

# 基于改进火焰原子吸收光谱的土壤六价铬分析

梁粤泓

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

**摘要:** 针对分离和萃取环节,对火焰原子吸收光谱测定土壤中六价铬的方法加以改进。采用聚合氯化铝为絮凝剂、异戊醇为萃取剂,使三价铬和六价铬有效分离,并减少了测试干扰。考察了聚铝试剂用量和萃取液振荡时间对测定的影响,并将该方法与EPA 3060A方法和未改进的火焰原子吸收光谱法比较,表明改进后的方法能用于土壤中六价铬的测定。

**关键词:** 六价铬; 火焰原子吸收光谱; 聚铝试剂; 异戊醇; 土壤

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2012)02-0051-03

## Analysis of Hexavalent Chromium in Soils by Improved Flame Atomic Absorption

LIANG Yue-hong

(Shanghai Environmental Science Research Institute, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** The method for determining hexavalent chromium in soils was improved at steps of separation and extraction by flame atomic absorption spectrometry. The trivalent chromium and hexavalent chromium were effectively separated by using aluminum polychlorid as flocculating agent, isopentyl alcohol as extracting agent for reducing the test interference. Considering detective effects by dosage of aluminum polychlorid and oscillation time of extracted liquid, the improved method could be used to determine hexavalent chromium in soils after comparison of EPA 3060A method and not improved method of flame atomic absorption spectrometry.

**Key words:** Hexavalent chromium; Flame atomic absorption spectrometry; PAC; Isoamyl alcohol; soils

铬元素是土壤中主要的污染物之一,其质量比达到了 $1.0 \text{ mg/kg} \sim 300.0 \text{ mg/kg}$ <sup>[1]</sup>。铬是否为植物生长所必需的元素尚不得而知,但铬是动物和人生长发育所必需的元素已被证明。环境中稳定存在的两种价态的铬——三价铬和六价铬有着几乎相反的性质,适量的三价铬可以降低人体血浆中的血糖浓度,提高胰岛素活性,促进糖和脂肪代谢,提升应激反应能力等;而六价铬则是一种强氧化剂,具有强致癌变、致畸变、致突变作用,对生物体伤害较大<sup>[2-8]</sup>。六价铬对土壤中植物、微生物等的危害不仅与其浓度有关,而且与其在土壤中的降解速率有关。因此,土壤中六价铬的含量是研究土壤铬对植被影响的重要参数之一<sup>[9-11]</sup>。

火焰原子吸收光谱是测定土壤六价铬的方法之一,但测量结果往往偏低<sup>[12]</sup>,主要原因是缺少有效分离三价铬与六价铬的步骤,未能排除三价铬的

干扰。另外,土壤样品中存在大量还原性和吸附性物质,六价铬常被还原或吸附,在测定过程中若不能排除此类物质的干扰,则结果必然偏低。由于在弱碱性条件下三价铬容易沉淀,今采用聚合氯化铝为络合剂,使三价铬与六价铬有效分离。分离后的络合物为易溶有机溶液,经异戊醇萃取富集后,采用火焰原子吸收光谱直接测定,能有效减少基体干扰,提高测量精密度。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

日立 Z-8000 型塞曼偏振原子吸收分光光度计; 铬空心阴极灯, 电流 6 mA, 测量波长 357.9 nm,

收稿日期: 2011-08-10; 修订日期: 2012-02-02

作者简介: 梁粤泓(1977-), 女, 广东南海人, 工程师, 学士, 主要从事重金属元素分析工作。

光谱通带 0.4 nm, 观测高度 7 cm; 台湾 RM-220 型超纯水仪; 上海 81-2 型磁力恒温离心机。

500 mg/L 铬标准溶液, 环境保护部标准样品研究所; 40 g/L 聚合氯化铝溶液; 50% 硫酸溶液; 稀硝酸溶液; 氢氧化钠溶液; 显色剂。

## 1.2 试验方法

称取 0.200 0 g ~ 0.500 0 g 土壤样品, 置于 50 mL 烧杯中, 加入少量纯水搅拌, 湿润后先后加入 5 mL 50% 硫酸溶液和 10 mL 稀硝酸溶液, 加盖摇匀。加热分解约 1 h 后, 加入适量 40 g/L 聚合氯化铝溶液, 滴加碱液调整溶液至弱碱性(常温下

pH 值 7.5 ~ 8.5) 摇匀后自然沉降 30 min, 取上层澄清液。在澄清液中加入 10 mL 异戊醇, 振荡萃取 2 h, 自然分层后吸取上层有机相待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚铝试剂用量对分离效果的影响

