

# 离子色谱法测定土壤有效硫\*

曹华杰

(中国石化中原油田分公司技术监测中心环保监测总站)

**摘 要** 以磷酸二氢钾为浸提剂,采用离子色谱仪进行分离检测,根据硫酸根离子保留时间定性,峰高或峰面积定量计算土壤有效硫含量。采用离子色谱法测定某气田工区酸性和中性土壤有效硫,标准曲线的相关系数达到 0.999 以上;3 个浓度的同一样品重复测定的相对标准偏差分别为 3.01%,5.55%,5.25%;土壤样品的加标回收率分别为 88% 和 90%;土壤标准样品的相对标准偏差为 5.56%;精密度和准确度均优于 NY/T 1121.14—2006《土壤检测 第 14 部分 土壤有效硫的测定》硫酸钡比浊法,解决了硫酸钡比浊法存在的标准曲线线性达不到要求、操作复杂、测定结果准确性差的问题。

**关键词** 离子色谱法;酸性和中性土壤;有效硫;磷酸二氢钾

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.04.014

文章编号:1005-3158(2019)04-0049-05

## 0 引 言

某高含硫气田净化厂生产过程中排放二氧化硫气体,对周围环境造成一定的影响。土壤有效硫测定可以在一定程度上反映二氧化硫对周边环境的影响状况,是生态监测的重要指标。

现行标准 NY/T 1121.14—2006《土壤检测 第 14 部分 土壤有效硫的测定》采用硫酸钡比浊法测定土壤有效硫。由于生成的硫酸钡沉淀均匀程度受温度、比浊时间等因素的影响,测定同一样品时平行性差,标准曲线的相关系数达不到 0.999。根据 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》中 11.6.1.3 要求,分光光度法的相关系数需 $\geq 0.999$ ,因此,硫酸钡比浊法在环境监测中对土壤有效硫的测定有一定局限性。

离子色谱法通常用于阴离子的测定<sup>[1]</sup>,具有以下优点:①7 种常见阴离子( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ )的分析时间小于 10 min;②若采用高效分离柱,则分离时间只需 3 min;③直接进样可达 ppb 级;④有多种成熟的固定相和选择性的检测器;⑤运行费用低,无需特殊试剂;⑥运行可带自动进样器,提高工作效率,减少人为误差等。离子色谱法用于测定  $SO_4^{2-}$  是一种成熟、方便、准确的方法。为克服硫酸钡比浊法使用试剂多、相关性差且较繁琐等缺点,本文研究了采用离子色谱法,以磷酸二氢钾做浸提剂,测定某气田工区内酸性和中性土壤有效硫的方法。

## 1 实验原理及方法

### 1.1 原理

用土壤有效硫浸提剂磷酸二氢钾提取土壤试样,浸提剂经预处理后导入离子色谱仪进行分离检测。根据  $SO_4^{2-}$  保留时间定性,峰高或峰面积定量计算土壤有效硫含量。

### 1.2 浸提剂预处理

土壤加入浸提剂后,在振荡机上振荡 1 h,静置分层。取上清液经 0.45  $\mu m$  微孔滤膜过滤,加入过氧化氢氧化分解浸提剂中的有机硫,使有效硫成分全部转化为  $SO_4^{2-}$ 。定容后,按离子色谱仪分析步骤操作。由于浸提液中存在大量悬浮颗粒,为保证浸提液能进入离子色谱仪,增加了对其过滤的操作步骤。

### 1.3 仪器和设备

除实验室常用仪器设备外,还包括:

- 1) 振荡机:可调回旋或往复振荡机,频率控制在 100~300 r/min。
- 2) 电热板:温度控制在 50~250℃。
- 3) 全玻微孔滤膜过滤器:500 mL。
- 4) 离子色谱仪。
- 5) 分析天平:感量 0.000 1 g。
- 6) 土壤筛:孔径 1 mm 尼龙筛。
- 7) 鼓风干燥箱:温度控制在 (105 $\pm$ 5)℃。

\*基金项目:中国石化集团公司企业标准“土壤有效硫的测定 离子色谱法”(Q/SH 0685—2016)。

曹华杰,2010年毕业于西安石油大学化学工程与工艺专业,现在中国石化中原油田分公司技术监测中心环保监测总站主要从事环境监测方面的工作。通信地址:河南省濮阳市五一路 371 号技术监测中心,457001。E-mail:chj\_65@126.com。

