

碱性微波提取 - ICP/MS 法测定土壤中六价铬

陈秀梅, 王靖宜

(江苏省南通环境监测中心, 江苏 南通 226000)

摘要: 采用碱性微波提取法处理土壤样品, 用电感耦合等离子体质谱(ICP/MS)法测定试样中的六价铬, 以标准物质测定相对误差的绝对值作为试验指标建立正交模型, 确定碱性微波消解的提取温度 95 °C、提取时间 30 min、氯化镁用量 0.05 g、提取液体积 6 mL 为最佳试验条件, 采用 He 碰撞池技术和在线内标分别消除基体带来的质谱和非质谱干扰。条件优化后, 方法检出限为 0.10 mg/kg, 实际样品 6 次测定结果的 RSD 分别为 13.0% 和 5.7%, 加标回收率为 120% 和 106%。将该方法用于有证标准土壤样品的测定, 测定结果均在标准值范围内。

关键词: 六价铬; 正交试验; 碱性微波提取; ICP/MS 法; 土壤

中图分类号: O657.63

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2022)06-0056-04

Determination of Hexavalent Chromium in Soil by Microwave-assisted Alkaline Digestion ICP/MS

CHEN Xiu-mei, WANG Jing-yi

(Nantong Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Nantong, Jiangsu 226000, China)

Abstract: The soil was treated by microwave-assisted alkaline digestion, and Cr^{6+} in the samples was determined by ICP/MS. An orthogonal model was established by taking the absolute value of relative error of reference material measurements as test indexes, the optimum conditions of microwave-assisted alkaline digestion were determined as extraction temperature of 95 °C, extraction time of 30 min, dosage of magnesium chloride of 0.05 g and extracting solution of 6 mL. He collision cell technology and on line internal standard were used to eliminate the interference of mass spectrometry and non-mass spectrometry caused by matrix respectively. Under the optimized conditions, the method detection limit was 0.10 mg/kg. The RSD of 6 measurements of actual samples were 13.0% and 5.7%, and the spiked recoveries were 120% and 106%, respectively. This method was applied to the determination of certified standard soil samples, and the results were all within the range of standard values.

Key words: Hexavalent chromium; Orthogonal experiment; Microwave-assisted alkaline digestion; ICP/MS; Soils

社会经济和工业的发展带来了严重的铬污染威胁。土壤中的铬主要以铬酸根(CrO_4^-)、重铬酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)形式的六价铬存在, 具有较高的活性, 会对生物产生较强的毒害作用^[1-3]。近年来, 国内对土壤中的六价铬污染现状及防治等研究正如火如荼地展开。目前, 环境监测领域测定土壤中的六价铬采用的是《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取 - 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1082—2019)(以下简称《光度法》), 该方法耗时较

长, 试剂消耗较多, 且火焰原子吸收光谱易受基质的干扰, 从而导致灵敏度下降。

微波消解法具有简便、耗时少、试剂消耗少的优点^[4], 而电感耦合等离子体质谱(ICP/MS)在精

收稿日期: 2021-12-16; 修订日期: 2022-10-15

基金项目: 南通市“基于空间异质性模型的南通市土壤重金属溯源及污染源解析”科技基金资助项目(JC2021167)

作者简介: 陈秀梅(1982—), 女, 江苏南通人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

密度、灵敏度、抗干扰能力等方面有很明显的优势^[5-6]。今在《光度法》的基础上,用正交试验设计研究碱性微波消解-电感耦合等离子体质谱仪测定土壤中六价铬的方法,以期在简化试验过程、缩短试验时间的同时,减少化学试剂的用量及基质干扰,提高测定灵敏度及准确度。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

NexIon 350x 型电感耦合等离子体质谱仪,PerkinElmer 公司;MAR X 型微波消解仪,CEM 公司;AB204-S 型电子分析天平,METTLER TOLEDO 公司。

六价铬标准溶液为国家标准物质 GBW(E) 080257(19032),中国计量科学研究院;编号 D107-921 和编号 D108-921 的六价铬土壤标准物质,美国 ERA Reference Materials 公司;硝酸、碳酸钠(优级纯),氢氧化钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾(分析纯),上海国药试剂集团;无水氯化镁(分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司。磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液:称取 87.1 g 磷酸氢二钾和 68.0 g 磷酸二氢钾溶于水中,稀释定容至 1 L。碱性提取溶液:称取 30 g 碳酸钠与 20 g 氢氧化钠溶于水中,稀释定容至 1 L,贮存在密封聚乙烯瓶中(保持 pH 值 ≥ 11.5 ,否则须重新配制)。试验用水均为实验室超纯水。

