

肥料中重金属检测仪器分析讨论

罗艳*

(铜仁市检验检测院, 铜仁 554300)

摘要: **目的** 搭配使用化肥重金属检测仪器, 保证化肥重金属出厂检验和委托检验质量, 确保化肥质量安全, 从而降低土壤污染。**方法** 以国家标准, 农业部标准为基础, 通过线性范围、检出限、加标回收率等比较分析。**结果** 原子吸收和紫外分光光度计技术稳定, 元素种类限制多; 电感耦合等离子发射光谱检测范围广, 成本高; 电感耦合等离子体质谱、原子荧光检出限低, 数据精确性高, 专业性强。**结论** 样品单一的机构可匹配技术稳定的原子吸收和紫外分光光度计; 样品量大, 污染源多可匹配电感耦合等离子发射光谱; 数据准确性高, 低含量可选择电感耦合等离子体质谱和原子荧光组合。

关键词: 肥料; 重金属; 检测仪器; 方法验证; 质量安全

0 引言

2014年, 我国公布《全国土壤污染状况调查公报》^[1], 主要为铬、砷、铅、镉等重金属无机污染物。2024年国家化肥监督抽查方案, 规定总砷、总汞、总铅、总镉、总铬检测判定^[2]; 2024年湖北省^[3]、海南省^[4]等省级城市监督抽查结果通报中出现重金属的检测不合格, 但市级监督抽查机关对重金属监督抽查较少, 基本以有机质、氮、磷、钾、氯离子为主, 县级化肥监督因自身条件受限, 监督抽查也是以总养分为主。化肥重金属检测方法多, 仪器的选择范围广, 受人员和经济条件影响, 很多检测方在重金属检测仪器方面存在诸多困难。因此需要对其检测仪器进行合理匹配, 以达到重金属检测标准, 保证化肥的质量安全。

2019年、2021年国家市场监督管理总局和国家标准化管理委员会发布GB 38400—2019《肥料中有害物质的限量要求》^[5]、GB/T 18877—2021《有机无机复混肥》^[6], 2021年中华人民共和国农业农村部发布NY/T 525—2021《有机肥料》^[7], 分别对肥料和有机肥中重金属限量进行规定, 其检测依据主要为NY/T 1978—2022《肥料汞、砷、镉、铅、铬、镍的测定》^[8]、GB/T 39229—2020《肥料和土壤调理剂砷、镉、铬、铅、汞含量的测定》^[9]、GB/T 23349—2020《肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定》^[10], 其规定检测方法有砷斑法、原子荧光法(AFS)等^[11]。仪器种类繁多资金耗费大, 其中电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[12]仅对人员专业技能要求高, 检测机构无论是从设备上还是人员都难以配备齐全。本文通过标准曲线、检出限以及加标回收率的测定, 对检测

方法进行验证, 通过比较, 结合当前检验检测机构发展, 对实验室仪器进行选择, 以保证重金属检测监督管理。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

实验试剂: 硝酸(优级纯、国药集团化学试剂有限公司), 盐酸(优级纯、国药集团化学试剂有限公司), 硫脲(优级纯、上海国药), 重铬酸钾(优级纯、国药集团化学试剂有限公司), 碘化钾(分析纯、国药集团化学试剂有限公司), 氯化亚锡(分析纯、科密欧)。1000 µg/mL 砷、1000 µg/mL 铅、1000 µg/mL 汞、1000 µg/mL 铬、1000 µg/mL 镉单元素溶液标准物质(中国计量科学研究院), 二乙基二硫代氨基甲酸银(分析纯、科密欧), 吡啶(分析纯、科密欧)。实验仪器: 圣得利超纯水机(SDLA-H-1202、重庆市澳凯龙医疗器械研究有限公司), 微波消解仪(Multiwave PRO、安东帕(上海)商贸有限公司), 微控数显电热板(EH45B、北京莱佰泰科技仪器有限公司), 原子吸收分光光度计(AA-7000、株式会社岛津制作所), 原子荧光分光光度计(AFS-930、北京吉天仪器有限公司), 紫外可见分光光度计(UV-2700、岛津仪器(苏州)有限公司), 电感耦合等离子体光谱仪(赛默飞-德国/iCAP、赛默飞-德国), 电感耦合等离子体质谱(iCAP RQ、赛默飞世尔科技(中国)有限公司), 电子天平(AX324ZH、奥豪斯仪器(常州)有限公司)

