

土壤中重金属总铬检测预处理方法比较研究

李志强*, 杨萌萌, 张鑫源

(中国建筑科学研究院国家建筑工程质量监督检验中心, 北京 100013)

摘要:工厂中的土壤重金属污染是比较常见的污染,依据 HJ 491—2009《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》标准,对某工厂土壤中重金属总铬含量进行测试,采用微波消解法和加热酸消解法分别对土壤样品进行处理,并对两种方式的稳定性和便捷性进行了分析。

关键词:环境;土壤;总铬;微波消解;加热酸消解

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)S-0124-02

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.S.027

Comparative study on pretreatment methods for detecting total chromium in soil

LI Zhi-qiang*, YANG Meng-meng, ZHANG Xin-yuan

(National Center for Quality Supervision and Test of Building Engineering, China Academy of Building Research, Beijing 100013, China)

Abstract: Heavy metals pollution in soil is a common pollution way in factories. According to HJ 491—2009 'Soil Quality-Determination of Total Chromium-Flame Atomic Absorption Spectrometry', total chromium content of heavy metal dust in the soil of a certain factory is detected. Soil samples are treated by microwave digestion method and heating acid digestion method, respectively. The stability and convenience of these two methods are analyzed.

Key words: environment; soil; total chromium; microwave digestion; heating acid digestion

钢铁厂在生产过程中会排放矿渣等有毒害的废渣,并产生大量粉尘,覆盖在地表或者渗入土壤之中,造成水体和土壤污染。

根据环境标准 HJ 491—2009《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》,对工厂厂区土壤样品中总铬含量进行检测。使用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸加热分解法及微波消解法对土壤样品进行消解处理,并使用原子吸收光谱测定土壤样品中的总铬含量,对两种方法的测试结果进行对比。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

原子吸收光谱(测定波长 357.9 nm,灯电流 10 mA,火焰类型为空气-乙炔);微波消解仪,测定条件见表 1。

硝酸、氢氟酸、盐酸、高氯酸、氯化铵溶液均为优级纯;实验用水为去离子水。

表 1 微波消解仪的测定条件

序号	升温时间/min	温度/℃	保持时间/min
1	5	120	1
2	3	150	5
3	4	180	10
4	6	210	30

1.2 绘制铬标准曲线

分别配置 0、0.50、1.00、2.00、3.00 mg/L 铬标准溶液于 50 mL 容量瓶中,分别加入 4 mL 50%盐酸和 6 mL 10%氯化铵溶液,并对标准溶液进行测定,标准曲线如图 1 所示。在 0~3.00 mg/L 的范围内,

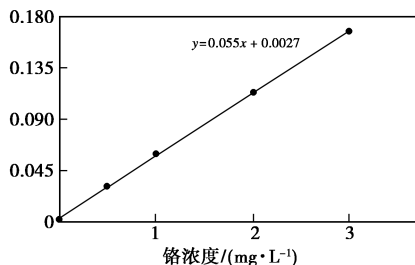


图 1 总铬浓度与吸光度线性图

铬的浓度与吸光度有着良好的线性关系,相关系数 $r=0.9995$ 。

1.3 样品测定

1.3.1 样品制备

从工厂矿渣堆放处翻取地表 30 cm 土层样品约 3 kg,带回实验室去除石头及植物等杂物,自然风干后搅拌均匀。使用 20 目的筛子筛分样品,并使用玛瑙研钵研磨,再用 140 目筛子筛分后放置在磨口瓶中待测。

1.3.2 加热酸消解法

参照文献[1]的方法,称取 3 份样品,每份 0.4 g 放置于 50 mL 聚四氟乙烯坩埚中,用水润湿后加入 10 mL 盐酸,于通风橱的电热板上加热至剩余 3 mL 样品时,取下坩埚降温,再加入 5 mL 硝酸、5 mL 氢氟酸、3 mL 高氯酸,继续加热约 1 h,加热过程中应经常摇动坩埚,以保证达到良好的飞硅效果,根据消解效果可补加 3 mL 硝酸、3 mL 氢氟酸、1 mL 高氯酸,并重复消解过程。取下坩埚稍冷,加入 3 mL 盐酸溶液,温热溶解剩余残渣,全量转移至 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 氯化铵水溶液,冷却后定容至标线,摇匀。使用原子吸收光谱仪测试样品铬含量。再次称取 3 份样品,每份质量 0.2 g,重复上述测试过程。