取 4 份六价铬和三价铬混合溶液, 按上述方法制备出分解液后, 加入不同体积的聚铝试剂(聚合氯化铝溶液), 考察对碱化沉降分离效果的影响, 结果见表 1。

表 1 聚铝试剂用量对分离效果的影响  
Table 1 Influence of PAC dosage on separation

编号	六价铬质量浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	三价铬质量浓度 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	聚铝试剂 体积 $V/\text{mL}$	总铬测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
				沉降前	沉降后
1	0.250	5.00	0.25	5.18	1.11
2	0.250	5.00	0.5	5.17	0.492
3	0.250	5.00	1	5.20	0.246
4	0.250	5.00	2	5.20	0.239

由表 1 可见, 聚铝试剂的加入, 对三价铬的分离效果明显。当聚铝试剂加入体积为 0.25 mL 和 0.5 mL 时, 三价铬残留过多; 当在 200 mL 混合溶液中加入 1 mL 聚铝试剂时, 能有效分离约 5 mg/L 的三价铬; 三价铬和六价铬的分离效果与聚铝试剂用量成正比, 且聚铝试剂不影响六价铬的测定结果。因此, 在实际分析中, 可适当增加聚铝试剂体积, 以达到更好的分离效果。

### 2.2 聚铝试剂用量对吸光值的影响

聚铝试剂不仅能起到分离三价铬和六价铬的效果, 还会影响六价铬的吸光值。采用表 1 中编号为 4 的样本溶液, 考察聚铝试剂用量对六价铬吸光值的影响, 结果见图 1。由图 1 可见, 增加聚铝试剂用量, 可以提高吸光值, 但在 1.75 mL ~ 2.5 mL 和 3.75 mL ~ 4.5 mL 范围内除外; 当聚铝试剂加入体积为 4 mL 时, 吸光值最大。土壤中有许多其他重金属元素, 也会与聚铝试剂发生络合反应, 造成其含量下降。因此, 在类似样本中, 加入 4 mL 聚铝试剂较为适宜。

### 2.3 萃取液振荡时间对测定的影响

为排除吸附性和还原性物质对六价铬测定的干扰, 该方法采用异戊醇萃取, 并考察了在相同的试验条件下, 不同的萃取液振荡时间对六价铬测定

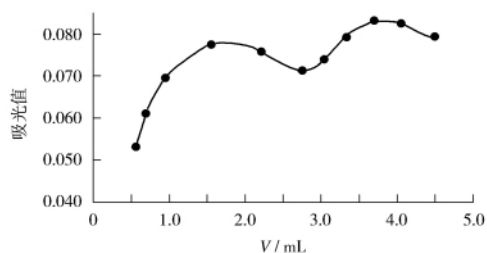


图 1 聚铝试剂用量对吸光值的影响

Fig. 1 Influence of PAC dosage on absorbance

的影响。取表 1 中编号为 4 的样本溶液 500 mL, 除加入异戊醇后的振荡时间不同外, 两次平行测定的操作步骤完全相同, 试验结果见表 2。由表 2 可见, 振荡时间对测定结果有较大影响, 时间过短, 测定值的偏差较大。因此, 应尽量延长萃取液的振荡时间, 该试验选择最佳振荡时间为 2 h。

表 2 振荡时间对测定值的影响  
Table 2 Influence of oscillation time on test values

振荡时间 $t/\text{h}$	六价铬质量 $m/\text{mg}$	
	1	2
0.2	0.049	0.031
0.5	0.065	0.055
2.0	0.121	0.120
3.0	0.123	0.119

