检出限

元素	质量数	线性相关系数	标准曲线浓度范围(μg/L)	方法的检出限(mg/kg)
V	51	0.99999	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0	0.0293
Cr	52	0.99999	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0	0.0126
Co	59	0.99999	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0	0.00115
Ni	60	1.00000	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0	0.0224
As	75	0.99999	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0	0.00655
Cd	114	0.99998	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0	0.000525
Hg	202	1.00000	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0	0.00123
Tl	205	0.99997	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0	0.000500
Pb	206	0.99999	0/1.0/5.0/10.0/50.0/100.0/500	0.00210

2.2 消解条件优化

参照 GB/T 32741—2016,按照养分类型将样品分为无机肥料、有机肥料、土壤调理剂。按照其不同特性对消解条件进行优化。选取有代表性的有机肥料、无机肥料、土壤调理剂,调整消解过程中的用酸种类和量,在消解完全的基础上,采用目测消解效果和比对上机数据选择合适的消解方法。

2.2.1 有机肥料消解条件优化

有机肥料消解预实验显示,用 5 mL 硝酸对样品进行消解时,样品消解不完全,消解后溶液仍有未消解完成的样品残渣。为了保证更好的消解效果,在原有 5 mL 硝酸的消解体系上,增加了过氧化氢、氢氟酸和高氯酸,消解方案及消解结果如表 4 所示。

表4 不同消解体系对有机肥料中各元素的提取量 (mg/kg)

方案	消解体系	V	Cr	Co	Ni	As	Cd	Tl	Hg	Pb
1	5 mL HNO ₃ +0.5 mL HF	23.8	39.7	5.53	21.7	2.78	0.438	0.213	0.075	20.5
2	5 mL HNO ₃ +0.5 mL HF+0.5 mL H ₂ O ₂	23.9	42.1	5.51	22.1	2.55	0.452	0.200	0.076	22.1
3	5 mL HNO ₃ +1.0 mL HF+0.5 mL H ₂ O ₂	23.7	40.7	5.49	21.2	2.86	0.461	0.202	0.075	20.8
4	5 mL HNO ₃ +2.0 mL HF+0.5 mL H ₂ O ₂	23.8	43.8	5.56	23.6	2.85	0.465	0.205	0.077	22.4
5	5 mL HNO ₃ +0.5 mL HF+0.5 mL H ₂ O ₂ +1 mL HClO ₄	23.9	42.8	5.52	22.8	2.57	0.458	0.201	0.075	22.2
6	5 mL HNO ₃ +0.5 mL H ₂ O ₂	24.0	58.5	5.51	22.0	2.57	0.431	0.182	0.072	19.5

由表4可知,方案6在5 mL硝酸的基础上添加了0.5 mL过氧化氢对样品进行消解,过氧化氢作为氧化剂用于辅助增强对有机物的消解能力,结果显示,添加了过氧化氢的消解体系不能完全消解并释放有机肥料中的元素。方案2在添加了过氧化氢的基础上增加了氢氟酸参与消解,消解后溶液目测无样品残渣,样品消解完全,上机结果显示氢氟酸改善了有机肥料中元素的提取量。方案3、4在方案2的基础上进一步增加氢氟酸添加量,上机结果显示,增加氢氟酸添加量对有机肥料元素的提取量无改善。方案5在添加氢氟酸的基础上添加了高氯酸进行消解,结果显示,其余5种元素含量未发生明显改变,而铬的含量增大,怀疑是消解液中添加的高氯酸分解产生的Cl生成³⁵ClOH⁺、³⁷ClO⁺对铬产生了干扰^[12],故本文最终选择方案3。

2.2.2 土壤调理剂消解条件优化

土壤调理剂不同酸体系的对比结果如表5所示。方案3参照GB/T 23349—2020采用王水消解,实际消解实验中发现,王水体系消解效果较差,溶液浑浊且有灰黑色的样品残渣,原因是王水产生的大量气泡将少量样品冲至消解管上半部分,样品附着在管壁上,在后续的程序消解过程中无法参与消解反应,导致各元素测定值偏低。方案2,逆王水体系消解完成后溶液澄清但消解管底部有大量灰白色沉淀,原因是土壤调理剂中含有大量硅酸盐,元素有部分存在于硅酸盐晶体中,无法得到有效的消解,导致各元素测定值偏低。故在方案1中引入氢氟酸,氢氟酸是唯一能破坏土壤晶格,分解土壤中硅酸盐的酸^[13-14]。由表5可见,方案1引入氢氟酸后,存在晶格内的铊元素等得到释放,各元素的提取量增大。本文最终选择方案1进行土壤调理剂的消解实验。

