

# HPLC-ICPMS法测定固体废物中六价铬的方法研究

郭鑫<sup>1,2</sup> 曾蕾<sup>1,2\*</sup> 陈魏<sup>2</sup> 李智<sup>2</sup> 李力<sup>2</sup>

1. 中国检验认证集团湖北有限公司 湖北武汉 430000

2. 湖北中检检测有限公司 湖北武汉 430000

**【摘要】**目的: 建立高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICPMS)测定固体废物中六价铬(Cr(VI))的方法。方法: 待测样品经碱性提取剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 提取后再经阳离子交换树脂净化, 以氨水调节pH为7.0的 $\text{HNO}_3$ (0.075 mol/L)和EDTA-2Na(0.6 mmol/L)为流动相在 $\text{AG}_7$ 阴离子色谱柱中分离不同形态的铬离子, 再由ICPMS进行定性和定量分析。结果: 该方法Cr(VI)的检出限为0.2 mg/kg, 在0~200 mg/kg浓度范围内, 相关系数为0.9999, 方法的加标回收率为92.0%~98.8%, 相对标准偏差RSD均<5%。结论: 本研究所建立的方法简单快捷, 选择性好, 检出限低, 线性范围宽, 方法精密度和正确度高。适用于固体废物样品中六价铬的定量分析检测。

**【关键词】**固体废物; 六价铬(Cr(VI)); 阳离子交换净化; HPLC-ICPMS

## 引言

铬是硬度最大的重金属, 它广泛存在于自然界中, 同时也广泛应用于现代工业中, 据统计, 90%的铬矿用于冶金制成不锈钢、合金钢和非铁合金, 5%用于化工用途, 例如皮革加工、电镀、防腐等, 还有5%用于耐火材料及铸铁生产, 例如钢铁、水泥、玻璃、陶瓷等, 极大地融入了我们人类的生产生活中, 但同时, 铬也是环境污染及影响健康的重要元素之一, 除了金属铬以外, 铬元素一般以两种价态存在: Cr(III); Cr(VI)。其中Cr(VI)作为国际公认对人体危害最大的8大致癌物之一, 其毒性约为Cr(III)的100~1000倍, 工业生产和生活中产生的固体废物是自然界中Cr(VI)的主要来源之一, 其带来的污染是威胁人类发展的重大环境问题, 固体废物经过雨水淋洗容易对土壤、地下水、地表水等造成Cr(VI)污染, 进而影响人类生活和身体健康<sup>[1]</sup>。因此, 从环境保护与污染风险的角度, 应更加重视对固体废物Cr(VI)污染的管控, 对固体废物中的Cr(VI)进行定量分析<sup>[2]</sup>, 是一项非常重要且意义巨大的工作。

目前针对固体废物中的Cr(VI)的含量测定, 主要有分光光度法<sup>[3-5]</sup>、离子色谱法<sup>[6]</sup>、火焰原子吸收法<sup>[7]</sup>、HPLC-ICPMS<sup>[8-9]</sup>等, 然而分光光度法存在浊度干扰、离子色谱法和火焰原子吸收法易受基质影响, 因此这些方法的使用存在一定的局限性。本次研究选用HPLC-ICP-MS法测定固体废

物中的Cr(VI), 在前人的研究基础上, 建立操作简便、快速高效且有实用价值的分析方法, 为固体废物中Cr(VI)的准确测定提供了一种可选择的检测方法, 对于环境保护方面是一项非常重要且有意义的工作。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7800 ICPMS (美国Agilent) 配备一个动态反应池系统; Agilent 1260 HPLC (美国Agilent); Millipore-Q纯水仪 (美国Millipore公司); ME204E电子天平 (瑞士梅特勒托利多); PHS-3C型pH计 (上海仪电); HJ-6多头电磁加热搅拌器 (常州金坛友联); 阳离子交换柱 (带聚四氟乙烯阀门, 底部有玻璃砂芯滤板, 天玻); 732型阳离子交换树脂 (001×7, 732型强酸性苯乙烯系, 德国默克)。

