

碱溶液消解-电感耦合等离子体质谱法 测定土壤中6价铬

李小辉^{1*}, 胡新颖², 胡家祯¹, 孙慧莹¹, 袁润蕾¹, 于亚辉¹, 王曼曼¹

(1.河南省岩石矿物测试中心自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南 郑州 450012;
2.苏州市姑苏区教育科学研究中心, 江苏 苏州 215000)

摘要:选择以碱溶液为消解体系,通过对氯化镁加入方式、消解温度、消解时间等样品前处理条件进行探讨确立了最佳消解条件,选用合适的内标元素及干扰扣除,建立了电感耦合等离子体质谱法快速测定土壤中6价铬的分析方法。6价铬的质量浓度在1.0 mg/L以内与对应的信号强度呈线性关系,相关系数为0.999 9,方法检出限为0.11 mg/kg,测定下限为0.44 mg/kg。按照试验方法对国家标准物质中的6价铬进行测定,测定值与认定值一致,相对标准偏差 $RSD(n=6)$ 为0.98%~2.81%,通过对实际样品进行加标回收试验,回收率为94%~105%。该方法具有稳定性好、准确度高,适用于土壤样品中痕量6价铬的分析。

关键词:碱溶液消解;电感耦合等离子体质谱法;土壤;6价铬

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0240-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.044

Determination of hexavalent chromium in soil by alkaline solution digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

LI Xiao-hui^{1*}, HU Xin-ying², HU Jia-zhen¹, SUN Hui-ying¹, YUAN Run-lei¹,
YU Ya-hui¹, WANG Man-man¹

(1.Precious Metals Analysis and Exploration Technology Key Laboratory of Ministry of Land and Resources, Henan Provincial Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China; 2.Suzhou Gusu District Education Science Research Center, Suzhou 215000, China)

Abstract: Taking alkaline solution digestion as the pre-treatment method, the optimal digestion conditions are determined through exploring the sample pre-treatment conditions such as magnesium chloride addition way, digestion temperature, and digestion time. The appropriate internal standard elements and interference deductions are selected out, and an analytical method is established for rapid determination of hexavalent chromium in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry. The mass concentration of hexavalent chromium is linearly related to the corresponding signal intensity within $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with a correlation coefficient of 0.999 9. The detection limit of the method is $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and the lower limit of the determination is $0.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. According to the experimental method, hexavalent chromium in China's national standard substances is determined, and the measured value is consistent with the recognized value. The relative standard deviation ($n=6$) is 0.98%~2.81%. By conducting spiked recovery experiments on actual samples, the spiked recovery rate ranges from 94% to 105%. The established determination method has good stability and high accuracy, suitable for the analysis of trace hexavalent chromium in soil samples.

Key words: alkaline solution digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; soil; hexavalent chromium

铬是环境污染重要元素之一,铬在自然界中主要以3价铬和6价铬的形式存在^[1],相比于3价铬,6价铬具有强氧化性和高渗透性,为吞入性毒物,有较强的毒性,易被人体吸收,可通过消化道、呼吸道、皮肤及黏膜侵入人体,长期或短期接触都有致癌危险^[1-3]。土壤中的6价铬主要来自电镀、矿石加工、合金冶炼、皮革鞣制、印染等行业,其排放的废水流入土壤或河道中对水生生物和人体健康造成严重的危害^[4],国家标准《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》明确规定了6价铬作为建设用地

土壤污染风险筛选和管控的基本项目及其限值。因此,准确高效地测定土壤中6价铬含量,对土壤监测和保护生态环境具有重要的指导意义。

土壤中6价铬的分析方法主要有分光光度法^[5]、火焰原子吸收光谱法^[6-8]、离子色谱法^[9]、电感耦合等离子体发射光谱法^[10-12]和电感耦合等离子体质谱法^[13-14]等。分光光度法易受提取溶液颜色干扰,人工误差较大,且所用试剂较多,分析流程长;原子吸收光谱法由于样品提取液中盐分较高,导致仪器信号稳定性差,影响结果的准确度;离子色谱

