

土壤中总铬测定方法的比较研究

王小琳, 栾桂云, 管泽民, 袁天佑

(农业部肥料质量监督检验测试中心, 郑州 450002)

摘要: 采用国标 GB/T 17137-1997 和 GB/T 17141-1997 中规定的两种方法即 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF}$ 、 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法对土壤样品进行消解处理, 筛选了 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消化体系并进行改进, 再运用火焰原子吸收分光光度法测定样品中总铬 (Cr) 的含量。结果表明: 土壤总 Cr 测定中的 3 种预处理方法的测定结果存在明显差异, 改进后的 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 法优于原国标方法, 该方法消解速度快 (3~4 h) 且完全, 大大缩短了实验时间; 该方法灵敏度高 (最低检出限 0.04 mg/L)、准确度高 (相对误差在 1.3%~5.0%)、加标回收率高 (94.6%~108.7%), 精密度好 (相对标准偏差小于 5.7%), 是值得推广的土壤 Cr 消解方法, 可应用于农业环境土壤质量样品的检测。

关键词: 土壤样品; 总铬; 消化体系; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: X132

铬 (Cr) 是自然界普遍存在的重金属元素, 土壤中 Cr 元素的含量一般为 1~300 mg/kg, 大多数土壤含 Cr 为 25~85 mg/kg。农业土壤易受到 Cr 污染, 其主要成因是用电镀、制革、纺织、造纸、印染等行业的工业废水来灌溉农田, 或用制革废渣作为肥料以及磷矿粉肥料施入农田等。食用含 Cr 量过高的食物, 会对人类和畜禽的健康造成危害, 甚至导致癌症。植物和粮食中 Cr 含量与土壤中的 Cr 含量具有一定的相关性。土壤作为农业生产的主要载体和生态环境的重要组成部分, 其质量好坏与人们生活息息相关。然而随着经济的发展, 土壤重金属污染问题已经成为日益严重的生态问题^[1-2]。为了发展无公害农业, 保证粮食的品质安全, 对土壤中 Cr 含量的监测是十分必要的。

土壤中总 Cr 的测定方法较多, 主要有火焰原子吸收光谱法、分光光度法、极谱法、等离子体发射光谱法、X-射线荧光光谱法和仪器中子活化法等, 目前国标 GB/T 17137-1997 采用的即为火焰原子吸收光谱法。在实际分析中, 该方法测定土壤总 Cr 时常产生分析结果偏低现象, 初步分析与方法的消解处理及仪器条件有关^[3]。其中土壤样品的预处理方法是准确测定土壤中重金属含量的重要环节, 国外对土壤样品的预处理是采用王水消解的方法, 而我国大多采用混酸完全消解的方法^[4]。然而采用不同的混酸消解, 对测定结果的准确性有一定的影响。本方法在参考有关文献

的基础上, 试验不同的混酸消解方式, 筛选 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解法预处理土壤后测定土壤中总 Cr 的含量, 进一步提高测定结果的准确性、可行性。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验原理 采用混酸全分解的方法, 破坏土壤的矿物晶格, 使试样中的待测元素全部进入试液, 并且, 在消解过程中, 所有的 Cr 都被氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。然后, 将消解液喷入富燃性空气-乙炔火焰中, 在火焰的高温下, 形成 Cr 基态原子, 并对 Cr 空心阴极灯发射的特征谱线 359.3 nm 产生选择性吸收。在选择的最佳测定条件下, 测定 Cr 的吸光度。

1.1.2 试验试剂 ~~硝酸 (HNO_3)、氢氟酸 (HF)、高氯酸 (HClO_4)、盐酸 (HCl)、氯化铵 (NH_4Cl)~~ (Cr 基体改进剂), 所用试剂均为优级纯, 实验室用水为去离子水。

Cr 标准溶液: 1.000 mg/ml, 国家标准物质中心。

土壤标准样品: 国土资源部地球物理地球化学勘查研究所提供的土壤标准物质 GSS-1, GSS-3, GSS-4。

作者简介: 王小琳 (1969—), 女, 河南南阳人, 高级农艺师, 主要从事土壤肥料测试与

1.1.3 实验仪器及工作条件 供试仪器: Z-5000 型原子吸收分光光度计 (日本日立公司), Cr 空心阴极灯, 空气压缩机, 高纯乙炔 (纯度 $\geq 99.5\%$), 空气

