

影响微肥中锌含量检测准确度因素的分析

赵艳萍¹, 陈平², 张蕾³

(1. 重庆市万州计量质量检测中心, 重庆 404000; 2. 重庆市忠州腐乳酿造有限公司, 重庆 404300; 3. 上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240)

摘要 [目的] 为了解决检验过程中存在的问题, 降低系统误差和偶然误差, 提高检测的准确度。[方法] 通过分析 GB/T17420《微量元素叶面肥料》中双硫脲比色法, 找出检测锌含量易出现影响准确度的因素, 优化检测方法, 做好样品前处理, 控制吸取样品稀释液中 Zn 含量(预计试样中锌含量在 1.00~10.00 μg 之间)。[结果] 根据在微酸性溶液中锌与双硫脲反应生成酮式配合物, 再用四氯化碳萃取, 所取溶液呈稳定的紫红色的原理, 用双硫脲比色法检测, 使检测结果误差在标准规定允许差范围之内, 降低检测中存在的系统误差和偶然误差, 提高检测准确度。[结论] 该研究可以为科学指导肥料生产企业加工生产及农业生产运用提供参考。

关键词 微量元素; 比色; 检测; 误差; 准确度

中图分类号 S153.6 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)03-00726-02

Analysis on Factors that Affect Zinc Level Test Accuracy in Foliar Fertilizer of Trace Elements

ZHAO Yan-ping et al (Chongqing Wanzhou Measurement & Quality Inspection Center, Chongqing 404000)

Abstract [Objective] The research aimed to solve the problems in the determination, decrease the system error and accidental system, and increase the accuracy of the determination. [Method] By analyzing Dithizone Colorimetry from GB/T17420 Foliar Fertilizer of Trace Elements, the factors that affected accuracy were found out while the test methods were optimized, the sample preliminary treatment was completed, and the zinc levels from absorbing sample dilution (the zinc levels of the sample dilution are predicted to be between 1.00-10.00 μg) was controlled. [Result] In compliance with the reaction principle of stable fuchsia of the solution extracted from carbon tetrachloride, through which the ketone complexes could be produced by zinc and dithizone in acidic solution. This was favorable for colorimetric analysis, and enabled the deviation of test result to be within the limit of the standard, so that it reduced the systematic deviation and incidental deviation existing in the process of test, improved the test accuracy. [Conclusion] The research could provide the scientific basis for the fertilizer manufacturers scientifically to get on track and agricultural application.

Key words Trace elements; Colorimetry; Detection; Error; Accuracy

在现代农业生产中, 越来越多的含 Zn、Fe、Mn、B 等微量元素肥料被广大农业生产者所喜爱, 但是施微肥也应有量的限制。以玉米施肥为例, 当施锌量在 10~50 kg/hm² 范围内, 产量呈增加趋势, 继续增加施锌量则呈降低的趋势^[1]。在检测各种微量元素含量过程中, 往往因检测方法不当、操作不精确而出现误差, 影响企业对生产工艺及施肥者对用量的判断, 从而影响植物的生长、产量。笔者以 GB/T17420-1998《微量元素叶面肥料》中双硫脲比色法检测锌含量为例, 结合实际检验过程中的一些问题, 就 Zn 含量的检测方法、原理及其影响结果准确度的因素进行分析, 解决检验过程中存在的问题, 降低系统误差和偶然误差, 提高检测的准确度。

1 材料与方

1.1 原理 样品经水提取后, 在 pH4.5~5.0 微酸性溶液中锌离子与双硫脲反应生成红色络合物, 用四氯化碳萃取, 所取溶液呈紫红色, 在波长 530 nm 处测量其吸光度。

1.2 锌含量检测方法 采用 GB/T17420《微量元素叶面肥料》中双硫脲分光光度法。

1.3 试剂和溶液 有盐酸溶液(1+10), 氨水(1+800), 三水乙酸钠, 冰乙酸, 硫代硫酸钠溶液(250 g/L), 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 4.6), 四氯化碳, 双硫脲。双硫脲四氯化碳溶液按 GB/T17420 中 4.3.2.2.10 进行配制; 锌标准储备液 1 000 μg/ml, 国家标物中心; 锌标准稀释液 0.1 mg/ml, 配制方法为: 吸取储备液 10.0 ml, 定容至 100 ml, 储存于聚乙烯瓶

