

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.23614

多种方法测定化肥中总镁含量的比较研究

黄河清^{1, 2}, 王露¹, 杨一^{1, 2*}

(1. 上海化工院检测有限公司, 上海 200062; 2. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062)

摘要: 研究建立了微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES 法) 以及原子吸收分光光度法 (AAS 法) 测定化肥中镁元素含量的检测方法。分别使用新方法和国家标准 GB/T 19203—2003 中的传统方法, 对 2 种复合肥料标准物质以及 15 种不同产地、不同镁源、不同镁含量的化肥样品进行测定。*t* 检验结果表明微波消解法与 GB/T 19203—2003 中硝酸-高氯酸电热板消解法的提取结果无显著性差异; ICP-OES 法、AAS 法和 GB/T 19203—2003 中容量法的测定结果无显著性差异。ICP-OES 法与 AAS 法的回收率、精密度均优于容量法。微波消解-ICP-OES 法的标准物质回收率分别为 110%、108%, 6 次平行测定的相对标准偏差为 0.80%。微波消解-AAS 法的标准物质回收率分别为 109%、108%, 6 次平行测定的相对标准偏差为 1.29%。与 AAS 法相比, ICP-OES 法的精密度和标准曲线决定系数均更优, 标准曲线线性范围更宽, 且在实验过程中更加简便、环保, 更适用于化肥样品的分析测定。

关键词: 镁含量; 电感耦合等离子体发射光谱法; 原子吸收分光光度计法; 微波消解; 化肥

镁元素是植物生长所需的中量元素之一, 是作物生长过程中需要量仅次于氮、磷、钾的必需营养元素。镁是叶绿素中不可缺少的组成部分, 同时还会参与调节细胞的 pH 和阴阳离子平衡, 激活一些含有磷酸盐基团的酶反应^[1-4]。因此, 肥料中镁含量的测定是否准确、检测时间的多少对生产、销售、监管有着重要意义。

目前我国现行的镁含量检测国家标准为《复混肥料中钙、镁、硫含量的测定》(GB/T 19203—2002), 标准中使用了高氯酸、硝酸电热板消煮的方法制备样品溶液, 再使用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 容量法测定镁含量。标准中使用高氯酸进行消解, 主要是针对含有有机质的肥料样品, 对于不含有有机质的复合肥料样品可直接使用王水进行消解^[5]。而容量法需要分别测定钙镁总量以及总钙含量, 再通过差减法计算总镁含量, 肥料样品中含有的其他金属元素也会干扰测定, 或是影响研究人员对滴定终点的判断。传统方法操作繁琐、耗时耗力, 已经无法满足当今行业的需求。

国际上, 美国、日本等国家均有使用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES 法) 或原子吸收分

光光度法 (AAS 法) 测定肥料中镁含量的检测标准。我国行业标准中仅有针对水溶肥的标准《水溶肥料钙、镁、氯含量的测定》(NY/T 1117—2010)。各相关标准所使用的提取与分析方法详见表 1。

微波消解法^[6]相较于传统电热板消煮, 更加自动化, 能够将试验人员从耗时耗力的前处理工作中解放出来, 同时能够避免由于局部爆沸而导致的溶液溅出。检测方法方面, 与传统容量法相比, ICP-OES 法以及 AAS 法两种仪器分析方法测定复合肥料中镁含量, 操作简单快捷, 分析速度快、节省时间、减少人员劳动强度。

本研究建立了微波消解-ICP-OES 法以及 AAS 法测定复合肥料中镁元素含量的检测方法, 验证了 2 种方法的准确性、精密度和适用性。研究选取 2 种复合肥料标准物质以及 15 种不同产地、不同镁源、不同镁含量的化肥样品作为研究对象, 前处理方面: 分别使用王水微波消解法与 GB/T 19203—2003 中的硝酸-高氯酸电热板消解法制备样品溶液, 使用 ICP-OES 法进行测定, 比较了不同提取方法对测定结果的影响; 检测方面: 分别使用 ICP-OES 法、AAS 法以及 GB/T 19203—2003 中的容量法对 2 种标准物质以及 15 种化肥样品进行测定, 分析比较了 3 种方法的测定结果, 为国家标准 GB/T 19203—2003 的修订提供了技术支持和依据。