Ⅲ。

仪器的工作条件：采用 Z-5000 仪器给出的测定 Cr 的标准条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Work conditions of the instrument

项目	条件范围	项 目	条件范围
灯电流 (mA)	9	燃烧器高度 (mm)	7.5
波长 (nm)	359.3	燃气(乙炔)流量 (L/min)	2.8
狭缝 (nm)	1.3	燃气(空气)流量 (L/min)	15

1.2 测定方法

1.2.1 样品预处理及数据处理 本方法采用改进的 HNO₃-HF-HClO₄ 消解体系进行样品处理。称取 0.200 0 g ~ 0.300 0 g 过 100 目的土壤样品，置于 50 ml 聚四氟乙烯坩埚中，用 2 ~ 3 滴水润湿，一次性加入 10 ml HNO₃，为了减少 HNO₃ 的挥发，加盖，静置过夜（有机物质含量较多时），然后于通风橱内的电热板上低温加热分解，温度控制在 80℃ 左右，若产生棕黄色烟，说明有机质较多，要反复补加适量 HNO₃，加热分解至液面平静并不再产生棕黄色烟为止。坩埚内溶液至 2 ml ~ 3 ml 时，取下坩埚，稍冷，加入 5 ml 的 HF，加热至微沸 10 min。取下稍冷，然后分两次加入 HClO₄ 2 ml（每次加入 1 ml，两次时间间隔为 10 ~ 15 min），开始升温并保持在 150℃ ~ 200℃，加盖中温加热 1 h 左右，开盖除 Si，蒸发至内容物呈粘稠状。视消解情况可再加 1 ml 的 HClO₄，再次蒸发至粘稠状，残渣为灰白色，冷却，加入 3 ml HCl（1+1），温热溶解可溶性残渣，全量转移至 50 ml 容量瓶中，加入 5 ml 10% NH₄Cl 溶液，冷却后定容至标线，待测。同时做空白试验。

试验数据采用 Excel 2003 和 SAS 软件进行统计分析。

1.2.23 工作曲线的配制 取适量 Cr 标准溶液，分别配制成 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.20、1.60、2.00 mg/L Cr 标准工作溶液，按实验方法测定，利用测得数据求得回归曲线方程为 $y = 79.976x + 0.0592$ ，相关系数为 0.995 1。为求得更好的线性，屏蔽 0.60 mg/L 异常点，求得回归曲线方程为 $y = 81.801x + 0.0175$ （图 1），相关系数为 0.999 5。

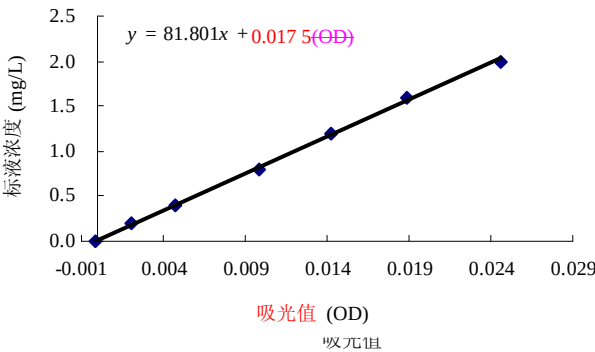


图 1 Cr 标准曲线

Fig. 1 Standard curve of chromium

1.3 数据处理

试验数据采用 Excel 2003 和 SAS 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同消解体系对测定结果的影响

取 3 个土壤标准样品，各平行称取 3 份，分别用 H₂SO₄-HNO₃-HF 消解体系^[5]、HNO₃-HF-HClO₄ 消解体系^[6]、改进的 HNO₃-HF-HClO₄ 消解体系对样品进行预处理，在实验条件下测定其中总 Cr 的含量，其测定结果及相对标准偏差见表 2。

表 2 不同消解体系对 Cr 测定结果的影响（n = 3）

Table 2 Effects of different digestion systems on measurement

样品	保证值 (mg/kg)	预处理方法	测定结果 (mg/kg)			均值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	相对误差 (%)
			I	II	III			
GSS-1	62 ± 4	①	52.12	50.92	49.75	50.9 b B	2.3	17.9
		②	54.66	53.00	56.77	54.8 b AB	3.4	11.6
		③	64.67	61.24	57.68	61.2 a A	5.7	1.3
GSS-3	32 ± 4	①	23.01	19.58	21.35	21.3 c B	8.0	33.4
		②	27.32	25.54	25.60	26.2 b A	3.9	18.1

