

doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.19291

液相色谱 - 原子荧光光谱法测定水溶肥料中无机砷含量

黄均明¹, 柴刚², 韩岩松¹, 保万魁¹, 刘红芳¹, 刘蜜¹, 王旭^{1*}

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081; 2. 北京海光仪器有限公司, 北京 100015)

摘要: 采用液相色谱-原子荧光光谱法联用技术, 建立了水溶肥料中无机砷含量的检测方法。对样品前处理条件进行了优化。在最佳实验条件下, As^{3+} 和 As^{5+} 在线性范围内线性关系良好, 线性相关系数 (R) 分别为 0.999 6 和 0.999 8, 检出限分别为 0.8 和 2.7 ng/mL; 对 3 个样品平行测定 6 次, 无机砷测定相对标准偏差 (RSD) 为 1.90% ~ 3.66%, 加标回收率为 91.9% ~ 107.5%。研究表明, 可将本方法应用于不同类型的水溶肥料中无机砷检测。

关键词: 液相色谱法; 原子荧光光谱法; 联用技术; 形态分析; 无机砷; 水溶肥料

砷的各种不同存在形态具有显著不同的物理和化学性质, 常见的砷形态有: 亚砷酸 (As^{3+})、砷酸 (As^{5+})、一甲基砷酸 (MMA)、二甲基砷酸 (DMA)、砷甜菜碱 (AsB) 以及砷胆碱 (AsC)、砷糖 (AsS) 等。不同形态的砷化合物毒性差异很大, 其毒性依次为 $As^{3+} > As^{5+} > MMA > DMA > AsC > AsB$ 。无机砷毒性较大, 有机砷毒性较小, 砷与有机基团结合越多, 毒性越小^[1]。AsB 和 AsC 常被认为是无毒的, 通常存在于海洋动物体内; AsS 无毒, 通常存在于海洋植物中^[2-4]。与有机砷相比, 无机砷具有更高的植物有效性, 容易被农作物吸收并积累在体内^[5]。砷及其化合物进入体内后, 通常会在骨骼、肺、肝、肾等部位蓄积, 并与细胞中的酶系统结合, 导致许多酶的生物作用失去活性, 从而造成代谢障碍^[6]。

水溶肥料具有易被作物吸收, 可以应用于喷滴灌等设施农业, 实现水肥一体化等优点, 具有广阔的应用前景。有统计发现, 我国部分水溶肥料产品中有毒元素含量不符合我国现行农业行业标准《水溶肥料 汞、砷、镉、铅、铬的限量要求》(NY 1110-2010)^[7] 的要求, 其中 As 超标率为 3.50%^[8]。然而, 有些利用海藻等海洋资源作为原料的有机水

溶肥料, 砷主要以无毒的砷糖以及少量毒性很低的二甲基砷酸存在, 几乎不含无机砷^[9-11], 所以有必要建立一种砷的形态分析方法, 给出相关毒性的确切信息, 从而客观、科学地分析评价该类产品的环境风险。

目前, 高效液相色谱 (HPLC) 是砷形态分析中常用的分离技术^[12], 与其联用的检测方法有质谱法 (MS)^[13-20]、原子荧光光谱法 (AFS)^[21-24]、原子吸收分光光度法 (AAS)^[25-26] 等。此外, 其它分离检测方法也有报道^[27-33]。本试验建立了一种利用液相色谱-原子荧光 (LC-AFS) 技术测定水溶肥料中无机砷含量的分析方法。

1 材料与方法

1.1 试剂

亚砷酸根 (As^{3+}) 标准物质 (GBW08666)、砷酸根 (As^{5+}) 标准物质 (GBW08667)、一甲基砷酸 (MMA) 标准物质 (GBW08668)、二甲基砷酸 (DMA) 标准物质 (GBW08669): 中国计量科学研究院; 超纯水 (电阻率 $18.2 M\Omega \cdot cm$); 盐酸、硝酸均为优级纯; 磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氢氧化钾、硼氢化钾均为分析纯。

王水: 将盐酸与硝酸按体积比 3:1 混合。

硼氢化钾溶液: $\rho (KBH_4) = 20 g/L$ 。称取 20 g 硼氢化钾, 用 5 g/L 氢氧化钾溶液溶解并定容至 1 000 mL, 现配现用。

1.2 仪器

液相色谱-原子荧光光谱联用仪 (LC-AFS6500): 由液相色谱仪与原子荧光光谱仪组成; 高速离心机

收稿日期: 2019-07-01; 录用日期: 2019-09-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFF0201801)。

作者简介: 黄均明 (1983-), 男, 广东罗定人, 硕士研究生, 主要从事肥料和土壤调理剂方法研究及评价工作。E-mail: hjmsfac@163.com。

通讯作者: 王旭, E-mail: wangxu29@126.com。

— 252 —