### 1.4 试剂或材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂。

1)实验用水采用电导率 $<0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 的二次去离子水,并经过 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。

2)磷酸盐浸提剂:称取 $2.18 \text{ g}$ 磷酸二氢钾溶于 $1\ 000 \text{ mL}$ 水中<sup>[2]</sup>。

3)硫酸根标准储备液( $\rho_{\text{N}}=1\ 000.0 \text{ mg}/\text{L}$ ):称取 $1.8142 \text{ g}$ 硫酸钾( $105^\circ\text{C}$ 烘干 $2 \text{ h}$ )溶于水,移入 $1\ 000 \text{ mL}$ 容量瓶中,用水稀释至标线,贮存于聚乙烯瓶中,置于冰箱 $4^\circ\text{C}$ 冷藏。

4)硫酸根标准使用液( $\rho_{\text{N}}=100.0 \text{ mg}/\text{L}$ ):吸取 $10.00 \text{ mL}$ 硫酸根标准储备液于 $100 \text{ mL}$ 容量瓶中,稀释至标线。临用前配制。

5)过氧化氢:优级纯。

6)微孔滤膜:孔径 $<0.45 \mu\text{m}$ 。

### 1.5 样品采集、保存及制备

1)按照 HJ/T 166—2004《土壤环境监测技术规范》相关规定采集和保存土壤样品。

2)按照 NY/T 395—2012《农田土壤质量监测技术规范》进行土壤处理和样品制备。

实验所用土壤样品均来自某气田工区内,pH 值为 $5.46\sim 8.55$ 。称取通过 $1 \text{ mm}$ 孔径筛的风干试样 $10.00 \text{ g}$ (精确到 $0.01 \text{ g}$ )于 $250 \text{ mL}$ 三角瓶中,加浸提剂磷酸二氢钾 $50.00 \text{ mL}$ , $20\sim 25^\circ\text{C}$ 振荡 $1 \text{ h}$ ,过滤。

### 1.6 色谱条件

实验室用离子色谱仪是氢氧化钾淋洗液体系的戴安 ICS-900。实验条件:色谱柱为 AS11-HC,淋洗液为 $20 \text{ mmol}/\text{L}$ 氢氧化钾溶液,流速 $1.0 \text{ mL}/\text{min}$ ,抑制器电流 $50 \text{ mA}$ ,检测器温度 $30^\circ\text{C}$ ,进样体积 $10 \mu\text{L}$ ,冲洗因子 $10$ 。

### 1.7 校准曲线

在上述色谱条件下,在 $6$ 个 $50 \text{ mL}$ 容量瓶中分别加入 $0.00, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 \text{ mL}$ 硫酸根标准使用液( $\rho_{\text{N}}=100.0 \text{ mg}/\text{L}$ ),其对应的 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度分别为 $0.00, 2.00, 4.00, 8.00, 12.00, 16.00 \text{ mg}/\text{L}$ ,加水至标线<sup>[2]</sup>。测定峰高(或峰面积)。

以峰高(或峰面积)为纵坐标,以离子浓度( $\text{mg}/\text{L}$ )为横坐标,用最小二乘法计算线性回归方程。

### 1.8 样品测定

根据待测土壤样品浓度选择合适的稀释倍数进

行测定。吸取 $25.00 \text{ mL}$ 预处理后的待测样品于 $100 \text{ mL}$ 三角瓶中,加 $3\sim 5$ 滴过氧化氢,控制电热板温度在 $150^\circ\text{C}$ 左右,加热溶液至煮沸。待有机物分解完全后,继续煮沸,除尽过剩的过氧化氢。溶液体积约剩 $15 \text{ mL}$ 时停止加热并取下冷却。将溶液移入 $50 \text{ mL}$ 比色管中,定容<sup>[2]</sup>,用离子色谱仪进行测定。

按照校准曲线的步骤测定峰高,根据校准曲线计算得出相应的浓度。

### 1.9 全程序空白

以磷酸二氢钾作浸提剂代替样品,按照与样品制备和测定相同的步骤进行测定。

空白实验结果应低于方法检出限,否则应查明原因,重新分析至合格后才能测定样品<sup>[3]</sup>。

### 1.10 结果计算

土壤有效硫含量计算见公式(1)。

$$\omega_{\text{有效硫}} = \frac{[(A - A_0) - a] \times V \times V_1}{3 \times b \times V_2 \times m \times \omega_{dm}} \quad (1)$$