GSS-4	370 ± 16	③	32.24	29.07	29.79	30.4 a A	5.4	5.0
		①	262.24	262.99	263.16	262.8 b B	0.2	29.0
		②	351.93	347.21	359.32	352.8 a A	1.7	4.6
		③	355.80	357.10	364.20	359.0 a A	1.3	3.0

注：预处理方法：①H₂SO₄-HNO₃-HF 消解法；②HNO₃-HF-HClO₄ 消解法；③改进的 HNO₃-HF-HClO₄ 消解法。

对表 2 结果进行统计分析，结果表明：3 种方法的测定结果存在明显差异，但不同方法对于不同浓度的标样，测定结果的差异是不同的。其中，H₂SO₄-HNO₃-HF 消解法与 HNO₃-HF-HClO₄ 消解法对中浓度标样的测定结果的差异不显著，对低、高浓度标样的测定结果的差异极显著；H₂SO₄-HNO₃-HF 消解法与改进的 HNO₃-HF-HClO₄ 消解法对不同浓度标样测定结果的差异均达极显著水平。HNO₃-HF-HClO₄ 消解法与改进的 HNO₃-HF-HClO₄ 消解法对中、低浓度标样的测定结果的差异显著，对高浓度标样的测定结果的差异不显著。

从表 2 数据可知，H₂SO₄-HNO₃-HF 消解体系对高、中、低浓度土壤样品的测定结果均明显偏低，与标准值偏差较大，相对误差达 17.9% ~ 33.4%；而 HNO₃-HF-HClO₄ 消解体系消解较为完全，测定的结果接近保证值，与标准值的相对误差在 4.6% ~ 18.1% 之

间，这与毛志瑛等^[7]多数研究者的结果一致；但在土壤样品中总 Cr 含量较低时，HNO₃-HF-HClO₄ 消解体系的测定结果也偏离保证值较多，与标准值的相对误差达 11.6% ~ 18.1%。对该消解体系进行一定改进后，其总 Cr 含量的测定结果与不同浓度标样标准值的相对误差为 1.3% ~ 5.0%，与标准值的符合程度更高。因此本实验选择改进后的 HNO₃-HF-HClO₄ 消解体系进行土壤总 Cr 的测定。

2.2 方法检出限

采用本方法对空白溶液进行 11 次连续平行测定，并计算出标准偏差、3 倍的标准偏差，在原子吸收法中 Cr 的最低检出限浓度按 $L = 3S$ 计算（95% 的置信水平），即该方法中 Cr 最低检出限为 0.04 mg/L。全程空白控制图如图 2。

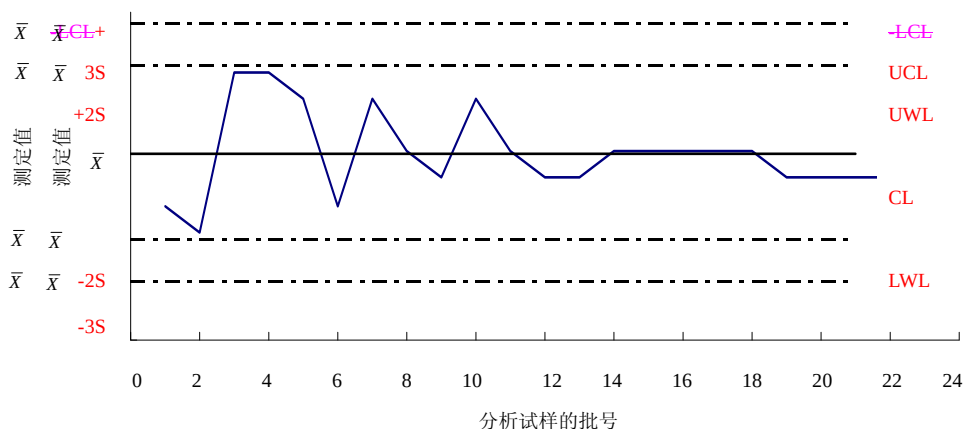


图 2 [微软用户 1] 空白控制图

Fig.2 Control chart of the blank value

2.3 准确度试验

2.3.1 标准物质验证实验 取土壤标准样品 GSS1, GSS3 和 GSS4, 各平行称 3 份, 用改进的 HNO₃-HF-HClO₄ 消解法进行测定, 结果见表 2。从表 2 数据可知, 该方法总 Cr 含量的测定结果与标准值的相对误差在 1.3% ~ 5.0% 之间, 均在方法允许的误差范围内,

