

HPLC-ICP-MS 在工业废渣中 硒形态分析中的应用

罗乐^{1*}, 降林华², 段宁²

(1. 重庆工程职业技术学院, 重庆 402260; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 由于我国大量工业废渣的堆放方式原始、粗放, 导致了大量重金属离子和有毒有害元素在自然环境中极易迁移并造成污染。为了掌握废渣中硒在多重氧化态中含量及形态, 采用改进的 SES 法, 连续浸提了废渣样品中硒的水溶态、交换态、酸溶态、有机态、单质态及残渣态, 以 ICP-MS 测定提取液中总硒含量, 同时, 利用 HPLC-ICP-MS 研究了硒的形态。研究表明: CCT 动态反应碰撞模式能有效降低多原子离子检测的干扰, 优化 ICP-MS 检测环境; 工业废渣中的硒含量极高, 在自然环境中易发生迁移, 尤其是酸性环境下; 前三态的硒含量超过了总硒的 50%, 且主要以毒性较高的亚硒酸盐形式存在, 小部分以硒酸盐形式存在, 含硒工业废渣存在较大的潜在环境风险。

关键词: 工业废渣; 硒; 赋存形态; 电感耦合等离子质谱

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0176-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.044

Application of HPLC-ICP-MS in species analysis of selenium in waste residues

LUO Le^{1*}, JIANG Lin-hua², DUAN Ning²

(1. Chongqing Vocational Institute of Engineering, Chongqing 402260, China;

2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: The piling method of waste residues is original and extensive. Amount of heavy metal ions and harmful elements is easy to migrate and pollute the near environment in the wild. The method of modified selenium extraction and species (SES) is used. Water soluble selenium, ligand exchangeable selenium, sour dissolve selenium, organic bound selenium, elemental selenium and residual selenium are extracted from waste residues. Total selenium concentration of extract is determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The selenium species are determined by high performance liquid chromatography connected with inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS). It is also used to determine selenium concentration and species of multiple oxidation state in waste residues. The significance is great for determine selenium mineralization, migration regularity, toxicological characteristics and etc. It is found that the detective environment of ICP-MS is optimized by CCT dynamic reaction mode of collision. Interference has effectively decreased from poly-atomic ions. Selenium concentrations are large in waste residues. It is easy to migrate in the wild, especially in acid environment. The percentage of selenium concentrations of the first three species is more than 50% of total selenium concentrations. The major selenium-containing toxicity is found to be selenite. It also has a small part of selenate. A greater potential environmental risk of waste residues containing selenium is found.

Key words: waste residues; selenium; species; inductively coupled plasma mass spectrometer

硒(Selenium)是人畜生长所必需的微量元素, 但摄入过量, 极易造成中毒, 其毒性不仅与总量有关, 还与其存在的化学形态关系密切^[1]。然而, 无机硒的毒性远远高于有机硒, 亚硒酸盐和硒酸盐的毒性极大, 其安全及中毒阈值极小^[2-5]。硒化物主要是通过人类工农业生产活动和自然过程进入到环境, 最终通过食物链的传递作用进入人体^[6-8]。

我国历年积存的含硒工业废渣超过 5 000 万 t, 且每年新增 1 000 多万 t, 且废渣的堆放方式原始、粗放, 普遍无防渗漏措施, 其中大量重金属离子和其他有毒的痕量元素极易渗漏到环境中造成污

染^[9-11]。而且多雨湿润的气候加速了废渣中硒的淋溶和迁移, 环境潜在风险较大^[12]。

目前工业废渣中硒形态的研究报道尚少, 笔者采用改进的连续浸提法^[13-14], 模拟了废渣中硒在环境中迁移的自然条件, 研究了废渣中硒在多重氧化态中的迁移程度及形态分布^[15]。