中; 锌标准溶液 1 μg/ml, 配制方法为: 准确吸取锌标准稀释液 10.0 ml, 定容至 1 000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用时现配。

1.4 仪器和设备 分光光度计: T6 新世纪紫外分光光度计, 带有 1 cm 吸收池; 振荡器: THZ-82 恒温振荡器, 35~40 r/min, 水平往复式振荡器。

2 结果与分析

2.1 影响检测准确度的因素

2.1.1 试样采集。 在采集试样时, 要事先拟定好抽样计划, 依据 GB2828 计数抽样检验程序进行抽样, 确保样品在采取过程中的完整性和代表性, 必要时记录好环境条件, 注意样品密封, 最好用玻璃磨口瓶盛装, 防止因吸潮而影响检测结果的准确性。

2.1.2 样液制备。 称取试样时, 一定要注意称样量的控制。所称取试样的量不应太多, 应预计试样中锌的含量控制在 30~50 mg。若称样量过多, 则稀释后试样溶液锌含量 > 10.0 μg, 锌含量偏高, 不利于试样的测定。在试样测定时, 用四氯化碳萃取后所得溶液不呈现紫红色, 且在波长 530 nm 处测不出具体的吸光度值, 超出检测范围, 偏离朗伯-比尔定律。朗伯-比尔定律要求吸光离子是独立的, 彼此之间没有相互作用。当溶液浓度较高时, 由于吸光离子的平均距离减小, 相互作用而改变吸光微粒的电荷分布, 从而改变它们对光的吸引能力, 改变物质的摩尔吸光系数。吸光度与浓度间的关系偏离线性关系^[2], 易造成检测失败。称取以下不同样品, 定容至 250 ml, 吸 10.0 ml, 定容至 100 ml, 再吸稀释液 10 ml, 待测。由表 1 可知, ABS 为“-”, 检测失败。

2.1.3 设备检查。 调试分光光度计比色池, 应选择厚度一

作者简介 赵艳萍(1963-), 女, 重庆人, 高级工程师, 从事食品、化工产品监督检测以及研究检测方法的改进和创新方面的研究。

收稿日期 2014-01-07

致的比色池,扣除误差;检查分液漏斗密封性是否严密,绝不允许分液漏斗有密封不严的现象产生,且在振摇时注意不应有样液泄漏及喷洒现象出现。

表 1 稀释液锌含量 >10.0 μg 时检测结果

| 编号 | 样品质量/g | 稀释液/ml | ABS |
|----|---------|--------|--------|
| 1 | 3.611 2 | 10 | -0.066 |
| 2 | 2.932 1 | 10 | -0.062 |
| 3 | 3.308 4 | 10 | -0.075 |
| 4 | 2.499 4 | 10 | -0.071 |

2.1.4 萃取分离。根据萃取的基本原理,将与水相不相混溶的有机溶剂和待检测试液一起振荡,使被测组分进入有机相,其他组分留在水相,达到分离的目的^[2]。双硫脲四氯化碳溶液在提取时应严格控制将 pH 控制在 4.5~5.0,同时注意四氯化碳相与水相的取舍,且在最后接收双硫脲四氯化碳时应注意尽量接收完全,以达到最佳萃取率,减少分析误差。在做样品及标准曲线时,加入的硫代硫酸钠应准确,因为它也是络合物,同时当加入双硫脲四氯化碳进行萃取时,不宜采用流水作业一次性地将四氯化碳加入各个分液漏斗中,而应逐一加入,并及时振摇 3~4 min,然后待其静置分离四氯化碳相,否则,会因设备密封不严或因振摇不及时,水相与有机相未完全分离,使其达不到最佳的萃取效果,结果出现负偏差。

2.1.5 含干扰成分时样品处理。当试液中含有 EDTA 时,因 EDTA 的副反应,-NY 基团会产生干扰离子效应。运用 H⁺ 效应原理,预先准确吸取一定滤液,再用少量的硫酸和硝酸进行分解,减少 EDTA 的干扰,然后用氢氧化钠中和供测定用试液。当试样中含有亚硝酸盐时,需预先准确吸取一定量滤液,适量加入浓度 10% 硝酸酸性溶液,煮沸,冷却后再作测定用试液。

2.2 优化方法

2.2.1 标准溶液系列制备和标准曲线绘制。准确移取锌标准溶液 0、1、2、4、6、8、10 ml,分别置于 7 个预先加入 4 ml 盐酸(c=0.1 mol/L)的 125 ml 分液漏斗中,并加水至 20 ml,再加入 20 ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH 4.6)和 5 ml 硫代硫酸钠溶液(250 g/L),混匀后准确加入 10 ml 双硫脲四氯化碳