收稿日期: 2023-10-07; 录用日期: 2023-12-11

作者简介: 黄河清 (1989-), 高级工程师, 硕士研究生, 从事肥料和土壤调理剂检测及标准化工作。E-mail: huanghqmsds@163.com。

通讯作者: 杨一, Email: yy@ghs.cn。

表 1 国内外肥料标准对比表

标准编号及名称	来源	提取方法	分析方法
AOAC 2017.02 肥料中砷、镉、钙、铬、钴、铜、铁、铅、镁、锰、钼、镍、硒和锌的测定	美国	硝酸 + 盐酸微波消解	ICP-OES 法
AOAC 965.09 肥料中微量元素原子吸收法 (Ca、Cu、Fe、Mg、Mn、Zn)	美国	化肥: 盐酸 含有机质肥料: 500℃灼烧 1h, 再加盐酸 含玻璃质微量元素: 高氯酸 + 氢氟酸或高氯酸 + 盐酸	AAS 法
肥料等试验法 (2022)	日本	550℃灰化 + 盐酸 450℃灰化 + 王水	AAS 法 ICP-OES 法
NY/T 1117—2010 水溶肥料 钙、镁、硫、氯含量的测定	中国农业行标	水浴振荡	AAS 法 ICP-OES 容量法

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

主要仪器包括电感耦合等离子体发射光谱仪 (iCAP 7400 Duo MFC)、原子吸收分光光度计 (PinAAcle 900T)、分析天平 (0 ~ 220 g, 0.1 mg)、移液器 (1 ~ 10 mL、100 ~ 1000 μ L)、微波消解仪 (MARS 6)、石墨电加热板 (DB-2EFS)。

主要试剂包括硝酸 (优级纯)、高氯酸 (优级纯)、盐酸 (优级纯)、盐酸溶液 (1+1)、氯化镧溶液 (20 g/L)、盐酸羟胺、乙二胺、三乙醇胺溶液 (1+3)、氢氧化钾溶液 (200 g/L)、淀粉溶液 (10 g/L)、氨-氯化铵缓冲溶液 (pH \approx 10)、孔雀石绿指示液 (1 g/L)、钙黄绿素-甲基百里香草酚蓝

指示剂 (简称钙黄绿素指示剂)、酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂。实验中所使用的试剂药品除已注明纯度外, 均为 AR 级试剂, 实验中所使用水均为一级水。

镁单元素溶液标准物质 [GBW (E) 080126, 1000 μ g/mL]、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液 [GBW (E) 083389, 0.02002 mol/L]

1.2 实验样品

研究共选用了 2 种复合肥料标准物质 [GBW06135, Mg (0.81 \pm 0.10)%; GBW06140, Mg (0.74 \pm 0.10)%], 以及 15 种不同产地、不同镁源、不同镁含量的化肥样品, 样品信息详见表 2。样品均迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径试验筛。

表 2 样品信息

样品编号	样品名称	产地	基础肥料	主要镁源
1	复合肥料	广西	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、钙镁磷肥	钙镁磷肥
2	复合肥料	贵州	硝铵溶液、磷酸一铵、粉状硫酸钾	磷酸一铵
3	复合肥料	河北	液氨、硫酸、磷酸、硫酸钾、海泡石、普通过磷酸钙	海泡石、过磷酸钙
4	复合肥料	河北	液氨、硫酸、磷酸、磷酸一铵、氯化钾、过磷酸钙、镁粉	过磷酸钙、镁粉
5	复合肥料	河北	液氨、硫酸、磷酸、磷酸一铵、硫酸钾、过磷酸钙、海泡石、镁粉	海泡石、过磷酸钙、镁粉
6	复合肥料	黑龙江	尿素、硫酸铵、磷酸、氧化镁、有机质、氯化钾、硫酸钾	氧化镁
7	复合肥料	山东	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、钙镁磷肥	钙镁磷肥、磷酸一铵
8	水溶肥料	山东	尿素、工业级磷酸一铵、硝酸钾、磷酸二氢钾、硫酸镁、螯合钙	硫酸镁
9	复合肥料	四川	硫酸铵、尿素、磷酸一铵、硫酸钾、氧化镁	氧化镁、磷酸一铵
10	复合肥料	四川	尿素、磷酸一铵、氯化钾、硫酸镁	磷酸一铵、硫酸镁
11	水溶肥料	四川	硝酸钙、硝酸镁、EDTA-Zn、EDTA-Cu、EDTA-Mn	硝酸镁
12	复合肥料	云南	尿素、磷酸一铵、氯化铵钾、氯化钾、过磷酸钙	磷酸一铵、过磷酸钙
13	复合肥料	云南	尿素、磷酸一铵、硫酸钾、氯化钾、硫酸铵、钙镁磷肥、硫酸锌	磷酸一铵、钙镁磷肥
14	复合肥料	云南	氯化铵、过磷酸钙、氯化钾	过磷酸钙
15	磷酸一铵	云南	磷酸一铵	磷酸一铵