收稿日期:2024-03-11;修回日期:2024-10-22

基金项目:国家重点研发计划(2019YFC1804805);豫地矿青科创(2020)9号

作者简介:李小辉(1982-),女,硕士,高级工程师,研究方向为地质及环境样品分析,通讯联系人,122825954@qq.com。

法操作烦琐,检测速度慢;电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法由于可以多元素同时分析、线性范围宽,分析过程快捷,得到了越来越多的应用,而电感耦合等离子体质谱法具有灵敏度高、检出限低、谱线相对简单^[15],尤其对于痕量6价铬的测定更具有优势。

本文中采用碱溶液对土壤样品进行前处理,有效地消除了3价铬对6价铬的影响,提取液稀释后再用电感耦合等离子体质谱法进行测定,有效地降低了基体及高盐类对测定结果的影响,本方法分析速度快、检出限低、稳定性好、准确度高,适用于土壤样品中痕量6价铬的快速分析。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

X-Series II型电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo公司),仪器工作参数见表1;恒温搅拌器(南京焯创科技有限公司)。

表1 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

工作条件	数值	工作条件	数值
入射功率/W	1 350	每个质子通道数	3
反射功率/W	2.0	采样深度/mm	150
载气流量/(L·min ⁻¹)	1.20	截取锥/mm	0.7
雾化器流量/(L·min ⁻¹)	0.84	采样锥/mm	1.1
扫描方式	跳峰	停留时间/ms	10

碳酸钠、氢氧化钠、氯化镁、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司)。

6价铬溶液标准物质 BWZ 6686—2016(北京北方伟业计量技术研究院),浓度为100 mg/L。

6价铬标准使用液(10 mg/L):取10.0 mL 6价铬标准储备溶液于100 mL容量瓶中,用水定容。

碱提取液:称取20.0 g氢氧化钠和30.0 g碳酸钠,稀释定容至1 L,贮存在密封聚乙烯瓶中,使用前保证pH大于11.5。

磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液:称取8.71 g磷酸氢二钾和6.80 g磷酸二氢钾溶于水中,定容至100 mL摇匀。

氯化镁溶液(0.2 g/mL):称取20 g氯化镁溶于水中,稀释定容至100 mL。

Ge标准储备溶液,浓度为100 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心;Ge内标溶液,浓度为10.0 ng/mL,由Ge标准储备溶液稀释配制而成。

质谱调谐液浓度均为2.00 ng/mL的Li、Co、In、

U混合标准溶液,国家标准物质研究中心。

1.2 试验方法

准确称取5.00 g样品置于250 mL烧杯中,加入50.0 mL碱性提取溶液,再加入2.0 mL氯化镁溶液和0.50 mL磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。放入搅拌子,用聚乙烯薄膜封口后,置于恒温搅拌器内,设置搅拌速度为800 r/min,将样品加热至90~95℃保持60 min,取下烧杯,冷却至室温,用0.45 μm滤膜抽滤,滤液收集于100 mL容量瓶中,用体积分数50%硝酸溶液调节溶液的pH至7.5±0.5,用水定容至刻度,摇匀。分取1.0 mL上述样品提取液于10 mL比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,待测。

2 结果与讨论

2.1 氯化镁加入方式的优化

在碱性消解体系内加入镁离子,生成的氢氧化镁沉淀具有较大的比表面积,活性点多且吸附能力强,在消解过程中使得可溶性配合物Cr(OH)₄被吸附,在加热条件下以脱水反应为主,从而抑制了Cr(III)的氧化。

根据HJ 1082—2019标准方法可知最佳氯化镁用量为0.4 g,不过氯化镁是以固体称量的方式加入的,增加了称量环节的时间,操作耗时较长。本文中研究过程将氯化镁配置成0.2 g/mL的氯化镁溶液,每个试样用移液枪定量加入2 mL,分别使用原子吸收法和本文方法对3个6价铬有证标准物质GBW 07581、GBW 07583、GBW 07585进行测定,来考察氯化镁以液体方式加入对测定结果的影响,结果见表2。