结果准确度高。

2.3.2 回收率试验 在未知样品中加入一定量的 Cr 标准溶液, 进行加标回收实验, 来验证方法的准确度, 测量结果见表 3。从表 3 中数据可知, 总 Cr 回收率在 94.6% ~ 108.7% 之间, 且平行测定结果的相对标准偏差在 1.7% ~ 6.6% 之间, 改进后方法的准确度满

足实验要求。

表 3 测定结果和回收率 ($n = 3$)

Table 3 Measured results and recovery rates of the samples

样品本底值 (mg/kg)	加标值 (mg/kg)	加标测量值 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
111.98	25	135.62	94.6	4.3
	33.3	147.55	106.8	6.6
	50	166.31	108.7	1.7
	75	190.54	104.8	3.9

表 4 方法的精密度试验

Table 4 Accuracy test of the method

样品	测定结果 (mg/kg)						RSD (%)	标准偏差
	1	2	3	4	5	6		
土样 1	121.68	120.27	117.29	117.43	106.46	112.05	4.9	5.7
土样 2	79.34	73.45	75.22	75.94	78.85	67.51	5.7	4.3

据可知,测得的最大相对标准偏差为 5.7%,说明改进后的方法平行性好,具有较高的精密度。

3 讨论

(1)在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF}$ 消解体系中,由于 H_2SO_4 的共沸最高温度为 317°C ^[8],在熔样时要将 H_2SO_4 产生的 SO_3 完全赶尽比较困难^[9]。消解赶酸温度过高时,易使 Cr 伴酸损失;消解赶酸温度过低时,不能使存在于土壤矿物晶格中的 Cr 溶解完全。因此,控温操作难度大,样品结果重复性差,耗时长(约 8~10 h),测定结果偏低。

(2)在改进的 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解体系中,加 HNO_3 过夜处理和反复补加 HNO_3 ,增加了土壤有机物的氧化分解时间,使土壤中有有机物的氧化分解彻底,从而可以缩短使用 HF、 HClO_4 的消解时间,改进法的样品预处理消解的时间只有 3~4 h,与未改进前方法的预处理消解时间(5~6 h)及 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF}$ 消解法的预处理消解时间(8 h 以上)相比,大大节省了消解的时间,试验效率显著提高。

(3)在改进的 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解体系中,消解温度过高(约达 230°C 以上)时,Cr 易与 HClO_4 反应产生氯化铬酰挥发,致使 Cr 损失^[10];因此 HClO_4 的加入改为分次少量加入,并增加加盖时间和注意控制消解温度,降低了反应的剧烈程度,以尽量减少 Cr 的损失,增大 HClO_4 氧化土壤晶格的能力,从而提高测定结果的准确度。

4 结论

(1)土壤总 Cr 测定中的 3 种预处理方法的测定结

2.4 精密度试验

选择 2 个土壤样品,土壤采自农业部全国农技中心设置的河南省耕地质量长期定位监测点,土壤为潮土的耕层土样。采用改进后的 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解法重复 6 次测定其总 Cr 含量,结果见表 4。从表中数改进后的方法测得的最大相对标准偏差为 5.7%,说明

果存在明显差异, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF}$ 消解法与 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解法对中浓度标样的测定结果的差异不显著,对低、高浓度标样的测定结果的差异极显著; $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF}$ 消解法与改进的 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解法对不同浓度标样测定结果的差异均达极显著水平。 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解法与改进的 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解法对中、低浓度标样的测定结果的差异显著,对高浓度标样的测定结果的差异不显著。其中改进的 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解法优于原国标方法, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF}$ 消解法的测定结果明显较保证值偏低,且消解时间长。

