

电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定不同肥料产品中铊含量比对

姚 洵¹ 卢志琴² 顾 强¹ 秦立俊³ 徐海斌¹

(1. 张家港海关 综合技术中心, 江苏 张家港 215600;

2. 张家港检验认证有限公司, 江苏 张家港 215600;

3. 连云港海关 综合技术中心, 江苏 连云港 222042)

摘 要 铊是一种高毒性的微量元素,具有较强的富集能力,已被列为肥料的强制性检验项目。选择水溶性肥料、复混肥料、有机肥料 3 种代表性的肥料样品,通过比对微波消解和电热板敞口消解前处理方式,分析电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法主要干扰来源,建立各自的标准工作曲线、比对方法检出限、精密度、加标回收率,探讨肥料产品中铊含量的测定方法。结果表明:微波消解法和电热板敞口消解法各有优点,可以根据样品实际情况灵活选择;ICP-AES 法主要干扰为光谱干扰,需要在前处理过程中除去 Mn,而 ICP-MS 法主要干扰为基体效应,可以使用内标物加以校正;ICP-MS 法的检出限低于 ICP-AES 法;由于微波消解-ICP-AES 法无法除去消解液中的 Mn 带来的光谱干扰,因此不适合测定铊含量,而微波消解-ICP-MS 法、电热板敞口消解-ICP-AES 法和电热板敞口消解-ICP-MS 法这三种方法测定结果无明显差异,测定标准化肥质控样品均在指定值范围内,加标回收率为 86.0%~110%。实验室可以根据肥料样品的数量、组成、性质合理选择搭配前处理方式和测定方法。

关键词 电感耦合等离子体原子发射光谱法;电感耦合等离子体质谱法;肥料;铊;微波消解;电热板敞口消解

中图分类号:O657.31 O657.63 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2023)12-1363-07

Comparison of Thallium Content in Different Fertilizer Products by ICP-AES and ICP-MS

YAO Xun¹, LU Zhiqin², GU Qiang¹, QIN Lijun³, XU Haibin¹

(1. Comprehensive Technology Center of Zhangjiagang Customs, Zhangjiagang, Jiangsu 215600, China;

2. Zhangjiagang Inspection and Certification Co., Ltd., Zhangjiagang, Jiangsu 215600, China;

3. Comprehensive Technology Center of Lianyungang Customs, Lianyungang, Jiangsu 222042, China)

Abstract Thallium is a highly toxic trace element, with strong enrichment ability, and has been listed as a mandatory test item of fertilizer. In this study, three representative fertilizer samples of water-soluble fertilizer, compound fertilizer and organic fertilizer were selected to comparing the pretreatment method of

收稿日期:2023-08-29 修回日期:2023-09-08

基金项目:南京海关科研项目(2023KJ31)

作者简介:姚洵,男,工程师,主要从事进出口肥料产品检测研究。E-mail:sudayaoxun@126.com

引用格式:姚洵,卢志琴,顾强,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法测定不同肥料产品中铊含量比对[J].中国无机分析化学,2023,13(12):1363-1369.

YAO Xun, LU Zhiqin, GU Qiang, et al. Comparison of Thallium Content in Different Fertilizer Products by ICP-AES and ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(12): 1363-1369.

microwave digestion and electric heating plate digestion. The main interference sources of the inductively coupled plasma atomic emission spectrum (ICP-AES) method and the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method were analyzed. The determination method of thallium content was discussed by establishing standard working curve, detection limit, precision and recovery in fertilizer products. The results showed that microwave digestion method and electric heating plate digestion method had different advantages and could be selected flexibly according to the actual situation of samples. The main interference of ICP-AES method was spectral interference. It needed to remove Mn elements during pre-treatment. The main interference of ICP-MS method was matrix effect. It could be corrected by using internal standard. The detection limit of the ICP-MS method was lower than the ICP-AES method. The microwave digestion-ICP-AES method couldn't remove the spectral interference of the Mn element in the digestion solution, so it was not suitable to determine the thallium content. There was no significant difference among microwave digestion-ICP-MS method, electric heating plate digestion-ICP-AES method and electric heating plate digestion-ICP-MS method. The standard fertilizer quality control samples were within the specified value range, and the recovery rates were 86.0%—110%. The pretreatment and determination methods can be selected according to the quantity, composition and property of samples.