1.2 仪器工作参数

RF 功率为 1 500 kW,采样深度为 -2.00 mm,正交雾化器,镍采样锥和截取锥,雾化气流量为 1.20 L/min;辅助气流量为 0.98 L/min;碰撞气(He)流量为 3.0 L/min;重复测定 3 次。采样模式为全定量,双电荷 $Ce^{++} < 0.025$,氧化物 $CeO^+ / Ce^+ < 0.020$ 。

1.3 试验方法

1.3.1 试样处理

参考《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)对样品进行采集与保存。

取 0.25 g(精确至 0.000 1 g)六价铬土壤标准物质 D108-921,标准值为 165 mg/kg(24.05 mg/kg ~ 182 mg/kg),加入适量碱性提取液、氯化镁、0.5 mL 缓冲溶液,采用微波消解法提取样品中的六价铬。提取结束后经 0.45 μm 滤膜过滤,调节 pH 值为 7.5 ± 0.5 ,定容至 50 mL,摇匀,待测。

取与样品相同批号的聚四氟乙烯消解杯,按与试样制备相同的步骤制备实验室空白试样。

1.3.2 正交试验因素与水平

根据已有研究^[7],选取考察因素:提取温度 A 分别为 55 $^{\circ}C$ (A_1)、95 $^{\circ}C$ (A_2)、120 $^{\circ}C$ (A_3),提取时间 B 分别为 15 min (B_1)、30 min (B_2)、50 min (B_3),氯化镁用量 C 分别为 0.05 g (C_1)、0.10 g (C_2)、0.20 g (C_3),提取液体积 D 分别为 6 mL (D_1)、10 mL (D_2)、15 mL (D_3)。依据正交试验的设计方法,采用 4 因素 3 水平正交表,即 $L_9(3^4)$ 正交表做正交试验^[8-9],方案见表 1。

表 1 正交试验结果
Table 1 Orthogonal test results

试验	温度 θ / $^{\circ}C$	时间 t /min	氯化镁用 量 m/g	提取液体积 V/mL	相对误差 /%
1	55	50	0.05	15	13.2
2	95	15	0.05	6	7.64
3	120	30	0.05	10	36.4
4	55	30	0.10	6	22.3
5	95	50	0.10	10	7.41
6	120	15	0.10	15	50.0
7	55	15	0.20	10	49.3
8	95	30	0.20	15	18.2
9	120	50	0.20	6	49.5
均值 K_1 /%	28.3	35.65	19.11	26.49	
均值 K_2 /%	11.09	25.66	26.58	31.05	
均值 K_3 /%	45.3	23.38	39.00	27.15	
极差 R	34.21	12.27	19.89	4.56	

1.3.3 测定

将六价铬标准溶液以超纯水逐级稀释,配制成 0 $\mu g/L$ 、1.00 $\mu g/L$ 、5.00 $\mu g/L$ 、10.0 $\mu g/L$ 、50.0 $\mu g/L$ 、100 $\mu g/L$ 的标准系列,在 1.2 条件下用 ICP/MS 测定,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标,绘制工作曲线。

待测试样按照 1.3.1 所述处理后,在 1.2 条件下测定,利用标准曲线计算出样品中六价铬的质量浓度,按照公式(1)计算出土壤中六价铬的质量比,按照公式(2)计算出与标准物质标准值之间的相对误差。

$$w = \frac{\rho \times V \times D}{m \times W_{dm}} \quad (1)$$

$$\delta = \frac{|\Delta|}{L} \times 100\% \quad (2)$$

式中: w 为土壤样品中六价铬的质量比,mg/kg; δ

为相对误差,%; ρ 为试样中六价铬的质量浓度,mg/L; D 为试样的稀释倍数; m 为土壤样品的质量,g; V 为试样的定容体积,mL; W_{dm} 为土壤样品中干物质的量,%; $|\Delta|$ 为绝对误差,mg/kg; L 为标准物质的标准值,mg/kg。