1.3 试验步骤

1.3.1 样品中镁的提取

1.3.1.1 硝酸-高氯酸电热板消解法 制备方法详见 GB/T 19203—2003 3.3.2 节。

1.3.1.2 王水微波消解法 准确称取约 1 g 试样, 将试样转至消化容器内, 防止试样粘在容器壁上。将微波消解管置于通风橱中, 缓慢加入 10 mL 王水, 在室温下静置 1 h, 对样品进行预消化, 若 1 h 后样品仍继续与王水发生反应, 则需静置过夜。最终待消解管中气泡完全消退后将其密封, 放入微波消解仪中(若样品与王水反应过于剧烈, 需考虑适当减少称样量)。设置消解仪升温程序: 在 10 min 内调节温度缓慢地从室温上升到 160℃, 在第 2 个 10 min 内保持温度在 160℃。完成消化后冷却至室温, 将消化液转移到 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 干过滤, 弃去最初几毫升滤液, 待用。

1.3.2 镁含量测定

1.3.2.1 EDTA-2Na 容量法 测定方法详见 GB/T 19203—2003 3.4 节。

1.3.2.2 ICP-OES 法 仪器条件: 等离子观测模式: 垂直; 射频发生器输出功率: 1.15 kW; 雾化器流量: 0.7 L/min; 辅助气流量: 0.5 L/min; 最大积分时间: 30 s; 样品冲洗时间: 55 s; 波长: 285.213 nm。(本仪器条件只针对于型号为 iCAP 7400 Duo MFC 的电感耦合等离子体发射光谱仪)

分别吸取镁单元素溶液标准物质 0.0、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0、10.0 mL 于 7 个 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。配制质量浓度分别为 0、2、5、10、20、40、100 mg/L 的镁系列标准溶液。用 ICP-OES 测得镁系列标准溶液的辐射强度, 以各标准溶液中镁的质量浓度为横坐标, 相应的辐射强度为纵坐标, 绘制标准曲线或得出回归方程。取 1.3.1.1 或 1.3.1.2 中的滤液进样测定, 每个样品进行 2 次平行测定, 取 2 次测定结果的算数平均值为镁含量测定结果。

镁含量 ω_1 , 以镁的质量分数 (%) 表示, 按式 (1) 计算:

$$\omega_1 = \frac{\rho_1 \times D_1 \times V}{m_0 \times 10^4} \quad (1)$$

式中: V 为样品定容体积, mL; m_0 为试料质量的数

值, g; ρ_1 为由标准曲线所得样品溶液中镁的质量浓度, mg/L; D_1 为测定时试样溶液的稀释倍数。

1.3.2.3 AAS 法 仪器条件: 分析波长: 285.21 nm; 狭缝宽度: 0.7 nm; 火焰类型: 乙炔/空气; 乙炔流量: 2.0 L/min; 空气流量: 10.0 L/min; 观测高度: 0.0 mm。(本仪器条件只针对于型号为 PinAAcle 900T 的原子吸收分光光度计)

