

火焰原子吸收法测定水溶肥料中总铬、三价铬和六价铬含量

AAS-103

摘要：本文参考《NY/T 3425-2019 水溶肥料 总铬、三价铬和六价铬含量的测定》标准，建立了水溶液振荡提取、阴离子交换柱分离三价铬和六价铬，原子吸收光谱法测定水溶肥料中总铬、三价铬和六价铬的方法。结果表明，该方法铬检出限 1.60 mg/kg，总铬、三价铬和六价铬的加标回收率分别为为 99.5%、109.5% 和 89.5%，适用于水溶肥料中铬的测定。

关键词：火焰原子吸收 水溶肥料 总铬 三价铬 六价铬

化肥是农业生产必要的生产资料之一，对土壤养分补充起到关键作用，我国是世界上主要的化肥生产和消费国，年化肥使用量世界第一位，占世界的三分之一。化肥用量过多，不仅增加生产成本，也给生态环境带来负面影响。水溶肥料是经水溶解或稀释，用于灌溉施肥、叶面施肥、无土栽培、浸种蘸根等用途的液体或固体材料，能迅速、完全溶于水中，易被作物吸收，吸收利用率相对较高，可用于喷、滴灌等设施农业，实现水肥一体化，省水省肥省工。

肥料中的铬会残留在土壤中，通过径流等污染地下水 and 地表水，同时被作物吸收后通过食物链会进入人

体。三价铬是人体必需的微量元素，但是六价铬毒性大，严重可致癌或突变。测定总铬 (TCr) 含量不能准确评估其潜在危害，目前元素形态分析主要是利用气相色谱、液相色谱等将不同形态和价态的化合物分离再联用 AAS、AFS、ICP-OES、ICP-MS 等技术进行检测，但是联用分析技术对成本和操作人员要求相对较高，而紫外分光光度法需要用氧化剂高锰酸钾将三价铬 (CrIII) 转化为六价铬 (CrVI)。水溶肥料中铬主要以水溶性的三价铬和六价铬形式存在，本文使用阴离子交换柱将三价铬与六价铬分离，使用岛津 AA-7000 原子吸收光谱仪定量分析水溶肥料中总铬、三价铬和六价铬。

实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收光谱仪。

1.2 仪器分析条件

仪器分析条件见表 1。

表1 AA-7000分析条件

参数	设定值
测定元素	Cr
分析波长	357.9 nm
狭缝宽度	0.7 nm
背景校正	氘灯
火焰类型	空气-乙炔，空气15.0 L/min，乙炔2.8 L/min
积分时间和重复次数	5 s × 3 次

1.3 样品前处理

水溶态总铬 (TCr)：准确称取 1~2 g 固体样品于 50 mL 离心管中，加入约 40 mL 水混匀，置于 (25±5) °C 振荡器内，在 (180±20) rpm 振荡 30 min。振荡结束加入 100 g/L 焦硫酸钾溶液 5 mL，用水定容至 50 g，过滤后滤液待测。液体样品直接水稀释定容、混匀后过滤。

水溶态三价铬 (CrIII)：取离子交换树脂柱用 3 mL 甲醇和 3 mL 水以 1 mL/min 流速冲洗一次，取适量总铬过滤液缓慢通过阴离子交换柱，滤液待测。

结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

取适量总铬溶液于 50 mL 瓶中，加入 100 g/L 焦硫酸钾溶液 5 mL，用水定容稀释为 0、0.5、1、2、3、4、5 mg/L 的标准序列，标准曲线如图 1 所示。测量空白溶液计算仪器检出限 (IDL) 和方法检出限 (MDL，以称样量 1 g 定容到 50 g 计算)，IDL 及 MDL 分别为 0.032 mg/L、1.60 mg/kg。

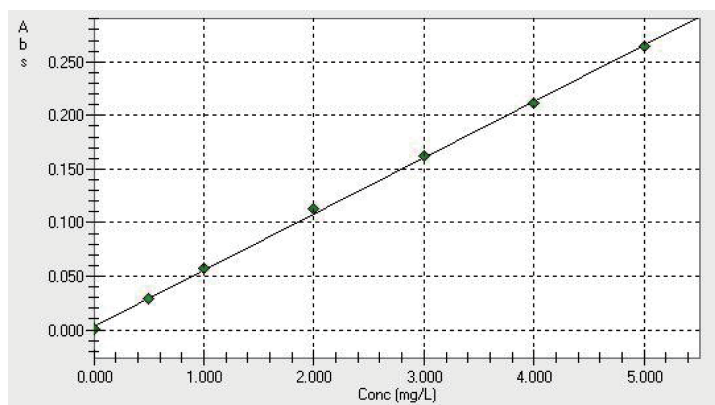


图1 铬校准曲线 ($Abs=0.0525Conc+0.0034$)

2.2 样品测试与加标回收

取 6 种液体和固体水溶肥料，按照前处理程序处理后测定，测定结果见表 2~ 表 4，所测水溶肥料的结果在 0.85~29.7 mg/kg 之间，低于水溶肥料对铬的限值 50 mg/kg。加标回收结果见表 5，总铬、三价铬和六价铬加标回收率为 99.5%、109.5% 和 89.5%。

表2 水溶肥料中总铬测定结果

样品	测定值 (mg/L)		结果 (mg/kg)			RSD(%)
	S1	S2	S1	S2	平均值	
1#	0.54	0.53	13.6	13.3	13.4	1.06
2#	0.37	0.37	9.25	9.35	9.30	0.51
3#	1.18	1.20	29.4	29.9	29.7	0.80
4#	0.035	0.033	0.87	0.82	0.85	2.78
5#	0.35	0.35	17.6	17.4	17.5	0.81
6#	0.46	0.46	11.6	11.4	11.5	0.83

表3 水溶肥料中三价铬测定结果

样品	测定值 (mg/L)		结果 (mg/kg)			RSD(%)
	S1	S2	S1	S2	平均值	
1#	0.36	0.36	9.01	9.01	9.01	0
2#	0.30	0.27	7.54	6.68	7.11	6.04
3#	1.09	1.17	27.3	29.2	28.2	3.46
4#	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-
5#	0.30	0.29	15.2	14.7	14.9	1.59
6#	0.41	0.39	10.2	9.73	9.94	2.15

表4 水溶肥料中总铬、三价铬及六价铬测试结果 (单位mg/kg)

样品	总铬	三价铬	六价铬	六价铬百分比 (%)
1#	13.4	9.01	4.43	32.9
2#	9.30	7.11	2.19	23.6
3#	29.7	28.2	1.45	4.89
4#	0.85	N.D.	0.85	100
5#	17.5	14.9	2.57	14.7
6#	11.5	9.94	1.55	13.5

表5 样品1#加标测试结果 (单位mg/L)

项目	样品值	加标测试值	回收值	加标量	回收率 (%)
总铬	0.538	0.936	0.398	0.4	99.5
三价铬	0.361	0.580	0.219	0.2	109.5
六价铬	0.177	0.356	0.179	0.2	89.5

结论

使用岛津 AA-7000 型原子吸收光谱仪测定了水溶肥料中总铬、三价铬和六价铬含量。该方法简单快捷, 适用于水溶肥料中铬的分析测定。