液,然后剧烈摇动 3~4 min,静置后分离四氯化碳相,准确吸取该溶液 5 ml 于 25 ml 容量瓶中,再加入四氯化碳稀释至刻度,摇匀后静置 2 h,用 1 cm 吸收池,在波长 530 nm 处,以零标准溶液为参比溶液,在分光光度计上依次测定标准溶液的吸光度。以标准溶液中锌质量(μg)为横坐标,以相应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线(图 1)^[3],锌标准曲线重现性较差,应平行做 1~2 个标准锌,以进行校正。

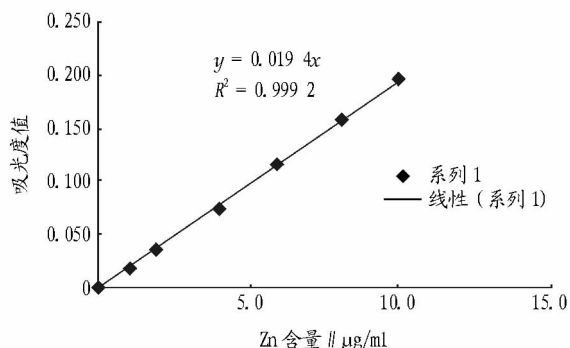


图 1 锌标准曲线

2.2.2 试样测定。称取样品量见表 2,定容至 250 ml,按严密的操作方法进行试验,并作平行试验,计算绝对偏差。准确移取上述滤液 10 ml 于 1 000 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,取稀释溶液 5.0 ml(预计试样中锌含量在 1.00~10.00 μg 之间),以下操作按“2.2.1”进行。按照上述步骤同时进行空白试验(除不加入试样外,分析步骤、试剂用量同上)。

2.2.3 计算结果和数据处理。锌容量 X_1 ,以质量百分数(%)表示,按公式计算。

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{m \times \frac{10}{250} \times \frac{v}{1000}} \times 100 = \frac{(m_1 - m_2)}{mv} \times 25 \times 10^{-3}$$

式中, m_1 为根据试样溶液所测量吸光度,从标准曲线中查得锌质量,μg; m_2 为根据空白试验溶液的吸光度,从标准曲线中查得锌质量,μg; m 为称取试样质量,g; V 为比色时吸取的试验溶液体积,ml。

2.2.4 样品结果分析。由表 3 可知,只有严格操作方法,选择合适的样品浓度含量,才符合朗伯特-比尔定律,检测结果绝对偏差在标准规定允许差范围之内。

表 2 稀释液 Zn 含量在 1.00~10.00 μg 之间时结果

| 序号 | 样品原 Zn 均值 μg/g | 样品 g | 吸试样稀释液 ml | ABS | | 检测结果//μg/g | | 绝对偏差 % | |
|------|-------------------|---------|--------------|--------------------------|-------|------------|-------|-----------|-------|
| | | | | 空白 | ① | ② | ① | | ② |
| 1 | 7.984 | 3.6112 | 5.0 | 0.001 | 1.119 | 1.121 | 7.979 | 7.993 | 0.025 |
| 2 | 4.557 | 2.9321 | 5.0 | 0.001 | 0.519 | 0.519 | 4.553 | 4.553 | 0.087 |
| 3 | 3.752 | 3.3084 | 5.0 | 0.001 | 0.485 | 0.481 | 3.770 | 3.739 | 0.053 |
| 4 | 1.591 | 2.4994 | 5.0 | 0.001 | 0.154 | 0.157 | 1.577 | 1.608 | 0.062 |
| 回归方程 | | | | $Y=0.019 4X R^2=0.999 2$ | | | | | |

3 结语

只有采用多次稀释样品,控制吸取样品稀释液中 Zn 含量在 1.00~10.00 μg 之间,才能运用双硫脲比色法进行操作。同时,应认真注意操作中易出现的影响检测结果的因素。为了防止硫代硫酸钠的络合物生成,影响检测结果,应

准确加入硫代硫酸钠溶液,严格控制 pH 范围在 4.5~5.0 之间。同时,应注意样品组成成分不同时的处理等,才能避免出现检测方法不当和操作不当等问题,减少系统误差和偶然误差的形成。检测结果不准确,会对肥料生产企业生产工艺
(下转第 730 页)