1.2 样品来源

复合肥(宜昌富升化工有限公司), 有机肥(贵州印江同发生态农业有限公司), 过磷酸钙肥(湖北德毅肥业有限公司)。

* 通信作者: 罗艳, 助理工程师, 研究方向为化工产品、化肥、环境等检验检测。E-mail: 2573844553@qq.com

1.3 样品前处理

依据 GB/T 23349—2020 称取 5.0000 g 4 份复合肥料于 400 mL 烧杯中，其中两份分别加入 2.5 mL 铬镉铅混标(浓度为镉 20 μg/mL，铬 200 μg/mL，铅 200 μg/mL)和 1 mL 砷汞混标(砷 50 μg/mL、汞 50 μg/mL)；加入 40 mL 王水，盖上表面皿，于 150℃ 电热板上加热消解赶酸、冷却，加入 50 mL(1+5)盐酸溶液溶解，转移至 250mL 容量瓶中，定容混匀，过滤备用，同时做空白样。其中铬镉铅用于原子吸收火焰法(AAS)上机测定，砷用于紫外可见分光光度计(UV-Vis)，汞用于原子吸收火焰法氢化物发生器测定。依据 GB/T 39229—2020 称取 1.0000 g 过磷酸钙肥料 4 份于消解管中，其中两份加入 2 mL 浓度均为 20 μg/mL 的铬镉砷铅汞混标，再加入 10 mL(1+9)硝酸消化至无气泡，密封、转移至微波消解仪中消解，消解液转移到 100 mL 容量瓶中，定容、摇匀、过滤备用，同时做空白试样，其待测液用于 ICP-OES 测定。据 NY/T 1978—2022 称取 0.5000 g 有机肥 6 份于 100 mL 烧杯中，其中两份加入 2 mL 铬镉铅混标(浓度分别为镉 0.5 μg/mL、铅 2 μg/mL、铬 2 μg/mL)、两份加入 2 mL 砷汞混标(其浓度分别为砷 1 μg/mL、汞 0.01 μg/mL)，加入 20 mL 王水，盖上表面皿，在 150℃ 电热板上煮沸 30 min，移开表面皿，蒸发至近干，冷却，用去离子水洗过滤于 50 mL 容量瓶中，加入砷汞混标两份样品加入 10 mL 50 g/L 硫脲溶液，3 mL 50% 盐酸溶液，定容，混匀，放置 30 min 以上待测，同时做空白样品。

1.4 标准溶液制备

依据 GB/T 23349—2020 分别配置如表 1 的标准系列用于测定复合肥中铅、汞、砷、镉、铬，其中砷加入 10 mL 5 g/L 重铬酸钾溶液及 10 mL(1+1)硝酸。

表 1 复合肥重金属测定标准曲线系列

元素	标准系列					
铅(μg/mL)	0.00	0.5	1.0	2.0	4.0	
铬(μg/mL)	0.00	0.5	1.0	2.0	4.0	
镉(μg/mL)	0.00	0.05	0.1	0.2	0.4	0.8
汞(ng/mL)	0.00	2.5	5.0	10.0	20.0	
砷(μg/mL)	0.00	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0

依据 GB/T 39229—2020 配制如表 2 的标准系列用于测定过磷酸钙肥中铅、汞、砷、镉、铬。

表 2 过磷酸钙肥重金属测定标准曲线系列

元素	标准系列					
铅(μg/mL)	0.00	0.02	0.1	0.5	2.0	5.0
铬(μg/mL)	0.00	0.02	0.1	0.5	2.0	5.0
镉(μg/mL)	0.00	0.02	0.1	0.5	2.0	5.0
汞(μg/mL)	0.00	0.02	0.1	0.5	2.0	5.0
砷(μg/mL)	0.00	0.02	0.1	0.5	2.0	5.0

依据 NY/T 1978—2022 配制如表 3 的标准系列用于测定有机肥中铅、汞、砷、镉、铬。

1.5 上机测定

复合肥中砷吸取 25.00 mL 样品液于定砷仪锥形瓶，再加入 5 g 锌粒，吸取 5.0 mL 二乙基二硫代氨基甲酸吡啶溶液于定

砷仪量筒内，密封反应 45 min，取下量筒，加入 2.0 mL 150 g/L 碘化钾溶液、2.0 mL 400 g/L 氯化汞锡溶液以 1 cm 吸收池、标准溶液的 0 点作为参比，于 540 nm 用 UV-Vis 测定；汞、铬、镉、铅使用 AAS 测定，其仪器条件如表 4。

