



基体分离 – 利用电感耦合等离子体质谱仪 He 碰撞模式测定土壤中六价铬

张 宁, 刘 璐, 孙凯茜, 王 磊, 邹佳洁, 李龙飞, 朱永晓, 孟建卫*

(河北省地质实验测试中心, 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室, 河北 保定 071051)

摘 要: 六价铬 (Cr^{6+}) 是重要的土壤污染物之一, 研究土壤低浓度六价铬的测定方法对土壤普查有重要意义。采用碱性碳酸钠为浸提剂, 92°C 恒温水浴振荡提取土壤中六价铬, 提取液采用阳离子交换树脂分离钠盐基体, 采用电感耦合等离子体质谱仪 He 碰撞模式测定提取液中 Cr^{6+} (^{52}Cr), 以 ^{72}Ge 为内标元素。结果表明, 方法检出限为 0.06 mg/kg , 3 个国家标准物质中 Cr^{6+} 的测定值与标准值一致, 相对偏差为 $1.16\% \sim 5.40\%$ ($n=5$)。本法灵敏度高、准确性好, 可用于低含量大批量的土壤 Cr^{6+} 的测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱仪; 六价铬 (Cr^{6+}); 基体分离

铬是环境中主要污染物之一, 土壤中主要以三价铬 (Cr^{3+}) 和六价铬 (Cr^{6+}) 存在, 二者在一定条件下可以相互转化。两种价态的铬对人体健康都有害, 但 Cr^{6+} 的毒性更强, 更容易被人体吸收, 并在体内蓄积^[1-4]。 Cr^{6+} 是公认的致癌物, 对生态环境和人体健康构成严重威胁^[5], 是土壤环境监测的必测指标之一^[6]。

土壤 Cr^{6+} 分析诊断中, 目前普遍应用碱性碳酸钠溶液浸提, 该浸提液适合各种类型土壤。浸提液中 Cr^{6+} 的测试方法常见有分光光度法^[7]、离子色谱法^[8]、火焰原子吸收光谱法^[9-11]、电感耦合等离子发射光谱法^[12-13] 等。分光光度法是传统的测定方法, 其优点是灵敏度高, 简单易行, 但碱性提取液的颜色会影响测定准确度。离子色谱法测定时, 因土壤浸提液基体复杂, 测试溶液需要用前处理柱进行多次预处理, 耗时费力。火焰原子吸收法虽受碱性基体影响较小, 但高盐分易堵塞燃烧头, 且测定铬元素的灵敏度低, 方法的测定检出限较高, 很难满足低含量的污染物调查需求。电感耦合等离子发射光谱法测定时, 因提取液中盐分较高, 基体影响较大, 且雾化器容易堵塞, 需不时用水清

洗, 不适合批量样品测定。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 因其高选择性、高灵敏度、低检出限以及多元素同时分析等诸多优点, 已广泛应用于分析领域^[14-17]。本法以恒温水浴振荡方式替代搅拌加热, 可同时进行数百件样品的 Cr^{6+} 提取前处理, 碳酸钠提取溶液中加入阳离子交换树脂, 可分离钠盐基体, 又可调节提取液 pH, 利用电感耦合等离子体质谱仪 He 碰撞模式测定土壤中 Cr^{6+} 。该方法简便、快捷, 与标准方法比较, 具有更低的检出限, 适合低含量样品的批量测量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7700 电感耦合等离子体质谱仪 (美国安捷伦公司); SHA-CA 数显恒温水浴振荡器 (常州普天仪器制造有限公司)。

铬元素标准储备液 (1000 mg/L , 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 中国), 土壤 Cr^{6+} 标准物质 GBW07581 ~ GBW07585 (核工业二四〇研究所等, 中国), 732 型强酸性阳离子交换树脂。

其他试剂如无水碳酸钠、无水磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、无水氯化镁、氢氧化钠均为分析纯, 去离子水 (实验室二级用水)。