吸取镁单元素溶液标准物质 0.50 mL 于 100 mL 容量瓶中, 加入 10 mL 盐酸溶液, 用水定容, 配制质量浓度为 5 mg/L 的镁标准溶液。再分别吸取 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mL 镁标准溶液于 6 个 50 mL 容量瓶中, 分别加入 2 mL 盐酸溶液和 2.5 mL 氯化镧溶液, 用水定容, 混匀, 配制质量浓度分别为 0.00、0.025、0.05、0.10、0.15、0.20 mg/L 的镁系列标准溶液。使用 AAS 在波长 285.21 nm 处, 使用贫燃性空气-乙炔火焰, 以镁含量为 0 mg/L 的标准溶液为参比溶液调零, 测定各标准溶液的吸光值。以各标准溶液镁的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 相应吸光值为纵坐标, 绘制工作曲线。

吸取一定体积的试样溶液 (1.3.1.1 或 1.3.1.2) 于 50 mL 容量瓶内, 加入 2 mL 盐酸溶液和 2.5 mL 氯化镧溶液, 用水定容, 混匀。在与测定标准系列溶液相同的仪器条件下, 测定其吸光值, 在工作曲线上查出相应镁的质量浓度。每个样品进行 2 次平行测定, 取 2 次测定结果的算数平均值为镁含量的测定结果。

镁含量 ω_2 , 以镁的质量分数 (%) 表示, 按式 (2) 计算:

$$\omega_2 = \frac{\rho_2 \times D_2 \times V}{m_0 \times 10^4} \quad (2)$$

式中: V 为样品定容体积, mL; m_0 为试样质量的数值, g; ρ_2 为由标准曲线所得样品溶液中镁的质量浓度, mg/L; D_2 为测定时试样溶液的稀释倍数。

2 结果与分析

2.1 提取方法的比较研究

分别使用硝酸-高氯酸电热板消解法和王水微波消解法处理 2 个复合肥料标准物质以及 15 个化肥样品, 使用 ICP-OES 法测定样品溶液, 测定结果详见表 3。

表3 不同提取方法的测定结果 (%)

样品编号	样品名称	镁含量	
		硝酸-高氯酸 电热板消解	王水微波 消解
GBW06135	复合肥料标准物质	0.90	0.89
GBW06140	复合肥料标准物质	0.80	0.80
1	复合肥料	1.18	1.16
2	复合肥料	0.85	0.76
3	复合肥料	1.74	1.78
4	复合肥料	1.15	1.04
5	复合肥料	3.38	3.46
6	复合肥料	2.62	2.62
7	复合肥料	0.92	0.89
8	水溶肥料	0.18	0.18
9	复合肥料	3.34	2.89
10	复合肥料	0.60	0.51
11	水溶肥料	1.98	1.72
12	复合肥料	0.34	0.31
13	复合肥料	0.35	0.38
14	复合肥料	0.32	0.28
15	磷酸一铵	1.12	1.01

2.1.1 *t* 检验

将上述 17 个样品作为研究对象,应用 *t* 检验法分别研究 2 种前处理方法对肥料中镁含量的测定

表4 硝酸-高氯酸电热板消解法和王水微波消解法精密度测定 (%)

方法	镁含量						相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	
硝酸-高氯酸 电热板消解法	1.14	1.16	1.12	1.14	1.15	1.13	1.24
王水微波消解法	1.04	1.04	1.06	1.04	1.05	1.04	0.80

2.2 检测方法的比较研究

使用王水微波消解法处理 2 个复合肥料标准物质以及 15 个化肥样品,分别使用 ICP-OES 法、AAS 法和容量法测定样品溶液,测定结果详见表 5。

由于 1、3、5、9、15 号样品溶液在容量法测定过程中无法判定滴定终点,因此无法通过容量法测定这 5 个样品中的镁含量。

2.2.1 *t* 检验

对 3 种检测方法的测定结果两两进行 *t* 检验,选择检验的显著性水平 α 为 0.05,检验结果详见表

结果是否存在显著性差异。

t 检验法检验步骤^[7]: ①选择检验的显著性水平 α ; ②计算相当于 n 个差值的平均值 $\bar{x}_d = \frac{\sum (x_a - x_b)}{10}$

和标准偏差 S_d ; ③查找自由度为 $n-1$ 的 $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$; ④计算 $u = t_{1-\frac{\alpha}{2}} \frac{S_d}{\sqrt{n}}$; ⑤如果 $|\bar{x}_d| > u$, 则认为 2 种方法的测定值存在显著性差异, 否则认为没有显著性差异。