表 3 有机肥重金属测定标准曲线系列

元素	标准系列					
铅(ng/mL)	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	5.00
铬(ng/mL)	0.00	0.20	0.40	0.80	1.60	2.00
镉(ng/mL)	0.00	0.20	0.40	0.80	1.60	2.00
汞(ng/mL)	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
砷(ng/mL)	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

表 4 原子吸收测定条件

元素	波长 (nm)	狭缝宽 (mm)	灯电流 (mA)	燃气流量 (L/min)	助燃气流量 (L/min)	燃烧头高度 (mm)
铅(Pb)	283.3	0.7	10	2.0	15	7
铬(Cr)	228.8	0.7	8	1.8	15	7
镉(Cd)	357.9	0.7	10	2.8	15	9
汞(Hg)	253.9	0.7	4	1.8	15	22

过磷酸钙肥中砷、铅、汞、铬、镉使用 ICP-OES 测定，铅、铬以 5 mg/L 钢内标物作为内标液，内标液和样品溶液体积比为 1 : 5；ICP-OES 测定仪器条件如表 5。

表 5 ICP-OES 仪器测定条件

波长	汞(184.950 nm)、铅(220.353 nm)、砷(189.042 nm)、铬(283.563 nm)、镉(228.802 nm)、钢(230.606 nm)					
辅助气流量	0.5 L/min					
雾化器流量	0.5 L/min					
冷却气流量	12.5 L/min					
排风	-1~ -1.4 mbar					
房间温度	22℃; 45%					

有机肥中的铬、镉、铅使用 ICP-MS 在 STD 模式下进行测定；砷、汞以 3% 盐酸和 20 g/L 硼氢化钾为载流用于 AFS 进行测定，仪器条件如表 6。

表 6 AFS 仪器测定条件

元素	负高压 (V)	灯电流 (mA)	载气流量 (L/min)	屏蔽气流量 (L/min)	原子化器高度(mm)
汞(Hg)	280	20	400	1100	8
砷(As)	280	38	400	1100	8

2 结果与分析

2.1 线性范围

线性范围即通常说的标准曲线，是定量分析最常用的检测方法。按表 4、表 5、表 6 仪器工作条件依次对标准系列进行测定，其中砷测定的 UV-Vis 扣除空白计算标准曲线回归方程和相关系数，其他仪器直接仪器回归标准曲线和相关系数，如表 7、表 8、表 9、表 10、表 11。

其相关系数均 $r \geq 0.995$ ，满足 GB/T 27417—2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》^[13] 相关要求。通过对同一元

素不同检测仪器的比较，对于 AFS、UV-Vis 相关系数值最高，其 $r \geq 0.999$ ，ICP-OES、ICP-MS 相关系数值最低，其主要原因：UV-Vis、AFS 对于金属元素技术成熟，操作简单，且为单标测定，比较稳定；ICP-OES、ICP-MS 标准机器复杂，影响因素多，标液为混标，干扰性较大，内标元素选择性较高。

表 7 原子吸收测定标准曲线

元素	标准曲线性回归方程	相关系数
铅(Pb)	Abs=0.0028290Conc-0.00055836	0.9994
铬(Cr)	Abs=0.014555Conc+0.0011348	0.9997
镉(Cd)	Abs=0.048418Conc+0.00052813	0.9994
汞(Hg)	Abs=0.032339Conc+0.00012411	0.9990

表 8 紫外分光光度计标准曲线

元素	标准曲线性回归方程	相关系数
砷(As)	$y = 0.0352x - 0.0047$	0.9997

表 9 原子荧光发光光度计标准曲线

元素	标准曲线性回归方程	相关系数
砷(As)	$I(f)=105.13f-26.45$	0.9990
汞(Hg)	$I(f)=376.42f-32.12$	0.9988

表 10 电感耦合等离子体光谱仪标准曲线

元素	标准曲线性回归方程	相关系数
铅(Pb)	$F(x)=1025.0461x+2.1087$	0.9985
铬(Cr)	$F(x)=96904.8409x+3771.2401$	0.9991
镉(Cd)	$F(x)=6224.6751x+1.6877$	0.9989
砷(As)	$F(x)=8664.9108x+316.9372$	0.9978
汞(Hg)	$F(x)=3082.4132x+89.7598$	0.9962

表 11 电感耦合等离子体质谱仪标准曲线

元素	标准曲线性回归方程	相关系数
铅(Pb)	$F(x)=126341.3264x+74262.3666$	0.9990
铬(Cr)	$F(x)=95623.3527x+3756.1824$	0.9991
镉(Cd)	$F(x)=4229.1721x+236.1241$	0.9993

