

碱性消解－伏安极谱法测定土壤中六价铬

陈秀梅, 黄俐, 王敏敏
(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘要:分析了汞滴尺寸、支持电解质等因素对碱性消解－伏安极谱法测定土壤中六价铬的影响。在优化实验条件下,该方法检出限为 7.65 μg/L, 相对标准偏差($n=7$)为 4.6%。以 2 个样品为例, 每个浓度进行 6 次平行测定, 加入六价铬浓度为 10 μg/L, 六价铬的回收率为 91.4% ~ 120%, $RSD \leq 5\%$ 。与二苯碳酰二肼分光光度法进行比较, 2 种方法测定值基本一致。

关键词:土壤; 六价铬; 碱性消解; 伏安极谱法

中图分类号: O657.1; X833 **文献标志码:** B **文章编号:** 1674-6732(2015)04-0034-03

Determination of Hexavalent Chromium in Soil by Combination of Alkaline Digestion and Voltammetric Polarography

CHEN Xiu-mei, HUANG Li, WANG Min-min
(Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: A method has been established for the determination of hexavalent chromium in soil by alkaline digestion with voltammetric polarography. Factors that can influence the measurement, including working conditions of the instrument, sizes of the mercury drop, and concentrations of the electrolyte solution have been investigated in detail. Under the optimal condition, the method detection limit is 7.65 μg/L, and the relative standard deviation (RSD) is 4.6% for seven consecutive measurements. Six parallel measurements were carried out for two samples having different concentrations of hexavalent chromium, each of which was spiked with 10 μg/L of hexavalent chromium standard. The recoveries of the hexavalent chromium were in the range of 91.4% ~ 120% and the RSDs were no more than 5%. The results obtained from this method and the spectrophotometric method were basically consistent.

Key words: Soil; Hexavalent chromium; Alkaline digestion; Voltammetric polarography

六价铬是一种强氧化剂, 对生物体伤害较大^[1], 土壤中六价铬的含量是研究土壤铬对生物体特别是植被影响的重要参数之一。国内外测定土壤中的溶解性及非溶解性六价铬总量通常用碱性消解、分光光度法、火焰原子吸收光谱法及离子色谱法^[2]。分光光度法易受颜色干扰, 火焰原子吸收光谱检出限较高且易受基体干扰, 离子色谱运行成本较大。伏安极谱仪具有成本小、选择性与灵敏度高, 基体干扰小的优点。采用碱性消解法消解土壤, 伏安极谱法测定土壤中的六价铬, 确定最佳测定条件, 同时评估方法的精密度和准确度。

1 实验部分

1.1 主要仪器

T6 型可见光分光光度计, 北京普析通用仪器

有限责任公司; 多头磁力加热搅拌器, 常州国华电器有限公司; PHB-4 便携式 pH 计, 上海精密科学仪器有限公司; 797VA 伏安极谱仪, 瑞士万通仪器有限公司。

1.2 实验试剂

硫酸、磷酸、硝酸、二苯碳酰二肼、氢氧化钠(颗粒状)、碳酸钠、醋酸钠、DTPA 和硝酸钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 显色剂: 称取二苯碳酰二肼 0.2 g, 溶于 50 mL 丙酮中, 加水稀释至 100 mL, 摇匀, 冰箱中保存; 硝酸溶液(1+1): 取 50 mL 浓硝酸溶解于水中, 定容至 100 mL; 消解溶

收稿日期: 2015-01-23; 修订日期: 2015-06-22
作者简介: 陈秀梅(1982—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事环境分析工作。

液:称取 20.0 g 氢氧化钠和 30.0 g 碳酸钠溶于去离子水中,稀释至 1 L,储存在密封聚乙烯瓶中,使用前测其 pH 值,若 <11.5 需重新配置;磷酸氢二钾 - 磷酸二氢钾(pH 值 = 7)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;极谱仪支持电介质(醋酸钠 - DTPA - 硝酸钠溶液):取适量无水醋酸钠、硝酸钠、DTPA,溶解在超纯水中,定容至 100 mL;六价铬标准溶液:500 mg/L,国家环境保护总局标准;六价铬标准使用液:0.50 mg/L,临用现配;无水氯化镁,铬酸铅:分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的准备

称取 2.500 0 g 土壤,加入 50 mL 消解溶液,0.40 g 无水氯化镁,0.5 mL 磷酸氢二钾 - 磷酸二氢钾缓冲液,常温下搅拌 5 min,置于多头磁力加热搅拌器上升温至 90 ~ 95 ℃,保持 1 h,冷却至室温,用 45 μm 玻璃纤维滤膜过滤,滤液收集于烧杯中,用硝酸溶液调节 pH 值至 (6.2 ± 0.1)^[3],定容至 100 mL,静置 12 h,待测。

1.3.2 空白样品的准备

取 50 mL 碱性消解溶液,按照消解过程进行操作,过滤,调节滤液 pH 值至 (6.2 ± 0.1),定容至 100 mL,静置 12 h,待测。

1.3.3 伏安极谱仪测试

采用悬汞滴汞方式及标准加入法进行测试,工作参数见表 1^[4]。取 10 mL 样品与 2.5 mL 支持电介质于极谱仪测量杯中,通氮气 180 min,重复测定并绘制曲线 2 次,加标 2 次,加标液质量浓度 0.50 mg/L,富集时间 60 s,平衡时间 10 s。

