

《肥料中总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铊含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》国家标准制定编制说明 (征求意见稿)

一、任务来源

国家标准化管理委员会于 2018 年 9 月下达了本标准制定计划，计划编号为 20182176-T-606，由云南省化工产品质量监督检验站、云南云天化股份有限公司和山东师范大学共同承担。

二、目的及意义

化肥是重要的农业生产资料，是农业生产发展和国家粮食安全的重要保障。肥料中的有害物质不仅直接影响环境和作物生长，还间接或者直接影响动物以及人类的健康，肥料安全是食品安全的源头保证，把好肥料质量安全关是食品安全的前提和基础。

目前，肥料中的有害物质总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铊含量的测定，没有准确的、统一的方法进行检测。首先，检测方法不统一，且不同检测方法准确度差异较大，使得生产企业和检测机构难于准确有效地掌握肥料中这些有害物质的含量和分布规律；其次，由于没有统一的检测方法和准确有效的检测数据，使得国家相关监管部门在制定肥料相关法律法规及标准时，缺乏检测依据和判定依据；同时，由于没有统一的检测方法，消费者在购买和使用肥料的过程中，不能准确有效地对肥料中的有害物质进行识别和监测。

通过制订本标准，提供准确统一的测定肥料中各项有害物质含量的方法，为国家化肥产品提质升级、国家粮食安全提供技术支持。

三、主要起草过程

标准任务下达后，根据国标委下达的通知及标准化工作程序，成立了标准起草小组，制定了工作方案，明确了各自的责任和任务，开展了大量的资料收集、试验验证等工作，起草人员进行了多次讨论，确定了试验方案，编写了本标准的征求意见稿和编制说明。

四、技术内容

1、适用范围

本标准规定了等离子体发射光谱法（ICP-AES）测定肥料中总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铈含量的方法。

本标准适用于以各种工艺生产的商品肥料。

2、试验方法

（1）样品的制备

按相应产品标准中规定的步骤进行制备。

（2）试样溶液的制备

样品经过王水消解后测定总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铈时，发现铈的检测结果存在异常，经研究验证，样品中的锰元素对铈的检测结果有正干扰，在测定铈时，对于不同的检测波长（351.9、276.7、190.8nm），其光谱干扰系数（当锰元素质量分数为1%时相当的铈的质量分数）分别为0.03、0.02、0.003，即351.9nm和276.7nm处干扰较强，190.8nm处干扰较弱。由于测定铈时存在上述干扰，且铈在肥料中含量普遍较低，因此测定铈时，对样品试液进行单独处理，通过碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取使铈元素富集的同时，有效排除了锰元素的干扰（通过对萃取后处理的待测试液进行监测，锰的质量浓度均小于 $1\mu\text{g/mL}$ ，此时在190.8nm处对铈检测结果所产生的干扰低于检出限，表明干扰被排除），保证了铈检测结果的准确性。

①镍、钴、硒、钒、锑试样溶液的制备

称取试样0.5~5g于100mL烧杯中，用少量水润湿，加入15 mL盐酸和5mL硝酸，盖上表面皿，在低温电热板上加热至沸，保持微沸15 min，稍微移开表面皿继续加热，使酸全部蒸发至近干涸，以赶尽硝酸。冷却后加入20mL 1+1盐酸溶液，加热溶解，冷却至室温后转移至100mL容量瓶中，用水定容，混匀，干过滤，弃去最初几毫升滤液，待用。

②铈试样溶液的制备

称取试样5 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，在低温电热板上加热至沸，保持微沸15 min，若试料溶解清亮无残渣，按a进行；若试料不能完全溶解，按b进行。

a 稍微移开表面继续加热，使酸蒸发至近干涸。稍冷后加入5 mL 1+1盐酸溶液，并加热使残渣溶解。冷却至室温，转移至25 mL比色管中，控制溶液体积约15 mL。加入3 mL碘化钾-抗坏血酸溶液，摇匀，加入5 mL甲基异丁基甲酮，振荡萃取2 min，静置15 min后，用滴管小心取出大部分有机相置于50 mL烧杯中，按照同样操作各加入4 mL甲基异丁基甲酮继续萃取2次，合并有机相，将烧杯置于沸水浴上蒸干。向烧杯中加入5 mL硝酸，在电热