1.4 数据处理

运用 SPSS 22 对试验数据进行统计,并通过极差分析来判断试验因素的优劣情况。

2 结果与讨论

2.1 正交试验确定最佳提取条件

正交试验考察提取温度(A)、提取时间(B)、氯化镁用量(C)及提取液体积(D)这4个因素对六价铬测定的相对误差(Y)的影响情况,建立Y与A、B、C、D变量之间的关系,并分析极差。试验结果见表1。其中, K_n 为各因素在水平为n时Y的求和($n=1,2,3$); K 值为某因素在某水平下试验研究指标(相对误差Y)的数据求和;极差R反映的是表中的各因素水平变化对试验研究指标(相对误差Y)的影响,极差越大,表示该因素对指标的影响越大。由1表中极差R结果可得,影响土壤标准物质测定值的因素依次为温度>氯化镁用量>时间>提取液体积。温度对测定值的相对误差影响最大,试验需要在加热的条件下进行,而温度过高会导致提取效率下降,故95℃是最佳设置温度。氯化镁的作用是防止土壤样品中的三价铬被氧化为六价铬而导致正偏差,而用量过高会带来氯离子,导致质谱干扰加大^[10],0.05g的氯化镁既能有效防止三价铬的转化,也能够保证准确度要求。对于提取时间,30min与50min的相对误差仅相差2.28%,从提高试验效率的角度,确定30min为最佳时间条件。提取液对相对误差没有显著影响,6mL就能够满足试验需求。故最佳提取条件为组合A₂B₂C₁D₁,即提取温度为95℃、提取时间为30min,氯化镁用量为0.05g,提取液体积为6mL。

2.2 三价铬与六价铬相互转化的干扰研究

酸性条件下六价铬有两种形式($Cr_2O_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-}),由于氧化性较高,易于向三价铬转化,其反应的标准电极电位为1.232V($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$)、1.35V(CrO_4^{2-}/Cr^{3+})。而在强碱性条件下,六价铬以 CrO_4^{2-} 的形式存在,标准电极电位为-0.13V,氧化反应难以进行。在不同pH值、氧化还原电位

条件的消解液中加入硫酸铬,按上述方法消解后用ICP/MS测定六价铬,结果见表2。由表2可知,在强碱性条件下(pH值 ≥ 11.5),氯化镁能够阻止三价铬还原为六价铬,故提取液中须加入适量的氯化镁,保证三价铬以氢氧化铬沉淀稳定存在,从而阻止六价铬与三价铬的相互转化,通过过滤即可有效分离土壤中的六价铬与三价铬。

表2 不同pH值和氧化还原电位下三价铬转化率

Table 2 Conversion of Cr^{3+} under different pH values and redox potentials

氯化镁 m/g	pH 值	氧化还原电位 φ/mV	转化率/%
0.05	13.39	-94	0
0.05	12.11	-71	0
0.05	11.86	58	0.26
0	13.39	-94	16.67
0	12.11	-71	25.83
0	11.86	58	46.80

2.3 同位素及内标元素的选择

碱性提取法测定Cr的质谱干扰主要为 ArC^+ 、 ClO^+ 、 $ClOH^+$ 等多原子离子,其中, ArC^+ 干扰 Cr^{50} 、 Cr^{52} 、 Cr^{53} , ClO^+ 干扰 Cr^{52} 、 Cr^{53} , $ClOH^+$ 干扰 Cr^{54} 。现采用同位素的选择及碰撞池技术消除质谱干扰,用在线内标校正样品基体、仪器漂移等非质谱干扰^[11]。内标元素主要根据与待测元素质量数接近原则,且土壤中不存在或低含量,故选择Rh及Sc,在样品雾化之前通过蠕动泵在线加入。

对Cr同位素进行标准模式及He碰撞模式下全程序空白的测定,以强度减少作为质谱干扰降低的表征。同时,对消解后加标量为5.00 $\mu g/L$ 的溶液进行测定,结果见表3。

表3 不同同位素及内标元素下的六价铬测定值

Table 3 Determination results of Cr^{6+} under different isotopes and internal standard elements

同位素	标准模式 响应值	碰撞模式 响应值	强度降低 比例/%	测定值 $\rho/(\mu g \cdot L^{-1})$	
				Sc 作内标	Rh 作内标
Cr^{50}	2 171	882	59.37	2.03	2.65
Cr^{52}	295 468	100 002	66.15	5.63	6.02
Cr^{53}	25 532	6 450	74.74	5.10	5.35
Cr^{54}	79 553	36 759	53.78	7.62	8.33

由表3可知,He碰撞模式对于等离子体和基体产生的多原子分子离子具有消除作用,强度变小

表明多原子分子离子的质谱正干扰降低。He碰撞模式下,4个同位素的强度均低于标准模式下的强度值,强度降低比例依次为 $\text{Cr}^{53} > \text{Cr}^{52} > \text{Cr}^{50} > \text{Cr}^{54}$, Cr^{53} 的强度降低最多,表明He碰撞模式对于 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ 的背景干扰消除能力最强。 Cr^{53} 的丰度是9.501%,较 Cr^{52} 的丰度更低,灵敏度相对较低,由于干扰降低更多,对于痕量六价铬的测定准确度更高,故 Cr^{53} 更适合用于土壤中痕量六价铬的测定。Sc作为内标元素,较Rh的准确度更高。最终采用 Cr^{53} 和Sc内标进行测定。