磷酸氢二钾 (AR, 国药集团); 磷酸二氢钾硝酸 (AR, 国药集团); 碳酸钠 (AR, 国药集团); 氢氧化钠 (GR, 国药集团); 氯化钠 (GR, 国药集团); 盐酸 (优级纯, 国药集团); 硝酸 (优级纯, 国药集团); 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na, 优级纯, 国药集团); 氨水 (优级纯, 天津科密欧); 甲醇 (色谱纯, 德国默克); 磷酸 (色谱纯, 美国赛默飞); 甲酸 (色谱纯, 国药集团), 实验所用水为电阻率是18.25 MΩ·cm的超纯水。

六价铬标准储备溶液: Cr(VI) (1000 mg/

L, GBW(E)080282, 上海市计量研究院); 固体废物中Cr(VI)有证标准物质[GBW070233, 伟业计量, 浓度为 $68 \pm 7$  mg/kg]; 质谱调谐液(质量浓度为 $1 \mu\text{g/L}$ , 美国Agilent)。

## 1.2 色谱条件

本试验中HPLC和ICP-MS仪器参数见表1-1和表1-2。

表1-1 HPLC仪器工作条件

	项目	设置参数
HPLC 仪器 条件	色谱柱	Dionex IonPac AG7 (50 mm×4 mm×10 $\mu\text{m}$ )
	流动相	A:0.075 mol/L硝酸和0.6 mmol/L EDTA-2Na (氨水调节pH=7.0)
	流速	1.0 mL/min
	进样量	40 $\mu\text{L}$
	洗脱条件	等度洗脱

表1-2 ICPMS仪器工作条件

	项目	设置参数
ICP-MS 仪器 条件	RF匹配电压	1.80V
	RF功率	1550W
	氦气流量	3.8 mL/min
	等离子气体(Ar)流量	15.0 L/min
	雾化气流量	0.6 L/min
	辅助气流量	0.4 L/min
	采样深度	8.0 mm
	采样锥直径	1.0 mm
	截取锥直径	0.4 mm
	蠕动泵转速(排废)	0.4
	碰撞反应池	开
	采集质量数	$^{52}\text{Cr}$

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 固体废物样品的消解

固体废物样品充分混合均匀后, 准确称取5.0 g样品, 精确到0.0001 g。将样品置于250 mL圆底烧瓶中, 加入50.0 mL  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 混合提取溶液, 加入400 mg  $\text{MgCl}_2$ 及0.5 mL

$\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液, 放入转子后用聚乙烯薄膜封口, 将圆底烧瓶置于电磁搅拌加热装置上, 常温搅拌5 min使样品与提取溶液充分混合, 随即开启加热功能, 边搅拌边加热至 $90 \sim 95$   $^\circ\text{C}$ , 保持此温度消解60 min, 消解完毕后, 取下圆底烧瓶冷却, 待样品温度降至室温时, 用带有0.45 mm滤膜的抽滤装置抽滤, 滤液置于250 mL的烧杯中, 用硝酸调节滤液pH至 $7.5 \pm 0.5$ , 转移全部滤液至100 mL容量瓶中, 超纯水定容。同步进行2个空白样品的消解。

### 1.3.2 消解液的净化

在阳离子交换柱顶部的漏斗上加入约50 mL超纯水, 缓慢加入适量阳离子交换树脂, 开启底部阀门, 使树脂随水流自由沉降填充, 控制树脂高度达到柱容的80%, 避免产生气泡, 洗净漏斗中残留的树脂, 并在树脂顶端填充少量脱脂棉, 以防止水流的扰动冲散树脂, 关闭底部阀门, 备用。

将1.3.1步骤中提取好的样品溶液分取10.0 mL用于阳离子交换净化过柱实验, 将样品溶液缓慢注入到阳离子交换柱的漏斗中, 倾倒完成后, 打开交换柱底部阀门, 控制流速约为0.5 mL/min, 柱底部用100 mL容量瓶盛装过柱后的溶液, 待溶液滴尽后再用超纯水洗涤漏斗3次, 每次约10 mL, 洗涤完成后, 再用超纯水定容, 待测。

### 1.3.3 样品稀释进样

将1.3.2中定容的样品用流动相[0.075 mol/L硝酸和0.6 mmol/L EDTA-2Na]稀释20倍后充分混匀, 用氨水调节溶液的pH=7.0, 按1.2仪器工作条件进行分析测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固体废物样品基体对Cr(VI)检测的影响及消除