2.4 与 EPA 3060A 方法比较

称取 0.50 g 土壤干样两份, 分别用该方法和 EPA 3060A 方法<sup>[13]</sup>测定, 结果见表 3。由表 3 可

见, 与 EPA 3060A 方法相比, 使用聚铝试剂作为浸提剂, 也能准确测定土壤样品中的六价铬。

表 3 与 EPA 3060A 方法测定结果比较

Table 3 Comparison with results tested by EPA 3060A method

实际六价铬质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	该方法测定结果		EPA 3060A 方法测定结果	
	测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%	测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%
8.0	7.7	96.2	8.1	101

2.5 与火焰原子吸收光谱法比较

分别采用该方法和未改进的火焰原子吸收光谱法测定土壤样本, 以回收率为指标, 考察方法的准确度, 结果见表 4。由表 4 可见, 采用未改进的

火焰原子吸收光谱法测定, 回收率偏低且无规律, 测定值的可信度不高; 加入聚铝试剂分离和异戊醇萃取后, 振荡 2 h, 回收率理想, 测定值具有较高的可信度。

表 4 与火焰原子吸收光谱法测定结果比较

Table 4 Comparison with results tested by flame atomic absorption spectrometry

实际六价铬质量比 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	该方法测定结果		火焰原子吸收光谱法测定结果	
	测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%	测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	回收率/%
5.0	5.1	102	0.8	16.0
10.0	9.2	92.0	0.2	2.0
15.0	14.3	95.3	1.6	10.7

3 结语

针对分离和萃取环节, 对火焰原子吸收光谱测定土壤中六价铬的方法加以改进。采用具有络合作用的聚合氯化铝为絮凝剂, 将三价铬和六价铬有效分离; 采用异戊醇为萃取剂, 排除了土壤样品中吸附性和还原性物质对测定结果的干扰。试验结果表明, 改进后的方法回收率理想, 测定值准确度较高。

[参考文献]

[1] DRAGOVIC S, MIHAILOVIC N, GAJIC B. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources [J]. *Chemosphere* 2008(72): 491-495.  
 [2] MERTZ W. Biological role of chromium [J]. *Federation Proceeding*, 1967(26): 186-193.  
 [3] ANDERSON R A. Chromium as an essential nutrient for humans [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1997(26): 35-41.  
 [4] JANUSZ B, JOANNA K. A comparison of the in vitro genotoxic-

ity of tri- and hexavalent chromium [J]. *Mutation Research*, 2000(469): 135-145.  
 [5] 王夔. 生命科学中的微量元素 [M]. 2 版. 北京: 中国计量出版社, 1996: 172-197.  
 [6] 刘德超. 微量元素铬研究进展 [J]. *粮食与饲料工业*, 1994(12): 22-26.  
 [7] 任兰, 杜青. 土壤中总铬测定方法改进 [J]. *环境监测管理和技术* 2007, 19(2): 58-59.  
 [8] 徐非, 谢争. 污染土壤中六价铬的测定 [J]. *环境监测管理和技术* 2008, 20(5): 42-43.  
 [9] 利锋, 张学先, 戴睿志. 重金属有效态与土壤环境质量标准制订 [J]. *广东微量元素科学* 2008, 15(1): 66-68.  
 [10] 刘宗平. 环境重金属污染物的生物有效性 [J]. *生态学报*, 2005, 25(2): 273-278.  
 [11] 陈英旭, 朱祖祥, 何增耀. 土壤中铬的有效性与污染生态效应 [J]. *生态学报*, 1995, 15(1): 79-84.  
 [12] 安裕敏. 土壤铬的测定方法探讨 [J]. *微量元素与健康研究*, 2007, 24(5): 45-46.  
 [13] U. S. EPA. Method 3060A Alkaline digestion for hexavalent chromium [S]. Washington D. C.: U. S. EPA, 1996.