板上加热消解并蒸发至溶液体积小于 1 mL（溶液不能蒸干），冷却至室温，转移至 10 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀，待用。若试液浑浊，于测定前过滤。

b 稍微移开表面皿继续加热，待溶液约为 10mL 时，取下，冷却，转移至 50mL 容量瓶中，定容，混匀，干过滤，弃去前 10mL 滤液。准确移取 20mL 滤液于 50mL 比色管中，以下按照 a 中“加入 3 mL 碘化钾-抗坏血酸溶液.....”进行。

（3）工作标准溶液的配制：

取适量各元素的标准储备液，经逐级稀释并用 10% 硝酸溶液定容，按表 1 配制混合离子标准溶液系列。

表 1 混合离子标准溶液浓度（单位为微克每毫升 $\mu\text{g/mL}$ ）

元素	镍	钴	硒	钒	铈	铊
标 0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
标 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
标 2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
标 3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
标 4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

（4）测定：

将镍、钴、硒、钒、铈、铊配制成混合标准溶液，在仪器最佳工作条件下，按照浓度由低至高依次测定标准溶液系列各元素的强度值，绘制工作曲线。同样条件下测量空白溶液和样品溶液中各元素的强度值，在工作曲线上查出相应的待测元素质量浓度。

3、验证结果及分析

（1）方法的线性方程：

测定镍、钴、硒、钒、铈、铊标准工作溶液系列，标准曲线见图 1~图 5。

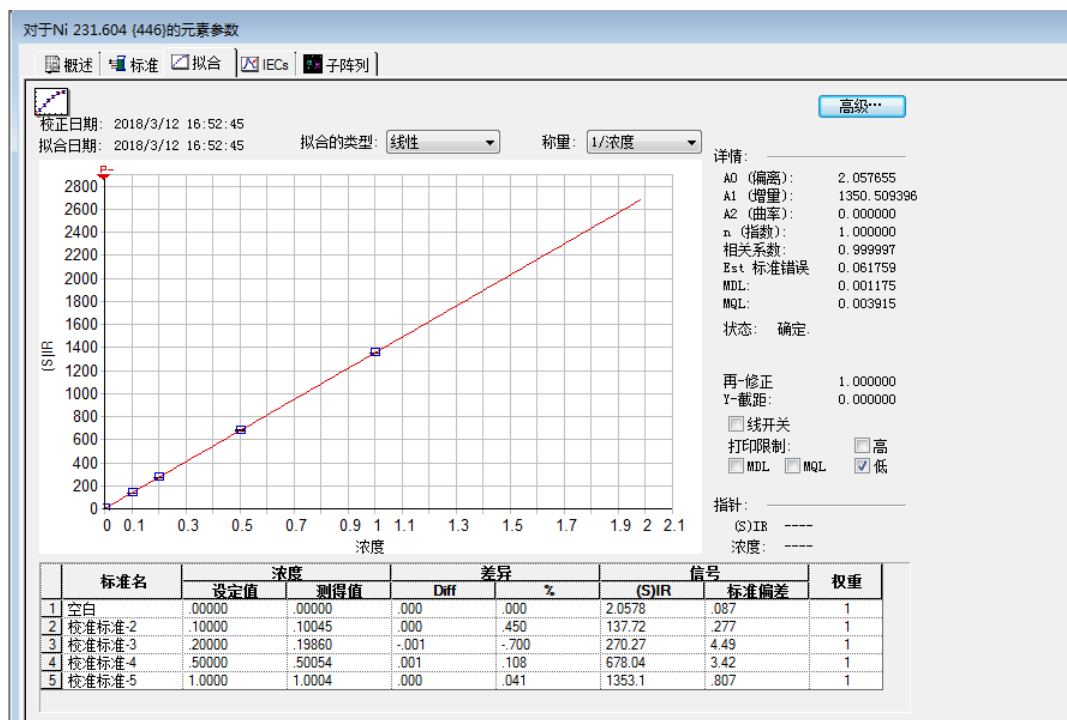


图 1 镍标准曲线图

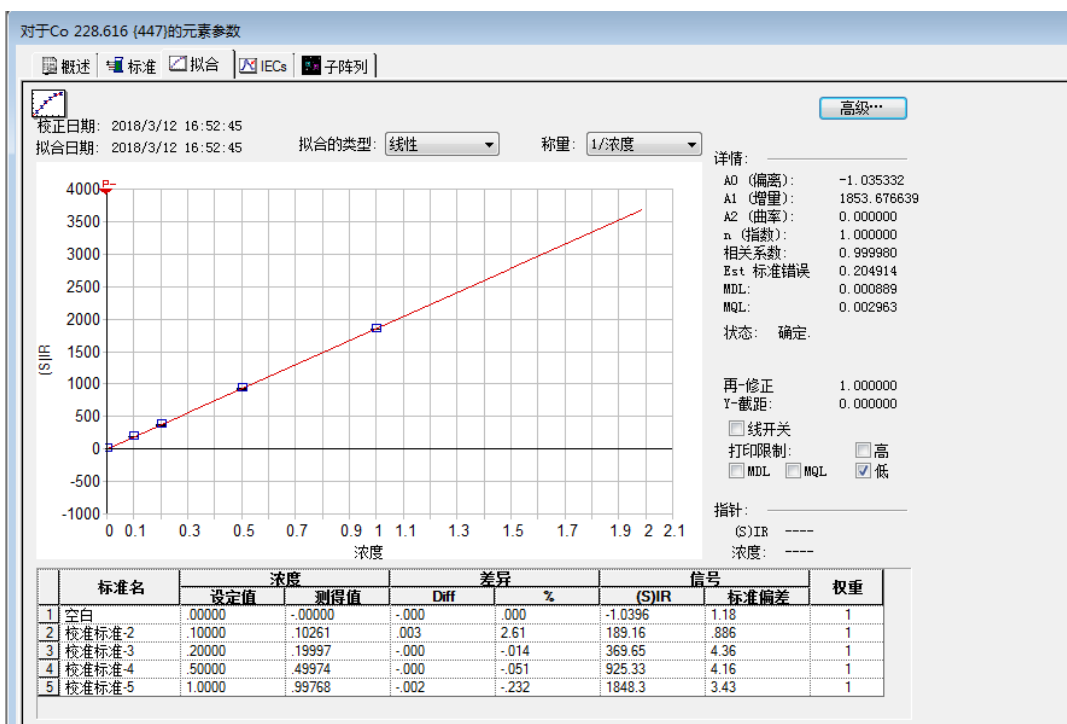


图 2 钴标准曲线图