表5 不同消解体系对土壤调理剂中各元素的提取量 (mg/kg)

方案	消解体系	V	Cr	Co	Ni	As	Cd	Tl	Hg	Pb
1	3 mL HNO ₃ +1 mL HCl+2 mL HF	220	188	42.2	123	0.604	0.144	1.24	0.025	9.76
2	3 mL HNO ₃ +1 mL HCl	211	179	41.2	130	0.497	0.104	1.05	0.024	7.93
3	1 mL HNO ₃ +3 mL HCl	203	170	40.1	129	0.199	0.101	0.95	0.024	6.89

无机肥料一般只含一种或少数几种营养元素,且该营养元素的含量高,多数无机肥料易溶于水,施用时常与灌溉相配合^[15]。无机肥料消解参照GB/T 23349—2020。

2.3 精密度和准确度

制备7份平行样进行方法精密度的测试,结果如表6~8可知,各分析元素测定的相对标准偏差均小于5.0%,方法具有较高的精密性。

本文采用对3种类型的肥料样品进行加标回收实验的方式考察方法的准确度。由表9~11可知,本文建立的有机肥料、土壤调理剂和无机肥料的消解对10种元素的加标回收范围为85.0%~110%,

达到回收率的置信范围,方法准确度较好。

2.4 样品检测

将市场抽取的24批次样品按照营养成分和限量要求分成有机肥料、土壤调理剂、无机肥料,采用本文建立的消解方法对样品进行消解,限量要求参照《肥料中有害物质限量要求》(GB 38400—2019),结果见表12~14。Cr、As、Cd、Hg、Tl等基本元素和V、Co、Ni等选做元素的测试结果均低于GB 38400—2019的限量要求,安全风险较低。其中土壤调理剂-5的Tl含量为1.24 mg/kg,在限量要求附近;有机肥料-4的Pb含量为66.6 mg/kg,已经超过了限量要求,存在较大的安全风险。

表 6 有机肥料方法精密度测试结果

元素名称	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6	平行样-7	平均值	相对标准偏差
	(mg/kg)							(%)	
V	23.8	23.9	23.7	23.8	23.9	24.0	23.0	23.7	1.4
Cr	39.7	42.1	40.7	43.8	42.8	41.5	42.5	41.9	3.3
Co	5.53	5.51	5.49	5.56	5.52	5.51	5.53	5.52	0.4
Ni	21.7	22.1	21.2	23.6	22.8	22.0	23.0	22.3	3.8
As	2.78	2.55	2.76	2.75	2.57	2.57	2.64	2.66	3.8
Cd	0.438	0.452	0.461	0.465	0.458	0.431	0.429	0.448	3.4
Hg	0.213	0.200	0.202	0.205	0.201	0.198	0.207	0.204	2.5
Tl	0.0746	0.0756	0.0746	0.0766	0.0746	0.0716	0.0724	0.0743	2.3
Pb	20.5	22.1	20.8	22.4	22.2	21.0	21.8	21.5	3.5

表 7 土壤调理剂方法精密度测试结果

元素名称	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6	平行样-7	平均值	相对标准偏差
	(mg/kg)							(%)	
V	221	219	221	222	216	216	214	218	1.5
Cr	181	177	177	179	180	179	179	179	0.8
Co	41.2	41.1	41.4	41.3	39.7	40.1	38.9	40.5	2.4
Ni	124	122	122	130	130	130	130	127	3.2
As	0.543	0.535	0.529	0.496	0.483	0.512	0.497	0.513	4.4
Cd	0.109	0.121	0.115	0.115	0.112	0.109	0.111	0.113	3.7
Hg	0.0313	0.0296	0.0321	0.0322	0.0304	0.0283	0.0323	0.0309	5.0
Tl	0.939	0.963	0.955	0.952	1.027	1.003	1.005	0.978	3.4
Pb	7.12	6.99	7.05	7.05	7.41	7.45	7.49	7.22	3.0

表 8 无机肥料方法精密度测试结果

元素名称	平行样-1	平行样-2	平行样-3	平行样-4	平行样-5	平行样-6	平行样-7	平均值	相对标准偏差
	(mg/kg)							(%)	
V	7.59	7.47	7.64	7.66	7.78	7.76	7.80	7.68	1.6
Cr	15.7	15.6	15.7	15.7	14.7	14.8	14.9	15.3	3.1
Co	3.27	3.26	3.23	3.31	3.40	3.53	3.36	3.35	3.2
Ni	7.19	7.04	7.17	7.13	6.71	6.68	6.76	6.92	3.2
As	6.17	6.33	6.26	6.28	6.32	6.50	6.37	6.32	1.6
Cd	0.0720	0.0747	0.0750	0.0749	0.0750	0.0691	0.0730	0.0736	3.2
Hg	0.0244	0.0234	0.0272	0.0256	0.0252	0.0259	0.0256	0.0255	4.8
Tl	0.191	0.184	0.176	0.184	0.182	0.180	0.186	0.182	2.1
Pb	2.74	2.55	2.55	2.53	2.72	2.70	2.74	2.63	3.7

