

## 农业用磷酸二氢钾砷、汞测定新方法

闫秦生<sup>1</sup> 李珍妮<sup>1</sup> 杨子明<sup>1</sup> 张彩虹<sup>2</sup> 李瑞<sup>1</sup>

1 国家煤及盐化工产品质量监督检测中心(榆林), 陕西 榆林 719000

2 陕西省能源质量监督检验所, 陕西 榆林 719000

**[摘要]** 化肥中砷测定(国标 GB/T 23349-2020) 用王水直接加热消化对环境、人员危害较大, 本实验以 5 个不同厂家的农用磷酸二氢钾为原料, 用 1:1 王水对其进行前处理, 用原子荧光法检测砷含量、用全自动测汞仪, 对农业用磷酸二氢钾、掺混肥料、磷酸二铵、尿素不进行任何前处理测定汞含量, 然后分别用国标 GB/T 23349-2020 和农业行业标准 NY/T1978-2010 原子荧光法测定砷、汞含量与前面两种方法进行比较。

**[关键词]** 农业用磷酸二氢钾; 砷、汞检测; 新方法

DOI: 10.33142/aem.v3i8.4748

中图分类号: TQ126.35

文献标识码: A

## New Method for the Determination of Arsenic and Mercury in Potassium Dihydrogen Phosphate for Agriculture

YAN Qinsheng<sup>1</sup>, LI Zhenni<sup>1</sup>, YANG Ziming<sup>1</sup>, ZHANG Caihong<sup>2</sup>, LI Rui<sup>1</sup>

1 National Coal and Salt Chemical Product Quality Supervision and Testing Center (Yulin), Yulin, Shaanxi, 719000, China

2 Shaanxi Energy Quality Supervision & Inspection Institute, Yulin, Shaanxi, 719000, China

**Abstract:** The determination of arsenic in chemical fertilizer (GB / T 23349-2020) is directly heated and digested with aqua regia, which is harmful to the environment and personnel. In this experiment, agricultural potassium dihydrogen phosphate from five different manufacturers is used as raw material, pretreated with 1:1 aqua regia, the arsenic content is detected by atomic fluorescence method, and the agricultural potassium dihydrogen phosphate, mixed fertilizer, diammonium phosphate The content of mercury in urea is determined without any pretreatment, and then the contents of arsenic and mercury are determined by national standard GB / T 23349-2020 and agricultural industry standard NY / T1978-2010 atomic fluorescence spectrometry respectively, which are compared with the previous two methods.

**Keywords:** potassium dihydrogen phosphate for agriculture; arsenic and mercury detection; new method

### 引言

目前我国常用的肥料中均含有砷、铅、镉、铬、汞等有害元素, 在施肥过程中有害元素也进入土壤中, 从而影响农产品的质量安全<sup>[1-2]</sup>。磷酸二氢钾作为一种广泛使用的高效磷钾复合肥, 也含有砷、汞等有害元素<sup>[3]</sup>。目前化肥中使用 GB/T23349-2020<sup>[4]</sup>中的原子荧光法测定砷和汞含量时, 其样品前处理法空气污染严重。本文中采用 1:1 王水, 在 90℃ 水浴加热 3h, 用 5% 硫脲-5% 抗坏血酸作为还原剂, 使用原子荧光光谱仪测定其中砷含量; 用全自动测汞仪检测汞含量。实验结果充分证明, 新方法的前处理简易、有效, 对砷和汞含量的检测快速、准确。

### 1 实验部分

#### 1.1 材料与仪器

材料: 网买农业用磷酸二氢钾 5 个; 浓盐酸、浓硝酸、氢氧化钠均为优级纯; 硫脲、抗坏血酸、硼氢化钾均为分析纯; 砷标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 汞标准溶液(国家钢铁材料测试中心-钢铁研究总院)。