式中: $\omega_{\text{有效硫}}$ 为土壤有效硫含量,以硫计, $\text{mg}/\text{kg}$ ;A为试样峰高或峰面积; $A_0$ 为空白实验峰高或峰面积; $a$ 为校准曲线的截距; $V$ 为测定时定容体积, $\text{mL}$ ; $V_1$ 为浸提剂体积, $\text{mL}$ ; $3$ 为 $\text{SO}_4^{2-}$ 以硫计的换算系数,无量纲; $b$ 为校准曲线的斜率; $V_2$ 为吸取试样体积, $\text{mL}$ ; $m$ 为试样质量, $\text{g}$ ; $\omega_{dm}$ 为土壤干物质含量(质量分数),%。

### 1.11 结果表示

当有效硫含量 $<10 \text{ mg}/\text{kg}$ 时,保留一位小数;当有效硫含量 $\geq 10 \text{ mg}/\text{kg}$ 时,保留三位有效数字。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸提剂种类的确定

浸提剂选择主要借鉴 NY/T 1121.14—2006《土壤检测 第14部分 土壤有效硫的测定》,方法中的“酸性土壤有效硫的测定,通常用磷酸盐-乙酸溶液浸提,石灰性土壤用氯化钙溶液浸提”。考虑到磷酸盐-乙酸浸提剂( $2.04 \text{ g}$ 磷酸二氢钙+ $2 \text{ mol}/\text{L}$ 乙酸溶液)呈酸性,会与离子色谱仪色谱柱的淋洗液 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ 溶液或 $\text{KOH}$ 溶液发生酸碱反应,而其中的钙离子又会与淋洗液生成难溶于水的碳酸钙或氢氧化钙,造成管路和色谱柱阻塞。因此,磷酸盐-乙酸浸提剂、氯化钙浸提剂不宜用于离子色谱法。

根据文献资料,经分析研究,备选 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$

和磷酸二氢钾溶液做为土壤有效硫浸提剂<sup>[4-5]</sup>。

KCl溶液中含有大量Cl<sup>-</sup>,在离子色谱法测定土壤有效硫过程中,Cl<sup>-</sup>会先于SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>出峰,对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的测定产生一定影响。KCl溶液解吸效果弱于磷酸二氢钾,从文献资料看,浸提效果比磷酸二氢钾差。

根据NaHCO<sub>3</sub>性质,酸性条件下NaHCO<sub>3</sub>溶液稳定性差,通常适用于测定碱性土壤时做浸提剂。

以磷酸二氢钾作浸提剂的浸提方法由于其含有与磷酸二氢钙相同的PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>,解吸能力较强,除了能够提取土壤中水溶性的硫酸盐外,还可提取大量的吸附态硫酸盐,能较好地反映土壤有效硫的状况。

根据上述分析,取2.18 g磷酸二氢钾溶于1 L水中做浸提剂,按照1.8步骤进行测定。实验用色谱条件:戴安ICS-900,色谱柱为AS-11,配备淋洗液发生器,淋洗液为13 mmol/L氢氧化钾溶液,柱温25℃,进样量25 μL,浸提剂的测定结果见图1。

结果分析:磷酸二氢根离子在30 min左右出峰,对SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>出峰无影响,可以进行测定。为验证磷酸二氢钾浸提剂和磷酸二氢钙-乙酸浸提剂有无差异,采用NY/T 1121.14—2006《土壤检测 第14部分