表 9 有机肥料的加标回收率

元素名称	本底值 (mg/kg)	添加值 (mg/kg)	加标回收率 (%)	元素名称	本底值 (mg/kg)	添加值 (mg/kg)	加标回收率 (%)
V	28.2	10.00	96.4	Cd	0.223	1.00	97.3
Cr	14.1	10.00	102	Hg	0.0418	0.10	85.0
Co	4.53	10.00	103	Tl	0.317	1.00	93.7
Ni	9.3	10.00	101	Pb	12.2	10.00	97.3
As	1.94	1.00	104				

表 10 土壤调理剂的加标回收率

元素名称	本底值 (mg/kg)	添加值 (mg/kg)	加标回收率 (%)
V	220.00	100.00	102
Cr	99.30	100.00	95.0
Co	41.20	10.00	96.7
Ni	129.00	100.00	96.5
As	0.18	1.00	103
Cd	0.10	1.00	96.5
Hg	0.02	1.00	98.6
Tl	1.24	1.00	94.3
Pb	6.87	10.00	85.1

表 11 无机肥料的加标回收率

元素名称	本底值 (mg/kg)	添加值 (mg/kg)	加标回收率 (%)
V	26.9	10.00	110
Cr	15.9	10.00	108
Co	0.99	1.00	107
Ni	5.46	10.00	108
As	3.4	10.00	104
Cd	0.135	1.00	103
Hg	1.47	1.00	101
Tl	0.411	1.00	109
Pb	2.39	1.00	94.2

表 12 有机肥料中 9 种元素含量

(mg/kg)

元素名称	V	Cr	Co	Ni	As	Cd	Hg	Tl	Pb
有机肥料-1	92.7 ± 0.37	39.1 ± 0.56	21.3 ± 0.08	40.9 ± 0.12	5.34 ± 0.21	1.01 ± 0.043	0.0512 ± 0.0044	0.665 ± 0.04	24.5 ± 0.23
有机肥料-2	91.7 ± 1.3	44 ± 0.5	15.3 ± 0.22	33.3 ± 0.34	5.14 ± 0.14	1 ± 0.047	0.0557 ± 0.0024	0.599 ± 0.01	24.8 ± 0.41
有机肥料-3	94.2 ± 1.85	34.8 ± 0.62	15.1 ± 0.18	33.2 ± 0.57	5.44 ± 0.11	0.994 ± 0.044	0.227 ± 0.007	0.568 ± 0.01	24.9 ± 0.17
有机肥料-4	31.9 ± 0.32	20.6 ± 0.36	5.81 ± 0.04	14.8 ± 0.2	2.71 ± 0.071	1.91 ± 0.017	0.106 ± 0.0185	0.573 ± 0.01	66.6 ± 0.28
有机肥料-5	28.2 ± 0.11	14.1 ± 0.12	4.53 ± 0.072	9.3 ± 0.036	1.94 ± 0.067	0.223 ± 0.011	0.0418 ± 0.0098	0.317 ± 0.01	12.2 ± 0.12
有机肥料-6	12.1 ± 0.74	2.28 ± 0.19	2.99 ± 0.084	6.23 ± 0.16	1.65 ± 0.046	0.265 ± 0.025	0.0731 ± 0.011	0.101 ± 0.0026	10.1 ± 0.28
有机肥料-7	23.03 ± 0.26	16.5 ± 0.19	5.53 ± 0.0045	15 ± 0.062	2.24 ± 0.155	0.419 ± 0.0088	0.0746 ± 0.0079	0.224 ± 0.0047	21.8 ± 0.17
有机肥料-8	51.7 ± 0.16	80.4 ± 0.34	9.9 ± 0.1	23.9 ± 0.28	2.27 ± 0.073	0.238 ± 0.023	0.0534 ± 0.0041	0.375 ± 0.011	14.7 ± 0.055
限量要求	325	150	100	600	15	3	2	2.5	50

注: n=3。下同。

表 13 土壤调理剂中 9 种元素含量

(mg/kg)