(2)用改进的 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解体系消解土壤样品,消解速度快(3~4 h)且完全,大大缩短了实验时间;而且该方法灵敏度高(最低检出限 0.04 mg/L)、准确度高(相对误差在 1.3%~5.0%)、加标回收率高(94.6%~108.7%),精密度好(相对标准偏差小于 5.7%),是值得推广的土壤 Cr 消解方法,可应用于农业环境土壤质量样品的检测。

参考文献:

- [1] 张志军. 火焰原子吸收法测定土壤中的铬. 环境科学与管理, 2006, 31(6): 158-160
- [2] 丁勇, 周淑琴, 赵国柱. 土壤铬测定方法及注意事项. 现代化农业, 1999(2): 12-13
- [3] 安裕敏. 土壤铬的测定方法探讨. 微量元素与健康研究, 2007, 24(5): 45-46
- [4] 李海峰, 王庆仁, 朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法的比较. 环境科学, 2006, 25(1): 108-109

- [5] 国家环保局, 国家技术监督局. 土壤质量总铬的测定火焰原子吸收分光光度法 (GB/T17137-1997). 北京: 中国标准出版社, 1997
- [6] 国家环保局, 国家技术监督局. 土壤质量铅镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法 (GB/T17141-1997). 北京: 中国标准出版社, 1997
- [7] 毛志瑛. 土壤中总铬测定样品预处理方法的探讨. 化学分析计量, 2003, 12(3): 39-40
- [8] 魏复盛, 齐文启. 原子吸收光谱及其在环境分析中的应用. 北京: 中国环境科学出版社, 1988: 167-168
- [9] 任兰, 杜青. 土壤总铬测定方法改进. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 58-59
- [10] 王京文, 徐文, 周航, 张莉丽. 土壤样品中重金属消解方法的探讨. 浙江农业科学, 2007(2): 223-225

[1] 张志军. 火焰原子吸收法测定土壤中的铬. 环境科学与管理, 2006, 31(6): 158-160

[2] 丁勇, 周淑琴, 赵国柱. 土壤铬测定方法及注意事项. 现代化农业, 1999(2): 12-13

[3] 安裕敏. 土壤铬的测定方法探讨. 微量元素与健康研究, 2007, 24(5): 45-46

[4] 李海峰, 王庆仁, 朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法的比较. 环境科学, 2006, 25(1): 108-109

[5] 国家环保局, 国家技术监督局. 土壤质量总铬的测定火焰原子吸收分光光度法 (GB/T17137-1997). 北京: 中国标准出版社, 1997

[6] 国家环保局, 国家技术监督局. 土壤质量铅镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法 (GB/T17141-1997). 北京: 中国标准出版社, 1997

[7] 毛志瑛. 土壤中总铬测定样品预处理方法的探讨. 化学分析计量, 2003, 12(3): 39-40

[8] 魏复盛, 齐文启. 原子吸收光谱及其在环境分析中的应用. 北京: 中国环境科学出版社, 1988: 167-168

[9] 任兰, 杜青. 土壤总铬测定方法改进. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 58-59

[10] 王京文, 徐文, 周航, 张莉丽. 土壤样品中重金属消解方法的探讨. 浙江农业科学, 2007, 2: 223-225

Comparing Study on Method to Determine Total Chromium in Soil

WANG Xiao-lin, LUAN Gui-yun, GUAN Ze-min, YUAN Tian-you

(Fertilizer Inspection Center, Ministry of Agriculture, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In this paper, two kinds of methods, i.e., $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF}$ and $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$, regulated in the National Standard GB/T17137-1997 and GB/T17141-1997, were used to digest soil samples, and then $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ was selected and improved to determine the total concentration of chromium by using flame atomic absorption spectrometry. The results showed obvious differences in the measured results between the three kinds of pretreatment methods, among of which, the improved $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ method was best, it digests fast (3 – 4 h) and fully, reduces the test time greatly; it is of high sensitivity (the lowest detection limit was 0.04 mg/L), high accuracy (the relative error was 1.3% – 5.0%), high the recovery of standard addition (94.6% – 108.7%) and good precision (the relative standard deviation was less than 5.7%), thus it is worth being applied to the detection of agricultural environmental samples of soil quality.

Key words: Soil sample, Total chromium, Digestion system, Flame atomic absorption