doi: 10.11838/sfsc.1673-6257.22336

# 火焰原子吸收光谱法测定土壤中铬时金属离子干扰的研究

任 兰<sup>1</sup>, 吴丽娟<sup>1</sup>, 胡恩宇<sup>1</sup>, 杨丽莉<sup>2</sup>, 刘景龙<sup>1</sup>, 李际冉<sup>1</sup>

(1. 江苏省南京环境监测中心,江苏 南京 210013;2. 江苏省环境监测中心,江苏 南京 210013)

**摘** 要:对火焰原子吸收光谱法测定土壤中铬时共存金属离子对测定结果的干扰进行研究。结果表明,在单纯基体的溶液中,钙、镁、铁、铝、钛、锰、钒、镍、钴对铬的测定有显著影响,但由于不同元素共存及浓度不同, 干扰效应也不同,可通过加入氯化铵基体改进剂消除此干扰;在实际土壤样品和有证标准物质样品消解试样中添 加干扰元素后,由于自身基体复杂,各元素干扰作用相互抵消,无论添加基体改进剂与否,有证标准物质均能够 满足保证值要求,实际样品铬的测定无显著差异,基体改进剂的作用弱化。在实际分析工作中,土壤铬试样可以 与其它金属元素(铜、锌、镍、铅、镉等)的试样一同制备,不需额外添加基体改进剂,简化了样品预处理的过 程,提高了分析测试速度。

关键词:火焰原子吸收法;土壤;铬;干扰

铬是多价金属元素,占地球地壳总质量的 0.02%,广泛地存在于自然环境中。近年来,随着 工业的发展,特别是印染、冶炼和电镀等行业的迅 速发展,土壤铬污染的事件逐渐增多,对农业造成 的危害也逐渐加大<sup>[1]</sup>。2018 年《土壤环境质量 农 用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618— 2018)<sup>[2]</sup>颁布实施,规定了农用地土壤中铬等金属 元素的风险筛选值和风险管制值,土壤中铬等重金 属的分析测定对于保障农产品质量和人居环境安全 具有重要意义。

土壤铬分析方法主要有分光光度法(SP)<sup>[3]</sup>、 原子吸收分光光度法(FAAS、GFAAS)<sup>[4-10]</sup>、电 感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[11-14]</sup>、电 感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[15-17]</sup>、X射线 荧光光谱法(XRFS)<sup>[18]</sup>和中子活化法(NAA)<sup>[19]</sup>。 火焰原子吸收法测定土壤中铬在环境、农业、卫生 防疫等部门获得了广泛应用,相关文献报道也较 多。为消除铁、钴、镍、钒、铝、铅、镁等离子对 铬的测定产生的干扰,王小琳等<sup>[20]</sup>在消解试样中 加入了盐酸和氯化铵;李玲等<sup>[21]</sup>在消解试样中加 入了磷酸和硫酸钠;字润祥等<sup>[22]</sup>在消解样品时加 入了磷酸,消解试样中加入硝酸;殷思敏<sup>[23]</sup>在消 解试样中加入了盐酸和氯化铵。这些基体改进剂虽 然提高了测定铬的准确性,但是存在操作过程繁 琐,无法与其他重金属离子分析共用消解液的缺 点,在一定程度上影响了样品的分析时间和速度。

目前国内对干扰和消除的研究<sup>[24-28]</sup>主要在空 白干净基体上添加不同单元素进行,而土壤是非常 复杂的基体,经过酸消解后试样中会共存大量的离 子,产生协同作用。本文在单元素对铬测定的干扰 实验基础上,以实际土壤样品和有证标准物质为对 象,在其消解试样中添加不同浓度混合金属溶液模 拟干扰元素,同时不添加基体改进剂,利用火焰原 子吸收法测定土壤中铬。结果与添加基体改进剂无 显著差别,有证标准物质满足保证值要求。该法操 作简单,消解液亦满足其他金属元素测定需要,提 高了土壤金属元素的分析效率。

# 1 材料与方法

1.1 供试土壤的来源及种类

供试标准物质分为土壤和水系沉积物两种,其 中水系沉积物 GBW07304a(GSD-4a)采自安徽铜 陵灰岩区,GBW07305a(GSD-5a)采自安徽铜陵 砂卡岩型铜矿区、GBW07305(GSD-5)采自安徽 铜陵灰岩和砂卡岩矿化区;土壤GBW07430(GSS-16)采自珠江三角洲土壤,GBW07405(GSS-5)采 自湖南七宝山砂卡岩铜多金属矿区黄红壤,均来源 于中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所。