元素名称	V	Cr	Co	Ni	As	Cd	Hg	Tl	Pb
土壤调理剂-1	3.59 ± 0.014	0.095 ± 0.013	3.93 ± 0.029	6.53 ± 0.057	0.0465 ± 0.0027	0.0753 ± 0.0025	0.0629 ± 0.019	0.00877 ± 0.000052	0.00594 ± 0.0053
土壤调理剂-2	26.3 ± 0.27	63.2 ± 0.92	5.86 ± 0.12	20.5 ± 0.19	4.2 ± 0.049	0.92 ± 0.0039	0.317 ± 0.031	0.303 ± 0.011	25.6 ± 0.38
土壤调理剂-3	—	0.229 ± 0.021	0.0174 ± 0.0019	0.185 ± 0.032	0.00218 ± 0.0023	0.0027 ± 0.00097	0.014 ± 0.0042	—	0.0228 ± 0.013
土壤调理剂-4	12 ± 0.14	12.9 ± 0.2	1.42 ± 0.037	4.42 ± 0.054	4.56 ± 0.072	0.0578 ± 0.011	0.0496 ± 0.0033	0.145 ± 0.0045	1.31 ± 0.0202
土壤调理剂-5	220 ± 1.8	99.3 ± 0.99	41.2 ± 0.18	129 ± 1.1	0.179 ± 0.014	0.1 ± 0.0055	0.0249 ± 0.004	1.24 ± 0.018	6.87 ± 0.11
土壤调理剂-6	15.4 ± 0.14	14.6 ± 0.088	2.24 ± 0.014	5.78 ± 0.2	5.52 ± 0.12	0.339 ± 0.015	0.167 ± 0.005	0.184 ± 0.00054	3.43 ± 0.049
限量要求	325	150	100	600	15	3	2	2.5	50

表 14 无机肥料中 9 种元素含量

(mg/kg)

元素名称	V	Cr	Co	Ni	As	Cd	Hg	Tl	Pb
无机肥料-1	3.23 ± 0.2	0.488 ± 0.046	0.0239 ± 0.0025	0.253 ± 0.0077	0.232 ± 0.011	0.0113 ± 0.00095	0.0102 ± 0.0036	0.00146 ± 0.00041	0.0274 ± 0.0033
无机肥料-2	5.9 ± 0.21	5.2 ± 0.056	0.176 ± 0.006	1.89 ± 0.027	0.156 ± 0.02	0.416 ± 0.019	0.0174 ± 0.0019	0.00656 ± 0.00043	1.82 ± 0.019
无机肥料-3	6.45 ± 0.32	0.136 ± 0.0021	0.0049 ± 0.0016	0.038 ± 0.027	0.188 ± 0.026	0.0081 ± 0.0043	0.00209 ± 0.0013	—	0.0601 ± 0.002
无机肥料-4	6.36 ± 0.12	1.91 ± 0.06	33.5 ± 0.83	19.3 ± 0.29	0.202 ± 0.02	1.71 ± 0.089	0.00546 ± 0.00058	0.378 ± 0.009	0.125 ± 0.0077
无机肥料-5	7.17 ± 0.1	4.11 ± 0.042	3.24 ± 0.04	2.09 ± 0.066	1.2 ± 0.022	1.64 ± 0.036	0.0163 ± 0.0056	0.0262 ± 0.0018	0.311 ± 0.011
无机肥料-6	54.9 ± 4.5	65.4 ± 5.6	3.47 ± 0.26	16.6 ± 1.6	12.1 ± 1.0	0.934 ± 0.064	0.0317 ± 0.0019	0.378 ± 0.009	115 ± 8.3
无机肥料-7	58.9 ± 0.93	21.9 ± 0.53	5.19 ± 0.11	18.6 ± 0.21	1.49 ± 0.035	1.14 ± 0.064	0.0119 ± 0.0022	0.262 ± 0.017	0.953 ± 0.011
无机肥料-8	26.9 ± 1.1	15.9 ± 0.49	0.99 ± 0.015	5.46 ± 0.28	3.4 ± 0.12	0.135 ± 0.015	1.47 ± 0.073	0.411 ± 0.05	2.39 ± 0.088
无机肥料-9	9.13 ± 0.19	1 ± 0.059	16.4 ± 0.29	9.66 ± 0.23	0.169 ± 0.02	0.285 ± 0.011	0.0208 ± 0.0088	0.299 ± 0.0035	0.0907 ± 0.0085
无机肥料-10	4.53 ± 0.16	1.37 ± 0.017	11 ± 0.17	14.2 ± 0.4	5.55 ± 0.11	0.297 ± 0.012	0.0101 ± 0.0039	0.0495 ± 0.0025	0.262 ± 0.012
限量要求	325	500	100	600	50	10	5	2.5	200