选择检验的显著性水平 α 为 0.05, 当自由度为 16 时, $t_{0.975} = 2.1199$, $|\bar{x}_d| = 0.06308$, $u = 0.06519$, 说明对于化学肥料样品, 王水微波消解法与 GB/T 19203—2003 中的硝酸-高氯酸电热板消解法没有显著差异。

2.1.2 方法回收率

硝酸-高氯酸电热板消解法测定 2 个标准物质的回收率分别为 111%、108%; 王水微波消解法测定 2 个标准物质的回收率分别为 110%、108%, 2 种方法的回收率基本相当。

2.1.3 方法精密度

分别使用硝酸-高氯酸电热板消解法和王水微波消解法处理 4 号样品, 使用 ICP-OES 法测定样品溶液, 进行 6 次平行测定, 并计算 6 次测定结果的相对标准偏差, 测定结果详见表 4。根据 2 种方法的精密度测定结果比较可知, 王水微波消解法的精密度略优于硝酸-高氯酸电热板消解法。

6. *t* 检验结果表明, 对于化学肥料样品, 3 种检测方法的测定结果之间均无显著差异。

2.2.2 标准曲线线性范围与线性方程

ICP-OES 法: 以镁系列标准溶液强度为纵坐标, 相应镁质量浓度 (mg/L) 为横坐标绘制标准曲线, 线性方程为 $y = 12.12x + 2.304$, 决定系数 (R^2) 为 0.9999。

AAS 法: 以镁系列标准溶液吸光度为纵坐标, 相应镁质量浓度 (mg/L) 为横坐标绘制标准曲线, 线性方程为 $y = 1.65958x + 0.00761$, R^2 为 0.9993。

表 5 不同检测方法的测定结果

(%)

样品编号	样品名称	镁含量		
		ICP-OES 法	AAS 法	容量法
GBW06135	复合肥料标准物质	0.89	0.88	0.99
GBW06140	复合肥料标准物质	0.80	0.80	0.87
1	复合肥料	1.16	1.21	—
2	复合肥料	0.76	0.76	0.73
3	复合肥料	1.78	1.82	—
4	复合肥料	1.04	1.06	1.01
5	复合肥料	3.46	3.46	—
6	复合肥料	2.62	2.81	2.64
7	复合肥料	0.89	0.88	0.88
8	水溶肥料	0.18	0.16	0.16
9	复合肥料	2.89	2.99	—
10	复合肥料	0.51	0.43	0.51
11	水溶肥料	1.72	1.76	1.77
12	复合肥料	0.31	0.30	0.36
13	复合肥料	0.38	0.42	0.35
14	复合肥料	0.28	0.26	0.24
15	磷酸一铵	1.01	0.91	—

表 6 不同检测方法的测定结果

方法比较	$ \bar{x}_d $	S_d	自由度	$t_{0.975}$	u	判断
ICP-OES 法—容量法	0.01012	0.0470	11	2.2010	0.02986	通过
AAS 法—容量法	0.00111	0.0758	11	2.2010	0.04816	通过
ICP-OES 法—AAS 法	0.01043	0.0639	16	2.1199	0.03285	通过

由结果可知, 2 种方法系列标准曲线的 R^2 均大于 0.999, ICP-OES 法略优于 AAS 法。且 2 种方法的线性范围并不相同, ICP-OES 法为 0 ~ 100 mg/L, AAS 法为 0 ~ 0.2 mg/L。

2.2.3 方法精密度

使用王水微波消解法处理 4 号样品, 分别使用

ICP-OES 法、AAS 法以及容量法测定样品溶液, 进行 6 次平行测定, 并计算 6 次测定结果的相对标准偏差, 测定结果详见表 7。结果表明, ICP-OES 法精密度略优于 AAS 法, 2 种仪器法的精密度均优于容量法。

表 7 3 种方法精密度测定

(%)

方法	镁含量						相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6	
容量法	1.01	1.02	1.08	1.09	1.13	1.11	4.45
ICP-OES 法	1.04	1.04	1.06	1.04	1.05	1.04	0.80
AAS 法	1.06	1.05	1.06	1.06	1.09	1.07	1.29

