

碱消解 - 火焰原子吸收分光光度法测定 固体废弃物中的六价铬

AAS-042

摘要：本文参考最新环境《固体废物六价铬的测定碱消解 - 火焰原子吸收分光光度法》标准，测定了固体废物土壤标准样品中的六价铬含量。该方法六价铬的线性相关系数 $r=0.9995$ ，相对标准偏差在 $0.88 \sim 1.18\%$ ，检出限为 0.006 mg/L 。该方法操作简便，精密度好，适应性广，可满足环境监测的需求。

关键词：环境 固体废弃物 土壤六价铬火焰法 碱消解

随着工业化、城市化进程不断加快，我国土壤重金属污染问题越来越突出，污染所导致的严重环境危害事件时有发生，并呈逐步上升趋势。“毒地”已严重制约我国土地的开发利用，对土壤资源可持续利用产生了巨大压力，还深刻地影响着人们的身体健康。环境中稳定存在两种价态的铬，铬(VI)有剧毒，具致癌作用，其毒性是铬(III)的100倍。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。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。据调研，铬渣场地土壤中，剧毒六价铬的含量可达 10000 mg/kg ，扩散深度超过15米；地下水中的六价铬最高浓度达 1417 mg/L ；场地原有生产厂房建筑物腐蚀严重，六价铬含量高达 6000 mg/kg 以上。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。近年来，鉴于土壤铬污染给人类身体健康带来的严重危害，铬污染土壤的修复治理日益受到重视。

实验部分

1.1 仪器

AA-7000 (岛津)

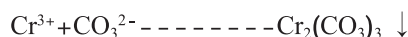
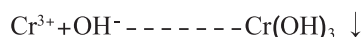
1.2 实验原理

在规定的温度和时间内，将样品在 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 溶液中进行消解。在碱性提取环境中，Cr(VI)的还原和Cr(III)的氧化的可能性都被降到最小。含 Mg^{2+} 的磷酸缓冲溶液的加入也可以抑制氧化作用。利用铬基态原子对 357.9 nm 的共振线产生吸收的特性，采用原子吸收分光光度法(火焰法)测定经前处理后消解液中的铬(只以六价铬形式存在)。

反应机理如下：

(1) Cr(III)以阳离子形态存在， $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$

碱性环境下，阴阳离子发生以下反应：



生成的沉淀经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤掉。

(2) Cr(VI)以重铬酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)阴离子的形态存在，碱性环境下，Cr(VI)不会和阴离子结合，形成的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 存在于滤液中，作为待测样品。

1.3 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿和消解罐均用硝酸溶液(1+1)浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

(1) $0.5 \text{ mol/L K}_2\text{HPO}_4/0.5 \text{ mol/L KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液($\text{pH}=7$)：将 $87.09 \text{ g K}_2\text{HPO}_4$ 和 $68.04 \text{ g KH}_2\text{PO}_4$ 溶于 700 mL 去离子水中，转移至 1 L 的容量瓶中定容。置于 1 L 棕色试剂瓶中，可保存使用1个月。

(2) 消解溶液：将 $20.0 \pm 0.05 \text{ g NaOH}$ 与 $30.0 \pm 0.05 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ 溶于去离子水中，并定容于 1 L 的容量瓶中。于室温储存在密封聚乙烯瓶中，并保持每月新制。使用前必须测量其 pH 值，若小于 11.5 须重新配制。

1.4 仪器条件和参数

配制六价铬的标准溶液。仪器稳定后，按表1仪器工作条件，标准曲线法计算结果。

表1 仪器测定条件

| 元素 | Cr(VI) |
|---------------|--------------------|
| 测定波长 (nm) | 357.9 |
| 通带宽度 (nm) | 0.7 |
| 灯电流 (mA) | 10 |
| 电灯方式 | BGC-D ₂ |
| 火焰类型 | 空气乙炔 |
| 燃气流量 (L/min) | 2.8 |
| 助燃气流量 (L/min) | 15.0 |
| 燃烧器高度 (mm) | 9.0 |

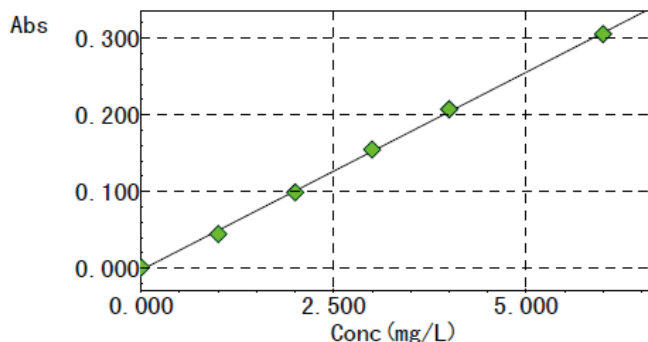
1.5 样品的前处理

称取 2.00 g (以干重计) 样品于 250 mL 消解容器中, 加 50 mL 消解液、加入 400 mg MgCl₂ 和 0.5 mL 0.5 mol/L K₂HPO₄/0.5 mol/L KH₂PO₄ 缓冲溶液。放入搅拌子并用微波保鲜膜封口, 置于恒温搅拌加热装置上, 并插入控温传感器。常温下搅拌样品 5 分钟后, 开启加热装置, 加热搅拌至 90 ~ 95°C, 消解 60 分钟。消解完毕, 取下消解容器, 冷却至室温。用 0.45 μm 的滤膜抽滤, 滤液置于 250 mL 的烧杯中, 用浓硝酸调节溶液的 pH 值至 9.0 ± 0.2。将此溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度, 摇匀待测。

结果讨论

2.1 线性方程和检出限

配制 Cr(VI) 0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 6.00 mg/L 的标准溶液, 对标准溶液进行测定, 六价铬标准曲线, 如图 1 所示:



$$\text{Abs} = 0.051556 \text{Conc} - 0.0022486$$

$$r = 0.9995$$

图 1 铬(VI)的标准曲线

在 0.00 ~ 6.00 mg/L 浓度范围内, 铬(VI)的浓度与吸光度有着良好的线性关系, 相关系数为 $r=0.9995$ 。按照实验方法, 对空白溶液重复测定 11 次, 根据 3 倍的标准偏差除以曲线斜率求得铬(VI)的方法检出限分别为: 0.006 mg/L。

2.2 样品测定结果

分别称取 2 份 NIST 六价铬标准土壤样品 (六价铬含量中值含量 141 mg/kg, 可接受测定含量范围 49.99 ~ 232 mg/kg) 做平行样, 样品命名为样品 1#、样品 2#, 分别测定试样中的六价铬含量, 其结果见表 2。

表 2 六价铬土壤标准样品中六价铬的测定结果

| 元素 | 六价铬土壤标准品 | 测定值 (mg/Kg) | 标准品含量值 (mg/Kg) | RSD (n=6) (%) |
|--------|----------|-------------|----------------|---------------|
| Cr(VI) | 样品 1# | 201.99 | 49.99~232 | 1.18 |
| | 样品 2# | 211.27 | | 0.88 |

实验数据表明, 该实验结果在该标准品给定可接受测定含量值范围内。

结论

本文采用碱消解 - 火焰原子吸收分光光度法测定了固体废物土壤标准样品中的六价铬含量。该方法六价铬的线性相关系数 $r=0.9995$, 相对标准偏差在 0.88 ~ 1.18%, 检出限为 0.006 mg/L。该方法操作简便, 精密度好, 适应性广, 可满足环境监测的需求。