

# ICP-OES 在磷复肥中微量元素定量分析中的应用与不确定度评估

李虎

新洋丰农业科技股份有限公司

DOI:10.12238/etd.v6i10.17174

**[摘要]** 磷复肥含氮、磷、钾等大量元素及铁、锰等微量元素，准确测定其中微量元素含量对产品质量控制等意义重大。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)因多元素同时分析、灵敏度高等优势，成肥料微量元素检测主流技术。但磷复肥复杂基体(高盐、高磷等)会引入光谱、基体及物理干扰，影响结果准确性，且测量不确定度来源需系统评估。本文综述了ICP-OES在磷复肥微量元素定量分析中的样品前处理、仪器参数优化、干扰校正技术，构建不确定度评估模型，量化主要分量。结果表明，微波消解结合内标法或标准加入法可克服基体干扰，选择次灵敏线等可降低光谱重叠影响，不确定度主要源于标准溶液配制等。

**[关键词]** ICP-OES；磷复肥；微量元素；定量分析；干扰校正；测量不确定度

中图分类号：O657.31 文献标识码：A

## Application and Uncertainty Assessment of ICP-OES in Quantitative Analysis of Trace Elements in Compound Phosphate Fertilizers

Hu Li

Xinyangfeng Agricultural Technology Co., Ltd.

**[Abstract]** Compound phosphate fertilizers contain macronutrients such as nitrogen, phosphorus, and potassium, as well as trace elements like iron and manganese. Accurate determination of trace element content is crucial for product quality control. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), with its advantages of simultaneous multi-element analysis and high sensitivity, has become a mainstream technique for trace element detection in fertilizers. However, the complex matrix of compound phosphate fertilizers (high salt, high phosphorus, etc.) introduces spectral, matrix, and physical interferences, affecting the accuracy of results, and the sources of measurement uncertainty require systematic evaluation. This paper reviews sample pretreatment, instrument parameter optimization, and interference correction techniques for ICP-OES in the quantitative analysis of trace elements in compound phosphate fertilizers, and establishes an uncertainty assessment model to quantify major components. The results show that microwave digestion combined with internal standard or standard addition methods can overcome matrix interference, while selecting less sensitive lines can reduce spectral overlap effects. The main sources of uncertainty originate from the preparation of standard solutions, among other factors.

**[Key words]** ICP-OES; Compound Phosphate Fertilizers; Trace Elements; Quantitative Analysis; Interference Correction; Measurement Uncertainty

## 引言

全球人口增长、耕地紧张，提高作物产量品质是农业可持续发展核心目标，平衡施肥理念推广使磷复肥应用广泛。磷复肥不仅提供磷素，还含多种微量元素，虽含量低但对作物生理过程至

关重要，准确测定其微量元素含量很关键。传统原子吸收光谱法(AAS)有局限，电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)因多元素分析等优势成肥料分析首选，国际及中国标准均将其列为检测方法<sup>[1]</sup>。但磷复肥复杂基体带来光谱、物理干扰及基体效应，

影响结果准确性。且现代质量管理体系要求量化测量结果可信度,磷复肥产品需附不确定度检测报告。为此,本文探讨ICP-OES在磷复肥微量元素分析中的应用,解决基体干扰,构建并量化不确定度模型,提供相关方案与框架。

## 1 ICP-OES分析原理与磷复肥基体特性

### 1.1 ICP-OES基本原理

ICP-OES利用高频电磁场在惰性气体(多为氩气)中感应耦合形成高温(6000~10000K)等离子体炬。样品溶液经雾化成气溶胶,被载气带入等离子体中心通道,元素原子化、激发后发射特征波长光辐射。光栅分光系统色散复合光,检测器记录特征谱线强度,在一定浓度范围内谱线强度与元素浓度线性相关,与标准系列比较可定量分析。

### 1.2 磷复肥基体特性及对ICP-OES的潜在干扰

典型磷复肥(如MAP、DAP、NPK)含高浓度P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(40~60%)及相当量N、K<sub>2</sub>O等,溶解或消解后主量元素浓度可达数万mg/L,对ICP-OES分析有多重干扰:(1)光谱干扰:高浓度基体元素强发射谱线可能覆盖或邻近待测微量元素分析线,如高浓度P、Ca谱线易干扰其他元素<sup>[2]</sup>。(2)基体效应:高浓度溶解固体改变等离子体电子密度和温度分布,影响待测元素激发效率和电离平衡,导致外标法定量有系统误差。(3)物理干扰:高盐、高粘度样品溶液影响雾化效率和气溶胶粒径分布,改变进入等离子体的样品量,影响信号稳定性。