2.2.4 方法回收率

使用王水微波消解法处理 2 个标准物质, 分别使用 ICP-OES 法、AAS 法以及容量法测定样品溶液。ICP-OES 法测定 2 个标准物质的回收率分别为 110%、108%; AAS 法测定 2 个标准物质的回收率分别为 109%、108%; 容量法测定 2 个标准物质的回收率分别为 122%、118%。ICP-OES 法与 AAS 法的回收率基本相当, 且均优于容量法。

2.2.5 最低检测质量浓度

除不称取样品外, 其余操作依据本研究 1.3.1.2 中消解的实验步骤进行, 得到样品空白溶液。分别使用 ICP-OES 法与 AAS 法测定空白溶液 10 次, 并计算 2 种方法的最低检测浓度。ICP-OES 法测得 10 次空白质量浓度的标准偏差为 0.0479, 最低检测质量浓度用 3 倍标准偏差计算, 得 0.14 mg/L。AAS 法测得 10 次空白质量浓度的标准偏差为 0.00015, 最低检测质量浓度用 3 倍标准偏差计算, 得 0.00045 mg/L。AAS 法的最低检出浓度远低于 ICP-OES 法, 即 AAS 法的灵敏度远高于 ICP-OES 法。

3 讨论

研究表明, 2 种仪器法的准确度与精密度均优于传统容量法, 同时, 容量法无法测定的 5 个化肥样品, 但 2 种仪器法均能顺利地进行测定。

2 种仪器法相比, 2 种方法的回收率基本相当, ICP-OES 法的精密度与标准曲线 R^2 均略优于 AAS 法, 虽然 AAS 法的最低检出浓度低于 ICP-OES 法, 但 ICP-OES 法的线性范围 (0 ~ 100 mg/L) 相较于 AAS 法 (0 ~ 0.2 mg/L) 更宽, 即 ICP-OES 法更适用于含量较高的样品。镁元素作为肥料中的中量元素, 其在化肥产品中的含量一般会高于 1%, ICP-OES 法可以在检测过程中减少样品溶液的稀释倍数, 以减少潜在的测量误差。另一方面, 相较于 AAS 法, ICP-OES 法的化学干扰更小, 在测定化肥中的镁元素时无需加入掩蔽剂氯化镧, 既简化了分析步骤, 也减少了化学试剂的使用, 更为安全环保。

4 结论

本研究建立了微波消解-ICP-OES 法以及 AAS 法测定化肥中镁元素含量的检测方法, 验证了 2 种

方法的准确性、精密度, 并与 GB/T 19203—2003 中传统方法进行了比较。前处理方面: 王水微波消解法与 GB/T 19203—2003 中的硝酸-高氯酸电热板消解法相比, t 检验结果表明 2 种提取方法的结果无显著性差异, 2 种方法的回收率、精密度基本相当, 微波消解法略优于 GB/T 19203—2003 中方法。检测方法方面: 比较了 ICP-OES 法、AAS 法和 GB/T 19203—2003 中容量法, t 检验结果表明 3 种检测方法的结果无显著性差异, ICP-OES 法与 AAS 法的回收率、精密度均优于容量法。且 2 种仪器法避免了容量法由于样品溶液中无法判定滴定终点而无法测定镁含量的情况, 样品适用性更广。2 种仪器方法均方便快捷、准确度高、精密度高、适用性广, 能够大大缩短检测的时间, 非常适用于大量样品的批量分析。

微波消解-ICP-OES 法标准物质回收率分别为 110%、108%, 6 次平行测定的相对标准偏差为 0.80%。微波消解-AAS 法标准物质回收率分别为 109%、108%, 6 次平行测定的相对标准偏差为 1.29%。2 种仪器方法的准确度基本相当, ICP-OES 法的精密度与标准曲线 R^2 均略优于 AAS 法, 虽然 AAS 法的灵敏度较高, 但 ICP-OES 法的线性范围更宽, 因此 ICP-OES 法更适用于镁元素含量普遍较高的化肥样品。同时, ICP-OES 法无需加入掩蔽剂, 更加简便且安全环保。

