

以 HPLC-ICP/MS 進行土壤與花生六價鉻檢測

Analysis of hexavalent chromium in soil and peanuts by HPLC-ICP/MS

謝雨靜/正修科技大學環境毒物與新興汙染物研究中心

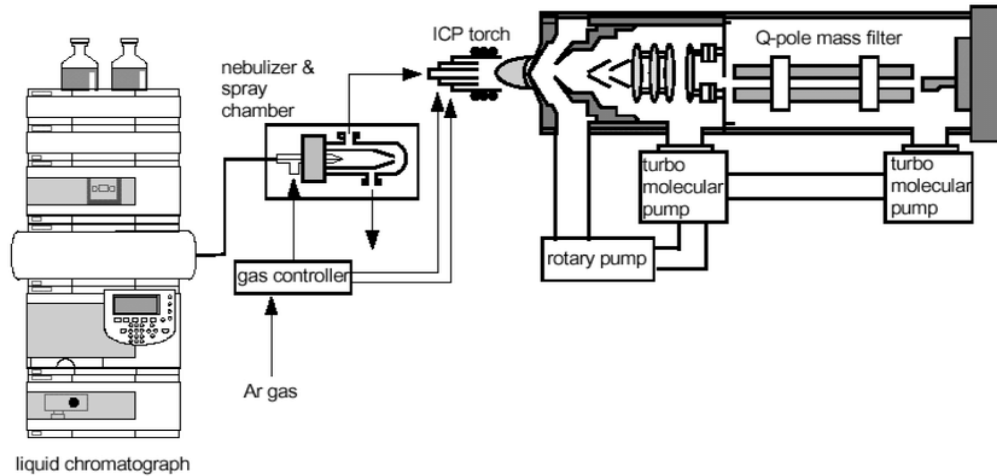
鉻是一種微量元素，常見的離子價態有： $+2$ 、 $+3$ 和 $+6$ 。 Cr(II) 離子是強還原劑，能迅速地氧化成三價鉻。因此， Cr(II) 在生物體內極少可能存在。六價鉻離子具有較高的正電荷和較小的半徑，因此不論在晶體中還是在溶液中都不存在簡單的 Cr(VI) 離子，而總是以酸根陰離子的形式存在。

六價鉻主要是與氧結合成鉻酸鹽 (CrO_4^{2-}) 或重鉻酸鹽 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 是一種很強的氧化劑。在酸性溶液中，這些離子很容易還原到 Cr(III) 。三價鉻是最穩定的氧化態，也是生物體內最常見的一種。但 Cr(III) 在鹼性溶液中卻有較強的還原性，較易被氧化[1]。三價鉻的毒性比較小，而且為人體所必需。其主要生理功能是增進醣類和脂質的代謝，促進胰島素的作用，提高其生理活性。而六價鉻則毒性比較大，吸附在皮膚或攝入體內時可能引起病變甚至癌變大量攝入，可致死亡。因此安全衛生和環境保護的相關法規中常將六價鉻物種列為管制項目。

Cr 在土壤中主要有7種存在形態，包括水溶態、交換態、碳酸鹽結合態、鐵錳氧化物結合態、有機結合態、沉澱態、殘渣態等[2]。其存在價態主要為 Cr(VI) 、 Cr(III) ， Cr(VI) 在土壤中主要以離子形態存在具有較高的遷移性不被土壤膠體吸附，進而產生較強毒性； Cr(III) 的存在形態與 pH 值相關，在酸性條件下 Cr(III) 通常以陽離子形態存在，在鹼性條件下通常以沉澱或陰離子形態存在，遷移性較差，毒性較弱。 Cr(III) 和 Cr(VI) 在特定條件下可發生轉化， Cr(VI) 的毒性是 Cr(III) 的100倍。 Cr(VI) 可使魚類染色體變異或損傷；可抑制植物生長，造成水稻和玉米等作物減產；對於微生物， Cr(VI) 有毒性作用，可以降低土壤中微生物的調節和代謝作用， Cr(VI) 在人體內過量會導致急性或慢性中毒，引起皮膚及肝臟病變，甚至可致癌[3]。

高效液相層析 (HPLC) 係利用待測物於移動相與管柱靜相之間交互作用而達到分離之目的。HPLC-ICP-MS (圖一) 主要使用於溶液中離子或非揮發性化合物的檢測，溶液可以為水溶液、有機溶劑或混合溶液。由於可靈活改變移動相與靜相種類，