表 1 极谱仪工作参数设置

名称	参数设置
工作电极	HMDE (悬汞滴汞)
搅拌速度/(r · min ⁻¹)	2 000
工作模式	DP (不同脉冲)
脉冲幅度/mV	50
起始扫描电压/V	-0.699 8
结束扫描电压/V	-1.4
阶跃电压/mV	10
阶跃电压时间/s	0.40
扫描速率/(mV · s ⁻¹)	33.3
出峰电位/V	-1.20

2 实验结果与讨论

2.1 测量条件的优化

2.1.1 支持电介质的配比

采用缓冲溶剂(醋酸钠 - DTPA - 硝酸钠)作为电极支撑液^[3],万通 797 VA 极谱仪测定六价铬的方法中缓冲溶液的配制针对的是海水,而土壤消解液调节 pH 值为 6.2 后,氢氧化钠和碳酸钠都会变成硝酸钠,硝酸根离子浓度很高,硝酸根离子与铬的络合物在电解时会产生很高的极谱电流^[3],可能会影响缓冲溶液的作用。分别取 3 种不同配比进行实验,测定空白样品,结果见表 2。由表 2 可见,电介质 1 是根据海水六价铬测定方法配制,由于样品中硝酸根离子浓度过高,导致缓冲溶液失去作用而使极谱图不出峰;电介质 2 ~ 5 都出现了峰,其中峰电流最强的是电介质 3,因此选取电介质 3 为极谱仪测定的支持电介质。

表 2 不同配比支持电介质下六价铬的测定

支持电介质	配比/mol			峰电流/nA
	DTPA	硝酸钠	醋酸钠	
1	0.05	2.50	0.20	无极谱波出现
2	0.08	2.50	0.32	-28.52
3	0.10	2.50	0.40	-36.86
4	0.15	2.50	0.60	-19.10
5	0.20	2.50	0.80	-11.54

2.1.2 汞滴尺寸

硝酸根离子浓度增加,极谱电流增加,电流过大或过小都会影响峰电流,因此汞滴尺寸也会影响实验结果。不同尺寸的汞滴对测定空白样时极谱电流信号的影响见图 1。由图 1 可见,当汞滴尺寸为 4 时,信号值最强,因此选取汞滴参数为 4。

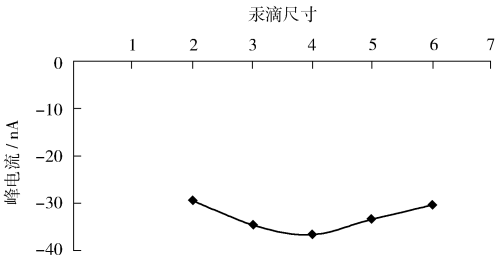


图 1 不同汞滴尺寸下的峰电流信号

2.2 方法检出限

分别对 7 份空白按上述试验方法进行六价铬测定,用 3.14 × S_{0.99} 得到检出限为 0.19 μg/L,土

壤中铬检出限为 7.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相对标准偏差 ($n=7$) 为 4.6%, 见表 3。

表 3 空白样品测定结果

序号	空白测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	1.221
2	1.394
3	1.345
4	1.280
5	1.315
6	1.367
7	1.266
平均值	1.313
标准偏差	0.061
相对标准偏差 RSD/%	4.6
检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.19
检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	7.65

2.3 精密度与准确度

分别对样品 A、B 按上述试验方法进行六价铬测定(平行样分别为 6 份), 同时进行消解前加标测定, 样品浓度过高以空白稀释, 测定结果见表 4。由表 4 可见, 样品 A 测定结果中 RSD 为 3.4%、回收率为 120%; 样品 B 的 RSD 为 4.4%, 回收率为 91.4%, 精密度及准确度都符合要求。

2.4 分析结果比较

使用二苯碳酰二肼分光光度法^[5]测定样品 A 和样品 B(平行样分别为 6 份), 将本法测定值与其比较, 结果见表 5。由表 5 可见, 2 种方法测定结果基本一致, 采用本法可以获得较好的准确度。

表 4 样品测定结果

样品	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	标准偏差	相对标准偏差 RSD/%	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标后测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
A	4.280	4.234	0.144	3.4	10	16.240	120
	4.352						
	4.012						
	4.142						
	4.405						
	4.210						
B	12.540	11.84	0.523	4.4	10	20.982	91.4
	11.864						
	12.133						
	10.976						
	11.900						
	11.638						

表 5 不同分析方法结果比较 $\mu\text{g}/\text{L}$

样品	分光光度法	极谱仪测定
A	6	4.234
B	15	11.846

3 结论

极谱仪测定土壤中六价铬的准确度及精密度都能达到质控要求。由于操作简单、不受颜色的干扰、运行成本低、基体干扰较小且检出限低, 极谱仪测定土壤中六价铬具有无法比拟的优越性, 是比较适宜的方法^[6-7]。

[参考文献]

[1] 张蕊. 六价铬在土壤中迁移转化影响因素研究及风险评价

[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
[2] EPA3060. Alkaline digestion for hexavalent chromium[S]. USA: US Environmental Protection Agency, 1996.
[3] 曹雷. 海水中不同价态铬的极谱法分析[J]. 污染防治技术, 2009, 22(2): 21-23.
[4] 刘丹. 伏安极谱法测定皮革中的总铬含量方法研究[J]. 皮革科学与工程, 2013, 23(3): 72-76.
[5] 环境保护局. GB 7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S]. 北京: 环境标准出版社, 1987.
[6] 倪刘建, 程滢, 毛慧微, 等. 微波消解-氢化物发生原子荧光光度法测定土壤中的砷[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(1): 30-32.
[7] 徐亮, 钟声, 魏宏农. 环境污染事故中重金属优先快速监测方法研究[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(3): 20-23.

栏目编辑 顾进伟