Keywords ICP-AES; ICP-MS; fertilizer; thallium; microwave digestion; electric heating plate digestion

铊(Thallium)是一种高毒性的微量元素,其毒性远远超过铅、镉、砷^[1]。铊在地壳中含量水平很低,但却具有较强的蓄积性。近年来,随着采矿和冶金行业的快速发展,铊向环境中迁移的问题趋于严重^[2]。铊对土壤、水质造成污染后,通过各种生物化学循环进入食物链中,再通过食物链进入人体,在人体器官中富集,会严重损害人的神经系统和消化系统^[3]。

肥料是生产过程中最基础也是最重要的物质投入,是保障国家粮食生产、经济安全的重要民生资源。而肥料中的有毒有害金属元素对环境生态的污染也越来越受到各方的重视。铊可以通过肥料生产的原料中引入,极易在农作物体内富集,如果长期食用含铊的农作物,会造成慢性铊中毒,危害人体生命与健康。2020年7月实施的肥料国家强制性标准 GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》中,将铊含量列为一项强制性检测项目,要求限量不超过 2.5 mg/kg。

国家标准 GB 38400—2019 中规定铊含量的检测方法主要采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法,这种方法线性范围宽、灵敏度高,但是这种方法存在一定的局限性,若肥料基体中存在锰元素时,铊的工作谱线会受到干扰,需采用碘化钾-甲基异丁基酮螯合萃取的方式去除干扰,操作步骤相对繁琐^[4]。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法灵敏度高、检出限低、抗干扰能力强^[5],已广泛应用于食品^[6]、矿石^[7]、土壤^[8]、环境^[9]等领域。近年

来,ICP-MS法已被开发应用于肥料中铊含量的测定中^[10],但是肥料产品原料各异,品种多样,针对不同品种肥料中铊含量成熟的测定方法,还需进一步深入的研究。本文选择了水溶性肥料、复混肥料、有机肥料 3 种代表性肥料样品,比较了不同的前处理消解方式,消解液采用电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法分别测定,并对测定的结果进行了比对,分析了各自检测方法的干扰来源及优化方法,比较了各种方法的检出限、精密度、加标回收率等结果,以建立针对不同品种肥料适合的铊含量检测方法。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

本实验所用标准肥料质控样品为水溶性固体肥料,编号为 RMK010,铊含量的指定值为 (1.78 ± 0.18) mg/kg,研制单位为东莞市精析标物计量科技有限公司。

选用的 5 个不同肥料产品,由张家港海关综合技术中心提供。其中水溶性肥料样品 1 种(编号 S1)、复混肥料 2 种(编号 S2、S3)、有机肥料 2 种(编号 S4、S5)。其中 S1-S4 为固体样品,使用前需研磨混匀过筛;S5 号为液体样品,使用前需充分摇匀。

铊(Tl)标准储备溶液($1\ 000\ \mu\text{g/mL}$)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,铟(In)、铋(Bi)内标混合溶液($100\ \mu\text{g/mL}$,购自美国 Inorganic Ventures 公司),盐酸(优级纯)、碘化钾(分析纯)、

抗坏血酸(分析纯)、甲基异丁基甲酮(分析纯)均购自国药化学试剂有限公司,硝酸(痕量级,购自美国赛默飞世尔科技有限公司),实验用水为去离子水经 Milli-Q 纯水系统得到的电导率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的高纯水,其他实验用试剂均为分析纯以上。

1.2 实验仪器

Optima 8300DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PE 公司)、NexION 300 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司)、MARS 全自动微波消解仪(美国 CBM 公司)、ER-30 电加热板(上海慧泰仪器制造有限公司)、XSR 型电子天平(感量 0.1 mg 梅特勒托利多公司)。