收稿日期: 2022-05-30; 录用日期: 2022-06-26

**基金项目:**2017 环保部标准制修订基金资助项目(2017-6)。 作者简介:任兰(1968-),本科,正高级工程师,从事环境样品 中金属元素分析工作,E-mail:renlan001@126.com。

### 中国土壤与肥料 2023 (7)

实际土壤样品来源于江苏省南京市区域。

1.2 实验方法

1.2.1 主要仪器和设备

火焰原子吸收光谱仪: AA 240FS 型,美国安捷 伦公司。

仪器工作参数:波长:357.9 nm;通带宽度: 0.2 nm;灯电流:9.0 mA;火焰性质:还原性火焰, 调节燃烧头高度使光斑通过火焰亮蓝色部分。

智能石墨消解仪及配套消解罐:SC191型,美国 Environmental Express 公司。

1.2.2 主要试剂

标准储备液: 铬溶液(GSB 07-1284-2000, 500 mg/L,相对不确定度1%,介质为纯水),环境 保护部标准样品研究所;盐酸、硝酸、氢氟酸、高 氯酸、氯化铵:均为优级纯;实验用水为二次去离 子水。

## 1.2.3 样品处理步骤

实际土壤样品和标准物质的试样制备按《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2019)中的石墨电热消解步骤<sup>[29]</sup>:称取 0.2 g(精确至 0.1 mg)样品于聚

四氟消解管中,用少量水润湿;加入5mL盐酸, 100℃消解60min;加5mL硝酸、5mL氢氟酸、 1mL高氯酸,加盖,120℃消解180min;开盖, 160℃消解120min;温度提高到180℃赶酸,当加 热至冒浓厚高氯酸白烟时,加盖,待消解管壁上的 黑色有机物消失后,开盖,驱赶白烟并蒸至内容物 呈不流动状态的液珠状。分别用两种溶液(1%硝 酸溶液,3%盐酸+1%氯化铵溶液)定容,定容体 积均为25mL。

# 2 结果与分析

# 2.1 单元素对铬测定的干扰

土壤的主体元素为氧、硅、铝、铁、钙、镁、 钾、钠、钛,其次还有锰、钡、钒、铜、锌、镍、 铅、钴等元素。首先参考文献研究的内容,对土壤 中常见元素干扰铬的测定情况进行研究。配制 1.0 mg/L 铬标准溶液,一组用定容溶液 1(1% 硝酸) 定容;另一组用定容溶液 2(3% 盐酸 +1% 氯化铵) 定容,分别添加上述单元素,比较各单元素对铬测 定的干扰程度,测定结果见表 1。

表 1	单个干扰元素对铬测定影响结果
70.1	

干扰元素及浓度 (mg/L)	定容溶液1(1%硝酸)		定容溶液 2 (3% 盐酸 +1% 氯化铵)	
	测定浓度(mg/L)	相对误差(%)	· 测定浓度(mg/L)	相对误差(%)
钾 -2000	1.02	2.0	1.04	4.0
钠 -2000	0.978	-2.2	0.976	-2.4
钙200	0.860	-14.0	1.04	4.0
镁10	0.873	-12.7	1.01	1.0
铁 -2000	0.872	-12.8	0.924	-7.6
铝100	0.820	-18.0	1.02	2.0
钛10	0.660	-34.0	0.877	-12.3
锰 100	0.878	-12.2	0.956	-4.4
钒5	0.876	-12.4	0.930	-7.0
钡 -100	1.04	4.0	1.05	5.0
铜200	0.984	-1.6	1.05	5.0
锌 -200	0.972	-2.8	1.06	6.0
镍5	0.852	-14.8	0.987	-1.3
铅 -200	1.06	6.0	0.963	-3.7
钴5	0.848	-15.2	0.976	-2.4

