

电感耦合等离子体发射光谱仪测定肥料中总镍、总钴、总铈含量

伍志波, 周兆海*, 谢晓欣, 谭嘉欣

(广东维生联塑科技股份有限公司, 广东 江门 529000)

摘要: 采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定肥料中有毒有害物质总镍、总钴、总铈重金属元素的含量。此方法准确可靠, 校准曲线线性均良好, 方法检出限较低, 准确度试验中所有元素含量结果均在肥料中镍、钴、铈、钒、铈和铈标准物质给定值范围内, 被测元素不受肥料中共存离子干扰, 加标回收率为 102.3% ~ 103.5%, 精密度试验相对标准偏差为 0% ~ 6.20%, 符合标准要求。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 肥料; 总镍; 总钴; 总铈

重金属污染是造成土壤环境质量下降的原因之一^[1], 为了从源头控制有毒有害物质通过肥料进入土壤和食物链的途径, 保障生态环境和粮食安全, 已有标准^[2]对肥料中有毒有害物质做出限量要求。重金属汞、砷、镉、铅、铬含量的检测可以使用电感耦合等离子体发射光谱仪^[3]和原子吸收光谱仪^[4], 现本文探究使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定肥料中有毒有害物质总镍、总钴、总铈重金属元素的含量。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器及其工作参数

(1) 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, ICAP-7200), 美国赛默飞, 工作参数设定如下: 功率 1150 W, 辅助气 0.5 L/min, 冷却气 12.5 L/min, 载气流量 0.50 L/min, 蠕动泵转速 45 r/min, 雾化器流量 0.55 L/min, 镍的分析谱线为 231.604 nm, 钴的分析谱线为 228.616 nm, 铈的分析谱线为 206.833 nm;

(2) 智能不锈钢电热板 (DB-2AB) 上海力辰邦西仪器科技有限公司, 设定加热温度为 300℃;

(3) 电子天平 (FA2004) 上海舜宇恒平科学仪器有限公司, 量程: 0 ~ 200 g (精确度 0.0001 g);

(4) 一般实验室仪器设备。

1.1.2 试剂

硝酸, $\rho=1.42$ g/mL (GR 级); 盐酸, $\rho=1.19$ g/mL (GR 级); 镍、钴、铈标准溶液: 100 μ g/mL 多元素标准溶液 (GSB 04-1767-2004), 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供; 去离子水 (电阻率 ≥ 18.25 M $\Omega \cdot$ cm); 标准物质: 肥料中镍、钴、铈、钒、铈和铈分析标准物质 (批次编号: RMH-F202), 东莞市恒准标准计量研究院有限公司提供; 肥料样品由广东维生联塑科技股份有限公司提供。

1.2 试样制备

研磨实验室样品, 直至样品颗粒均小于 0.50 mm, 混匀, 置于洁净、干燥的瓶子中。

1.3 样品的处理

称取试样 2 g (精确到 0.0001 g) 于 100 mL 烧杯中, 用少量水润湿, 加入 15 mL 盐酸和 5 mL 硝酸, 盖上表面皿, 在设定温度为 300℃ 电热板上加热至沸, 保持微沸 15 min, 稍微移开表面皿继续加热, 使全部蒸发至近干涸, 以赶尽硝酸。冷却后加入 20 mL 盐酸溶液 (1+1, 盐酸和水按 1:1 比例混合), 加热溶解, 冷却至室温后转移至 25 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 干过滤, 弃去最初几毫升滤液, 待用。

1.4 校准曲线溶液的配制

移取多元素标准溶液 0.0、0.1、0.5、1.0、1.5、3.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 10% 硝酸溶液定容至刻度, 配制成校准曲线溶液, 校准曲线溶液的浓度如表 1 所示。

收稿日期: 2023-12-28; 录用日期: 2024-03-29

作者简介: 伍志波 (1988-), 工程师, 硕士, 主要从事土壤肥料实验研究及推广应用工作。E-mail: 254165485@qq.com。

通讯作者: 周兆海, E-mail: 1054055285@qq.com。

表 1 校准曲线溶液浓度 (μg/mL)

元素	STD0	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
镍、钴、铈	0.0	0.1	0.5	1.0	1.5	3.0

