

碱消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定土壤中六价铬

秦 婷 董宗凤 吕晓华 张旭龙

(乌鲁木齐海关技术中心, 乌鲁木齐 830063)

摘 要 采用碱消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法对土壤中六价铬含量进行测定。土壤样品以碳酸钠-氢氧化钠为消解液,加入氯化镁和磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液,经90~95℃消解溶出六价铬,用电感耦合等离子体发射光谱仪测定消解液中六价铬含量。在选定的测定条件下,方法的检出限为0.24 mg/kg,测定下限为0.96 mg/kg,加标回收率在99.6%~104%,相对标准偏差2.5%~7.5%。方法简便快速,稳定性好,结果准确可靠,适用于土壤中六价铬含量的测定。

关键词 土壤;六价铬;碱消解;电感耦合等离子体发射光谱

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)06-0010-04

Determination of Hexavalent Chromium in Soil by Alkaline Digestion-Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

QIN Ting, DONG Zongfeng, LYU Xiaohua, ZHANG Xulong

(Urumqi Customs Technology Center, Urumqi, Xinjiang 830063, China)

Abstract A method for the determination of hexavalent chromium in soil by alkaline digestion - inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was developed. The samples of soil were digested by sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium hydroxide (NaOH). Adding magnesium chloride (MgCl_2) and dipotassium phosphate-dipotassium dihydrogen phosphate buffer solution, hexavalent chromium was digested at 90—95 °C. The hexavalent chromium content was determined by ICP-OES. Under the optimum analytical conditions of spectrometer, the detection limit and reliable quantitation limit of this method were 0.24 mg/kg and 0.96 mg/kg, and the recovery rates were in the range of 99.6%—104%, the relative standard deviation of actual sample was 2.5%—7.5%. The method is simple, accurate and stable, and is suitable for determination of hexavalent chromium in soil.

Keywords soil; hexavalent chromium; alkaline digestion; inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

收稿日期:2019-05-06 修回日期:2019-07-12

作者简介:秦婷,女,工程师,主要从事环境、化妆品的光谱检测研究。E-mail: qinting858@163.com

本文引用格式:秦婷,董宗凤,吕晓华,等. 碱消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定土壤中六价铬[J]. 中国无机分析化学,2019,9(6):10-13.

QIN Ting, DONG Zongfeng, LYU Xiaohua, et al. Determination of Hexavalent Chromium in Soil by Alkaline Digestion - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(6):10-13.

前言

铬元素是土壤重金属污染元素之一,主要以三价和六价两种形态存在于土壤中。相较于三价铬而言,土壤对六价铬的吸附能力较弱,使得六价铬在环境中有很强的的迁移性,容易扩散污染地表水和地下水,而且六价铬具有强致癌性,毒性远远大于三价铬,目前国家标准 GB 36600—2018《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》已经将六价铬列入土壤基本污染物项目之一^[1-6]。因此,土壤中六价铬的准确测定对土壤监测工作有重大意义。

目前,我国针对土壤中六价铬含量的检测方法没有相关的国家标准和行业标准,国内外文献中有对土壤中六价铬含量测定方法的报道,仅限于分光光度法、火焰原子吸收光谱法、离子色谱法^[7-11]。在这些方法中,分光光度法易受提取溶液颜色的干扰;火焰原子吸收光谱法重金属干扰和基体干扰严重;离子色谱法操作繁琐。本文采用碱消解前处理土壤样品,抑制三价铬氧化为六价铬,用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定,避免溶液颜色干扰,受基体干扰较小。研究显示,本方法操作简单、检测限低、准确性高、重复性好,适用于土壤中六价铬含量的测定。

1 实验部分

1.1 试剂与溶液

碳酸钠、氢氧化钠、氯化镁、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、硝酸均为优级纯,六价铬标准储备溶液(100 μg/mL,环保部标准样品研究所)。

碱消解液:称取 20.0 g 氢氧化钠和 30.0 g 碳酸钠溶于去离子水中,稀释定容至 1 L,储存于聚乙烯瓶中。使用前测量其 pH 值,若小于 11.5 需要重新配制。

缓冲溶液:称取 87.1 g 磷酸氢二钾和 68.0 g 磷酸二氢钾溶于去离子水中,稀释定容至 1 L,摇匀。

1.2 仪器与工作条件

Avio 200 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司),工作条件为:发射功率 1 300 W,雾化气流量 0.55 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,冷却气流量 12 L/min,观测方式为垂直观测,积分时间 15 s。

恒温磁力搅拌加热装置;pH 计;真空抽滤装置。

1.3 工作曲线溶液的配制

吸取六价铬标准储备溶液 0、0.20、0.40、0.80、2.00、4.00、10.00 mL 于 6 个 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度并摇匀,配制成浓度为 0、0.20、0.40、0.80、2.00、4.00、10.00 μg/mL 的六价铬标准系列溶液。于 4℃ 冰箱内储存,有效期为 2 周。