1 实验部分

1.1 主要材料与试剂

工业废渣样品, 取自于典型企业渣库; 土壤标准物质, 国家标准物质研究中心提供, GBW 07439; 硒

标准物质中硒酸钠(Na_2SeO_4),高纯试剂,Alfa Aesar公司生产;亚硒酸钠(Na_2SeO_3),分析纯试剂,北京中联化工厂生产;七氟丁酸(HFBA),高纯试剂,美国Fluka公司生产;甲醇,国产色谱纯试剂;硝酸、盐酸、HF均为优级纯;其余试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

1.2.1 高效液相色谱(HPLC)

HPLC色谱系统为Waters公司的626非金属流路四元梯度泵,配有Waters 600S控制器;色谱柱为Waters 5 μm Symmetry Shield RP18反相柱(3.9 mm \times 150 mm),并配有5 μm Symmetry Shield RP18保护柱(3.9 mm \times 20 mm),PEEK接口($id=0.13$ mm)。流动相为0.1%七氟丁酸(HFBA),含甲醇体积分数为0.3%(流动相A)和2%(流动相B),流速为1.0 mL/min;进样量为100 μL ;液相系统进样前须经0.22 μm 微孔滤膜过滤。

1.2.2 电感耦合等离子质谱仪

Thermo X7 ICP-MS(美国Thermo Electron公司生产),带耐高盐接口和六极杆碰撞池,以Ar为载体气,工作参数如表1所示。

表1 ICP-MS的主要参数

项目	参数
RF 功率/W	1200
雾化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	3
缓冲时间/s	200
进样气流量/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.8
等离子气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	13.0
辅助氩气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.80
冷却气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	13.5
雾化气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.75
载流气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.80
碰撞气流量/($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	5.0
调谐液	1 ng/mL的Be、Co、In、U混合液
碰撞气组成	92.2% He + 7.8% H_2

在检测过程中,HPLC使用的流动相也可用于ICP-MS检测,色谱和质谱可用PEEK管直接相连,以色谱手动进样触发质谱工作,采用峰面积定量,在线元素分析硒含量^[16]。

1.3 样品的前处理

1.3.1 总硒含量的测定

将固体样品粗碎后于40 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥,研磨、筛分(80~100目),继续干燥至恒重,室温干燥储

存。精确称取0.100 0~0.200 0 g渣样粉末于消解罐中,分别加入5 mL HNO_3 、2 mL HCl和1 mL HF,摇匀、静置,预消解10~12 h后再进行微波消解(消解程序如表2所示);待消解结束,冷却,转移至聚四氟乙烯罐中,在低于120 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上赶酸至近干,冷却,再用2%稀硝酸定容至10 mL;取定量待测液直接用ICP-MS测定总硒含量,同时进行空白、标准样品及对照实验。

表2 微波消解程序

步骤	仪器功率/W	目标温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	保持时间/min
1	800	120	10	3
2	1200	150	3	6
3	1600	180	3	15

1.3.2 废渣中硒形态的提取与分析

采用改进的SES连续浸提方法提取了废渣样品中水溶态、交换态、酸溶态、有机态、单质态及残渣态中的硒,提取步骤如下:

(1)水溶态:称取1.000 0 g废渣样品于10 mL离心管中,加入去离子水10 mL,封口后平放并固定于振荡器上,室温下振荡1 h(270次/min),离心40 min(8 000 r/min),抽取上清液定容至10 mL,重复提取3次,将3次提取液混匀后取定量溶液配成酸度为2%的硝酸体系溶液,利用ICP-MS直接测定总硒含量。

(2)交换态:在步骤(1)中含有残渣的离心管中加入0.1 mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4$ 溶液10 mL,室温下振荡1 h(270次/min),离心40 min(8 000 r/min),抽取上清液定容至10 mL,重复提取3次,将3次提取液混匀后取定量溶液配成盐度小于0.2%,酸度为2%的硝酸体系溶液,利用ICP-MS测定总硒含量。

(3)酸溶态:在步骤(2)中含有残渣的离心管中加入1 mol/L的HCl溶液10 mL,于90 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中加热50 min,间歇振荡,离心40 min(8 000 r/min),抽取上清液定容至10 mL,重复提取3次,将3次提取液混匀后,同步骤(1)配制待测溶液,利用ICP-MS测定总硒含量。