3 结论

本文建立了微波消解-ICP-MS测定多种肥料中9种污染元素的方法。将肥料样品根据养分类型分为有机肥料、无机肥料、土壤调理剂,根据其特性分别对消解条件进行优化,通过比较不同混酸体系对样品中V、Cr、Co、Ni、As、Cd、Hg、Tl、Pb 9种元素的提取效果,确定了最优的消解方法。本文按照优化的消解方法对实际样品的准确度、精密度、线性相关系数、加标回收率、检出限、定量限等指标对本方法进行验证。方法检出限范围为0.000500~0.0293 mg/kg,加标回收率为85.0%~110%,表明本方法具有较好的准确度和精密度,可为不同类型肥料的准确测定提供简便、可靠的方法支持。

参考文献:

- [1] 蔡美芳,李开明,谢丹平,等. 我国耕地土壤重金属污染现状与防治对策研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(S2): 223-230.
- [2] Yang Q, Wang R, Ren S, et al. Practical survey on antibiotic-resistant bacterial communities in livestock manure and manure-amended soil[J]. Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 2015, 51(1): 1-10.
- [3] Ma C, Liu Y N, Liang L, et al. Effects of combined application of chemical fertilizer and organic manure on wheat yield and leaching of residual nitrate-N in dryland soil[J]. The Journal of Applied Ecology, 2018, 29(4): 1240-1248.
- [4] Yang Q Q, Li Z Y, Li X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, 642: 690-700.
- [5] Bhatti S S, Sambyal V, Singh J, et al. Analysis of soil characteristics of different land uses and metal bioaccumulation in wheat grown around rivers: Possible human health risk assessment[J]. Environment, Development and Sustainability, 2017, 19(2): 571-588.
- [6] Wang J, Mi W, Song P, et al. Cultivation ages effect on soil physicochemical properties and heavy metal accumulation in greenhouse soils[J]. Chinese Geographical Science, 2018, 28(4): 717-726.
- [7] Jun W, Wenkui M, Peipei S, et al. Cultivation ages effect on soil physicochemical properties and heavy metal accumulation in greenhouse soils[J]. Chinese Geographical Science, 2018, 28(4): 717-726.
- [8] Liang Y Y, Yi X Y, Dang Z, et al. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of a tailing pond in Guangdong, China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2017, 14(12): 1557-1573.
- [9] Memon A R, Schr Der P. Implications of metal accumulation mechanisms to phytoremediation[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2009, 16(2): 162-175.
- [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] 卢水森,李鹰,李剑,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地表水中汞及其记忆效应的消除[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(10): 1222-1224.
- [12] 王音,沈勇猛,张健. ICP-MS在土壤元素分析中的应用进展[J]. 广州化工, 2022, 50(6): 40-42, 50.
- [13] 孙秀萍,高朝勇,张瑜龙,等. ICP-MS法测定土壤中稀土元素的消解条件研究[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(7): 1403-1409.
- [14] Novozamsky I, Lee H, Houba V. Sample digestion procedures for trace element determination[J]. Mikrochimica Acta: An International Journal for Physical and Chemical Methods of Analysis, 1995(3/4): 119.
- [15] 贺香云. 有机肥料与无机肥料的配合施用[J]. 山西农业, 2004(5): 1.

Determination of 9 kinds of metal elements in fertilizers by super microwave digestion and ICP-MS

SUN Yuan-jie¹, CHEN Qing², XIAO Xiang-nv^{3, 4}, LI Ying¹, LI Jian¹, YU Xiao-feng¹, ZHANG Li-na^{3, 4*} [1. Hangzhou Puyu Technology Development Company Limited. Hangzhou Zhejiang 310052; 2. Hangzhou Puju Medical Technology Company Limited. Hangzhou Zhejiang 310052; 3. Major Platform Center, Institute of Crop Sciences, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081; 4. Scientific Instruments and Equipment Verification and Evaluation Center of China Instruments and Apparatus Society (Bioscience Station), Beijing 100089]

Abstract: A method for the determination of nine pollutant elements, namely V, Cr, Co, Ni, As, Cd, Hg, Tl and Pb in various types of fertilizers was established by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), super microwave digestion and optimization of the digestion conditions for different types of fertilizers. The linear correlation coefficients of this method were all greater than 0.9999, and the limits of detection of the method were in the range of 0.000500-0.0293 mg/kg. The recoveries of the spiked elements were 85.0%-110%, and the method is sensitive and accurate, which can realize the accurate determination of the multiple elements in different types of fertilizer samples.

Key words: inorganic fertilizer; organic fertilizer; soil conditioner; super microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; metal elements