液(即0.0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 μg 氰),用水稀释至10 ml,以下按试样分析步骤进行测定,以吸光度为纵坐标,以氰含量为横坐标,绘制标准曲线。

4.5 检测结果的计算 按式(1),计算土壤中氰化物的含量。

$$\rho(\text{CN}^-)(\text{mg}/\text{kg}) = \frac{(m_1 - m_2)V}{mV_1} \quad (1)$$

式中, m_1 为从标准曲线上查得测量试液氰化物量, μg ; m_2 为从标准曲线上查得测量空白溶液氰化物量, μg ; V 为试料馏出液体积,ml; V_1 为测定取试样馏出液的体积,ml; m 为试料质量,g。

5 质量控制

5.1 精密度控制

5.1.1 平行样品检测。每批样品须做20%平行样品。当5个样品以下时,平行样不少于1个。由分析者自行编入明码平行样或由实验室编入密码平行样,也可以有质控员在采样现场采集密码平行样品。

5.1.2 合格要求。平行双样测定结果的误差应在允许误差范围之内者为合格。允许误差范围(参照土壤环境监测技术规范(HJ/T166-2004))^[3],即当土壤中氰化物含量>100.0、10.0~100.0、1.0~10.0、0.1~1.0、<0.1 mg/kg时,最大允许相对偏差分别为 $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 、 $\pm 20\%$ 、 $\pm 25\%$ 、 $\pm 30\%$ 。

当平行双样测定合格率低于95%时,除对当批样品重新测定外再增加样品数10%~20%的平行样,直至平行双样测定的合格率大于95%。

5.2 准确度控制 由于氰具有挥发性,我国尚没有其土壤样品标准物质,可用加标回收试验检查测定的准确度。

5.2.1 加标回收率的测定。

5.2.1.1 加标率。在一批试样中,随机抽取10%~20%试样进行加标回收测定。当样品数不足10个时,适当增加加标比率。在每批同类型试样中,加标试样至少1个。

5.2.1.2 加标量。加标量视被测组分含量而定,含量高的加入被测组分含量的0.5~1.0倍,含量低的加2~3倍,但加标后被测组分总量不得超出检测方法的测定上限。

5.2.2 合格要求。加标回收率应在其允许范围之内。加标回收率允许范围应符合表1中的要求。当加标回收率小于70%时,对不合格者重新进行回收率测定,并另增加10%~20%的试样做加标回收率测定,直至总合格率大于或等于70%以上。

6 结果验证

通过对1100余件样品进行检测,发现检出限0.05 mg/kg,检出率31%,内检数量242个,内检合格率95%,加标回收率95%~101%。由此可知,该样品的检出率、检出限和准确度等技术参数和检测质量均能满足地质矿产实验室测试质量管理规范(DZ/T0130-2006)和土壤环境监测技术规范(HJ/T166-2004)的要求,检测结果和实际地质环境条件基本相符。

参考文献

- [1] 张远,樊瑞莉. 土壤污染对食品安全的影响及其防治[J]. 中国食物与营养,2009(3):10-13.
- [2] 金银龙,鄂学礼,陈亚妍,等.《生活饮用水标准检验方法无机非金属指标》GB/T 5750.5-2006 4.1 异烟酸-吡唑酮分光光度法[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [3] 国家环境保护总局.《土壤环境监测技术规范》HJ/T166-2004[S/OL]. (2004-12-09)http://www.mep.gov.cn/image20010518/5406.pdf.
- [4] 尹明,王苏明,叶家喻,等.《地质矿产实验室测试质量管理规范》DZ/T0130-2006[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

(上接第727页)

带来指导性错误,对农业生产者带来减产等不利影响,因此科学、合理的检测能更有效地指导生产。同时,当样品中锌含量微量时,最好选用GB/T14540.4原子吸收吸收光谱法进行,以减少方法误差。

参考文献

- [1] 孙建华,李志洪,李辛,等. 高磷土壤施用锌肥对玉米氮磷钾吸收和积累的影响[J]. 中国土壤与肥料,2013(2):80-84.
- [2] 孟凡昌,潘祖亭. 化学分析方法[M]. 北京:科学出版社,2007:262-267,234-239.
- [3] 国家质量技术监督局. GB/T17420《微量元素叶面肥料》[S]. 北京:中国标准出版社,1998:7-9.