表 14 肥料中重金属限制要求

执行标准	砷(mg/kg)	镉(mg/kg)	铅(mg/kg)	铬(mg/kg)	汞(mg/kg)
NY/T 525—2021	≤ 15	≤ 3	≤ 50	≤ 150	≤ 2
GB/T 18877—2020	≤ 50	≤ 10	≤ 150	≤ 50	≤ 5
GB/T 15063—2020	无机：≤ 50	无机：≤ 10	无机：≤ 200	无机：≤ 500	无机：≤ 5
GB 38400—2019	其他：≤ 15	其他：≤ 3	其他：≤ 50	其他：≤ 150	其他：≤ 2
NY 1110—2010	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 50	≤ 5

2.3 回收率

加标回收率通常用来确保分析数据的准确性。从表 15 中可看出回收率较高，均满足方法要求。以相同元素来分析，回收率最高的是 ICP-OES，回收率最低的是 AFS，其主要原因是 ICP-OES 使用微波消解仪，消解效果好，而有机肥和复合肥则是采用电热板消解，受热均匀性无微波消解仪好，汞元素易挥发。

2.2 检出限

检出限是方法最低检出值，如果方法检出限高于元素的限制，即使超标，也无法检出，这会让检测机构在检测机构判定时无从出现歧义。此次实验仪器所做的检出限如表 12。

表 12 实验仪器检出限

检测仪器	砷	镉	铅	铬	汞
AAS(mg/kg)	—	0.48	0.67	0.29	—
UV-Vis(mg/kg)	0.42	—	—	—	—
AFS(μg/kg)	0.098	—	—	—	0.049
ICP-OES(mg/kg)	0.52	0.011	0.18	0.056	0.23
ICP-MS(mg/kg)	—	0.005	0.019	0.015	—

注：“—”表示该仪器未做该金属，或者未有支撑。

查询 GB/T 23349—2020、NY/T 1978—2022、GB/T 39229—2020 等方法，其检出限数据如表 13。

表 13 仪器方法检出限

检测仪器	砷	镉	铅	铬	汞
AAS(mg/kg)	/	0.4	1	0.1	0.1
UV-Vis(mg/kg)	0.8	/	/	/	/
AFS(μg/kg)	0.1	/	/	/	0.05
ICP-OES(mg/kg)	—	—	—	—	—
ICP-MS(mg/kg)	0.008	0.005	0.021	0.018	/

注：“/”表示该元素未使用该仪器进行检测；“—”表示方法未给出检出限

结合表 12 和表 13 数据，实验检出限均到达方法检出限要求。从表 12 和表 14 数据可以看出：检出限方法检出限均到达限制要求，未出现检出限高于限制的情况。通过比较分析同一元素检出限：铅、铬、镉检出限最低的是 ICP-MS，最高的是 AAS；砷最低的是 ICP-MS，最高的是 AFS，汞最低的是 AFS，其原因是 ICP-MS、AFS 数量级小为 ppb($\text{ppb} = 10^{-9}$)，其他则为 ppm($\text{ppm} = 10^{-6}$)，对相同元素相同数量级的仪器进行比较，检出限最低的是 ICP-OES，其原因是 ICP-OES 是高频电流产生的高温等离子体环境，激发样品中的元素，提高检测的灵敏度。

2.4 方法支撑

依据 GB 38400—2019《肥料中有毒有害物质的限量要求》、GB/T 18877—2021《有机无机复混肥》、NY/T 525—2021《有机肥料》对重金属检测仪器和检测方法要求，如表 16 所示。

从表 16 中看出，从仪器种类来看，ICP-OES 不仅能够将文中提到砷铅铬镉汞重金属全部检测，还能对实验中未提到但是 GB 38400—2019 执行的镍、钴、钒、铈、铈元素进行检测。而

ICP-MS 采用 STD 模式，对检测人员操作要求降低，但是成本价高，使用的范围小，且砷元素检测无方法支撑，如果采取研发方法，不满足仲裁条件，监督抽查出现不合格产品时，检测机构容易被仲裁；AFS 只能满足砷汞检测，AAS 只能检测检测铅铬镉汞检测，UV-Vis 则只能测定砷元素使用。所以在仪器使用时，尽可能选择两种仪器搭配。

表 15 加标回收率

检测仪器	砷	镉	铅	铬	汞
AAS	/	94.8	102.5	96.5	89.3
UV-Vis	98.6	/	/	/	/
AFS	86.9	/	/	/	89.6
ICP-OES	98.2	102.1	105.5	99.6	99.0
ICP-MS	/	93.3	94.2	93.4	/