1.3.3 微波消解法

称取 3 份样品,每份质量约 0.1 g,放入微波消解罐中,用少量水润湿后加入 6 mL 硝酸、2 mL 氢氟酸,按照设定的测试条件升温消解,程序完成后冷却样品,将溶液转移至聚四氟乙烯坩埚中,再加入 2 mL 高氯酸,在 150℃ 加热板上赶酸至黏稠状后,坩埚降温加入盐酸 3 mL,温热溶解剩余残渣,全量转移至 50 mL 容量瓶中,加入 5 mL 氯化铵水溶液,冷却后定容至标线,摇匀。使用原子吸收光谱仪测试样品铬含量。再次称取 3 份样品,每份质量约 0.2 g,重复上述测试过程。

2 结果与讨论

2.1 消解操作方法比较

加热消解法^[2]操作过程较为繁琐,需要按步骤分别加入各种强酸,在实验过程中还需要经常摇动坩埚,以达到良好的飞硅效果,这要求实验人员操作非常熟练,才能确保实验过程安全以及获得准确的实验结果。微波消解法操作过程较为简单,试剂用量少,消解过程在密闭空间内进行,消解时间短且不

需人员值守,实验效率较高。

2.2 测试结果比较

加热消解法测试土壤铬含量见表 2、表 3。

表 2 加热消解法测试 0.4 g 土壤样品铬含量

样品 序号	样品铬含量/(mg·kg ⁻¹)			
	1	2	3	平均值
I	88.7	88.1	88.5	88.4
II	80.4	80.7	80.9	80.7
III	90.1	89.7	89.8	89.9

表 3 加热消解法测试 0.2 g 土壤样品铬含量

样品 序号	样品铬含量/(mg·kg ⁻¹)			
	1	2	3	平均值
I	86.7	86.1	86.5	88.4
II	85.4	85.7	85.9	85.7
III	90.1	89.7	89.9	89.9

由表 2 可知,样品质量为 0.4 g 时,测试结果的偏差较大。究其原因,是样品的质量较大,消解需要的时间更长,添加的试剂多,要求持续操作,在各环节控制不好即会导致测试结果出现偏差。而取样 0.2 g 时,加热消解的时间相对缩短,其测试结果也相对稳定。

微波消解法测试土壤铬含量见表 4、表 5。

表 4 微波消解法测试 0.1 g 土壤样品铬含量

样品 序号	样品铬含量/(mg·kg ⁻¹)			
	1	2	3	平均值
I	84.7	84.1	84.5	84.4
II	85.1	85.2	85.5	85.3
III	85.5	85.1	85.0	85.2

表 5 微波消解法测试 0.2 g 土壤样品铬含量

样品 序号	样品铬含量/(mg·kg ⁻¹)			
	1	2	3	平均值
I	85.2	85.4	85.5	85.4
II	84.4	84.7	84.5	84.5
III	84.1	84.5	84.5	84.4

取样 0.2 g 和 0.1 g 的微波消解法测试结果都比较均匀,低质量的样品消解更快,而且微波消解法处理土壤样品的环节相对减少,测试结果也比较稳定。

(下转第 130 页)

—OH、—COOH 等官能团,使腐植酸很容易与吸附剂表面的—OH 结合,为 U(VI) 的结合提供了更多的络合位点,促进了伊利石对溶液中 U(VI) 的吸附^[20-21]。

3 结论

(1) 伊利石对 U(VI) 的吸附在 10 h 达平衡状态,最佳吸附剂质量和 U(VI) 初始浓度分别为 0.03 g 和 30 μg/mL。U(VI) 在伊利石上的吸附过程更符合准二级动力学方程,相关系数为 0.998,吸附过程以化学吸附为主。

(2) 溶液 pH 和阴阳离子对伊利石吸附 U(VI) 影响显著。pH 5~6 吸附效果最好,过酸或过碱均会影响吸附效果;溶液中 Ca²⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻ 的抑制作用最为明显,Na⁺、Mg²⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 影响较小,K⁺ 对吸附有促进作用。

(3) FT-IR 对伊利石的表征和动力学研究表明,U(VI) 在伊利石上的吸附机理主要为离子交换和表面络合作用,UO₂²⁺ 与 Al³⁺、Fe³⁺ 等阳离子发生离子交换以及与伊利石表面的—OH、C=O、—COOH 等基团形成络合物。

(4) 在一定条件下,腐植酸对 U(VI) 在伊利石上的吸附有促进作用,且吸附效果与腐植酸浓度成正比。

参考文献

- [1] Zhao D, Feng S, Xuan H, *et al.* Immobilization of uranium(VI) onto Mg₂Al layered double hydroxide: Role of key geochemical parameters[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 300(3): 1027-1037.
- [2] Leigh M B, Wu W M, Cardenas E, *et al.* Microbial communities bio-stimulated by ethanol during uranium(VI) bioremediation in contaminated sediment as shown by stable isotope probing[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015, 9(3): 453-464.