表2 液体氯化镁加入对测定结果的影响

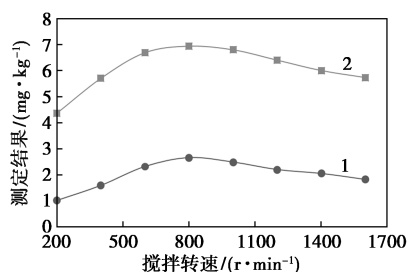
标准物质编号	GBW 07581	GBW 07583	GBW 07585
认定值/(mg·kg ⁻¹)	0.89±0.08	3.6±0.3	67±5
AAS测定值/(mg·kg ⁻¹)	0.92	3.69	69.80
ICP-MS测定值/(mg·kg ⁻¹)	0.94	3.53	68.90

由表2可见,氯化镁以溶液形式加入,3个有证标准物质分析结果仍然令人满意,即氯化镁以水溶液形式加入对6价铬浸出率的影响可忽略不计。因此,本试验选择氯化镁以溶液形式加入。

2.2 搅拌速度的选择

固定其他前处理条件不变,试验考察了搅拌速度分别为200、400、600、800、1 000、1 200、1 400、1 600 r/min时对6价铬国家标准物质GBW 07582(认定值为2.7 mg/kg)和GBW 07584(认定值为7.0 mg/kg)测定结果的影响,见图1。从图1可以

看出,6 价铬浸出率随着搅拌速度的增加先升高后降低。搅拌速度过低,搅拌不均,样品未完全浸出;搅拌速度过高造成飞溅,部分样品因黏附于杯壁从而导致与碱浸提液接触不充分,造成测试结果降低。因此试验选择最佳搅拌速度为 800 r/min。



1—GBW 07582;2—GBW 07584

图 1 搅拌转速对测定结果的影响

2.3 消解温度的选择

消解温度是影响 6 价铬提取效果的重要因素。以国家一级标准物质 GBW 07582、GBW 07584 和 GBW 07585 为研究对象,固定其他前处理条件不变,改变消解温度依次为 80~85、85~90、90~95、>95℃,测定不同消解温度对国家标准物质测定结果的影响,结果见表 3。

表 3 消解温度对测定结果的影响 mg/kg

国家标准物质	认定值	测定值			
		80~85℃	85~90℃	90~95℃	>95℃
GBW 07582	2.7±0.3	2.33	2.52	2.67	2.44
GBW 07584	7.0±0.7	5.39	6.11	6.94	6.67
GBW 07585	67±5	53.50	62.70	66.30	63.30

由表中 3 可知,当消解温度低于 90℃ 时,消解不完全,测定结果偏低;当消解温度高于 95℃ 时,提取液因沸腾、爆溅等原因造成损失,使测定结果偏低,因此,试验选取消解温度为 90~95℃。

2.4 消解时间的选择

固定其他前处理条件不变,考察消解时间分别为 40、50、60、70、80、90 min 时对 6 价铬标准物质 GBW 07581、GBW 07583、GBW 07584 和 GBW 07585 测定结果的影响,结果见表 4。从表 4 可以看出,消解时间为 30 min 时,测定结果明显偏低,说明消解时间太短,样品中的 6 价铬未被有效溶出,随着消解时间的增加测定结果升高,当消解时间到达 60 min 时,标准物质测定值接近认定值,继续增加消解时间,测定结果基本保持稳定,说明消解时间为 60 min 时,6 价铬已被有效溶出,因此,试验选取最佳消解时间为 60 min。

表 4 消解时间对测定结果的影响 mg/kg

国家标准物质	认定值	测定值				
		30 min	45 min	60 min	75 min	90 min
GBW 07581	0.89±0.08	0.70	0.81	0.88	0.90	0.87
GBW 07583	3.6±0.3	2.28	3.09	3.57	3.59	3.56
GBW 07584	7.0±0.7	5.21	6.15	6.92	7.02	7.06
GBW 07585	67±5	51.40	60.10	68.70	70.50	69.30