1.3 试样消解

微波消解法:准确称取化肥样品 1 g (精确至 0.001 g)于聚四氟乙烯消解罐中,加入 8 mL 王水,加盖放置过夜。第二天旋紧罐盖,将消解罐放入微波消解仪中,设定程序,使样品在 10 min 内升高到 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min ,冷却后取出,缓慢打开消解罐排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐放在温度设为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的赶酸器上赶酸,待消解液浓缩至体积约为 1 mL 时,取出转移到 25 mL 容量瓶中,用超纯水清洗消解罐,清洗液也转移到容量瓶中,用 5% 硝酸溶液定容至刻度线,混匀待测。

电热板敞口消解法:称取 2.5 g (精确至 0.001 g)样品到 100 mL 烧杯中,加入 20 mL 王水,于加热板上加热至沸腾,待溶液约为 10 mL 时,转移到 50 mL 容量瓶中。移取 20 mL 至 50 mL 比色管中,加入 3 mL 碘化钾-抗坏血酸溶液,摇匀,再加入 5 mL 甲基异丁基甲酮,振荡萃取 2 min ,静置分层,取上层溶液于小烧杯中,反复萃取 3 次,将上层有机相收集

于小烧杯中,沸水浴蒸干,加入 5 mL 硝酸,在电热板上消解蒸发至体积小于 1 mL ,冷却至室温,转移到 10 mL 容量瓶中,摇匀待测。

1.4 试样的测定

1.4.1 电感耦合等离子体原子发射光谱法

电感耦合等离子体原子发射光谱仪射频功率 $1\text{ }300\text{ W}$ 、等离子气流量 12 L/min 、雾化气流量 0.70 L/min 、辅助气流量 0.2 L/min ,观察方向为纵向。

根据肥料样品铈元素的含量范围,配制 0 、 20 、 50 、 100 、 300 、 $500\text{ }\mu\text{g/L}$ 浓度水平的混合标准系列,绘制标准工作曲线,在同样的仪器条件下,测定空白溶液、样品溶液,每个样品重复测定 3 次,取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

1.4.2 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱仪射频功率 $1\text{ }100\text{ W}$ 、等离子气流量 15 L/min 、载气流量 0.98 L/min 、雾化室温度 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、辅助气流量 1.2 L/min 。

根据肥料样品铈元素的含量范围,配制 0 、 20 、 40 、 60 、 80 、 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 浓度水平的混合标准系列,内标法定量,绘制标准工作曲线。在同样的仪器条件下,测定空白溶液、样品溶液,每个样品重复测定 3 次,取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

2 结果与讨论

2.1 前处理方式的选择

选择水溶性肥料(编号 RMK010)、复混肥料编号(编号 S2)、有机肥料(编号 S4),分别采用微波消解法和电热板敞口消解法进行消解,三种肥料的消解状态如表 1 所示。

表 1 不同前处理方法处理肥料样品的消解状态

Table 1 Digestion status of the fertilizers treated with different pretreatment methods

肥料种类	消解液状态	
	微波消解法	电热板敞口消解法
水溶肥料 RMK010	溶液清亮,无沉淀	无沉淀,经有机相萃取后,溶液清亮
复混肥料 S2	溶液无色透明,有少量沉淀,需过滤	有少量沉淀,经有机相萃取后,溶液无色透明
有机肥料 S4	消解过程反应剧烈,试样出现少量溢出的现象,消解液呈红棕色,有沉淀,需过滤	消解过程反应剧烈,有沉淀,需过滤,经有机相萃取后,溶液呈红棕色

对于水溶性肥料和复混肥料来说,采用微波消解和电热板敞口消解法均能将样品消解完全,但是对于成分较为复杂的有机肥料,整个消解过程剧烈,由于微波消解法过程是全自动的,不易控制,试样如果称量过大,会出现过激反应,导致消解液溢出;而电热板敞口消解法可以根据实时的消解液状态调