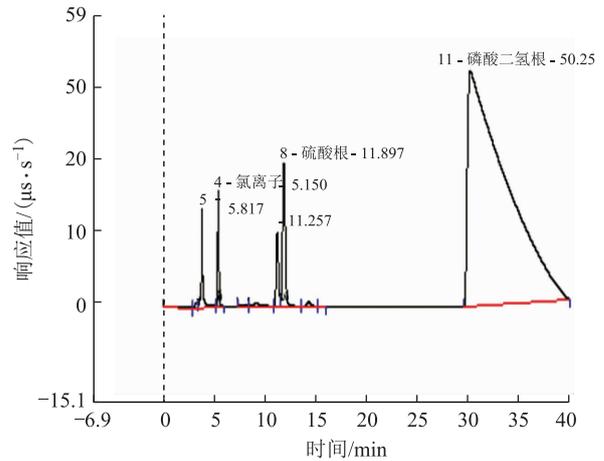


图1 磷酸二氢钾浸提剂图谱

土壤有效硫的测定》中硫酸钡比浊法进行对比实验。

土壤一般分为酸性、中性和碱性,故从气田工区选取pH值分别为8.55,5.46,6.83的3个土壤样品,在同一条件下平行测定3次,结果见表1。

由表1可知,采用磷酸二氢钾浸提剂测定酸性和中性土壤时明显相关磷酸二氢钙-乙酸浸提剂,测定碱性土壤时两者的测定结果未明显相关。因此,磷酸二氢钾浸提剂适用于测定酸性和中性土壤。

表1 浸出液比浊对比数据

序号	样品 pH 值	磷酸二氢钙-乙酸浸提剂/(mg·kg <sup>-1</sup> )			磷酸二氢钾浸提剂/(mg·kg <sup>-1</sup> )			相关系数
		平行样 1	平行样 2	平行样 3	平行样 1	平行样 2	平行样 3	
1	8.55	23.15	25.60	26.36	15.29	17.38	16.08	0.210
2	5.46	20.13	23.39	26.29	27.09	27.75	28.73	0.987
3	6.83	24.56	28.71	25.25	27.13	28.68	27.75	0.972

## 2.2 检出限和测定下限

按照离子色谱法测定土壤有效硫的分析步骤进行空白实验,将测定结果换算为样品浓度,依据公式(2)计算平行测定的标准偏差S。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中: $\bar{x}$ 为样品平均值,μg/kg;n为样品个数; $x_k$ 为第k个样品的测定值,μg/kg。

根据HJ 168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》中A.1.1确定方法检出限MDL,MDL= $t_{(n-1,0.99)} \times S$ ,其中n为样品平行测定次数;t为自由度为n-1,置信度为99%时的t分布(单侧);

S为n次平行测定的标准偏差,μg/kg。

由公式(2)得S=0.460 μg/kg;查t值表可知, $t_{(20,0.99)}=2.528$ ,则MDL=2.528×0.460=1.16 μg/kg。

测定下限=4×1.16=4.64 μg/kg。

检出限测定结果如表2所示,该方法在测量浓度范围内具有良好的线性关系<sup>[6]</sup>。

## 2.3 精密度和准确度实验

### 2.3.1 精密度

实验室内对含硫浓度为3.20(浓度1),5.54(浓度2),7.93(浓度3)mg/kg的同一样品用该方法重复测定6次,结果如表3所示,实验室内相对标准偏差分别为3.01%,5.55%,5.25%。

表 2 检出限测定结果

项目	测定结果										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
峰高	0.757	1.103	1.228	0.485	1.126	0.688	0.716	0.741	0.602	0.885	1.043
含量/ $\mu\text{g}$	2.13	2.72	2.93	1.67	2.95	2.01	2.06	2.10	1.87	2.35	2.62
项目	测定结果										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
峰高	0.560	0.479	1.027	0.732	1.352	0.888	0.405	0.545	0.731	0.681	
含量/ $\mu\text{g}$	1.79	1.66	2.59	2.09	3.14	2.35	1.53	1.77	2.09	2.00	
均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$						1.76					
标准偏差/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$						0.460					
$t$ 值						2.528					
检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$						1.16					
测定下限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$						4.64					
回归方程	$a = -0.403 \quad b = 0.039 \quad r = 0.999 \quad y = 0.039 \quad 1x - 0.403$										
硫含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ 计算公式	$x \times 50 \times 2/30$										

表 3 精密度测定结果

项目	样品							
	峰高	浓度 1/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		峰高	浓度 2/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$		峰高	浓度 3/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
测定结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	1	7.650	3.066	14.141	5.282	20.813	7.559	
	2	7.795	3.116	16.373	6.044	21.337	7.738	
	3	8.396	3.321	15.240	5.657	20.448	7.448	
	4	8.122	3.227	13.865	5.188	21.972	7.955	
	5	8.220	3.261	14.575	5.430	23.087	8.336	
	6	7.877	3.144	15.010	5.578	23.485	8.471	
均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$		3.189			5.530		7.918	
标准偏差/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$		0.096			0.307		0.416	
相对标准偏差/%		3.014			5.55		5.25	
回归方程	$a = -0.332 \quad 3 \quad b = 1.953 \quad r = 0.999 \quad 7 \quad y = 1.953x - 0.332 \quad 3$							
硫含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ 计算公式	$x \times 50 \times 2/3$							