注: STD 表示标准曲线。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

进行测定前, 根据待测元素性质, 参照仪器操作说明书, 进行最佳工作条件选择。在最佳工作条件下, 按照浓度由低至高依次测定标准溶液系列, 绘制标准曲线, 结果如表 2 所示。

表 2 标准曲线方程及相关系数

元素名称	标准曲线方程	相关系数
镍	$Y=166.613X-0.055$	0.9999
钴	$Y=276.434X+0.045$	0.9999
铈	$Y=29.138X-0.043$	0.9999

各元素标准曲线回归方程相关系数均为 0.9999, 均大于 0.9990, 线性良好。

2.2 检出限

按照上述样品处理方法, 制备空白样品溶液, 在电感耦合等离子体光谱仪最佳工作条件下, 测定样品空白溶液 11 次, 按照检出限计算公式 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$, S 为 11 次平行测定的标准偏差, 当 $n=11$, 自由度为 $n-1=10$, 置信度为 99% 时, t 值为 2.764。以取样量 M 为 2.0000 g, 定容体积 V 为 25 mL, 根据公式 $C=C_1 \times V/M$, 计算方法检出限, 结果如表 3 所示。

表 4 准确度结果

元素	镍		钴		铈	
	平行样 1	平行样 2	平行样 1	平行样 2	平行样 1	平行样 2
取样量 (g)	2.0056	2.0041	2.0056	2.0041	2.0056	2.0041
定容体积 (mL)	25	25	25	25	25	25
机读值 (μg/mL)	0.889	0.852	0.845	0.871	2.034	2.024
结果 (mg/kg)	11.08	10.63	10.53	10.87	25.35	25.25
均值 (mg/kg)	10.85		10.70		25.30	
标准范围 (mg/kg)	10.6 ± 1.5		11.0 ± 1.4		26.3 ± 2.9	

由表 4 可得, 所有元素结果均在标准物质给定值范围内, 准确度良好。

2.4 精密度和加标回收

以广东维生联塑科技有限公司提供的绿贝 2 号肥料为对象, 按照标准要求称取 8 份样品进行前处

表 3 方法检出限结果

名称	镍	钴	铈
空白样品 1	0.001	0	-0.001
空白样品 2	0	0.001	-0.003
空白样品 3	0.002	-0.001	0
空白样品 4	0	0.001	0.001
空白样品 5	0.001	0.002	-0.003
空白样品 6	0	0.001	-0.003
空白样品 7	0.001	0	0
空白样品 8	-0.001	0.001	-0.001
空白样品 9	0	0.001	0
空白样品 10	0.001	0.001	0.001
空白样品 11	0.001	0	0.001
均值 (μg/mL)	0.0007	0.0006	0.0013
标准偏差	0.0008	0.0008	0.0016
检出限 (mg/kg)	0.0283	0.0280	0.0559

注: 空白样品的值单位是 μg/mL。

由表 3 可得肥料中总镍的检出限为 0.0283 mg/kg, 总钴的检出限为 0.0280 mg/kg, 总铈的检出限为 0.0559 mg/kg, 总镍、总钴、总铈检出限均符合标准要求。

2.3 准确度

以肥料中镍、钴、硒、钒、铈和铊标准物质 [批次编号: RMH-F202、研制单位: 东莞市恒准标准计量研究院有限公司、特性量值及不确定度: 镍 (10.6 ± 1.5) mg/kg, 钴 (11.0 ± 1.4) mg/kg, 硒 (32.6 ± 3.6) mg/kg, 钒 (23.3 ± 2.5) mg/kg, 铈 (26.3 ± 2.9) mg/kg, 铊 (1.18 ± 0.22) mg/kg] 为对象, 按照标准要求称取 2 份样品进行前处理, 上机测试, 结果如表 4 所示。