整消解的温度,操作更为方便。

将三种肥料的消解液经 ICP-AES 和 ICP-MS 仪测定,测定结果如表 2 所示。

由表 2 可知,水溶性肥料标准质控样品 RMK010 采用微波消解法和电热板敞口消解法两种前处理方式,通过 ICP-AES 和 ICP-MS 两种方法测定,结果

差异不大,均在质控样品的指定值范围内。但对于复混肥料和有机肥料,采用微波消解-ICP-AES 法测定,测定结果明显高于其他三种方法。这可能是由于两种肥料样品中存在 Mn,对铟的测定造成了干扰。微波消解法操作简单,全程自动化,可以实现批量消解,特别适合于成分简单的化学类肥料的前处理^[11],但对于成分复杂特别是含有 Mn 的肥料,采用微波消解-ICP-AES 法测定存在明显的问题。相比而言,电热板敞口消解法过程控制灵活,对一些成分复杂、消解剧烈的肥料样品特别适用。消解完毕后溶液采用 ICP-AES 和 ICP-MS 法检测结果差异不大,但这种方法过程复杂,需要进行三次有机相萃取操作,且无法实现批量操作。因此在实际的检测过程中可以根据肥料的数量、品种灵活选择前处理方法。

表 2 不同前处理方法的测定结果

Table 2 Results of the different pretreatment methods

测定方法	肥料样品	微波消解法	电热板敞口消解法
		测定值/ (mg · kg ⁻¹)	测定值/ (mg · kg ⁻¹)
ICP-AES	水溶肥 RMK010	1.73	1.67
	复混肥料 S2	0.98	0.36
	有机肥料 S4	2.40	0.91
ICP-MS	水溶肥 RMK010	1.81	1.70
	复混肥料 S2	0.44	0.41
	有机肥料 S4	0.88	0.93

2.2 ICP-MS 法测定肥料铟元素的干扰分析

2.2.1 基体效应的干扰与消除

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法的干扰一般来源于双电荷干扰、多原子离子干扰、氧化物干扰、基体效应干扰和物理效应干扰等^[12]。铟的同位素为²⁰³Tl 和²⁰⁵Tl,属于质量数大于 180 的重质元素,同量异位素和多原子离子干扰等质谱干扰极小^[13],因此干扰主要来自于肥料样品的基体效应。本实验中对肥料的基体效应进行了评估,首先选择肥料中不存在的铟(In)、铋(Bi)元素,以相同浓度加入 5% 的稀硝酸溶液和经微波消解处理的有机肥料基质溶液,共制备了 24 个测试样品,其中 1-10 号、21-24 号为含 In、Bi 元素的硝酸溶液,不含肥料基质,11-20 号样品为经微波消解前处理含 In、Bi 元素的有机肥料基质,将上述溶液经 ICP-MS 测定,记录其信号强度,结果如图 1 所示(为了方便数据对比,已将每个样品的信号值都以 1 号样品的信号强度进行 100%归一化处理)。

由图 1 可知,In、Bi 两种元素在基质溶液中有明显的信号增强,In 的信号强度增强幅度约为 160%~

200%,Bi 约为 130%~160%。因此,可以推断,在本方法条件下,各元素在肥料基质条件下可能有较为明显的基体效应,需要采用内标法进行校正。内标必须选择肥料样品中不存在的元素,本实验选对⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi 四种元素作为内标进行筛选,经实验发现,部分肥料样品中存在 Sc、Ge,这两种元素在本实验中不适合作为内标物,同时考虑到内标物的质量数需与待测元素的质量数接近,因此选择²⁰⁹Bi 作为内标元素。

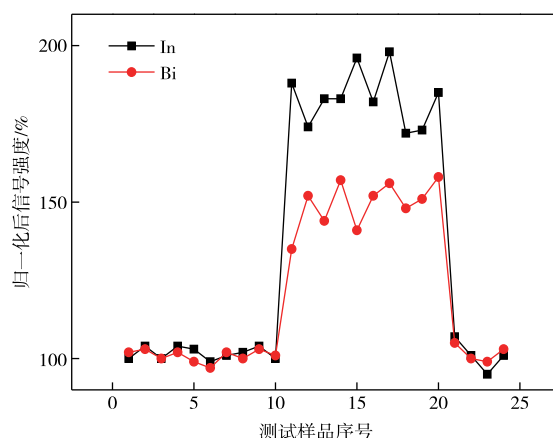


图 1 In 和 Bi 在稀硝酸和肥料基质中的信号强度

Figure 1 Signal intensity of In and Bi in dilute nitric acid and fertilizer matrix.