磷酸氢二钾 - 磷酸二氢钾缓冲溶液 ($\text{pH}=7$): 称取 87.1 g 磷酸氢二钾和 68.0 g 磷酸二氢钾, 去离子水定容至 1 L 。

收稿日期: 2023-08-29; 录用日期: 2023-11-14

基金项目: 河北省地矿局科研项目 (454-0601-YBN-DONH、13000023P0069B410123C)。

作者简介: 张宁 (1980-), 高级工程师, 硕士研究生, 主要从事实验测试分析研究工作。E-mail: nzhangstar@163.com。

通讯作者: 孟建卫, E-mail: mjw678@sina.com。

碱性提取液 (pH>11.5): 称取 30 g 碳酸钠和 20 g 氢氧化钠, 去离子水定容至 1 L, 于聚乙烯瓶中密封保存。

氯化镁溶液 (407.9 g/L)。

1.2 仪器工作条件

Agilent 7700x 电感耦合等离子体质谱仪 (美国安捷伦公司)。仪器工作条件: 射频功率 1.55 kW; 雾化气流量 1.15 L/min, 冷却气流速 15.0 L/min; 碰撞气流量 4.0 mL/min; 样品提升速度 0.3 r/s; 测量方式为跳峰, 积分时间 0.1 s; 采样深度 8.0 mm; 采样锥为镍锥; 高盐雾化器。

1.3 实验方法

1.3.1 试样前处理

准确称取 2 g 样品 (精确至 0.01 g) 于 200 mL 的离心瓶中, 加入 50.0 mL 碱性提取液、1.0 mL 氯化镁溶液、0.5 mL 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液, 旋紧塞子, 常温振荡 5 min (振幅为 280 r/min) 后, 放入 92 °C 恒温水浴中萃取 60 min (振幅为 280 r/min), 取出冷却至室温。离心 5 min (4000 r/min), 用 0.45 μm 滤膜过滤, 取该滤液 10.00 mL 于 50 mL 交换管中, 加蒸馏水 10.00 mL, 加入 5.0 g 732 型阳离子交换树脂, 振荡 20 min, 此时溶液的 pH 在 7.0 ~ 8.0。离心 5 min (4000 r/min), 取清液 10.00 mL, 加盐酸 2.00 mL, 除去二氧化碳, 混匀后进行测定, 与上述步骤相同制备样品空白。

1.3.2 系列标准溶液制备

Cr⁶⁺ 系列标准溶液制备: 移取 0、0.10、0.25、0.50、0.75、1.00 mL Cr⁶⁺ 标准溶液 (10 μg/mL) 于一组 10 mL 容量瓶中, 加入盐酸 1.60 mL, 用水定容, 待测。

2 结果与分析

2.1 基体分离

由于使用碱性碳酸钠提取液, 盐分高达每升数十克, 其中钠、镁理论值分别约为 25、2 g/L, ICP 测定时会造成严重的基体干扰, 并且容易堵塞雾化器。使用阳离子交换树脂处理提取液, 可分离钠盐等基体, 置换出的 H⁺ 可以调节溶液 pH。试验了阳离子交换树脂用量对提取液 pH 的影响, 取 10 mL 提取液若干份, 加入 Cr⁶⁺ 标准溶液, 保持其浓度为 1.00 mg/L, 树脂加入量分别为 4.5、5.0、5.5 g, pH 及 Cr⁶⁺ 浓度随树脂加入量的变化如表 1 所示。结果

表明, 当树脂加入量达到 5.5 g 时, 溶液 pH 为 6.0 左右, Cr⁶⁺ 的回收率为 75%, 可能是因为 Cr⁶⁺ 在酸性条件下易被还原为 Cr³⁺, 被阳离子交换树脂吸附导致测试液中 Cr⁶⁺ 浓度降低。当树脂加入量为 4.5 ~ 5.0 g 时, 试液 pH 为 8.0 ~ 9.0, Cr⁶⁺ 的回收率为 100% ~ 102%。当 pH 为 8.0 时, Na⁺、Mg²⁺ 分别降为约 1.0、0.025 g/L, 盐分去除率达到 96% 以上, 钠基体效应基本消除, 因此, 最佳树脂加入量为 5.0 g。

表 1 阳离子交换树脂用量对提取液 pH 和 Cr⁶⁺ 浓度的影响

树脂用量 (g)	pH	Cr ⁶⁺ (mg/L)	回收率 (%)
0	>11.5	1.00	100
4.5	9.0	1.02	102
5.0	8.0	1.00	100
5.5	6.0	0.75	75

