

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

季蕴佳, 周勤, 方爱红, 楼成林
(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 采用碱消解-火焰原子吸收分光光度法测定固体废物中的六价铬, 样品消解温度控制在90℃~95℃范围内, 消解时间为1 h, 消解液pH值调节至9.0±0.2。方法检出限与测定下限分别为0.05 mg/kg与0.20 mg/kg, 对不同基体实际样品平行测定的RSD为1.4%~13.0%, 加标回收率为93%~130%。

关键词: 六价铬; 碱消解; 火焰原子吸收分光光度法; 固体废物

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)06-0057-03

Determination of Hexavalent Chromium in the Solid Waste by Alkaline Digestion-Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

Ji Yun-jia, ZHOU Qing, FANG Ai-hong, LOU Cheng-ling
(Shanghai Environmental Monitoring Centre, Shanghai 200030, China)

Abstract: A method for determining Cr(VI) in the solid waste by alkali digestion-atomic absorption spectrophotometry was developed. The pre-treatment conditions were discussed. The optimum digestion temperature of the samples should be at 90℃~95℃, the digestion time was 60 minutes, and pH of the digestion fluid was 9.0±0.2. The detection limit and reliable quantitation limit of this method were 0.05 mg/kg and 0.20 mg/kg respectively, the RSD of actual sample on the different matrix was 1.4%~13.0%, spiking recovery was 93%~130%.

Key words: Hexavalent chromium; Alkali digestion; Flame atomic absorption spectrometry; Solid wastes

固体废物指人们在从事生产和生活时所废弃的各种固体物件和泥状物质, 主要包括城市生活垃圾、农业废弃物和工业废渣等。目前我国加强了对固废污染的管理与防治, 针对其中危险废物的判别制订了《危险废物鉴别标准 通则》(GB 5085.7-2007)^[1]。固体废物中含有大量的有毒有害物质, 六价铬[Cr(VI)]就是其中之一, 其主要来源是毛皮鞣制及制品加工、铁合金冶炼、含铬矿石加工、金属塑料电镀、皮革鞣制、印染、印刷等行业排放的污水。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^[2], 属于第一类环境污染物, 其化合物的毒性比三价铬[Cr(III)]强百倍^[3]。因此, 我国已将六价铬纳入实施总量控制的指标。

目前我国测定固体废物中的六价铬较多使用硫酸亚铁铵滴定法和二苯碳酰二肼分光光度法^[4], 皆针对浸出液中的六价铬。适用于固体废物(固相)直接溶出以分析其中六价铬的方法有EPA 3060A^[5]和《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[6], 分析依据均为《固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》(GB/T 15555.4-1995)^[7], 样品前处理后的消解液往往呈较深的黄色, 对比色造成较大干扰, 导致测定结果产生误差。今采用碱消解前处理固体废物样品, 可显著抑制三价铬氧化成六价铬, 用火焰

收稿日期: 2011-10-25; 修订日期: 2012-09-06

作者简介: 季蕴佳(1981-), 女, 上海人, 工程师, 本科, 从事环境监测工作。

原子吸收分光光度法测定,避免了比色干扰,提高了分析结果的准确性。

1 试验

1.1 方法原理

在规定的温度和时间内,将样品在碳酸钠/氢氧化钠混合溶液中消解。在碱性提取环境中,六价铬还原和三价铬氧化的可能性都被降至最低。加入含 Mg^{2+} 的磷酸盐缓冲溶液,可以抑制氧化作用,防止三价铬在消解过程中被氧化成六价铬^[3]。利用铬基态原子对 357.9 nm 共振线产生吸收的特性^[8],采用火焰原子吸收分光光度法测定。

1.2 主要仪器与试剂

PE AA-700 型原子吸收分光光度计,美国 Perkin Elmer 公司;多头恒温搅拌加热装置,常州国华电器有限公司;真空抽滤装置,飞达仪器公司。

重铬酸钾标准储备液($K_2Cr_2O_7$): $\rho[Cr(VI)] = 1\ 000\ mg/L$;重铬酸钾标准使用液(基体加标液): $\rho[Cr(VI)] = 100\ mg/L$;固体废物标准样品 A(QC-CR6-SOIL,中值 75.1 mg/kg,可接受范围 7.51 mg/kg~94.7 mg/kg),固体废物标准样品 B(QC-CR6-SOIL,中值 175 mg/kg,可接受范围 44.4 mg/kg~217 mg/kg),美国 Wibby 公司;浓硝酸(优级纯);无水碳酸钠、氢氧化钠、无水氯化镁、铬酸铅(分析纯);磷酸盐缓冲溶液: $\rho(K_2HPO_4) = 0.5\ mol/L$, $\rho(KH_2PO_4) = 0.5\ mol/L$,pH 值 = 7;消解溶液:将(20.0 ± 0.05) g 氢氧化钠和(30.0 ± 0.05) g 碳酸钠溶于去离子水,定容至 1 L 容量瓶。

1.3 样品采集与保存

固体废物样品的采集参照文献[9]。依据 EPA 3060A 的规定,最大取样质量为(2.50 ± 0.10) g。六价铬在样品采集后的 30 d 内保持含量稳定,测定前须在室温下保存(并保持野外潮湿状态)^[5]。

1.4 样品前处理

称取 2.50 g 样品,加入一定量的消解溶液、磷酸盐缓冲溶液和无水氯化镁。调节磁力加热搅拌器,在设定的温度范围内消解,冷却、过滤并调节消解液 pH 值后,定容至 100 mL 待测。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件优化