注：“/”表示该仪器未使用该仪器进行检测

表 16 重金属仪器检测方法

限制标准	检测标准	砷	镉	铅	铬	汞
NY/T 525—2021	NY/T 1978—2022	AFS、UV-Vis、ICP-MS	AAS、ICP-MS、ICP-OES	AAS、ICP-MS、ICP-OES	AAS、ICP-MS、ICP-OES	AFS
GB/T 18877—2021	NY/T 1978—2022	AFS、UV-Vis、ICP-MS	AAS、ICP-MS、ICP-OES	AAS、ICP-MS、ICP-OES	AAS、ICP-MS、ICP-OES	AFS
	GB/T 23349—2020	AFS、UV-Vis、砷斑法	AAS	AAS	AAS	AAS、AFS
GB 38400—2019	GB/T 39229—2020	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
	GB/T 23349—2020	AFS、UV-Vis、砷斑法	AAS	AAS	AAS	AAS、AFS

3 讨论与结论

从上述结果可以看出，AAS 和 UV-Vis 测定重金属技术稳定，线性范围较好，加标回收率和检出限满足检验检测机构 GB/T 27417—2017 要求。对于技术人员少，专业技能和经验不强，化肥数量少以及种类单一的问题，新建立检测机构、县级监督管理机构、化肥出厂方可选择 AAS 配备氢化物发生器以及分光光度计；样品量多，种类复杂，专业人员多，技术性强，污染源多的情况下，检测机构选择 ICP-OES 不仅能够检测文中提到的五类基本元素，而且还能够检测文中未提到基本项目铈、镍^[14]、钴、钒、铈、铜、锌^[15]等元素；对数据精确度要求高，样品值含量低的检测机构则可选择 ICP-MS 和 AFS。

参考文献

[1] 环境保护部国土资源部:《全国土壤污染状况调查公报》[EB/OL].[2014-04-17].https://www.gov.cn/foot/2014-04/17/content_2661768.htm [2025-01-05].

[2] 农业农村部办公:《农业农村部办公厅关于 2024 年全国肥料质量监督抽查情况的通报》[EB/OL].[2014-12-04].http://www.moa.gov.cn/nybg/b/2024/202412/202412/t20241218_6468117.htm [2025-01-05].

[3] 湖北省市场监督管理局:《省市场监管局关于 2024 年化肥产品质量监督抽查情况的通报》[EB/OL].[2024-05-06].http://scjg.hubei.gov.cn/zfxxgk/zcwj/qtwj/202405/t20240516_5192790.shtml [2025-01-05].

[4] 海南省市场监管局:《2024 年海南省流通领域大量元素水溶肥料产品质量监督抽查结果》[EB/OL].[2024-12-12].https://amr.hainan.gov.cn/zw/zlcc/202412/t20241212_3784381.html

[2025-01-05].

[5] 中华人民共和国工业和信息化部.肥料中有害物质的限量要求:GB 38400—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.

[6] 中国石油和化学工业联合会.有机无机复混肥:GB/T 18877—2021[S].北京:中国标准出版社,2021.

[7] 中华人民共和国农业农村部.有机肥料:NY/T 525—2021[S].北京:中华人民共和国农业农村部,2021.

[8] 中华人民共和国农业农村部.肥料汞、砷、镉、铅、铬、镍含量的测定:NY/T 1978—2022[S].北京:中华人民共和国农业农村部,2022.

[9] 中国石油和化学工业联合会.肥料和土壤调理剂砷、镉、铬、铅、汞含量的测定:GB/T 39229—2020[S].北京:中国标准出版社,2020.

[10] 中国石油和化学工业联合会.肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定:GB/T 23349—2020[S].北京:中国标准出版社,2020.

[11] 汪任山,莫新谱,罗丽娜,等.肥料中重金属元素含量测定方法的分析[J].品牌与标准化,2024,(01),11-13.

[12] 李亚丽,刘蜜,郭伟,等.利用电感耦合等离子体质谱法测定肥料重金属砷、镉、铅、铬含量[J].中国土壤与肥料,2024,(02):235-243.

[13] 国家标准委合格评定化学分析方法确认和验证指南:GB/T 27417—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.

[14] 李亚丽,张育维,孙蓟锋,等.肥料中重金属元素镍含量测定方法的研究[J].中国农业科学院农业资源与农业区划研究所,2022,(09):216-223.

[15] 刘荣乐,李书田,王秀斌,等.我国商品有机肥料和有机废弃中重金属的含量状况及分析[J].农业环境科学学报,2005,24(02):392-397.