

# 污染土壤中六价铬的测定

徐非, 谢争

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

**摘要:**通过加入碱性消解液、 $MgCl_2$  和磷酸缓冲溶液, 建立了污染土壤中六价铬的分光光度测定法。方法在  $0\text{ mg/L} \sim 0.200\text{ mg/L}$  范围内线性良好, 检出限为  $0.16\text{ mg/kg}$  (以  $2.5\text{ g}$  样品计), 土壤样品测定的  $RSD$  为  $4.6\%$ , 加标回收率为  $92.3\% \sim 107\%$ 。

**关键词:**六价铬; 分光光度法; 土壤

**中图分类号:** O657.32

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1006-2009(2008)05-0042-02

铬有 6 种不同的化合价态, 在自然界主要以三价铬  $Cr(III)$  和六价铬  $Cr(VI)$  的形式存在。三价铬是人体所需的一种微量元素, 不易进入细胞。六价铬可通过氧阴离子通道进入细胞, 具有免疫毒性、神经毒性、生殖毒性、肾脏毒性及致癌性。六价铬化合物广泛应用于制革、冶金、纺织品生产、印染及镀铬等行业, 是一项重要的环境污染指标。

土壤铬污染是不少国家都存在的环境问题。三价铬和六价铬价态不同, 污染行为和环境效应也相差悬殊。在碱性环境中, 六价铬主要以  $CrO_4^{2-}$  的形态存在, 极易在土壤中迁移扩散, 是我国多发六价铬污染地下水事故的主要原因<sup>[1]</sup>。目前国内主要对土壤中的总铬监测分析<sup>[2]</sup>, 土壤中六价铬的监测方法研究较少。今采用碱性消解剂<sup>[3]</sup>, 防止土壤中的三价铬被氧化成六价铬, 有针对性地测定了污染土壤中的六价铬, 取得了满意的结果。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

722 型光栅分光光度计, 上海第三分析仪器厂; pH 计, 上海精密科学仪器厂; 离心机, 美国 BECKMAN 公司; 电磁搅拌器, 上海康仪仪器公司。

500 mg/L 六价铬标准储备液, 原国家环保总局标准样品研究所, 使用时逐级稀释成  $1.00\text{ mg/L}$  六价铬标准工作液; 显色剂: 称取  $1\text{ g}$  二苯碳酰二肼 (分析纯), 溶于  $250\text{ mL}$  丙酮, 加水至  $500\text{ mL}$ , 贮于棕色瓶置冰箱中保存<sup>[4]</sup>; 消解剂: 称取  $(20.0 \pm 0.05)\text{ g}$   $NaOH$  和  $(30.0 \pm 0.05)\text{ g}$   $Na_2CO_3$  溶于去离子水, 定容至  $1\text{ L}$ , 密封在聚乙烯瓶中于  $20 \sim 25^\circ\text{C}$  可存放一个月, 使用前测定 pH 值, 若 pH 值

$< 11.5$  则应重配<sup>[5]</sup>; 磷酸缓冲溶液 ( $0.5\text{ mol/L}$   $K_2HPO_4 / 0.5\text{ mol/L}$   $KH_2PO_4$ ,  $pH$  值 = 7): 称取  $87.09\text{ g}$   $K_2HPO_4$  和  $68.04\text{ g}$   $KH_2PO_4$  溶于  $700\text{ mL}$  去离子水, 定容至  $1\text{ L}$ <sup>[6]</sup>。

### 1.2 试验步骤

(1) 在消解管中加入  $50\text{ mL}$  消解剂、 $0.4\text{ g}$   $MgCl_2$  和  $0.5\text{ mL}$  磷酸缓冲溶液作为温度空白, 调节加热装置, 保持加热温度为  $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 。

(2) 称取  $(2.5 \pm 0.1)\text{ g}$  混合均匀的土壤样品于消解管中, 加入  $50\text{ mL}$  消解剂、 $0.4\text{ g}$   $MgCl_2$  和  $0.5\text{ mL}$  磷酸缓冲溶液。镁离子具有较强的还原性, 可防止三价铬在消解过程中被氧化成六价铬。

(3) 在室温下用搅棒持续搅拌样品至少  $5\text{ min}$ , 然后加热  $1\text{ h}$ , 保持温度为  $90 \sim 95^\circ\text{C}$ , 并持续搅拌, 避免样品溅出、沸腾或蒸干。