仪器: 恒温水浴锅、电热板、北京海光 AFS-8520 原子荧光光度计、长沙开元仪器有限公司的全自动测汞仪(型号: 5E-CLT2320)

#### 1.2 溶液的配制(本实验用水均为一级水)

##### 1.2.1 砷标准介质: 5% 盐酸-1% 硫脲-1% 抗坏血酸溶液的配制:

取 100mL 烧杯, 先加入约 80mL 超纯水, 再加入 5.00mL 浓盐酸、1.0g 硫脲和 1.0g 抗坏血酸, 搅拌至固体完全溶解, 加超纯水至刻度线。

##### 1.2.2 砷标准系列溶液的配制:

取 6 个 50mL 容量瓶, 分别准确加入 0、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00mL 砷二级标准储备液(溶液浓度为: 100 ng/mL),

用标准介质定容，摇匀，放置 10min 即可使用。此标准系列的浓度为：0、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00 ng/mL。

1.2.3 5%硫脲+5%抗坏血酸（以下称混合溶液）配制：

在 100mL 超纯水中加入 5g 硫脲，溶解完全后，再加入 5g 抗坏血酸，搅拌至固体完全溶解。（如果是 5%的盐酸混合溶液，再加 5mL 浓盐酸）

1.2.4 还原剂的配制：2%硼氢化钾-0.5%氢氧化钠溶液

在 100mL 超纯水中加入 0.5g 氢氧化钠，搅拌溶解，再加入 2.0g 硼氢化钾（或 1.4g 硼氢化钠），搅拌溶解即可。

1.2.5 载流的配制：5%盐酸溶液

在 100mL 超纯水中加入 5.00mL 浓盐酸，搅拌均匀，即可。

1.2.6 原子荧光法测定汞含量所用溶液配制同 NY/T1978-2010<sup>[5]</sup>。

1.3 样品前处理

砷：①样品经多次缩分后取 100g 迅速研磨至全部过 0.5mm 孔径筛，分别称取 0.2g（精确至 0.0001g），加入 40mL 1:1 王水，在 90℃ 水浴中加热 3h，冷却，用水定容至 100mL。

②吸取 2-5mL ①溶液（本实验 2<sup>#</sup>样品吸取 2mL，其它样品均吸取 5mL），用 5%的盐酸混合溶液定容至 50mL，混匀，放置 40min 测量浓度。

③用 NY/T1978-2010 法对同样 5 个样品进行检测（称取 0.2g 样品，消化后定容至 100mL）。

汞：①全自动测汞：样品经多次缩分后取 100g 迅速研磨至全部过 0.5mm 孔径筛（复混肥料通过 0.2mm 孔径筛）。

②与全自动测汞法同样的 5 个样品，前处理同 NY/T1978-2010。

1.4 分析与讨论

砷含量：用北京海光 AFS-8520 原子荧光光度计对所有 10 个用不同前处理方法处理后的磷酸二氢钾样品进行检测。实验条件为：负高压 260V、载气 400mL/min、屏蔽气 1000mL/min、原子荧光 As 空心阴极灯的测定波长 193.7nm、读数时间 15min、延迟时间 1min。

两种分析结果比对如下表：

表 1 两种前处理方法检测结果比对表

样品编号	1:1 王水前处理				农业部 NY/T1978-2010 方法				差值 ug/g
	样品质量 g	测量浓度 ng/mL	结果 ug/g	平均值 ug/g	样品质量 g	测量浓度 ng/mL	结果 ug/g	平均值 ug/g	
1 <sup>#</sup>	0.2012	0.8032	3.99	4.19	0.2054	0.7990	3.89	3.94	0.24
	0.2006	0.8806	4.39		0.2069	0.8279	4.00		
2 <sup>#</sup>	0.2034	5.6711	69.70	70.52	0.2019	5.7941	71.75	71.52	1.00
	0.2038	5.8165	71.35		0.2026	5.7772	71.29		
3 <sup>#</sup>	0.2045	0.0183	0.09	0.50	0.2022	0.0215	0.11	0.17	0.33
	0.2044	0.1848	0.90		0.2033	0.0476	0.23		
4 <sup>#</sup>	0.2042	3.7293	18.26	18.56	0.2047	3.8408	18.76	18.56	0.00
	0.2048	3.8595	18.85		0.2025	3.7181	18.36		
5 <sup>#</sup>	0.2022	4.2118	20.83	20.58	0.2027	4.0398	19.93	19.96	0.62
	0.2067	4.2001	20.32		0.2063	4.1219	19.98		