参考文献:

- [1] 奚振邦, 黄培钊, 段继贤. 现代化学肥料学 (增订版) [M]. 北京: 中国农业出版社, 2013.
- [2] 许秀成, 苗俊艳, 侯翠红, 等. 植物营养与人类健康 [J]. 肥料与健康, 2022, 49 (6): 21-24.
- [3] 朱希茹, 姜润, 连祯雯, 等. 肥料-土壤-作物系统镁-磷营养互作研究进展 [J]. 中国土壤与肥料, 2022 (5): 211-216.
- [4] 杨自超, 杨博兰, 刘建琦, 等. 氨基酸螯合钙铁镁与硼配施对花生生长和产量的影响 [J]. 肥料与健康, 2023, 50 (2): 36-39.
- [5] 山添文雄, 越野正义, 藤井国博, 等. 肥料分析方法详解 (修订本) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983: 209-210.
- [6] 刘卫, 段路路, 翟帅. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤样品中重金属含量的不确定度评定 [J]. 肥料与健康, 2021, 48 (1): 67-74.
- [7] 蒋子刚, 顾雪梅. 分析测试中的数理统计与质量保证 [M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991.

Comparison and study on determination of magnesium content in chemical fertilizers by multiple methods

HUANG He-qing^{1, 2}, WANG Lu¹, YANG Yi^{1, 2*} (1. Shanghai Institute of Chemical Industry Testing Co. Ltd., Shanghai 200062; 2. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd., Shanghai 200062)

Abstract: New methods for the determination of magnesium in fertilizer by microwave digestion using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES method) and atomic absorption spectrometry (AAS method) were established. The results of the new methods and the method in the national standard GB/T 19203—2003 were studied by *t*-test. Two compound fertilizer standard materials and 15 fertilizer samples from different regions, different magnesium sources and different magnesium contents were determined. The *t*-test results showed that there was no significant difference in the extraction results between the microwave digestion method and the nitric acid–perchloric acid electric heating plate digestion method in GB/T 19203—2003; there was no significant difference in the measurement results among the ICP-OES method, AAS method and the volumetric method in GB/T 19203—2003. The recovery rate and precision of ICP-OES method and AAS method were superior to those of the volumetric method. For microwave digestion–ICP-OES method, the standard material recovery rates were 110% and 108%, respectively, and the relative standard deviation of 6 parallel determinations was 0.80%. For microwave digestion–AAS method, the standard material recovery rates were 109% and 108%, respectively, and the relative standard deviation of 6 parallel determinations was 1.29%. Compared with AAS method, the ICP-OES method had better precision and standard curve determination coefficient, wider linear range of the standard curve, and was more convenient and environmentally friendly in the experimental process, which made it more suitable for fertilizer samples.

Key words: magnesium content; inductively coupled plasma optical emission spectrometry; atomic absorption spectrometry; microwave digestion; chemical fertilizer

[上接第 187 页]

and the actual photochemical efficiency of maize leaves; NPKB treatment significantly increased stomatal conductance as well as the maximum photochemical efficiency and the actual photochemical efficiency of maize leaves, but there was no significant effect on the net photosynthetic rate and transpiration rate. NPKS and NPKB treatments showed a decreasing trend in maize leaf intercellular CO₂ concentration and non-photochemical burst coefficient. Compared with the NPK treatment, maize ear weight, 100-kernel weight and yield were increased by 36.4%, 31.1% and 45.5%, respectively, in the NPKS treatment; maize ear weight and 100-kernel weight were increased by 18.5% and 15.2%, respectively, in the NPKB treatment compared with NPK treatment. The NPKS treatment significantly increased maize straw nitrogen, phosphorus and potassium uptake and kernel nitrogen and potassium uptake, while the NPKB treatment only increased maize kernel nitrogen and stover potassium uptake. In conclusion, the equal carbon allocation of maize straw source organic matter had a promotion effect on maize growth and nutrient uptake. The equal carbon dosing of maize straw was more favorable to phosphorus uptake of maize than biochar, which promoted maize growth and increased the yield.

Key words: maize straw; biochar; maize yield; yield components; nutrient uptake