1.4 实验方法

1.4.1 样品前处理

称取土壤样品 2.50 g(精确至 0.000 1 g)于 250 mL 圆底烧瓶中,加入 50.0 mL 碱消解液、加入 400 mg 氯化镁和 0.5 mL 缓冲溶液,置于恒温磁力搅拌加热装置上,常温下搅拌 5 min 后,将样品加热至 90~95℃ 后搅拌消解 1 h。样品消解完毕,冷却至室温,抽滤,滤液置于 100 mL 烧杯中,用浓硝酸调节 pH 值至 9.0±0.2,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,然后用去离子水稀释至刻度,摇匀后待测。同时做空白实验。

1.4.2 测定

待仪器稳定后,调节仪器至最佳工作状态,按顺序依次对六价铬标准系列溶液、空白溶液和试样溶液进行测定。如果样品浓度超过曲线最高点,需要对样品进行稀释后再测定。

2 结果与讨论

2.1 消解液的选择

参照 EPA 3060A《六价铬离子的碱性消解》,以氢氧化钠-碳酸钠溶液作为消解液,加入氯化镁和磷酸盐缓冲溶液,防止消解过程中三价铬被氧化,六价铬被还原,能够较大地提高分析的准确度^[12-13]。

2.2 消解温度的选择

通过对土壤六价铬质控样 SQCI-003 在不同消解温度下进行实验,比较了不同消解温度对实验结果的影响^[14],结果见表 1。由表 1 可见,消解温度在 90~95℃ 时的测定结果最接近质控样的标准值 190 mg/kg(可接受范围值 76.2~304 mg/kg);当温度低于 90℃ 时,消解不完全,六价铬浸提效率低,当温度高于 95℃ 时,消解液溶液易沸腾飞溅而损失,影响结果准确性。因此,实验选择 90~95℃ 为消解温度。

表 1 消解温度和消解时间实验结果

Table 1 Test results of digestion temperature and digestion time

消解温度/℃		消解时间/h		测定值/(mg·kg ⁻¹)		
80~85	85~90	1		87	133	
90~95	95~100			196	141	
90~95		0.5	1 2	117	187	193

2.3 消解时间的选择

为了研究不同消解时间对实验结果的影响^[15],对土壤六价铬质控样 SQCI-003 选择不同的消解时间进行实验,结果见表 1。由表 1 可见,消解 0.5 h,由于消解时间短,六价铬未被浸提完全,测定结果显著偏低;消解 1 h 和 2 h,测定结果无明显差异。考虑时间效率,实验确定消解时间为 1 h。

表 2 方法检出限和测定下限

Table 2 Detection limits and reliable quantitation limit of the method

/(μg·mL⁻¹)

测定值			平均值	标准偏差	t 值	检出限	测定下限
0.005 3	0.000 9	0.004 1	0.002 5	0.001 8	3.143	0.006	0.024
0.001 4	0.001 0	0.002 3					

2.5 方法精密度和加标回收实验

分别称取同一土壤样品各 6 份,按实验方法处理样品,进行精密度实验,并计算其相对标准偏差(RSD);同时进行低、中、高三种浓度的碱消解前加

2.4 方法线性范围、检出限和测定下限

在仪器最优工作条件下测定六价铬标准系列溶液,以六价铬的浓度为横坐标,光谱发射强度为纵坐标,绘制标准曲线。在 0~10 μg/mL 浓度范围内,线性关系良好,线性回归方程为 $Y = 63281X + 422.0$,相关系数为 0.999 6。根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)附录 A 的要求进行检出限的测定。按照实验方法制备 7 份空白溶液并平行测定,结果见表 2。当称样量为 2.5 g,定容至 100 mL,方法的检出限为 0.24 mg/kg,测定下限为 4 倍的检出限,即 0.96 mg/kg,表明该方法具有较好的灵敏度。

表 3 加标回收和精密度实验

Table 3 Spike recovery and precision of the method

样品	6 次平行测定结果/(mg·kg ⁻¹)			平均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	添加水平/(mg·kg ⁻¹)	6 次加标测定值/(mg·kg ⁻¹)			回收率/%
A	-			-		2.00	2.06	2.10	1.97	102
							2.11	1.99	2.01	
B	6.01	5.84	6.19	6.04	2.5	15.0	22.3	21.6	22.9	104
	5.89	6.21	6.08				21.9	21.7	20.9	
C	191	178	211	196	7.5	100	281	278	307	98.7
	199	183	214				299	293	311	

2.6 方法的准确度实验

选用土壤六价铬质控样 SQCI-003 进行准确度的验证,在仪器最优化实验条件下,重复测定 6 次,其结果为 191、178、211、199、183、214 mg/kg,平均值 196 mg/kg,相对标准偏差(RSD)为 7.5%。测定结果符合标准物质证书给出的标准值 190 mg/kg(可接受范围值 76.2~304 mg/kg),方法准确度高。

3 结论

采用碱消解前处理方法,经 ICP-OES 测定土壤中六价铬,建立了简便、快速、准确的土壤中六价铬含量的定量分析方法,为六价铬污染土壤的监测提供有力的技术支持。

参考文献

[1]CHEN C P, KAIWEI J, LIN T H, et al. Assessing the phytotoxicity of chromium in Cr(VI)-spiked soils by Cr speciation using XANES and resin extractable Cr(III) and Cr(VI)[J]. Plant & Soil, 2010, 334(1/2): 299-309.