由表 1 可知，农业用磷酸二氢钾 1:1 王水前处理，用原子荧光法检测与用农业行业标准方法 NY/T1978-2010 检测结果进行比对，检测结果均在重复性限内；

汞含量：

用长沙开元仪器有限公司的全自动测汞仪（型号：5E-CLT2320）与农业行业标准 NY/T1978-2010 检测结果进行比对（测砷用 5 个磷酸二氢钾样品 2 个，其它化肥样品 3 个）

两种分析结果比对如下表：

**表 2 直接测汞与农业部标准检测结果对比表**

样品 编号	直接测汞仪			农业部 NY/T1978-2010 方法				差值 ug/g
	样品质量 g	结果 ug/g	平均值 ug/g	样品质量 g	测量浓度 ng/mL	结果 ug/g	平均值 ug/g	
1 <sup>#</sup>	0.0563	0.0000	0.00	0.5013	0.0525	0.0052	0.0026	0.00
	0.0568	0.0000		0.5035	0.0000	0.000		
2 <sup>#</sup>	0.0572	0.0000	0.00	0.5061	0.0383	0.0038	0.0038	0.00
	0.0574	0.0000		0.5081	0.0383	0.0038		
3 <sup>#</sup> 掺混肥料	0.0823	0.0293	0.0305	0.5065	0.4908	0.0484	0.0618	0.031
	0.0826	0.0317		0.5057	0.7554	0.0751		
4 <sup>#</sup> 磷酸二铵	0.0809	0.0140	0.0128	0.5011	0.3503	0.0349	0.0284	0.016
	0.0805	0.0115		0.5043	0.2153	0.0218		
5 <sup>#</sup> 尿素	0.0809	0.0040	0.0033	0.5075	0.0715	0.0069	0.0064	0.003
	0.0815	0.0026		0.5058	0.0601	0.0059		

由表 2 可知, 2 个农业用磷酸二氢钾、掺混肥料、磷酸二铵、尿素全自动测汞法与标准方法 NY/T1978-2010 检测结果进行比对, 检测结果均在重复性限内;

## 2 结论

(1) 农业用磷酸二氢钾中砷含量检测可以用 1:1 王水对其进行前处理, 原子荧光法进行分析测定。

(2) 农业用磷酸二氢钾、掺混肥料、磷酸二铵及尿素肥料中汞含量测定可以用全自动测汞仪进行检测, 不用进行任何前处理。

### [参考文献]

- [1]GB18877-2002. 有机-无机混合肥料[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2002.
- [2]NY 1110-2006. 水溶肥料汞、砷、镉、铅、铬的限量及其含量测定[S]. 中华人民共和国农业部, 2006.
- [3]李伟. 磷酸二氢钾的应用及市场分析[J]. 盐业与化工, 2019, 48(1): 7-9.
- [4]GB/T 23349-2020, 肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定[S]. 国家市场监督管理总局国家标准化管理委员会; 章明洪等, 2020.
- [5]NY/T 1978-2010. 肥料汞、砷、镉、铅、铬含量的测定[S]. 国家化肥质量监督检验中心(北京): 孙又宁等. 2010.
- 作者简介: 闫秦生(1965.12-)女, 延安大学化学系, 现就职于“国家煤及盐化工产品质量监督检验中心(榆林)”, 正高级工程师。