2.3.2 准确度

准确度的测定用两种方法确定,一是测定加标回收率;二是测定土壤标准样品。

1)在实际土壤样品中加入已知浓度的硫酸根标准溶液,经浸提后取滤液进行测定。在含硫浓度为 3.03 mg/kg 的样品中分别加入标准号为 GSB 07-

1268-2000 101908 的硫酸根标准溶液(1 000 mg/L) 0.4 mL 和 0.8 mL,用该方法重复测定 6 次,结果见表 4。

2)选取与实验样品浓度相近的标准样品 GBW07412a(ASA-1a),经浸提后取滤液用离子色谱法测定。结果见表 5。

表4 准确度测定结果

项目	实际样品		加标量 0.4 mL		加标量 0.8 mL		标样		
	峰高	含量/ $\mu\text{g}$	峰高	含量/ $\mu\text{g}$	峰高	含量/ $\mu\text{g}$	峰高	浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
测定结果	1	8.664	210	12.155	376	21.463	547	23.014	11.9
	2	8.809	214	17.387	433	22.351	560	22.856	12.1
	3	9.410	229	16.254	404	21.505	538	22.926	11.9
	4	9.136	222	14.879	369	22.986	576	22.751	11.8
	5	9.234	224	15.589	386	24.101	605	23.105	11.9
	6	8.891	216	16.024	398	24.499	615	22.963	12.0
均值/ $\mu\text{g}$	219		394		574		11.9		
加标量/ $\mu\text{g}$	—		200		400		—		
加标回收率/%	—		88		90		—		
相对误差/%	—		—		—		0.7		

备注:1.空白:峰高=0.503;2.根据表5中的曲线计算含量。

表5 标准样品测定结果

项目	测定结果						
	1	2	3	4	5	6	7
峰面积	1.172 8	1.070 2	1.159 7	1.145 2	1.040 7	1.084 0	1.051 1
测定硫含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	26.9	24.3	26.6	26.2	23.5	24.7	23.8
均值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	25.1						
标准值/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	22±5						
绝对误差/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	3.1						
标准偏差/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	1.40						
相对标准偏差/%	5.56						
回归方程	$a = -0.043 2 \quad b = 0.129 9 \quad r = 0.999 0 \quad y = 0.129 9x - 0.043 2$						

### 3 结 论

1)从气田工区土壤选取 pH 值分别为 8.55, 5.46, 6.83 的 3 个土壤样品,以硫酸钡比浊法在同一条件下平行测定 3 次,对比实验结果表明:在测定酸性和中性土壤时磷酸二氢钾浸提剂和磷酸二氢钙-乙酸浸提剂相关性较好。

2)用离子色谱法测定土壤有效硫,制作标准曲线的相关系数达到 0.999 以上。在实际土壤样品中加入已知量的  $\text{SO}_4^{2-}$  进行测定,加标回收率分别为 88% 和 90%,土壤标准样品相对标准偏差为 5.56%。该方法可以大大简化操作步骤,提高工作效率和测定结果的准确度。

水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境出版社,2002:268-269.

- [2] 中华人民共和国农业部.土壤检测 第14部分 土壤有效硫的测定:NY/T 1121.14—2006[S].北京:中国农业出版社,2006.
- [3] 环境保护部.水质 碘化物的测定 离子色谱法:HJ 778—2015[S].北京:中国环境出版社,2016.
- [4] 崔岩山,王庆仁,董艺婷,等.几种浸提剂对土壤有效硫测定的相关性探讨[J].土壤,2003(2):136-139.
- [5] 黎庆容,李汉涛,刘军仿,等.土壤有效硫测试方法的探讨[J].湖北农业科学,2015,54(10):2343-2347.
- [6] 孙翠香,刘婷琳,毕鸿亮,等.碱熔-离子色谱法测定土壤中全硫的研究[J].生态环境学报,2009,18(5):1980-1983.

### 参 考 文 献

[1] 国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会.

(收稿日期 2019-03-18)

(编辑 郎延红)