2.2 分析同位素

用仪器自带调谐液对仪器参数进行条件优化消除双电荷及氧化物干扰, 采用校正方程消除同质异位素干扰, 选择待测元素丰度较高、干扰较少的同位素 ⁵²Cr。

2.3 内标元素

碱性碳酸钠提取液与土壤作用产生了大量的硅酸盐, 硅酸根阴离子无法采用阳离子交换树脂除去, 会影响 ICP-MS 测试的准确性。内标元素可校正仪器信号漂移, 降低基体效应和非质谱干扰, 一般选择在地球化学样品中不含或含量很低的元素做为内标元素。常用的内标元素主要有 ⁷²Ge、¹⁰³Rh、¹¹⁵In、¹⁸⁷Re, ⁵²Cr 与不同的内标计数值之比进行比较, 结果表明: ⁷²Ge 与 ⁵²Cr 计数之比最稳定, 测定结果与标准值接近, 并且内标元素的回收率在 80% ~ 110%。可见, ⁷²Ge 内标对铬元素有较好的校正补偿作用, 因此选用 ⁷²Ge 为内标元素。

2.4 分析模式

碱性提取法测定 Cr 的质谱干扰主要为 ⁴⁰Ar¹²C、³⁶Ar¹⁶O 等多原子离子对 ⁵²Cr 的干扰, 碰撞/反应池技术是近年来消除多原子离子干扰的较有效方式, 考察了在 He 流速为 3 ~ 5 mL/min 时, 试剂空白与铬元素标准溶液所产生的信号响应。结果表明, He 流速为 4.0 mL/min 时, 元素信背比最好, 因此, 将此流速作为最佳条件。

2.5 固液比的选择

选用国家标准物质 GBW07585, 碱性提取液为



50 mL 时, 考察了土壤样品称取量分别为 0.5、1.0、2.0、5.0 g 时, 即固液比分别为 1 : 100、1 : 50、1 : 25、1 : 10 时, Cr^{6+} 的测定结果见表 2。结果显示, 固液比小于 1 : 50, 测定结果偏高, 固液比为 1 : (10 ~ 25) 时, 标准物质的测定值和认定值一致, 由于 Cr^{6+} 分析用标准物质采购成本高, 考虑实验成本, 本法选固液比为 1 : 25。

表 2 不同固液比下的 Cr^{6+} 测定结果

固液比	GBW07585	
	认定值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)
1 : 100		83
1 : 50	67 ± 5	82
1 : 25		71
1 : 10		72

2.6 标准曲线及检出限

在仪器最佳实验条件下, 分取 0 ~ 1000 ng/mL 系列标准溶液建立待分析元素标准曲线, 横坐标为 Cr 标准溶液浓度, 纵坐标为 ICP-MS 仪器测定的样品元素 ^{52}Cr 计数值 (cps) 与内标元素 ^{72}Ge 计数值的比率。线性方程为 $y=11.37x+0.002943$, 相关系数为 0.9999。空白溶液连续测定 10 次, 以 3 倍空白标准偏差计算方法检出限, 为 0.06 mg/kg。

2.7 准确度和精密度

按照实验方法对国家标准物质 GBW07581、GBW07584、GBW07585 中的 Cr^{6+} 进行 5 次平行测定, 并将结果与标准值比对, 结果见表 3。由表 3 可知, 测定值与标准值在允许误差范围内, 相对标准偏差 ($n=5$) 为 1.16% ~ 5.40%, 表明该方法结果稳定、准确可靠。

表 3 方法精密度及准确度

标准物质	认定值 (mg/kg)	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对标准偏差 (%)
GBW07581	0.89 ± 0.08	0.85、0.88、0.95、0.83、0.85	0.87	-2.25	5.40
GBW07584	7.0 ± 0.7	6.9、6.6、6.7、7.0、6.9	6.8	-2.86	2.41
GBW07585	67 ± 5	71、73、72、73、72	72	7.46	1.16

注: $n=5$ 。

2.8 方法比对

选用国家标准物质 GBW07581、GBW07584、GBW07585, 使用现行环境标准 (HJ 1082—2019) 与本法进行对比试验, 结果见表 4。由表 4 可知, HJ 1082—2019 法对于低含量样品中的 Cr^{6+} 测定结果偏低, 相对误差较高, 本法对于高、中、低含量样品的 Cr^{6+} 均有较高的准确度。