2.1.1 消解温度

在不同的温度下消解固废标准样品 A,用上述方法测定,结果见表 1。由表 1 可见,当消解温度低于 90 °C 时,消解不完全,六价铬未被有效提取;当消解温度高于 95 °C 时,消解液易因沸腾、爆溅而造成损失,显著影响测定结果的准确性。因此,该试验将消解温度控制在 90 °C~95 °C 范围内。

表 1 消解温度试验结果

Table 1 Test results of digestion temperature

消解温度 $\theta/^\circ C$	80.0~85.0	85.0~90.0	90.0~95.0	>95.0
测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	32.3	33.4	50.2	42.9

2.1.2 消解时间

将固废标准样品 A 消解不同时间,用上述方法测定,结果见表 2。由表 2 可见,消解 0.5 h,由于时间太短,六价铬未被有效提取,显著影响测定结果的准确性;消解 1 h 或 2 h,测定值的相对偏差均 <10%。EPA 3060A 将消解时间定为 2 h,该试验考虑时间成本和分析效率,确定消解时间为 1 h。

表 2 消解时间试验结果

Table 2 Test results of digestion time

消解时间 t/h	0.5	1	2			
测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	37.4	35.5	47.4	48.0	50.4	44.0

2.1.3 消解液 pH 值

消解液 pH 值试验结果见表 3。由表 3 可见,将消解液 pH 值调至 9.0 或者不调节 pH 值,两种条件下固废标准样品 A 的测定值均较高,且无实质性区别。未调节 pH 值时,加标 1.00 mg/L 的回收率为 90.5%,而将 pH 值调至 9.0 后,回收率升至 106%。考虑到消解液不调节 pH 值,采用原子吸收法直接测定,其碱性分析环境会对检测器造成较大损害。试验还发现,过滤后的消解液不调节 pH 值,在低于 4 °C 的低温环境中,最多仅保存 4 d 即出现絮状悬浮物质,造成测定值明显偏低。因此,该试验确定消解液最佳 pH 值为 9.0 ± 0.2。

表 3 消解液 pH 值试验结果

Table 3 Test results of pH in the digestion fluid

实测 pH 值	6.96	7.93	9.00	13.06 ^①
测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	44.4	45.1	50.5	47.8

①未调节 pH 值。

2.2 方法检出限与测定下限

配制 0.200 mg/L 六价铬标准溶液, 平行测定

10 次, 按照文献 [10] 的规定计算方法检出限与测定下限, 结果见表 4。

表 4 方法检出限与测定下限

Table 4 Detection limit and reliable quantitation limit

测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$					测定均值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	标准偏差 $s/(mg \cdot kg^{-1})$	t 值	检出限 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	测定下限 $w/(mg \cdot kg^{-1})$
0.195	0.202	0.189	0.183	0.184	0.202	0.019	2.821	0.05	0.20
0.223	0.219	0.210	0.212	0.204					

2.3 标准物质测定

用该方法测定固废标准样品 B, 结果见表 5。

表 5 标准物质测定结果 ($n=6$)Table 5 Test results of standard material ($n=6$)

测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	测定均值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	相对误差 /%
151 142 149 142 154 148	148	15.4

2.4 实际样品测定

采集土壤农产品^[9]、冶炼厂飞灰及国家标准铬渣等不同基体的代表性固体废物样品, 用上述方法平行测定 6 次, 并做加标回收试验, 结果见表 6。由表 6 可见, 该方法对不同基体、不同质量浓度实际样品平行测定的 RSD 为 1.4% ~ 13.0%, 加标回收率为 93.7% ~ 130%。

表 6 实际样品精密度与加标回收试验结果^①Table 6 RSD and spiking recovery of the real samples^①

样品	样品 A	A 加标	样品 B	B 加标	样品 C	C 加标
测定值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$	1	2.35	40.5	1 024	1 738	16 360
	2	2.19	39.6	1 022	1 731	16 208
	3	2.40	40.5	863	1 716	16 304
	4	2.29	39.8	999	1 730	16 024
	5	2.85	40.4	962	1 724	15 760
	6	2.99	38.9	1 011	1 754	16 216
测定均值 $w/(mg \cdot kg^{-1})$		2.51	40.0	980	1 732	16 145
标准偏差 $s/(mg \cdot kg^{-1})$		0.327		61.7		221
RSD/%		13.0		6.3		1.4
回收率/%			93.7		94.0	130

①样品 A、B、C 分别加标 100 μg (40.0 mg/kg)、2 000 μg (800 mg/kg)、2 000 μg (8 000 mg/kg)。

[参考文献]

- [1] 杨正标, 杜青, 任兰, 等. 微波消解 - 原子荧光法测定固体废物浸出液中的总汞 [J]. 化学分析计量, 2011, 20(1): 56 - 58.
- [2] 徐非, 谢争. 污染土壤中六价铬的测定 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(5): 41 - 42.
- [3] 金洪洙, 张晓霞, 刘东方, 等. 浊点萃取 - 分光光度法测定水中痕量六价铬 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(4): 52 - 53.
- [4] 肖明波, 黄卓尔, 周树杰, 等. 火焰原子吸收法测定高色度含铬废水中的六价铬 [J]. 广州环境科学, 2008, 23(3): 18 - 19.
- [5] EPA. EPA 3060A Alkaline digestion for hexavalent chromium [S]. Washington DC: EPA, 1996.
- [6] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 5085.3 - 2007 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [7] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB/T 15555.4 - 1995 固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995.
- [8] 环境保护部. HJ 491 - 2009 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [9] 国家环境保护总局. HJ/T 166 - 2004 土壤环境监测技术规范 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [10] 环境保护部. HJ 168 - 2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.