(4)有机态:在步骤(3)中含有残渣的离心管中加入0.1 mol/L的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液10 mL,置于90 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中加热2 h,间歇振荡,离心40 min(8 000 r/min),抽取上清液定容至10 mL,重复提取3次,将3次提取液混匀后,同步骤(2)配制待测溶液,利用ICP-MS测定总硒含量。

(5) 单质态: 在步骤(4)中含有残渣的离心管中加入 17 mol/L 的 HNO_3 溶液 2.5 mL, 置于 90℃ 的恒温水浴中加热 30 min, 冷却完毕后, 加入 7.5 mL 去离子水, 继续在 90℃ 的恒温水浴中加热 1.5 h, 间歇振荡, 离心 40 min (8 000 r/min), 抽取上清液定容至 10 mL, 加入去离子水 10 mL 洗涤 1 次, 将 3 次提取液混匀后, 同步骤(1)配制待测溶液, 利用 ICP-MS 测定总硒含量。

(6) 残渣态: 将步骤(5)中含有残渣的离心管放入 40℃ 真空干燥箱中烘干至恒重, 再次研磨至 80 ~ 100 目, 按总硒操作步骤进行消解和检测。

将步骤(1) ~ 步骤(5)的提取液用水相柱式过滤器过滤后, 将其用流动相稀释后经 HPLC 分离, 再与 ICP-MS 联机分析提取液中的硒形态。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS 定量分析不同结合态下的总硒

2.1.1 干扰削减及误差校正

ICP-MS 的干扰主要来源于双电荷离子、多原子离子及同量异位素的叠加等。检测过程中, Ar 干扰较多, 如 $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 和 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ 对同位素 ^{80}Se (丰度 49.6%) 和 ^{78}Se (丰度 23.8%) 的检测信号造成干扰, 常以丰度最小和受影响最小的 ^{82}Se 作为监测的对象, 但 ^{81}Br 与碰撞气体中 ^1H 的结合也会对 ^{82}Se 造成干扰。此外, 还存在 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 等多种干扰。

ICP-MS 采用动态碰撞反应抗干扰模式 (CCT), 能有效地解决多原子离子干扰, 优化了检测系统。大量实验表明, 监测对象 ^{80}Se 的检出限明显小于 ^{78}Se , 所以 HPLC-ICP-MS 采用 ^{80}Se 作为监测对象。

2.1.2 方法可靠性验证

采用加标回收率法验证了方法的可靠性, 以微波法消解等物质量加标前后的土壤标准物质, 利用 ICP-MS 进行检测, 并与参考值比较, ^{80}Se 的参考值为 $(0.13 \pm 0.06) \mu\text{g/g}$, 加标前后的检测值分别为 $0.11 \mu\text{g/g}$ 和 $0.22 \mu\text{g/g}$, 加标回收率为 96.77%, 方法可靠, 可用于样品中元素的检测分析。

2.1.3 不同形态下总硒的测定

在 ICP-MS 最优工作参数下, 首先测定了 ^{80}Se 的标准曲线, 如图 1 所示, 再以标准曲线定量法对 8 个样品的 6 种形态中的硒进行了定量检测, 结果如表 3 所示。