2.2.2 共存元素的干扰分析

肥料样品组成多样、成分复杂,常见的肥料产品中主要包括钙、铁、铜、锌、铝、锰、镍、砷等微量元素,选择 1.0 μg/L 铟作为考察对象,在其中加入一定量的 Ca、Fe、Mg、Al、Pb、Mn、Cu、Ni、Co、V、Sb、As、Hg、Cd、Cr、Zn 元素,考察铟信号强度的变化,如表 3 所示。

由表 3 可知,以上 15 种微量元素对 ICP-MS 法测定肥料中铟元素无明显影响。

2.3 ICP-AES 法测定肥料铟元素的干扰分析

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定肥料中铟元素,干扰主要来自于光谱干扰。铟元素共有 3 条谱线,分别为 190.8、276.7、351.9 nm,3 条谱线中 190.8 nm 的光谱干扰系数最低^[14],因此选择 190.8 nm 为分析谱线。

选择与 ICP-MS 法相同的共存元素,在 1.0 μg/L 铟中加入 Al、Fe、Cu、Ni、Co、V、Sb、As、Hg、Cd、Cr、Zn、Mo 各 500 μg/L,Ca、Mg、Mn 元素各 5 000 μg/L,考察 ICP-AES 法测定铟含量的光谱强度变化,发现 Mn 会明显提升铟的光谱强度,除 Mn 之外,其他元

素对铈光谱强度的影响可以忽略不计。为了分析 Mn 元素对铈测定干扰的大小,选择在 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的

铈中加入 0、5、10、15、20、25 mg/L 的 Mn,记录其光谱强度变化,结果见图 2。

表 3 电感耦合等离子质谱法共存元素的干扰影响

Table 3 Interference effects of coexisting elements by ICP-MS

序号	干扰元素	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	铈测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	序号	干扰元素	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	铈测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	Ca	5 000	1.01	8	Co	500	1.01
2	Fe	500	1.03	9	V	500	0.96
3	Mg	5 000	0.98	10	Sb	500	0.97
4	Al	500	0.99	11	As	500	1.04
5	Pb	500	1.05	12	Hg	500	1.03
6	Mn	5 000	1.03	13	Cd	500	0.99
7	Cu	500	1.05	14	Cr	500	1.02
8	Ni	500	1.01	15	Zn	500	1.08

由图 2 可知,Mn 的含量越大,铈的光谱强度就越大,对于 ICP-AES 法测定铈的干扰就越大,测定微波消解法和电热板敞口消解法处理后的复混肥料样品 S2 与有机肥料样品 S4 中 Mn 含量发现,电热板敞口消解法经碘化钾-甲基异丁基甲酮螯合萃取后,萃取液中 Mn 含量已低于 1 $\mu\text{g/mL}$,而微波消解法处理的消解液中 Mn 含量分别为 0.07%和 0.16%,这也直接导致了该法测定铈含量异常,因此在用 ICP-AES 法测定铈元素时,在前处理方式中可以采用碘化钾-甲基异丁基甲酮对样品进行螯合萃取,一方面可以有效地富集样品中铈,另一方面可以有效地除去 Mn 的干扰,从而保证铈检测结果的准确性。

2.4 标准工作曲线

将铈元素标准工作系列注入 ICP-AES 和 ICP-MS 仪中,其中 ICP-AES 记录不同质量浓度 $x(\mu\text{g/L})$ 下铈元素的光谱强度值 y ,绘制工作曲线,得到 0~500 $\mu\text{g/L}$ 标准工作曲线线性方程为 $y=1.992x+3.8$,线性相关系数为 0.999 8;ICP-MS 记录不同质量浓度 $c(\mu\text{g/L})$ 下,铈元素和内标元素的信号比值 f ,通过内标校正,得到 0~200.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内标准工作曲线线性方程 $f=2.11 \times 10^{-2}c-0.0274$,线性相关系数为 0.999 4,两种方法测定的标准工作曲线相关系数均大于 0.999,都满足定量检测的需要。