## 2 分析方法建立与优化

### 2.1 样品前处理

准确的分析始于有效的样品前处理。磷复肥中微量元素多以无机盐形式存在,但也可能存在有机结合态。为确保所有形态的元素均被释放并进入溶液,彻底的消解是必要的。(1)湿法消解:传统方法,使用HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>或HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合酸体系。但操作繁琐、耗时长,且存在HClO<sub>4</sub>爆炸风险及H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>引入的高盐基体问题。(2)微波消解:目前推荐的首选方法。在密闭高压容器中,利用微波能快速、均匀地加热HNO<sub>3</sub>(有时辅以HF或H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)来分解样品。该方法具有消解完全、试剂用量少、空白低、避免挥发损失、自动化程度高等优点。典型程序为:称取0.2~0.5g样品于消解罐中,加入8~10mLHNO<sub>3</sub>,按预设程序升温消解,冷却后定容至50或100mL。

### 2.2 仪器参数优化

为获得最佳灵敏度和稳定性,需对ICP-OES关键参数进行优化:(1)射频功率:通常设置在1150~1500W之间。功率过低,激发不充分;过高,则可能缩短炬管寿命并增加背景噪声。(2)雾化器气体流量:直接影响雾化效率和进入等离子体的样品量。需通过优化实验找到信号强度最大且稳定的流量点<sup>[3]</sup>。(3)观测高度:选择等离子体中待测元素信号最强、背景最低且受基体影响最小的区域进行观测。轴向观测灵敏度高,但易受基体影响;径向观测稳健性好,适用于高基体样品。(4)积分时间:适当延长积分时间可提高信噪比,但会降低分析通量。

### 2.3 干扰校正策略

针对前述干扰,需采取综合校正措施:(1)分析谱线的选择:优先选择灵敏度高、无已知干扰的谱线。当首选线受干扰时,应退而求其次,选用次灵敏线。现代ICP-OES软件通常内置干扰元素数据库,可辅助选择最佳分析线。(2)背景校正:在分析线两侧选择无发射峰的区域进行背景强度测量,并从总信号中扣除。对于复杂基体,多点背景校正(如三点或五点)比单点校正更准确。(3)干扰系数校正(IEC):当已知干扰元素(如Ca)的浓度及其对待测元素(如Fe)分析线的干扰程度时,可通过建立数学模型(干扰系数k)进行校正: $C_{Fe}(\text{correctd}) = C_{Fe}(\text{measured}) - kCCa$ 。k值可通过配制含不同浓度干扰元素的标准溶液来测定。(4)标准加入法:将已知量的待测元素标准溶液加入到样品溶液中,通过外推法定量。该方法能有效补偿基体效应和物理干扰,但操作繁琐,仅适用于少量样品或关键元素的确认分析。(5)内标法:在样品和标准溶液中加入一种或多种浓度固定的、样品中原本不含的内标元素(如Sc, Y, In, Rh)。通过监测待测元素信号与内标元素信号的比值来进行定量。内标元素应与待测元素具有相似的物理化学性质(如电离能、挥发性),从而抵消因进样量波动、等离子体波动等引起的信号漂移。这是处理复杂基体最有效的方法之一<sup>[4]</sup>。(6)基体匹配:在配制标准溶液时,加入与样品溶液中主量元素(P, Ca, K等)浓度相近的相应盐类,使标准与样品的基体尽可能一致。这是最直观的方法,但需要精确知道样品基体组成,且高浓度基体可能超出标准储备液的溶解度或导致沉淀。

## 3 测量不确定度评估

根据GUM指南,测量不确定度评估通常遵循以下步骤:建立数学模型、识别不确定度来源、量化各不确定度分量、计算合成标准不确定度、确定扩展不确定度。

### 3.1 数学模型

磷复肥中某微量元素X的质量分数(w\_X)可表示为:

$$w_X = \frac{\rho_X \cdot V \cdot D}{m \cdot 10^6}$$

其中:

$\rho_X$ :由校准曲线得到的样品溶液中元素X的浓度(mg/L)

V:样品定容体积(L)

D:稀释因子(若无稀释,则D=1)

m:样品称样量(kg)

$10^6$ :将mg/kg转换为%的因子(若结果以mg/kg表示,则无需此因子)

### 3.2 不确定度来源识别

根据上述模型,主要不确定度来源包括:

表1 主要不确定度来源

来源	符号	说明
标准溶液配制	$u(p_{std})$	包括标准储备液证书不确定度、移液管/容量瓶校准不确定度、稀释操作重复性等
校准曲线拟合	$u(cal)$	由最小二乘回归残差标准偏差决定
样品称量	$u(m)$	天平校准不确定度与重复性
样品定容	$u(V)$	容量瓶校准不确定度及温度效应
测量重复性	$u(rep)$	同一样品溶液多次独立测量的标准偏差
消解回收率	$u(rec)$	消解不完全或元素损失引起的系统偏差,通过加标回收实验评估
基体效应/干扰校正	—	难以直接量化。通常通过CRM方法验证偏差体现,并归入回收率不确定度

## 3.3 各不确定度分量的量化(以Zn为例)

假设分析Zn元素,具体量化如下(数值为示例):

3.3.1 标准溶液配制  $u_{\text{rel}}(\rho_{\text{std}}) \approx 0.5\%$ 

使用1000mg/L Zn标准储备液(证书扩展不确定度U=1%, k=2)