2.4 检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)附录A的要求绘制曲线,测定检出限。在优化后的试验条件下,回归方程为 $Y = 5.378 \times 10^{-5}X - 1.1 \times 10^{-4}$,相关系数为0.999 2。对7份全程序空白平行测定,得到标准偏差 S 为 $0.14 \mu\text{g/L}$,按公式 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ (以土壤取样量为 0.25 g 、定容体积 50 mL 计),计算得到土壤中六价铬的检出限为 0.10 mg/kg ,测定下限为 0.40 mg/kg 。

2.5 实际样品测定

《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)中对六价铬有筛选值及管控值规定,故称取建设用地土壤实际样品进行测定,并对其做加标回收试验,重复试验6次。结果表明,土壤1和2的本底值分别为 0.16 mg/kg 和 2.07 mg/kg ,6次测定值的RSD分别为13.0%和5.7%,加标量分别为 2.0 mg/kg 和 5.0 mg/kg ,测定均值分别为 2.56 mg/kg 和 7.38 mg/kg ,加标回收率分别为120%和106%,表明该方法的精密度与准确度良好,符合质量控制的要求。

2.6 有证标准物质测定

分别称取 0.25 g (精确至 0.0001 g)D107-921、D108-921,在上述最优条件下测定,平行测定6次,测定均值分别为 78.4 mg/kg 、 150 mg/kg ,6次测定结果的RSD分别为8.2%、7.3%。其中,D107-921和D108-921的标准值及范围分别为 87.1 mg/kg ($8.71 \text{ mg/kg} \sim 95.8 \text{ mg/kg}$)和 165 mg/kg ($24.05 \text{ mg/kg} \sim 182 \text{ mg/kg}$),试验测定的标准物质的测定值均在证书认定值范围内,且与

标准值的相对误差分别为 -9.95% 和 -8.99% ,均 $<20\%$,表明方法具有较好的准确度。

3 结语

采用正交试验法对土壤中六价铬提取及其测定的方法进行了系统研究,该方法用微波碱性消解对土壤中的六价铬进行提取,用电感耦合等离子体质谱仪在He碰撞模式下测定,方法检出限为 0.10 mg/kg ,在保证准确度及精密度均符合质控要求的同时,减少了土壤样品称取量及试剂消耗量,缩短了用时并简化了试验步骤。该方法灵敏度较高、精密度好,是简便且有效的土壤中六价铬分析方法,便于推广。

[参考文献]

- [1] 李强,高存富,曹莹,等. 固体样品六价铬的检测比对和验证[J]. 环境工程,2020,38(6):47-51.
- [2] KAZAKIS N, KANTIRANIS N, KALAITZIDOU K, et al. Environmentally available hexavalent chromium in soils and sediments impacted by dispersed fly ash in Sarigkiol basin (Northern Greece) [J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 632-641.
- [3] 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.
- [4] 江传锐,廖宗琼. 土壤和沉积物中六价铬的检测方法研究进展[J]. 广东化工,2019,46(4):99-100.
- [5] 刘芸,曹国松,程佩,等. 微波消解-ICP-MS法测定土壤中的硒含量[J]. 化学与生物工程,2017,34(11):67-70.
- [6] 刘金巍,刘雪松,张涛,等. ICP-MS法测定地下水中痕量元素的条件选择[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(3):53-56.
- [7] 张杰芳,闫玉乐,夏承莉,等. 微波碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤灰中的六价铬[J]. 岩矿测试,2017,36(1):46-51.
- [8] 刘立华,邱红阳,赵梦凡,等. 正交试验法研究花生壳对废水中的 Cu^{2+} 的吸附[J]. 南开大学学报(自然科学版),2020,53(3):91-96.
- [9] 戴域,李守权,罗浩. 正交试验法优化土壤碱解氮最佳测定方法[J]. 广州化工,2020,48(13):54-57.
- [10] 董薇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中的六价铬[J]. 广州化工,2018,46(17):86-87.
- [11] 陆喜红,任兰,胡恩宇,等. 微波消解-ICP/MS法同时测定鱼肉中的砷和汞[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(6):47-49.

本栏目编辑 吴珊