2.5 方法检出限的比对

在同样的仪器设备条件下,重复测定空白 11 次,计算标准偏差,以 3 倍标准偏差作为铈元素的检出限,ICP-AES 法的方法检出限为 0.02 mg/L ;ICP-MS 法的方法检出限为 0.03 $\mu\text{g/L}$,两者相比较,ICP-MS 法的检出限更低。

2.6 方法精密度的比对

由于微波消解-ICP-AES 法测定某些含 Mn 肥料

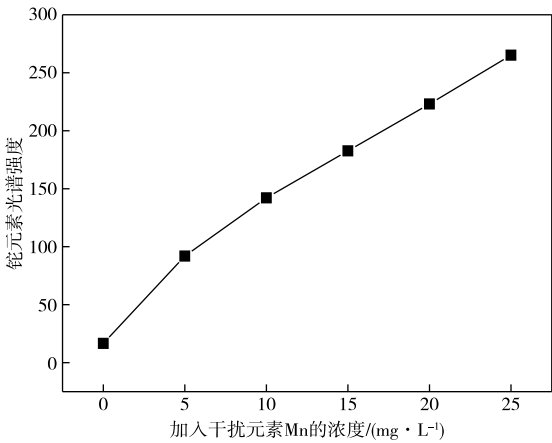


图 2 干扰元素 Mn 的浓度对铈元素光谱强度的影响

Figure 2 Effects of the interfering Mn element concentration on the spectral intensity.

的铈含量存在严重的光谱干扰,对检测结果造成较大的偏差,因此不适合用于这类肥料铈含量的测定。本实验比较了其他三种方法测定铈元素的含量,每种样品做 6 组平行样,检测结果如表 4 所示。

由表 4 可知,6 种肥料样品采用微波消解前处理方式,ICP-MS 法测定,标准质控样品 RMK010 的平均值为 1.81 mg/kg ,符合指定值 $(1.78 \pm 0.18) \text{mg/kg}$ 的要求,相对标准偏差(RSD, $n=6$)在 2.4%~8.6%;采用电热板敞口消解前处理方式,ICP-AES 法测定,标准质控样品 RMK010 的平均值为 1.67 mg/kg ,符合指定值 $(1.78 \pm 0.18) \text{mg/kg}$ 的要求,相对标准偏差(RSD, $n=6$)在 4.8%~10.4%;采用电热板敞口消解前处理方式,ICP-MS 法测定,标准质控样品 RMK010 的平均值为 1.70 mg/kg ,符合指定值 $(1.78 \pm 0.18) \text{mg/kg}$ 的要求,相对标准偏差(RSD, $n=6$)在 5.3%~8.9%。且 3 种方法测定同一样品中铈含量的结果均未出现

较大偏差。

2.7 加标回收实验

选取不同品种的肥料样品 S1、S3、S5 进行加标回收实验,测定结果如表 5 所示。结果表明微波消

解-ICP-MS 法的回收率为 86.0%~108%;电热板敞口消解-ICP-AES 法的回收率为 86.0%~94.0%;电热板敞口消解-ICP-MS 法的回收率为 94.0%~110%,三种方法的回收率均符合要求。