[2]DING W, STEWART D I, HUMPHREYS P N, et al. Role of an organic carbonrich soil and Fe(III) reduction in reducing the toxicity and environmental mobility of chromium(VI) at a COPR disposal site[J]. Science of the Total Environment, 2015, 541: 1191-1199.

[3]李天, 来航线, 和文祥, 等. Cr⁶⁺ 的土壤酶效应研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2012, 40(8): 171-178.

LI T, LAI H X, HE W X, et al. Effect of Cr⁶⁺ on soil

- enzyme activity [J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2012, 40 (8): 171-178.
- [4]于修乐,马义兵,孙宗全,等. 土壤中 Cr(VI)和 Cr(III)生态毒性的差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11):2522-2531.
YU X L, MA Y B, SUN Z Q, et al. Study on ecotoxicity differences of Cr(VI) and Cr(III) in soil[J]. Journal of Agro-environment Science, 2018, 37(11):2522-2531.
- [5]吴永盛,徐金龙,庄姜云,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中 8 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(4):16-20.
WU Yongsheng, XU Jinlong, ZHUANG Jiangyun, et al. Simultaneous Determination of Eight Heavy Metals in Soil by Microwave Digestion ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4):16-20.
- [6]VIGNATI D A L, DOMINIK J, BEYE M L, et al. Chromium(VI) is more toxic than chromium(III) to freshwater algae; a paradigm to revise[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2010, 73(5): 743-749.
- [7]陈丽琼,霍巨亘,王欣,等. 六价铬测定方法研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(8):1208-1212.
CHEN L Q, HUO J G, WANG X, et al. Recent advances of researches on determination of hexavalent chromium[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis). 2015, 51(8):1208-1212.
- [8]陈泽成,庄清雅. 分光光度法测定土壤中六价铬方法优化[J]. 中国环保产业, 2018(4):66-68.
CHEN Z C, ZHUANG Q Y. Optimization for determination of hexavalent chrome in soil by spectrophotometric [J]. Methods China Environmental Protection Industry, 2018(4):66-68.
- [9]梁粤泓. 基于改进火焰原子吸收光谱的土壤六价铬分析[J]. 环境监测管理 & 技术, 2012, 24(2):51-53.
LIANG Y H. Analysis of hexavalent chromium in soils by improved flame atomic absorption[J]. The Administration and Technique of Environmenta, 2012, 24(2):51-53.
- [10]张涛,蔡五田,刘金巍,等. 超声辅助提取-离子色谱法测定铬污染土壤中的六价铬[J]. 分析测试学报, 2013, 32(11):1384-1387.
ZHANG T, CAI W T, LIU J W, et al. Determination of hexavalent chromium in soil samples by ultrasound-assisted extraction ion chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(11):1384-1387.
- [11]臧真娟,晋晓峰,周蕾玲,等. 印制电路板中六价铬测定方法的研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(1): 11-13.
ZANG Zhenjuan, JIN Xiaofeng, ZHOU Leiling, et al. Recent advances on determination of hexavalent chromium in printed circuit board[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(1):11-13.
- [12]马琳娜. 李政红. 张胜,等. 土壤中六价铬提取方法实验研究[J]. 水文, 2010, 30(2):11-13.
MA L N, LI Z H, ZHANG S, et al. Experimental study on extraction methods of chromium(VI) in soil[J]. Journal of China Hydrology, 2010, 30(2):11-13.
- [13]蔡晔. 林怡雯. 李月娥,等. 土壤和底泥中六价铬提取与检测方法[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(1):21-25.
CAI Y, LIN Y W, LI Y E, et al. Extraction and detection of chromium(VI) in soil and sediment [J]. Research and Exploration in Laboratory, 2015, 34(01): 21-25.
- [14]张杰芳,闫玉乐,夏承莉,等. 微波碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤灰中的六价铬[J]. 岩矿测试, 2017, 36(1):46-51.
ZHANG J F, YAN Y L, XIA C L, et al. Determination of Cr(VI) in coal ash by microwave alkaline digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1):46-51.
- [15]季蕴佳,周勤,方爱红,等. 碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废物中的六价铬[J]. 环境监测管理 & 技术, 2012, 24(6):57-59.
JI Y J, ZHOU Q, FANG A H, et al. Determination of hexavalent chromium in the soil waste by alkaline digestion-flame atomic absorption spectrophotometry [J]. The Administration and Technique of Environmenta, 2012, 24(6):57-59.