2.5 同位素的选择及干扰校正

ICP-MS 的干扰主要有非质谱干扰和质谱干扰,非质谱干扰主要包括基体效应、空间电荷效应和物理效应等,可以通过稀释样品和在线加入内标溶液等方法进行消除;质谱干扰主要有同量异位素干扰、同量异位素重叠干扰、难溶氧化物干扰和双电荷离子干扰,质谱干扰的消除方法包括选择合适的同位素、采用碰撞反应池技术、加干扰校正方程等。在分析测定过程中,如果待测元素有多个同位素,应根据丰度高、干扰小的原则选择待测元素的同位素^[16]。Cr 有 4 个同位素,其中 ⁵⁰Cr 受同量异位素 ⁵⁰V 和 ⁵⁰Ti 的干扰,⁵⁴Cr 受同量异位素 ⁵⁴Fe 的干扰,⁵³Cr 会受到 ⁴⁰Ar ¹³C 干扰且丰度较低,丰度较大 (83.8%) 的 ⁵²Cr 主要受到 ⁴⁰Ar ¹²C 和 ³⁶Ar ¹⁶O 等多原子离子干扰,采用碰撞模式可以消除,因此,本试验选择 ⁵²Cr 作为分析同位素。

2.6 内标元素的选择

内标元素在 ICP-MS 的分析过程中起着至关重要的作用,选用合适的内标能有效地补偿一般的基体效应,同时监控和校正仪器信号的短期和长期漂移,从而提高分析结果的精密度和准确度^[17-19]。根据内标选择的原则即样品中不含所选择内标元素,内标元素与被测元素的质量数和电离能相近且受到的干扰尽可能少。试验分别考察了 ⁴⁵Sc、⁷⁴Ge、¹⁰³Rh 为内标元素时待测元素的回收率,结果表明,使用 ⁷⁴Ge 和 ¹⁰³Rh 为内标元素时,均能得到较好的回收率,考虑到 ⁷⁴Ge 与 ⁵²Cr 的质量数接近,因此,试验选用 ⁷⁴Ge 作为内标元素。

2.7 标准曲线、检出限和测定下限

分别准确移取适量的 6 价铬标准使用液置于 100 mL 的容量瓶中,用纯水逐级稀释,配制质量浓度为 0、0.01、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 mg/L 的 6 价铬标准溶液系列,按照仪器工作条件对上述标准溶液系列进行测定,以 6 价铬的质量浓度为横坐标,对应的信号强度为纵坐标绘制标准曲线。结果表明,6 价铬在 0~1.0 mg/L 浓度范围内线性关系良好,线性回归方程为 $y = 11\ 732x + 571\ 1.1$,相关系

数为0.9999。

按照HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》附录A中的规定,制备并测定10份浓度为预期方法检出限的2~5倍的空白加标样品,计算标准偏差(s),按公式 $DL=t(n-1, \alpha=0.99) \times s$ 计算方法的检出限为0.11 mg/kg,以4倍检出限计算测定下限为0.44 mg/kg。

2.8 精密度和准确度试验

按照试验方法对土壤6价铬有证标准物质GBW 07581、GBW 07582、GBW 07583、GBW 07584和GBW 07585进行分析,平行测定6次,计算测定值的相对误差(RE)和相对标准偏差(RSD),结果见表5。由表5可知,测定值与认定值基本一致,测定值的 RE 为-1.12%~2.09%, RSD 为0.98%~2.81%,方法准确度和精密度均能满足相关分析规范的质控要求。

表5 精密度和准确度试验结果

标准物质	认定值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$RE/\%$	$RSD/\%$
GBW 07581	0.89±0.08	0.88	-1.12	1.24
GBW 07582	2.7±0.3	2.75	1.85	1.07
GBW 07583	3.6±0.3	3.64	1.11	2.01
GBW 07584	7.0±0.7	7.08	1.14	0.98
GBW 07585	67±5	68.40	2.09	2.81

2.9 加标回收试验

选取3种不同类型的土壤样品,分别进行3个浓度水平的加标回收试验,结果见表6。由表6可知,3种土壤样品加标回收率在94%~105%,说明该方法回收率良好,能够满足实际样品的检测需求。