— 239 —

结果显示, 在定容溶液1中, 钾-2000 mg/L、 钠-2000 mg/L、铜-200 mg/L、锌-200 mg/L、铅 -200 mg/L、钡-100 mg/L分别对铬的测定无显著影 响。钙-200 mg/L、镁-10 mg/L、铁-2000 mg/L、 铝-100 mg/L、钛-10 mg/L、锰-100 mg/L、钒-5 mg/L、 锟-5 mg/L、钴-5 mg/L对铬的测定存在不同程度的 负干扰,相对误差分别为-14.0%、-12.7%、-12.8%、 -18.0%、-34.0%、-12.2%、-12.4%、-14.8%、-15.2%。 在定容溶液2中,除钛元素外,其他单元素对铬测 定的干扰基本消除,可能是由于盐酸增加火焰中氯离 子浓度,使铬生成易于挥发和原子化的氯化物<sup>[30]</sup>。 2.2 混合多元素对铬测定的干扰

由于实际土壤样品中各干扰元素是同时存在 的,根据单元素干扰结果,将表1中干扰比较显著 的元素配制成4组混合溶液,加入1.0 mg/L 铬标准 溶液中,分别用两种定容溶液定容,考察多种干扰 元素共存的情况下对铬测定的影响,混合干扰溶液 浓度和测定结果见表2。

表 2 多种干扰元素对铬测定影响结果

混合干扰组合	定容溶液1(1%硝酸)		定容溶液 2 (3% 盐酸 +1% 氯化铵)	
	测定浓度(mg/L)	相对误差(%)	测定浓度(mg/L)	相对误差(%)
多元素组合1	0.806	-19.4	0.960	-4.0
多元素组合 2	0.821	-17.9	0.922	-7.8
多元素组合 3	0.891	-10.9	1.01	1.0
多元素组合 4	0.895	-10.5	1.01	1.0

多元素组合 1:铁-1000 mg/L、铝-100 mg/L、镁-50 mg/L、钒-10 mg/L

多元素组合 2:铁-1000 mg/L、铝-100 mg/L、镁-50 mg/L、钴-5 mg/L、钒-5 mg/L、镍-5 mg/L、铅-20 mg/L

多元素组合 3: 铁-1000 mg/L、铝-100 mg/L、镁-50 mg/L、钴-5 mg/L、钒-5 mg/L、镍-5 mg/L、铅-20 mg/L、钙-200 mg/L、钛-100 mg/L、锰-200 mg/L、银-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-5 mg/L、钒-10 mg/L、钛-10 mg/L、锰-100 mg/L、钛-10 mg/L、锰-100 mg/L、钛-10 mg/L、锰-100 mg/L、钛-10 mg/L、锰-100 mg/L、钛-10 mg/L、锰-100 mg/L、钛-10 mg/L

结果显示,在定容溶液2中不同混合干扰元素 对铬测定没有显著影响;而在定容溶液1中,共存 的混合干扰元素对铬测定存在显著影响。可见,在 没有基体改进剂的条件下,无论是单元素单独存在 还是多元素混合作用对铬的测定干扰无法避免。由 于各干扰物质之间存在相互作用,总的干扰效应并 不等于各个干扰物质单独存在时产生的干扰效应的 简单加和<sup>[31]</sup>。所以单元素单存和多元素共存相比 干扰情况存在较大差异。

2.3 混合多元素对实际土壤中铬测定的干扰

为了进一步验证混合干扰元素对实际土壤样品 的测定影响,选择3个土壤样品,分两组,分别加 入混合干扰溶液组合4,测定试样中铬的浓度,结 果见表3。

|--|

样品名称	定容溶液 1 (mg/L)	定容溶液 2 (mg/L)	相对偏差 (%)
土壤1+多元素组合4	0.817	0.827	0.6
土壤 2 + 多元素组合 4	0.809	0.801	0.5
土壤 3+ 多元素组合 4	0.838	0.820	1.1

结果显示,在实际土壤样品中加入多种干扰元 - 240 — 素,分别用两种定容溶液定容,测定结果的相对偏 差在 0.5%~1.1% 之间,无显著性差异,表明在实际 样品中,由于存在多元素共存基体的协同作用,加入 氯化铵基体改进剂效果不明显,与 2.2 中在铬单纯溶 液中添加混合干扰元素的测定结果相比有一定差异。 2.4 实际土壤样品加标测试

为验证 2.3 的结论,统一制备了 3 种实际土壤 试样,分别用定容溶液 1 和定容溶液 2 定容,测定 其中试样中铬的浓度,并对其中低含量的样品进行 加标实验,用实际土壤消解溶液作为基体,进一步 考察两种定容溶液对实际土壤样品测定的影响。测 定结果见表 4。