表 4 肥料样品中铊含量的测定方法

Table 4 Methods for determination of thallium content in fertilizer samples

方法	样品编号	测定值/(mg·kg ⁻¹)						平均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
微波消解-ICP-MS	RMK010	1.78	1.82	1.81	1.74	1.87	1.81	1.81	2.4
	S1	0.29	0.24	0.26	0.31	0.27	0.28	0.27	8.6
	S2	0.41	0.47	0.46	0.42	0.45	0.44	0.44	5.3
	S3	0.77	0.74	0.74	0.73	0.81	0.79	0.76	4.3
	S4	0.85	0.91	0.87	0.81	0.93	0.93	0.88	5.5
	S5	0.33	0.35	0.37	0.32	0.36	0.39	0.35	7.3
电热板敞口消解-ICP-AES	RMK010	1.58	1.70	1.59	1.75	1.77	1.64	1.67	4.8
	S1	0.25	0.24	0.26	0.31	0.24	0.28	0.26	10.4
	S2	0.33	0.41	0.36	0.38	0.38	0.32	0.36	9.3
	S3	0.67	0.75	0.64	0.73	0.71	0.75	0.71	6.3
	S4	0.89	1.05	0.81	0.95	0.97	0.81	0.91	10.4
	S5	0.40	0.37	0.42	0.34	0.38	0.36	0.38	7.6
电热板敞口消解-ICP-MS	RMK010	1.68	1.76	1.77	1.60	1.59	1.80	1.70	5.3
	S1	0.26	0.24	0.26	0.23	0.28	0.29	0.26	8.8
	S2	0.43	0.37	0.40	0.38	0.47	0.42	0.41	8.9
	S3	0.69	0.65	0.74	0.72	0.75	0.75	0.72	5.6
	S4	0.99	0.90	0.87	0.86	0.97	0.99	0.93	6.5
	S5	0.40	0.35	0.40	0.44	0.38	0.41	0.40	7.6

表 5 三种方法的加标回收率

Table 5 Recoveries of three methods

方法	样品编号	铊元素含量/(mg·kg ⁻¹)			回收率/%
		本底值	加标量	加标后测定值	
微波消解-ICP-MS	水溶性肥料 S1	0.27		0.74	94.0
	复混肥料 S3	0.76	0.5	1.19	86.0
	有机肥料 S5	0.35		0.89	108
电热板敞口消解-ICP-AES	水溶性肥料 S1	0.26		0.71	90.0
	复混肥料 S3	0.71	0.5	1.14	86.0
	有机肥料 S5	0.38		0.85	94.0
电热板敞口消解-ICP-MS	水溶性肥料 S1	0.26		0.81	110
	复混肥料 S3	0.72	0.5	1.24	104
	有机肥料 S5	0.40		0.87	94.0

3 结论

本研究选择了水溶性肥料、复混肥料和有机肥料这三类代表性的肥料产品,对微波消解法和电热板敞口消解法两种前处理方法进行了比对,发现微波消解法操作简单,过程全自动化,可以实现批量前处理,特别适合于水溶性肥料和成分较为简单的化学类肥料;而电热板敞口消解法温度控制灵活,可以用于成分相对复杂的复混肥料和有机肥料的前处理。选择电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对消解液中铊含量进行了测定和分析,比较了 ICP-AES 法和

ICP-MS 法的干扰来源、方法检出限、精密度、加标回收率等结果。结果显示 ICP-AES 法干扰主要来自于光谱干扰,Mn 含量越高对于铊含量的测定的影响就越大;而 ICP-MS 法的干扰主要来自于肥料样品的基体效应,一些成分复杂的有机肥料会对检测信号有明显的增强效果,幅度约为 130%~200%,因此需要加入内标物进行校正。由于微波消解-ICP-AES 法无法消除消解液中的 Mn 干扰,因此不适合用于肥料样品铊含量的测定。而微波消解-ICP-MS、电热板敞口消解-ICP-AES 和电热板敞口消解-ICP-MS 三种方法的精密度、加标回收率无明显差异,均可用于肥料中铊含量的测定。实验室可以