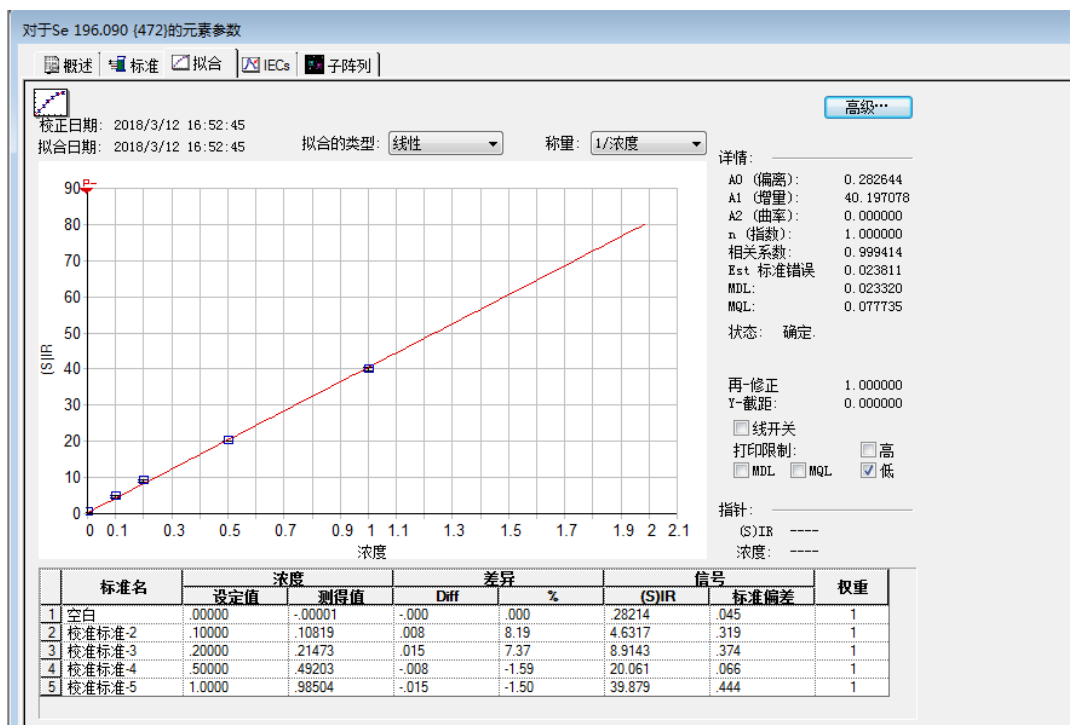


图 3 硒标准曲线图

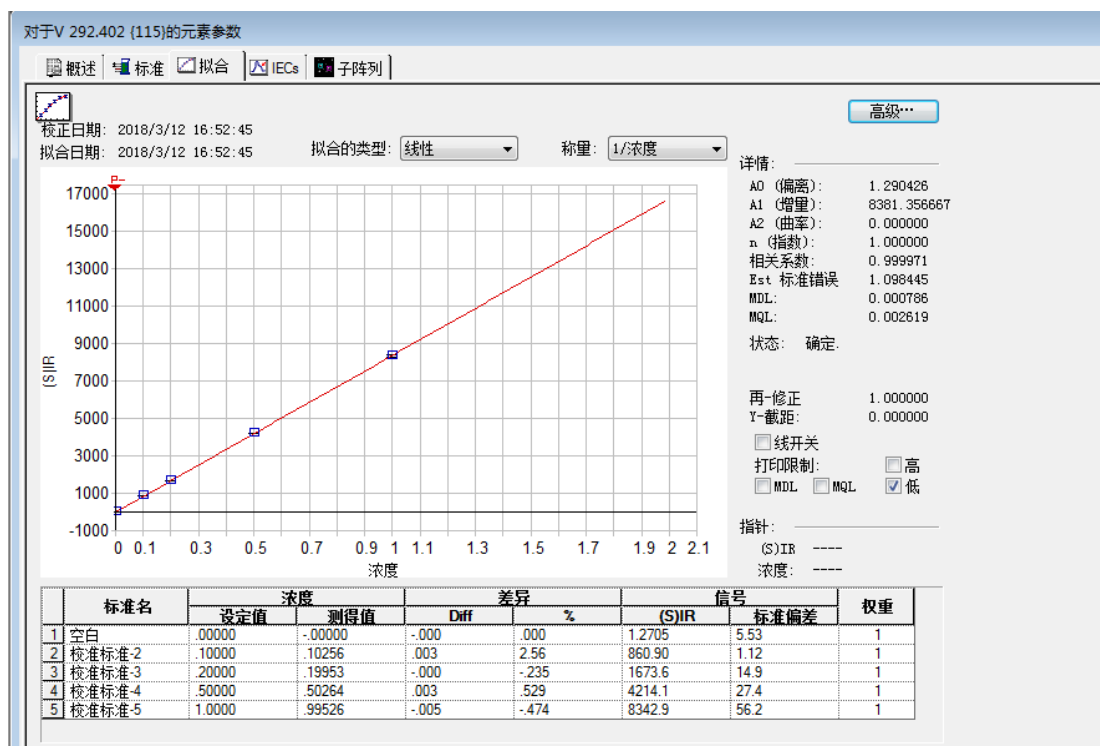


图 4 钒标准曲线图

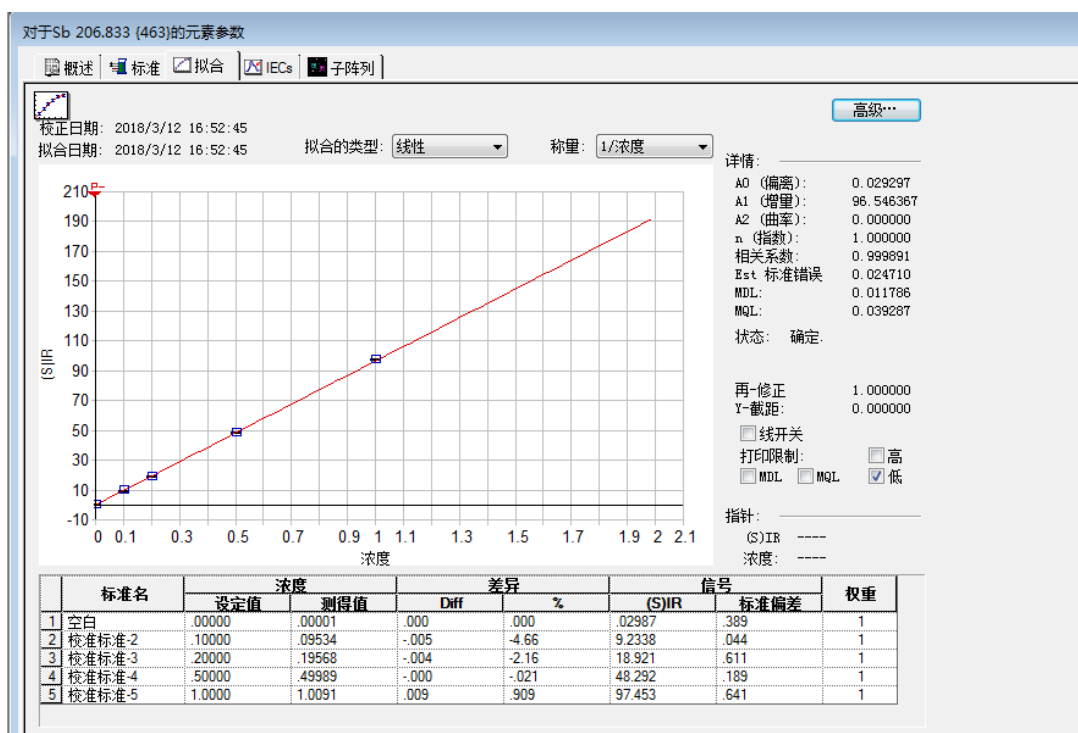


图 5 锑标准曲线图

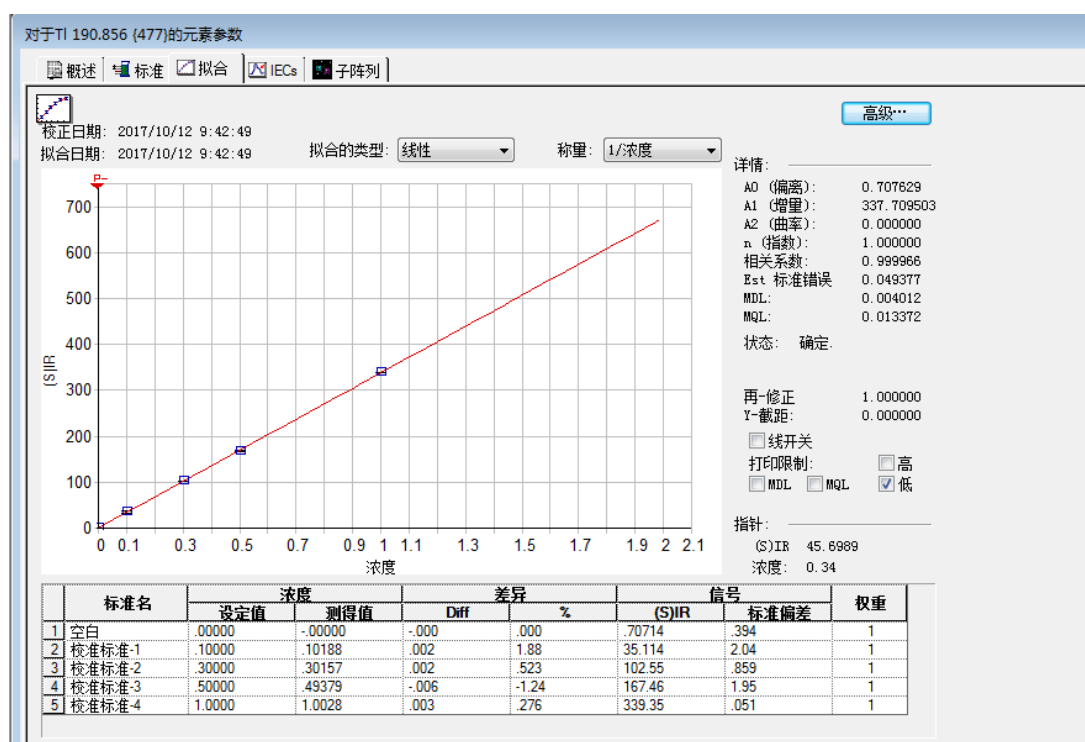


图 6 钛标准曲线图

从上图可以看出, 在各元素的标准曲线工作溶液系列范围内, 元素浓度与仪器发射光强度存在良好的线性关系, 相关系数达到 0.999 以上, 可以满足测定需要。

(2) 检出限:

按照表 1 配制的工作曲线, 取连续 11 次平行测定试验空白溶液的结果, 根据国际理论与

应用化学家联合（IUPAC）规定（检出限等于 3 倍乘试剂溶液空白响应值的标准差比上标准曲线回归方程的斜率）计算出各元素的检出限，结果见表 2。

表 2 各元素的检出限

元素名称	镍	钴	硒	钒	铈	铊
检出限 $\mu\text{g/mL}$	0.001	0.001	0.02	0.001	0.01	0.004

(3) 回收率:

在同一样品中分别添加不同水平的镍、钴、硒、钒、铈、铊含量，进行测定，计算加标回收率，结果见表 3。

表 3 镍、钴、硒、钒、铈、铊加标回收率试验结果

样品		本底值/(ug)	加标量/(ug)	测定值/(ug)	加标回收率/%
镍		17.10	10.00	26.98	98.80
		17.22	20.00	36.82	98.00
		17.20	30.00	47.50	101.0
钴		2.10	1.00	3.05	95.00
		2.06	2.00	4.10	102.0
		2.14	4.00	6.10	99.00
硒		1.05	1.00	2.08	103.0
		1.01	2.00	2.96	97.50
		1.10	3.00	3.88	92.67
钒		35.30	20.00	54.39	95.45
		35.43	40.00	74.49	97.65
		35.22	60.00	96.80	102.6
铈		6.50	3.00	9.23	91.00
		6.58	6.00	12.30	95.33
		6.44	12.00	18.68	102.0
铊	a 法	1.53	1.00	0.97	97.00
		1.53	2.00	2.01	100.5
		1.51	3.00	2.97	99.00
	b 法	4.324	2.000	1.923	96.20
		4.289	2.000	1.941	97.10
		4.320	4.000	4.153	103.8

从表 3 中可以看出，各元素的加标回收率为：镍 98.00%~101.0%、钴 95.00%~102.0%、硒 92.67%~103.0%、钒 95.45%~102.6%、铈 91.00%~102.0%、铊 97.00%~100.5%（a 法）和 96.20%~103.8%（b 法），方法的准确性良好。

(4) 精密度:

对样品的镍、钴、硒、钒、铈、铊进行测定，平行试验 7 次，计算相对标准偏差，结果见表 4。

表4 镍、钴、硒、钒、锑、铊精密度试验结果

元素		平行试验结果/(mg/kg)						RSD%	
镍		17.18	16.90	17.06	17.20	17.00	16.99	17.05	0.62
钴		2.10	2.16	2.12	2.17	2.16	2.03	2.22	2.84
硒		1.06	0.99	1.00	1.04	0.97	0.99	1.08	4.06
锑		6.50	6.42	6.48	6.55	6.43	6.55	6.40	0.95
钒		35.40	35.28	35.49	35.31	35.42	35.81	35.67	0.54
铊	a 法	0.56	0.58	0.59	0.56	0.56	0.57	0.56	2.14
	b 法	0.50	0.52	0.49	0.52	0.49	0.51	0.49	2.74

五、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

无完全对应的 ISO 标准或国外相关标准。

六、本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准的关系

肥料中测定镍、钴、硒、钒、锑、铊含量，目前无国家标准和行业标准。在 SN/T 3372-2012《有机-无机复混肥料中铅、镉、铬、镍、砷和汞的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》中，规定了镍的测定方法；在台湾地区标准 CNS 13029-1992《肥料中有害成分检验法—镍之测定》中，规定了镍的测定方法；在 HJ 781-2015《固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》中规定了镍、钴、钒、锑、铊的测定方法。但这些标准均未对肥料中的镍、钴、硒、钒、锑、铊含量进行检测，本标准的制订，不存在冲突情况。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

目前无重大分歧意见。

八、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

本标准检测方法标准，建议作为推荐性标准。

九、贯彻国家标准的要求和措施建议

建议以标准宣贯会等方式进行标准的宣贯。

标准起草小组

2019 年 6 月