表 4 实际土壤中铬的加标测定结果

样品名称	定容溶液 1 ( mg/L )	定容溶液 2 ( mg/L )	相对偏差 (%)
土壤 4	1.18	1.11	3.1
土壤 5	0.688	0.694	0.4
土壤 6	0.411	0.408	0.4
土壤6加标	0.893	0.862	1.8
土壤6加标回收率(%)	96.4	90.8	3.0

注:加标浓度为 0.5 mg/L。

## 中国土壤与肥料 2023 (7)

结果表明,不同类型实际土壤样品均能重现 2.3的结论,无论是否添加基体改进剂,对实际土 壤的测定均无显著影响,加标回收率也能满足实际 测定的质量要求。

2.5 有证标准物质测试

选择 5 种有证标准物质, 2 个土壤样品(GSS5、GSS16)和 3 个 沉 积 物 样 品(GSD-4a、GSD-5a、GSD5),消解后分别用两种溶液定容,测定其铬浓度并计算样品含量,多次测定的结果显示,测定的结果均在标准物质保证值范围内,结果见表 5。

表 5 有证标准物质中铬的测定均值(n=3)

			( mg/kg )
样品编号	定容溶液1	定容溶液 2	保证值
GSD-4a	71.1	68.2	$70 \pm 3$
GSD-5a	69.6	66.8	68 ± 2
GSD5	75.0	71.8	$70 \pm 6$
GSS5	116	115	118 ± 7
GSS16	69.3	65.9	$67 \pm 3$

结合表4和表5,在土壤消解多元素共存情况下, 氯化铵基体改进剂的效果弱化,用常用的1%硝酸溶 液定容可满足各种质量控制要求,可与其他元素分析 测试共用消解试样,简化了操作步骤,节约了成本。

## 3 结论

当使用火焰原子吸收分光光度法测定铬的含量,在1%硝酸定容溶液的单纯基体中,一定浓度的钙、镁、铁、铝、钛、锰、钒、镍、钴等单元素或多元素共存时对铬的测定有显著影响,但相互之间仍存在差异,加入氯化铵基体改进剂后可消除干扰。在实际土壤和有证标准物质基体中,大量元素共存,由于其间的相互作用,原本干扰显著的元素对铬的测定无显著影响,基体改进剂加入与否,实际土壤样品测定的相对偏差均小于4%,加标回收率均能够满足质量要求,有证标准物质能够满足保证值要求。所以,分析土壤中铬的含量时,样品经酸消解后用1%硝酸定容,与铜、锌、镍、铅、镉等元素统一消解步骤,分析共用消解溶液,减少了实验室土壤前处理工作量,提高了测试工作效率。

## 参考文献:

[1] 容群,罗栋源,边鹏洋,等.土壤中铬的迁移转化研究进展[J].四川环境,2018,37(2):156.

- [2] GB 15618-2018, 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标 准(试行)[S].
- [3] 王刚,胡跃城,孙英杰,等. 微波消解 可见分光光度法测定土壤中的总铬 [J]. 光谱实验室, 2011, 28 (5): 2662–2665.
- [4] 徐向彩,李家忠,姜晓路,等. 原子吸收光谱法测定重金属
  铬的含量[J].光谱实验室,2011,28(6):2957-2960.
- [5] 唐昭领,包秘,王蕾,等. 荸荠土壤中锌、铜、铬的测定及 污染评价[J]. 湖北农业科学,2018,57(23):128-130.
- [6] 毛志瑛. 土壤中总铬测定样品预处理方法的探讨[J]. 化学分析计量, 2003, 12(3): 39-40.
- [7] 张向和. 火焰原子吸收分光光度法测定总铬 [J]. 环境工程, 2004, 22 (6): 76-77.
- [8] 罗瑞峰,罗小玲,熊伟,等.微波消解-火焰原子吸收光 谱法测定环境土壤中的总铬[J].光谱实验室,2011,28
   (6):2948-2951.
- [9] 石怀超,郑婷婷,安绪华,等.一次微波消解测定土壤中的 铬铜锌铅镉 [J].环境研究与监测,2008,21(2):22-24.
- [10] 段雪梅,陈帅帅,巢文军,等.石墨炉原子吸收分光光度法 测定土壤中总铬[J].环境保护科学,2017,43(2):112-115.
- [11] 陈泽智. 王水消解 ICP OES 测定土壤 / 沉积物中 9 种重金 属元素研究 [J]. 环境科学与管理, 2018, 43 (1): 128-131.
- [12] 高筱玲, 王瑞芬, 赵智勇. 电热石墨消解 ICP-OES 测定土壤 中铜锌镍铬 [J]. 化学分析计量, 2013, 22 (3): 54-56.
- [13] 秦青,李海霞,王俊伟,等. ICP-AES 法测定土壤中铜、钒、
  镍和铬[J].四川环境,2008,27(5):16-18.
- [14] Usepa. Method 200.7 Trace Elements in Water, Solids, and Biosolidsby Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry [S].
- [15] 刘建军,王玉功,倪能,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定农产品地土壤中铅、镉、铬消解方法的改进[J].
  中国无机分析化学,2016,6(1):10-13.
- [16] 沈宇,张尼,高小红,等.微波消解电感耦合等离子体质谱
  法测定地球化学样品中钒铬镍锗砷[J].岩矿测试,2014, 33 (5): 649-654.
- [17] Method 200.8 Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry [S].
- [18] HJ 780-2015, 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射 线荧光光谱法[S].
- [19] 叶家瑜,江宝琳. 区域地球化学勘察样品分析方法 [M].北京:地质出版社,2007:57-68.
- [20] 王小琳,栾桂云,管泽民,等. 土壤中总铬测定方法的比较 研究[J]. 土壤, 2010, 42 (3): 497-500.
- [21] 李玲,杨立群,刘松.火焰原子吸收分光光度法测定土壤和 底质中总铬的研究[J].化学工程与装备,2014(5):169-170.
- [22] 字润祥,周思辰,冯文波,等. 土壤样品中总铬测定方法的 改进[J]. 中国环境监测,2016,32(1):104-107.