(4) 待溶液冷却至室温, 用去离子水定容至  $50\text{ mL}$ , 离心  $3\text{ min}$ , 移去上清液。

(5) 持续搅拌, 向烧杯中缓慢滴加浓硝酸 (该过程会有  $CO_2$  逸出, 须在通风橱中进行)。用 pH 计测量消解液 pH 值, 若  $< 7.0$  则重新消解, 若  $> 8.0$  则在溶液中加入稀硝酸, 重复消解过程。

(6) 移去搅棒, 用去离子水将消解液定容至  $100\text{ mL}$  待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 空白试验

每批次样品分析时, 应同步测定干净的参考基

收稿日期: 2008-06-17; 修订日期: 2008-08-29

作者简介: 徐非 (1976—), 女, 安徽舒城人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

质(消解剂和缓冲溶液等),并保证空白试验值低于检出限,否则试验可能存在干扰。

### 2.2 标准曲线

分别取六价铬标准工作液 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、10.0 mL、15.0 mL、20.0 mL 于 100 mL 比色管中,用水定容,加入 1 mL 50%硫酸溶液和 1 mL 50%磷酸溶液,摇匀后加入 2 mL 显色剂,静置 5 min ~ 10 min 后用 30 mm 比色皿于 540 nm 波长处测量吸光值,绘制标准曲线。

方法在 0 mg/L ~ 0.200 mg/L 范围内线性良好,回归方程为  $y = 0.023x + 0.004$ ,相关系数  $r = 0.9998$ 。

### 2.3 检出限

取 20 个空白试验值,计算平均值和标准偏差,在  $k' = 3$  (即置信水平为 90%) 时,得到该方法检出限为 0.16 mg/kg (以 2.5 g 样品计)。

### 2.4 精密度试验

取同一土壤样品用该方法平行测定 9 次,结果见表 1。

表 1 精密度试验结果

测定值 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RSD / %
4.83 4.75 4.85 4.86 4.74 4.77 4.81 4.76 4.84	4.6

### 2.5 加标回收试验

取不同土壤样品 6 组作加标回收试验,结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

样品	测定值 $m / \mu\text{g}$	加标量 $m / \mu\text{g}$	回收率 / %
1	2.84	2.00	104
2	5.06	2.00	98.4
3	14.8	10.0	107
4	21.4	10.0	98.1
5	31.1	10.0	92.3
6	38.5	10.0	95.8

### 2.6 形态分析

取两组土壤样品,分别称取 1.00 g 干样两份,加入六价铬和三价铬各 10  $\mu\text{g}$ ,一份用该方法测定六价铬,另一份经含氢氟酸的混合酸消解后用等离子体发射光谱法测定总铬。形态分析结果表明,在碱性消解液中,三价铬不会被氧化成六价铬,六价铬也不会被还原成三价铬,用该方法能准确测定土壤样品中的六价铬。形态分析结果见表 3。

表 3 形态分析结果

样品	加标前六价铬质量比 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	加标前总铬质量比 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	加标后六价铬质量比 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	加标后总铬质量比 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	六价铬回收率 / %	总铬回收率 / %
1	27.7	53.9	37.4	73.1	97.0	96.0
2	78.2	104	88.4	125	102	105

### 3 结论

在潮湿土壤样品中加入碱性消解液、 $\text{MgCl}_2$  和磷酸缓冲溶液,严格控制消解过程,可以有效防止三价铬被氧化成六价铬,从而对污染土壤中的六价铬准确定量。方法操作简便,精密度与准确度均符合要求,可用于了解和控制土壤及地下水中六价铬的污染情况。

#### [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. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,

2002: 344 - 349.

[2] 任兰,杜青. 土壤中总铬测定方法改进 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19 (2): 58 - 59.  
 [3] 章永良. 土壤中六价铬的吸附与提取 [J]. 环境化学, 1990, 9 (4): 43 - 48.  
 [4] 于世繁,张国峰,齐丽艳. 铬污染土壤中六价铬的测定 [J]. 干旱环境监测, 1996, 10 (4): 207 - 208.  
 [5] 周华,冀小元. 被土壤吸附的六价铬的最佳提取剂的选取 [J]. 农业环境保护, 1997, 16 (2): 79 - 81.  
 [6] BARTLETT R J, KIMBLE J M. Behavior of chromium in soil: Hexavalent forms [J]. J Environ Qual, 1976 (5): 383 - 386.

本栏目责任编辑 姚朝英