理, 其中 2 份样品添加多元素标液后进行前处理, 上机测试, 结果如表 5 所示。

由表 5 可得, 镍元素的精密度测试相对标准偏差为 1.58%, 钴元素的精密度测试相对标准偏差为 6.20%, 铈元素的精密度测试相对标准偏差为

0%，均符合标准要求；镍、钴、锑元素的加标回收率为 102.3% ~ 103.5%。

表 5 精密度结果

名称	镍	钴	锑
样品 1	0.040	0.008	0.000
样品 2	0.039	0.009	0.001
样品 3	0.040	0.009	0.000
样品 4	0.041	0.008	0.000
样品 5	0.040	0.008	0.000
样品 6	0.040	0.008	0.000
均值 (μg/mL)	0.040	0.008	0.000
相对标准偏差 (%)	1.58	6.20	0
样品加标 1	2.075	2.068	2.049
样品加标 2	2.099	2.087	2.076
均值 (μg/mL)	2.087	2.078	2.062
加入量 (μg/mL)	2.00	2.00	2.00
回收率 (%)	102.3	103.5	103.1

注：样品、样品加标的值单位是 μg/mL。

2.5 共存离子干扰试验

测定的肥料产品中存在钙、镁、铜、铁、锰、锌、硼等离子，这些离子可能对检测结果造成干扰，称量 8 份肥料样品各 1 g（精确到 0.0001 g），其中 7 份样品中再分别加入硝酸钙、硝酸镁、乙二胺四乙酸（EDTA）-铜、EDTA-铁、EDTA-锰、EDTA-锌、硼酸 1 g，按照标准要求进行样品处理，上机测试，结果如表 6 所示。

由表 6 可得，肥料中加入共存离子后，结果均与原样品结果差别不大，即肥料中的共存离子对总镍、总钴、总锑的含量测试不存在干扰。

表 6 干扰试验结果 (μg/mL)

名称	镍	钴	锑
样品	0.020	0.004	0.000
样品 + 硝酸钙	0.019	0.005	0.000
样品 + 硝酸镁	0.020	0.005	0.000
样品 + EDTA-铜	0.020	0.004	0.000
样品 + EDTA-铁	0.019	0.004	0.000
样品 + EDTA-锰	0.020	0.005	0.000
样品 + EDTA-锌	0.019	0.004	0.000
样品 + 硼酸	0.021	0.005	0.000

注：EDTA 为乙二胺四乙酸。

3 结论

本研究采用电感耦合等离子体发射光谱法测试肥料中的有毒有害物质总镍、总钴、总锑含量。由上述研究结果表明，镍、钴、锑的校准曲线线性良好，线性相关系数均为 0.9999，方法检出限和精密度试验结果均符合标准要求，准确度试验所有元素均在标准物质给定范围内，加标回收率为 102.3% ~ 103.5%，检测结果不受肥料中其他共存金属离子干扰。此方法准确可靠，操作简单，且精密度好。

参考文献：

- [1] 殷志遥, 和君强, 刘代欢, 等. 我国土壤锑污染特征研究进展及其富集植物的应用前景初探 [J]. 农业资源与环境学报, 2018, 35 (3): 199-207.
- [2] GB 38400—2019, 肥料中有毒有害物质的限量要求 [S].
- [3] 李新柱, 王娜, 张敏, 等. ICP-AES 测定肥料中重金属元素 [J]. 广东化工, 2014, 41 (19): 202-203, 211.
- [4] 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): 62-63, 61.

Determination of total nickel, total cobalt, and total antimony in fertilizers by inductively coupled plasma emission spectrometer

WU Zhi-bo, ZHOU Zhao-hai*, XIE Xiao-xin, TAN Jia-xin (Guangdong Weisheng Liansu Technology Co. Ltd., Jiangmen Guangdong 529000)

Abstract: The contents of toxic and harmful substances such as total nickel, total cobalt and total antimony heavy metal elements in fertilizers were determined by inductively coupled plasma emission spectrometer. This method was accurate and reliable, with good linearity of the calibration curve and low detection limit. The results of all elements in the accuracy test were within the given value range of nickel, cobalt, selenium, vanadium, antimony and thallium standard substance in fertilizer, and the measured element was not affected by coexisting ions in the fertilizer. The recovery rate of the added standard was 102.3%–103.5%, and the relative standard deviation of the precision test was 0%–6.20%, which met the standard requirements.

Key words: inductively coupled plasma emission spectrometer; fertilizer; total nickel; total cobalt; total antimony