-241 -

- [23] 殷思敏. 微波消解 火焰原子吸收光谱法测定土壤中的总铬
  [J]. 污染防治技术, 2018, 31 (5): 74-76.
- [24] 张晶. 空气 乙炔火焰原子吸收法测定铬时铁的干扰及消除 [J]. 云南冶金, 1992 (3): 50-55.
- [25] 李瑜华,莫胜均. 空气 乙炔火焰原子吸收测定铬时与浓度 有关的化学干扰的研究[J].分析测试通报,1991,10(1): 32-35.
- [26] 王雪莹. 空气 乙炔火焰原子吸收法测定铬时铁的干扰及抑制方法[J]. 山东冶金, 1997, 19(3): 43-46.
- [27] 仇星泉,吴晓燕.火焰原子吸收法测定水中的总铬时金属 离子干扰的影响分析[J].广东化工,2017,44(11):

272, 275.

- [28] 夷增宝,胡江瑛,金乐,等. 空气乙炔火焰原子吸收分光光 度法总铬测定中火焰及共存金属影响探析[J]. 资源节约与 环保,2016(5):43-44.
- [29] HJ 491—2019, 土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火 焰原子吸收分光光度法 [S].
- [30] 姜秋俚,孙铁珩,张见昕,等.火焰原子吸收法测定水中的 总铬[J].环境保护科学,2011,37(6):94-97.
- [31] 邓勃,何华焜. 原子吸收光谱分析 [M]. 北京: 化学工业 出版社, 2004: 367.

Study of metal ions interference in determination of total chromium in soil by flame atomic absorption spectrometry REN Lan<sup>1</sup>, WU Li-juan<sup>1</sup>, HU En-yu<sup>1</sup>, YANG Li-li<sup>2</sup>, LIU Jing-long<sup>1</sup>, LI Ji-ran<sup>1</sup> (1. Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing Jiangsu 210013; 2. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing Jiangsu 210013; 3. Abstract: To investigate the interference of various metal ions existed simultaneously in the determination of chromium in soil, by flame atomic absorption spectrometry, a multi-factor and multi-level experiment was conducted. It was found that in the solution of simple matrix, calcium, magnesium, iron, aluminum, titanium, manganese, vanadium, nickel and cobalt had significant effects on the determination of chromium, which can be eliminated by adding ammonium chloride as a matrix modifier. Depending on the differences of elements and concentration, the effects were also different. However, in the digestion solution of the actual or standard soil samples, there was no significant difference in the determination of chromium due to the complex matrix which can offset each other whether the matrix modifier was added or not. Therefore, soil samples for analysis of chromium can be prepared together with other metal elements (copper, zinc, nickel, lead, cadmium, etc.) without adding matrix modifier in the practical determination.

Key words: flame atomic absorption spectrometry; soil; chromium; interference