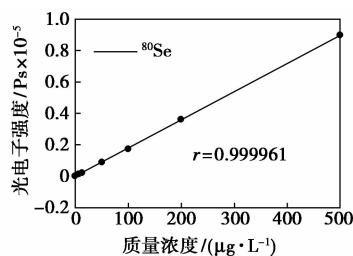


图 1 硒元素的标准曲线及相关性

由图 1 可知, ^{80}Se 的标准曲线相关性较好, 可用于痕量元素的检测。

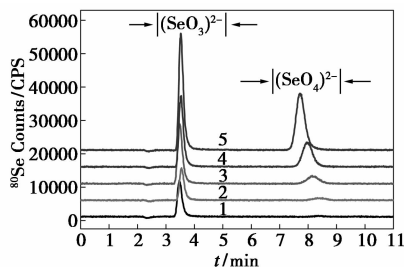
表 3 废渣中各形态的硒的质量分数

项目	水溶态	交换态	酸溶态	前三态之和
废渣样品/(mg·kg ⁻¹)	2.39	9.26	7.95	20.6
占总硒质量分数/%	6.64	25.71	22.07	54.41
项目	有机态	单质态	残渣态	
废渣样品/(mg·kg ⁻¹)	8.21	6.83	1.38	
占总硒质量分数/%	22.79	18.96	3.83	

通过检测, 废渣样品的平均 pH 为 5.77, 处于偏酸的自然环境。由表 3 可知, 该废渣样品中硒质量分数重度超标, 前三态硒相对质量分数之和均超过了 50%, 其中交换态和酸溶态硒的质量分数较高; 有机态和单质态下的硒的质量分数虽也偏高, 但此过程是非自然条件能模拟的, 而需特定化学反应才能使这部分形态的硒释放到外环境当中。因此, 废渣中的大部分硒容易在自然环境中发生迁移, 尤其是当其处于弱酸环境时, 硒的迁移现象更为严重。

2.2 HPLC-ICP-MS 定性分析不同结合态下的硒

硒的毒性不仅与质量分数有关, 还与硒的化学形态关系密切, 尤其是亚硒酸盐及硒酸盐等无机硒的毒性更大。笔者采用 SES 浸提法提取了不同形态的硒, 以 HPLC 与 ICP-MS 联用技术定性分析了不同提取液中的形态硒, 并与不同质量分数的亚硒酸盐及硒酸盐标准混合液的谱图进行比照, 结果如图 2 ~ 图 7 所示。



1—1 ppb; 2—5 ppb; 3—10 ppb; 4—50 ppb; 5—100 ppb

图 2 亚硒酸盐及硒酸盐混合溶液的 HPLC 谱图

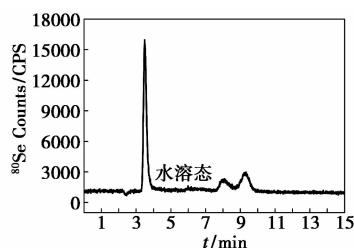


图3 水溶态提取液的 HPLC 谱图

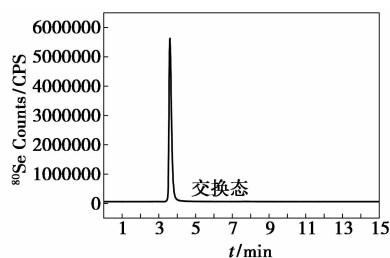


图4 交换态提取液的 HPLC 谱图

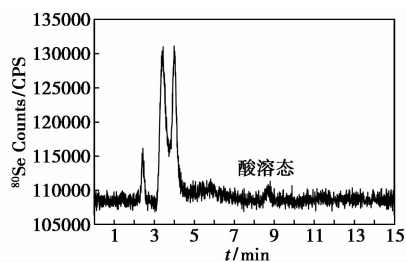


图5 酸溶态提取液的 HPLC 谱图

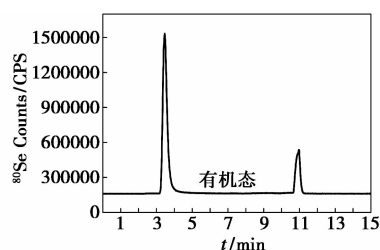


图6 有机态提取液的 HPLC 谱图

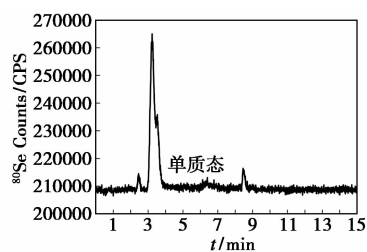


图7 单质态提取液的 HPLC 谱图

由图3可知,通过对不同质量分数的标准混合溶液的定性检测,硒(IV)的保留时间在3.5 min附近,硒(VI)的保留时间在8 min附近。从图3~图7可看出,前五态均有保留时间在3.5 min附近的峰,