表6 回收试验结果

样品类型	样品本底值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测得总量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率/ %
秦岭黄棕壤	2.76	3.00	5.62	95.3
		5.00	7.57	96.2
		10.00	12.60	98.4
江南红壤	4.52	3.00	7.39	95.7
		5.00	9.75	105.0
		10.00	14.80	103.0
某厂区废水池旁土壤	40.6	5.00	45.30	94.0
		10.00	50.32	97.2
		50.00	92.30	103.0

3 结论

采用碱溶液对样品进行消解,并对前处理条件进行了优化,确立了最佳前处理条件;通过选用合适

的内标元素及干扰扣除,建立了电感耦合等离子体质谱法测定土壤中6价铬的分析方法。试验结果表明,线性关系良好,方法检出限低、精密度好、准确度高、干扰小、分析速度快等优点,为土壤中6价铬的快速分析提供了有效的技术手段。

参考文献

- [1] Zhao P D, Zhang H, Yu J, et al. Conditions for mutual conversion of Cr(III) and Cr(VI) in aluminum chromium slag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 506-513.
- [2] 唐清霞, 盛杰. 六价铬的危害性评价及其检测探究[J]. 资源节约与环保, 2015, (7): 49.
- [3] 于修乐, 马义兵, 孙宗全, 等. 土壤中Cr(VI)和Cr(III)生态毒性的差异性研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(11): 2522-2531.
- [4] 赵庆令, 李清彩, 谭现锋, 等. 微波碱性体系消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定固体废物中的六价铬[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 103-110.
- [5] 陈泽成, 庄清雅. 分光光度法测定土壤中六价铬方法优化[J]. 中国环保产业, 2018, (4): 66-68.
- [6] 林海兰, 谢沙, 文卓琼, 等. 碱消解-火焰原子吸收法测定土壤和固体废物中六价铬[J]. 分析试验室, 2017, 36(2): 198-202.
- [7] 褚琳琳, 王筱洁, 吴月, 等. 碱溶液提取-离子交换-火焰原子吸收光谱法测定土壤中六价铬的含量[J]. 理化检验: 化学分册, 2023, 59(8): 966-969.
- [8] 炼晓璐, 魏洪敏, 甄长伟, 等. 碱消解-火焰原子吸收光谱法测定土壤中六价铬[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 23-27.
- [9] 张涛, 蔡五田, 刘金巍, 等. 超声辅助提取/离子色谱法测定铬污染土壤中的六价铬[J]. 分析测试学报, 2013, 32(11): 1384-1387.
- [10] 秦婷, 董宗凤, 吕晓华, 等. 碱消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定土壤中六价铬[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 10-13.
- [11] 王娟, 毛盟, 吴培源, 等. 土壤中六价铬含量的测定方法对比[J]. 化学工程师, 2023, 37(7): 31-34.
- [12] 石勇丽, 夏辉, 曹宁宁. 碱液提取-树脂除盐结合电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中Cr(VI)[J]. 分析科学学报, 2021, 37(6): 771-776.
- [13] 陈波, 胡兰. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤样品中六价铬的前处理方法研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2021, 57(4): 358-361.
- [14] 褚琳琳, 王静云, 金晓霞, 等. 碱溶液提取-离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中六价铬[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 826-835.
- [15] 苏荣, 王晓飞, 洪欣, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中10种重金属元素[J]. 现代化工, 2015, 35(1): 175-177.
- [16] 张歌, 李维栋, 降林华, 等. 微波溶解体系电感耦合等离子体光谱仪测定人体头发、尿样中铬、镉、铅[J]. 现代化工, 2020, 40(9): 227-230.
- [17] 朱健, 马程程, 赵磊, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤中17种金属元素[J]. 理化检验: 化学分册, 2014, 50(8): 960-963.
- [18] 于亚辉. 泡塑富集-电感耦合等离子体质谱法测定钨矿石和钼矿石中的铼[J]. 化学工程师, 2016, 30(6): 22-24.
- [19] 陈丽萍, 范中明, 丁邦东, 等. 电感耦合等离子体质谱法快速测定工业盐中痕量碘[J]. 现代化工, 2013, 33(10): 135-136. ■