根据待测肥料的数量、成分、性质等实际情况,合理选择搭配前处理方式和检测方法,以达到最佳的效果。

参考文献

- [1] 蒋策鸿,杨万涛,张亚. 铊重金属污染的影响及防治综述[J]. 云南地质, 2021, 40(3): 357-367.
JIANG Cehong, YANG Wantao, ZHANG Ya. A review of influence and prevention of thallium pollution[J]. Yunnan Geology, 2021, 40(3): 357-367.
- [2] 魏登科,陈建华. 次氧化锌企业铊污染的防治对策研究[J]. 化工管理, 2023(7): 59-62.
WEI Dengke, CHEN Jianhua. Research on the control countermeasures of thallium pollution in secondary[J]. Chemical Engineering Management, 2023(7): 59-62.
- [3] 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.
HUANG Lin, XU Luxi, ZHONG Gemei. Progress on environmental thallium pollution and its impact on human health[J]. Applied Preventive Medicine, 2017, 23(2): 170-172.
- [4] 孙丽丽,毛红祥,桂素萍,等. 碘化钾-甲基异丁基甲酮-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法测定磷酸一铵、磷酸二铵中铊含量[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 14-17.
SUN Lili, MAO Hongxiang, GUI Suping, et al. Determination of thallium in monoammonium phosphate and diammonium phosphate by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with KI-MIBK extraction[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 14-17.
- [5] 邵丹丹,王中媛,张安康,等. 电感耦合等离子体质谱法联用技术应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3403-3408.
SHAO Dandan, WANG Zhongyuan, ZHANG Hongkang, et al. Application progress of inductively coupled plasma mass spectrometry hyphenated techniques[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(9): 3403-3408.
- [6] 李优琴,吕康,倪晓璐,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定谷类产品中 8 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 20-25.
LI Youqin, LYU Kang, NI Xiaolu, et al. Determination of eight heavy metals in cereal products by inductive coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 20-25.
- [7] 黄丹宇,刘巍,陶美娟. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定铁矿石中 26 种痕量元素[J]. 分析仪器, 2022(1): 47-54.
HUANG Danyu, LIU Wei, TAO Meijuan. Determination of 26 trace elements in iron ore by inductively coupled mass spectrometry with microwave digestion [J]. Analytical Instrumentation, 2022(1): 47-54.
- [8] 陶甄彦,王琬,叶绍佐. 微波/电热板组合消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 24-30.
TAO Zhenyan, WANG Shen, YE Shaozuo. Determination of heavy metals in soil by ICP-MS combined with microwave/electric heating plate digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 24-30.
- [9] 李恒. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定大气降尘中的铅、镉、铬、锌、锰、镍、铜、铊[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(4): 34-39.
LI Heng. Determination of Pb, Cd, Cr, Zn, Mn, Ni, Cu, Tl in atmospheric dust by ICP-AES and ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(4): 34-39.
- [10] 于燕萍,徐楠,齐云,等. 电感耦合等离子体质谱法测定肥料中铊的含量[J]. 肥料与健康, 2022, 49(4): 63-65.
YU Yanping, XU Nan, QI Yun, et al. Determination of thallium in fertilizers by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Fertilizer & Health, 2022, 49(4): 63-65.
- [11] 李亚丽,张育维,孙蓓峰,等. 肥料中重金属元素镍含量测定方法的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2022(9): 216-223.
LI Yali, ZHANG Yuwei, SUN Jifeng, et al. Study on the methods for measuring nickel content in fertilizers[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2022(9): 216-223.
- [12] 朱俐,赵瑜,尹利辉,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法检测药品中元素杂质的研究进展[J]. 理化检测-化学分册, 2022, 58(3): 361-372.
ZHU Li, ZHAO Yu, YIN Lihui, et al. Research progress of determination of elemental impurities in drugs by ICP-AES and ICP-MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B Chemical Analysis), 2022, 58(3): 361-372.
- [13] 张小军,师世龙. ICP-MS 法测定铅精矿、锌精矿、混合铅锌矿中的铊[J]. 化学分析计量, 2017, 26(2): 82-85.
ZHANG Xiaojun, SHI Shilong. Determination of thallium in lead concentrate, zine concentrate, mixed lead zinc deposit by ICP-MS[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2017, 26(2): 82-85.
- [14] 张淑娟,毛红祥,桂素萍,等. 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[J]. 中国土壤与肥料, 2019(1): 201-203.
ZHANG Shujuan, MAO Hongxiang, GUI Suping, et al. Determination of trace thallium in compound fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with KI-MIBK extraction [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2019(1): 201-203.