- [3] 张虹,冷阳春,宋怡婷,等.水相环境中高岭土对 U(VI) 的吸附行为[J]. *化学工程*, 2018, 46(9): 28-31, 52.
- [4] 崔瑞萍,李义连,景晨.伊利石对水溶液中低浓度铀的吸附[J]. *环境化学*, 2015, 34(2): 314-320.
- [5] 陈涛.伊利石的微结构特征研究[M].北京:科学出版社,2012.
- [6] 李红玑,周孝德,高宏波,等.改性方法对 ATP 孔道结构及 Cr⁶⁺ 吸附性能研究[J]. *化学工程*, 2017, 45(11): 37-41, 71.
- [7] 欧阳君,周书葵,蒋海燕.改性腐植酸对铀的吸附的试验研究[J]. *湖南生态科学学报*, 2014, 1(2): 23-28.
- [8] 赖捷,刘畅,冷阳春,等.粘土岩对铀(VI) 的吸附特征研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2017, 54(4): 147-153.
- [9] 杜浪,李玉香,马雪,等.偶氮胂Ⅲ分光光度法测定微量铀[J]. *冶金分析*, 2015, 35(1): 68-71.
- [10] 岳萍,庾先国,宿吉龙,等.²³⁹Pu 在膨润土中的吸附和迁移实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2014, 14(8): 168-171.
- [11] 刘文新,汤鸿霄.不同地域天然伊利石的多光谱表征与比较[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2001, 9(z1): 164-172.
- [12] 梁诗敏,于涛.铀在高岭土上的吸附动力学及热力学研究[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2016, 36(6): 596-603.
- [13] 杜瑶芳. U(VI) 在伊利石及磁性伊利石上的吸附研究[D].兰州:兰州大学,2015.
- [14] Campos B, Aguilar-Carrillo J, Algarra M, *et al.* Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 85(1): 53-63.
- [15] 杜作勇,王彦惠,李东瑞,等.膨润土对 U(VI) 的吸附机理研究[J]. *核技术*, 2019, 42(2): 22-29.
- [16] 张理元,陈奇,刘义武,等.果胶对稀土金属 Ce⁴⁺ 的吸附研究(英文)[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2017, 54(4): 139-146.
- [17] Jiang S B, Wang H Y, Zhong Z J, *et al.* Simulation of U(VI) speciation in human interstitial fluid[J]. *Journal of Isotopes*, 2011, 24(1): 52-57.
- [18] Vercouter T, Vitorge P, Amekraz B, *et al.* Stoichiometries and thermodynamic stabilities for aqueous sulfate complexes of U(VI)[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(6): 2180-2189.
- [19] Li S, Wang X, Huang Z, *et al.* Sorption and desorption of uranium(VI) on GMZ bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and humic substances[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2016, 308(3): 877-886.
- [20] Strathmann T J, Myneni S C B. Effect of soil fulvic acid on nickel(II) sorption and bonding at the aqueous-boehmite(γ-AlOOH) interface[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(11): 4027-4034.
- [21] Geckeis H, Rabung T, Ngo M T, *et al.* Humic colloid-borne natural polyvalent metal ions: Dissociation experiment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 2946-2952. ■

(上接第 125 页)

两种方法的测试结果基本一致。其中,加热消解法的测试结果略高于微波消解法的测试结果,这与标准中精密度实验结果一致。此外,加热消解法测试结果的平行性一般,相对偏差达到了 4% 以上;而微波消解法的相对偏差在 1% 左右。

3 结论

根据操作效率及测试结果可以看出,两种消解

方法都能准确得出测试结果。加热消解法的取样质量较低时测试结果较稳定;微波消解法具有较好的测试效率,测试结果相对稳定,是更便捷的测试方法。

参考文献

- [1] 中国环境监测总站.HJ491—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.
- [2] 刘锬,周晓雪.土壤中不同酸体系微波消解与电热板消解测试结果对比[J]. *化学工程师*, 2015, 29(8): 27-30. ■