並配合梯度沖提技術，使得HPLC為一強大分離技術，在與ICP-MS串聯後，結合了HPLC高效分離及ICP-MS低偵測極限、高動態範圍及能提供多元素同位素信號變化等優點，被廣泛應用於環境、食品、藥物及生物樣品中。本文研究以HPLC-ICP/MS分析技術，建立六價鉻物種之分析方法。



圖一 HPLC-ICP-MS 示意圖

儀器及藥品

1. 鹼性萃取液：秤取29g氫氧化鈉及30g碳酸鈉於加有500 mL試劑水的1000mL定量瓶中混合溶解後，再以試劑水定量至刻線。
2. 磷酸鹽緩衝溶液：秤取8.71g磷酸氫二鉀及6.80g磷酸二氫鉀於加有50 mL試劑水的100mL定量瓶中混合溶解後，再以試劑水定量至刻線。
3. 氯化鎂溶液：秤取80g氯化鎂於加有20mL試劑水的100mL定量瓶中混合溶解後，再以試劑水定量至刻線。
4. 標準品：六價鉻標準液，ICP分析級。
5. 離心機(Centrifuge)
6. 超音波震盪機。
7. 高效液相層析(HPLC)：Agilent 1200 Series HPLC。
8. 感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)：Agilent 7900。

樣品前處理

1. 取均質後之土壤或花生樣品(可食部分)約0.25g，放入離心管。
2. 加入0.5 mL磷酸鹽緩衝溶液、0.5 mL氯化鎂溶液，再加入鹼性萃取液至體積25 mL。
3. 放入超音波震盪60分鐘後，以離心機進行離心，取上層澄清液過濾，上機分析。
4. 依前1~3之步驟，進行空白及查核分析。
5. 依前1~3之步驟，以品管樣品進行添加分析。

儀器分析條件

1. HPLC 參數設定：
 - Main Column : Thermo AS 7
 - Guard Column : Thermo AG 7
 - Rate flow : 0.4 mL/min
 - Injection Vol : 80 μ L
2. 感應耦合電漿質譜儀
 - 樣品上機前：需先進行消化前處理，儀器調校，檢量線配製，初始檢量線查核。
 - 儀器開機前：需先開啟抽氣設備，氬氣以及冷卻循環機，點燃後暖機 30 分鐘以上，始可進行調機動作。
 - 儀器調校：根據儀器廠商建議之調校規範進行儀器調校

檢量線配製

表 1 六價鉻檢量線製備濃度範圍: 單位(μ g/L)

檢量點	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5
六價鉻標準液濃度	0.4	1	2	5	10

數據與討論

1. 由表2可知

➤ 土壤Cr(VI)查核樣品回收率為89.2%，添加樣品回收率為77.1%。

➤ 花生Cr(VI)查核樣品回收率為96.4%，添加樣品回收率為97.1%。

兩個品質管制皆在合格範圍內，唯土壤Cr(VI) 添加樣品回收率偏低有可能是因土壤基質相對複雜而造成回收率較低。

2. 由表3.表4數據可知同一區域的土壤與花生作物，土壤中將Cr(VI)還原成Cr(III)比將Cr(III)氧化成Cr(VI)更易發生，主要是因為土壤中大部分Cr(III)都是以沉澱的形式存在，故能被直接氧化的Cr(III)量較少。酸性環境既能促進土壤礦物釋放更多種類的Fe(II)同水溶性的Cr(VI)反應，也提高土壤有機物對Cr(VI)的還原速率。因為土壤中的Cr(VI)被還原所以造成土壤濃度低於花生作物濃度。

表 2 品管樣品回收率:單位(%)

	查核樣品回收率	添加樣品回收率
土壤 Cr(VI)	89.2	77.1
花生 Cr(VI)	96.4	97.1

註:管制範圍為75~125 %

表 3 土壤中六價鉻數據

採樣編號	六價鉻(單位: mg/kg)
109YL-Soil-00980	0.154
109YL-Soil-02120	0.170
109YL-Soil-02041	0.186
109YL-Soil-01960	0.083
109YL-Soil-02040	0.123

表 4 花生中六價鉻數據

採樣編號	六價鉻(單位: mg/kg)
109YL-Peanut-00980	0.316
109YL-Peanut-02120	0.192
109YL-Peanut-02041	0.246
109YL-Peanut-01960	0.291
109YL-Peanut-02040	0.287

審稿者：廖珮君/正修科技大學環境毒物與新興污染物研究中心

參考文獻：

1. 王夔主編，生命科學中的微量元素（第二版）北京，中國計量出版社，1996，172
2. Tessier A., Campbell P G C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical chemistry,1979,51（7）：844-851.
3. 鄧紅艷、陳剛才，鉻污染土壤的微生物修復技術研究進展，地球與環境，2012，40（3）：466-472.