经两次稀释(10mL→100mL→10mL→100mL)得1mg/L工作液

移液管(A级, 10mL, 允差±0.02mL)、容量瓶(A级, 100mL, 允

差±0.08mL)按矩形分布处理:  $u = a/\sqrt{3}$

稀释重复性标准差s=0.1%

3.3.2 校准曲线拟合  $u_{\text{rel(cal)}} \approx 0.3\%$ 

校准范围: 0.1~5.0mg/L,  $R^2 > 0.9999$

残差标准偏差  $s_{y/x} = 0.005 \text{ mg/L}$

对于样品浓度  $\rho X = 1.2 \text{ mg/L}$ , 有:

$$u(\text{cal}) = \frac{s_{y/x}}{b\sqrt{n}}$$

其中b为回归斜率, n为校准点数

3.3.3 样品称量  $u_{\text{rel}}(m) \approx 0.025\%$ 

称样量m=0.5000g=500mg

天平校准不确定度U=0.15mg(k=2), 重复性标准差s=0.1mg

合成标准不确定度:

$$u(m) = \sqrt{\left(\frac{0.15}{2}\right)^2 + (0.1)^2} \approx 0.125 \text{ mg}$$

$$u_{\text{rel}}(m) = \frac{0.125}{500} = 0.025\%$$

3.3.4 定容体积  $u_{\text{rel}}(V) \approx 0.058\%$ 

A级50mL容量瓶, 允差±0.05mL

$$u(V) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} \approx 0.029 \text{ mL}$$

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{0.029}{50} = 0.058\%$$

3.3.5 测量重复性  $u_{\text{rel}}(\text{rep}) \approx 0.33\%$ 

平行测定6次, RSD=0.8%

$$u_{\text{rel}}(\text{rep}) = \frac{0.8\%}{\sqrt{6}} \approx 0.33\%$$

3.3.6 回收率  $u_{\text{rel}}(\text{rec}) = 1.5\%$ 

加标回收实验(n=6), 平均回收率98.5%, 标准偏差  $s_{\text{rec}} = 1.5\%$

## 3.4 合成标准不确定度与扩展不确定度

假设各不确定度分量相互独立, 合成相对标准不确定度为:

$$u_{\text{c,rel}}(w_X) = \sqrt{u_{\text{rel}}(\rho_{\text{std}})^2 + u_{\text{rel}}(\text{cal})^2 + u_{\text{rel}}(m)^2 + u_{\text{rel}}(V)^2 + u_{\text{rel}}(\text{rep})^2 + u_{\text{rel}}(\text{rec})^2}$$

代入数值(单位: %):

$$u_{\text{c,rel}}(w_X) = \sqrt{(0.5\%)^2 + (0.3\%)^2 + (0.025\%)^2 + (0.058\%)^2 + (0.33\%)^2 + (1.5\%)^2} \approx \sqrt{2.703} \\ \approx 1.64\%$$

取包含因子k=2(对应约95%置信水平), 扩展相对不确定度为:

$$U_{\text{rel}} = k \cdot u_{\text{c,rel}}(w_X) = 2 \times 1.64\% = 3.28\%$$

若测得Zn含量为50.0mg/kg, 则其扩展不确定度为:

$$U = 50.0 \times 3.28\% = 1.64 \text{ mg/kg} \approx 1.6 \text{ mg/kg}$$

最终报告结果为:

$$(50.0 \pm 1.6) \text{ mg/kg}, k=2$$

从不确定度分量贡献来看: 回收率不确定度u(rec)是最大来源(占比约83%), 凸显样品前处理和基体干扰控制的重要性; 其次为标准溶液配制(约9%)和测量重复性(约4%)。建议优先优化消解方法、提高回收率稳定性, 以显著降低整体不确定度。

## 4 结语

ICP-OES是分析磷复肥微量元素的有力工具, 其成功应用依赖对复杂基体干扰的管理及测量不确定度的评估。样品前处理上, 微波消解高效、安全、空白低, 是处理磷复肥样品的理想之选。干扰校正宜用组合策略: 优先选无干扰分析谱线并精确背景校正; 无法规避光谱重叠时, 用IEC或改次灵敏线; 内标法可克服基体效应和物理干扰, 适合大批量分析。不确定度评估显示, 方法回收率是主要来源。实验室应重视方法验证, 用有证标准物质或加标回收实验监控修正偏差, 同时严控标准溶液配制等环节规范, 降低整体不确定度。

## [参考文献]

[1]毛红祥,张建育,卿松,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定肥料中总镍、总钴、总硒、总钒、总锑、总铊的不确定度评定[J].中国土壤与肥料,2025,(06):263~268.

[2]刘珂珂,谢亚雄,李果果,等.萃取/反萃取-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定肥料样品中铅、镉、汞、铊、锑、砷[J].中国无机分析化学,2024,14(09):1248~1254.

[3]周奕瑾,刘青松,刘帆.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定肥料中镉和铬的含量[J].肥料与健康,2025,52(02):64~66+70.

[4]伍志波,周兆海,谢晓欣,等.电感耦合等离子体发射光谱仪测定肥料中总镍、总钴、总锑含量[J].中国土壤与肥料,2024,(10):260~262.