表 4 方法比对

标准物质	认定值 (mg/kg)	HJ 1082—2019		本法	
		测定值 (mg/kg)	相对误差 (%)	测定值 (mg/kg)	相对误差 (%)
GBW07581	0.89 ± 0.08	0.60	-32.58	0.87	-2.25
GBW07584	7.0 ± 0.7	6.1	-12.85	6.8	-2.86
GBW07585	67 ± 5	65	-2.98	72	7.46

注: $n=2$ 。

参考文献:

- [1] Mahmud H N M E, Huq A K O, Yahya R B. The removal of heavy metal ions from wastewater/aqueous solution using polypyrrole-based adsorbents: a review [J]. RSC Advances, 2016, 6 (18): 14778-14791.
- [2] 何小庆. 地表环境过程中的铬同位素分馏机制及应用 [D].

合肥: 中国科学技术大学, 2020.

- [3] 杨宗政, 李文轩, 董春婷, 等. 螯合剂与低分子有机酸复配淋洗修复 Cr (VI) 污染土壤 [J]. 农业环境科学学报, 2024, 43 (3): 543-552.
- [4] 徐腾, 南丰, 蒋晓锋, 等. 制革场地土壤和地下水中铬污染来源及污染特征研究进展 [J]. 土壤学报, 2020, 57 (6): 1341-1352.
- [5] 何雨江, 陈德文, 张成, 等. 土壤重金属铬污染修复技术的研究进展 [J]. 安全与环境工程, 2020, 27 (3): 126-132.
- [6] GB 36600—2018 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 (试行) [S].
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 李伟, 孙艳亭, 张翠菊. 碱溶液提取 - 连续光源原子吸收分光光度法测定土壤中六价铬方法的研究与改进 [J], 分析仪器, 2023 (3): 103-106.
- [11] HJ 1082—2019 土壤和沉积物 六价铬的测定 碱液提取 - 火焰原子吸收分光光度法 [S].
- [12] 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.

[13] 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.

[14] 马冲先, 刘杰, 刘巍. 电感耦合等离子体质谱分析应用的新进展 [J]. 分析实验室, 2019, 38 (6): 732-760.

[15] 郭冬发, 谢胜凯, 刘瑞萍, 等. 电感耦合等离子体质谱技术在核地质分析中的应用实践 [J]. 质谱学报, 2019, 40 (5): 416-426.

[16] 王佳翰, 李正鹤, 黄金松, 等. 微波消解 - ICP-MS 同时测定海洋沉积物中 50 种元素 [J]. 海洋环境科学, 2021, 40 (4): 611-624.

[17] 王斌, 郑少锋, 李伟才, 等. 高基体样品进样系统 - 电感耦合等离子体质谱法测定进口铜精矿中稀土元素的含量 [J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42 (6): 1822-1826.

Matrix separation-determination of hexavalent chromium in soil using inductively coupled plasma mass spectrometry with He collision model

ZHANG Ning, LIU Lu, SUN Kai-xi, WANG Lei, ZOU Jia-jie, LI Long-fei, ZHU Yong-xiao, MENG Jian-wei* (Hebei Research Center for Geoanalysis, Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring Hebei Province, Baoding Hebei 071051)

Abstract: Hexavalent chromium (Cr^{6+}) is one of the important soil pollutants, and it is of great significance to study the determination methods of low concentration hexavalent chromium in soil for soil census. Using alkaline sodium carbonate as the extractant, hexavalent chromium in soil was extracted by constant temperature water bath oscillation at 92°C . The extraction solution was treated by ion exchange to reduce matrix interference, and Cr^{6+} (^{52}Cr) in the extraction solution was determined using an inductively coupled plasma mass spectrometry with He collision mode, with ^{72}Ge as the internal standard element. The results showed that the detection limit of the method was 0.06 mg/kg . The certified reference materials were analyzed to test the method. The determined values were in good agreement with the certified values. The standard deviations (RSD) of the method were $1.16\%\sim 5.40\%$ ($n=5$). The method is rapid, accurate, and suitable for the determination of low content and large batch of hexavalent chromium in soil.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; hexavalent chromium; matrix separation