可判定各态中均存在亚硒酸根离子;其中酸溶态和单质态的出峰杂且多,说明可溶性硒种类较多,废渣中的硒在酸性环境中更容易迁移。然而,前三态的提取条件与影响废渣在自然环境中迁移的因素较为接近,能很好的模拟自然环境中废渣的迁移。

结合废渣中硒的定量检测结果,说明废渣中的硒主要以可溶性的毒性较大的亚硒酸盐形式存在,其中大部分硒容易在自然环境条件下迁移,尤其是在酸性环境下,迁移程度更大,易造成周边生态环境的硒污染,更有可能影响人畜的安全。此外,废渣中其他有毒有害元素也有可能迁移到外环境,潜在环境风险较大。

3 结论

(1)以CCT动态碰撞抗干扰模式优化了ICP-MS的检测环境,并定量检测了工业废渣中硒。研究发现,水溶态、交换态及酸溶态下硒的迁移量较大,且前三态硒质量分数超过了总硒的50%。

(2)利用SES连续浸提法对废渣中硒的6种形态进行提取,并用HPLC-ICP-MS在线联用技术分析了其形态;结果表明,废渣提取液中的硒主要以毒性较大的亚硒酸盐形式存在,且酸溶态和单质态中的可溶性硒较多。废渣中的硒在自然环境中容易迁移,尤其是多雨潮湿或酸性环境更易诱发迁移,造成严重的环境污染。

参考文献

- [1] Unceta N, Séby F, Malherbe J, *et al.* Chromium speciation in solid matrices and regulation: A review [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 397: 1097 - 1111.
- [2] Jiang L H, Duan N, Luo L, *et al.* Cleaner production technologies to reduce selenium environment pollution in electrolytic manganese industries, selenium: Global perspectives of impacts on humans [J]. *Animals and the Environment*, 2011, 2: 23 - 24.
- [3] 降林华, 段宁, 王允雨, 等. 我国硒污染分析与电解锰行业控制对策 [J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(12): 393 - 396.
- [4] Bednar A J, Kirgan R A, Jones W T. Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC-ICP-MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 632: 27 - 34.
- [5] Alfredo Sanz-Medel, María Montes-Bayón, María del Rosario Fernández de la Campa, *et al.* Elemental mass spectrometry for quantitative proteomics [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 390: 3 - 16.
- [6] 罗乐, 降林华, 段宁, 等. 环境中微量元素硒的形态学研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(30): 18610 - 18612.

应因子测定, 绘制响应曲线, 根据曲线选择适合的响应因子, 便可准确测定反应液中柠康酸酐含量。

2 实验结果与分析

2.1 定性分析

将分析纯柠康酸酐、乙酸乙酯、顺丁烯二酸酐(溶于乙酸乙酯)、二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)分别进样 0.1 μL , 根据各自的保留时间对样品进行定性, 各个样品的保留时间如表 1 所示。

表 1 各分析纯样品的保留时间

名称	保留时间/min	名称	保留时间/min
乙酸乙酯	1.981	二甲苯	5.024
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	3.530	柠康酸酐	5.487
顺丁烯二酸酐	4.389		

2.2 定量分析

2.2.1 标准曲线的测定

由于不同的物质在检测器上的响应值不同, 所以根据面积归一法测得的数据会有偏差。考虑用内标法绘制相对校正因子标准曲线, 对柠康酸酐的含量进行校正。根据内标物的选取原则, 马来酸酐(顺丁烯二酸酐)在结构上只比柠康酸酐少了 1 个取代甲基, 可以选为内标物。选择乙酸乙酯为内标物的溶剂。

通过未加内标物的检测, 柠康酸酐的质量分数范围在 0% ~ 90% 左右, 假定取 2 g 样品, 则选取标准曲线的点为: 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 和 90%。相对校正因子计算公式:

$$f = (A_s/A_i) \times (m_i/m_s) \quad (1)$$

式中, A_i 为柠康酸酐面积, A_s 为马来酸酐面积, m_s 为马来酸酐质量, m_i 为柠康酸酐质量。

具体数据如表 2 所示。

表 2 内标法标准曲线测定数据

编号	$m(\text{柠康酸酐})/$ g	$m(\text{马来酸酐})/$ g	$m(\text{乙酸乙酯})/$ g	校正 因子 f
1	0.2082	0.2083	0.5107	0.9236
2	0.4093	0.2036	0.5016	0.9724
3	0.6051	0.2031	0.5349	0.9736
4	0.8596	0.2028	0.5190	0.9781
5	1.0111	0.2057	0.5067	0.9648
6	1.2141	0.4002	1.0130	0.9593
7	0.7169	0.2026	0.5203	0.9600
8	0.8409	0.2119	0.5224	0.9566
9	0.9251	0.2105	0.5016	0.9638

由表 2 中数据可知, 除较低质量分数(10%)外, 其余质量分数的响应因子基本持平, 即质量分数对柠康酸酐相对校正因子的影响不大。

2.2.2 产物分析结果

反应液样品 pk52-6 的气相色谱图如图 2 所示。

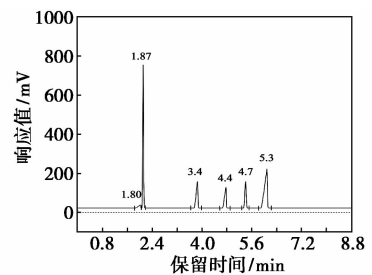


图 2 pk52-6 的气相色谱图

(上接第 179 页)

- [7] Vanesa Díaz Huerta, María Luisa Fernández Sánchez, Alfredo Sanz-Medel. An attempt to differentiate HPLC-ICP-MS selenium speciation in natural and selenised *Agaricus* mushrooms using different species extraction procedures[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 384: 902-907.
- [8] 胡莹, 黄益宗, 黄艳超, 等. 硒对水稻吸收积累和转运锰、铁、磷和硒的影响[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 4119-4125.
- [9] 黄丽, 黄宗平, 郑丽纯, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定仿真饰品中砷、钡、镉、钴、铬、汞、镍、铅、锑和硒迁移量[J]. *理化检验-化学分册*, 2012, 48(12): 1411-1413, 1416.
- [10] 孙朝, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 典型土壤环境中硒的迁移转化影响因素研究——以四川省成都经济区为例[J]. *中国地质*, 2010, 37(6): 1760-1768.
- [11] Yasumitsu Ogra, AE Kazuya Ishiwata, Jorge Ruiz Encinar, *et al.*

Speciation of selenium in selenium-enriched shiitake mushroom, *Lentinula edodes*[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 379: 861-866.

- [12] 朱建明, 尹祚莹, 凌宏文, 等. 渔塘坝微景观中硒的高硒成因探讨[J]. *地球与环境*, 2007, 35(2): 117-122.
- [13] Laure Tastet, Dirk Schaumlöffel, Brice Bouyssiere, *et al.* Capillary HPLC-ICP MS mapping of selenocompounds in spots obtained from the 2-D gel electrophoresis of the water-soluble protein fraction of selenized yeast[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(5): 948-953.
- [14] 王伟祺, 吴思源, 王小垚, 等. 陕西紫阳富硒核心区周边土壤中硒的赋存形态分析[J]. *环境化学*, 2014, 33(11): 1999-2000.
- [15] 周乾坤, 周守标, 孔娟娟, 等. 施硒对紫云英硒积累和硒形态的影响研究[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(4): 304-309.
- [16] 米秀博, 邵树勋, 张静. HPLC-ICP-MS 在植物有机硒形态分析中的应用现状[J]. *地球与环境*, 2014, 42(4): 574-581. ■