#### 2.1.1 固体废物样品基体对Cr(VI)检测的影响

固体废物中成分复杂, 通常含有大量的重金属元素, 如钾、钠、钙、镁等, 另外, 在对样品进行消解的过程中, 由于碱性消解液中含有大量的钾、镁等元素, 导致样品消解液中含盐量极高。取固体废物有证标准物质GBW070233按1.3.1节进行样品消解, 消解液经电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行初步测定, 发现其中钾、钠、镁的含量分别达到了19.3、2312、0.61 mg/L, 含盐量极高, 分析这也是导致ICP-OES进样时焰色异常、矩管积盐严重进而导

致仪器漂移的重要原因。另外，联想到实验室按照HJ 1082或HJ 687等方法对土壤样品进行碱液消解、原子吸收分光光度法测定时经常出现的燃烧头堵塞、焰色反应异常导致仪器极不稳定灵敏度较低等现象，推断也是因样品消解液中含盐量太大所致。

### 2.1.2 固体废物样品基体影响的消除

将上述2.1.1中的有证标准物质GBW070233的消解液经阳离子交换树脂进行净化后，滤液再用液相流动相稀释20倍，经测试此时滤液中的溶解性总固体含量约为0.12%，有效地降低了待测溶液中的含盐量，满足ICPMS测定时TDS应低于0.2%的要求，经反复对比测试发现，经上述净化稀释处理后的样品的检测结果均值为64.9 mg/kg，而未经净化稀释处理的样品检测结果则忽高忽低，严重偏离了允差要求，证明样品消解液经净化后再稀释处理后，能够有效降低基体的影响，有利于固体废物中Cr(VI)的准确测定。

### 2.2 标准曲线的绘制

取6个100 mL的容量瓶，分别移取0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 mL的Cr(VI)标准工作溶液（100 mg/L）置于容量瓶中，以水定容至刻度，即得到浓度为0、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00 mg/L的Cr(VI)标准储备系列，此标准储备溶液现配现用。分取10.0 mL上述Cr(VI)标准储备系列置于另外6个100 mL容量瓶中，用空白样品溶液稀释至刻度，即可得到质量浓度分别为：0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00 mg/L的标准工作曲线系列。取此标准工作曲线系列10.0 mL按照4.2.2.2过阳离子交换柱，再按照4.2.2.3稀释20倍进PLC-ICP-MS分析，以Cr(VI)质量浓度（x，mg/L）为横坐标，响应值（y）为纵坐标，建立工作曲线，通过计算得出Cr(VI)曲线方程为 $Y=19811x-75.373$ ，相关系数 $R^2=0.9999$ ，可见，Cr(VI)在0.00 μg/L~10.0 μg/L的范围内，仪器具有良好的响应，且线性良好。

表2-1校准曲线信息

浓度 (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	$R^2$
Cr(VI) 响应值	0	1924	3911	9865	19254	39675	0.9999

### 2.3 方法的检出限

根据国家标准GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》<sup>[10]</sup>中5.4.2.2要求，采用空白标准偏差法来评估检出限（LOD），即通过分析大量的样品空白或加入最低可接受浓度的样品空白来确定LOD，独立测试的次数应不少于10次（ $n \geq 10$ ），则：

$$LOD = \text{样品空白平均值} + 3s \quad \dots \dots \dots (1)$$

式中：s为样品空白值的标准偏差。

本文采用测定样品空白值计算方法检出限，取10个空白样品分别进行10次独立测试，计算检出限LOD，表2-2提供了详细的测试数据，检出限为10.016 μg/L。在本方法中，样品的称样量为5 g，定容体积为100 mL，根据（1）式计算，可求出本方法检出限为0.2 mg/kg。

表2-2 检出限测定数据

项目	测试数据 (μg/L)
样品空白测定结果	6.75 7.83 8.12 6.23 6.43 8.06 7.45 7.64 8.64 8.32
样品空白平均值	7.547
标准偏差S	0.823
检出限LOD	10.016

### 2.4 方法的精密度和正确度

选取3个已知Cr(VI)含量的固体废物样品（此处分别标记为1#样品、2#样品、3#样品），其所含Cr(VI)的含量分别是1.05 mg/kg、2.53 mg/kg、9.85 mg/kg，准确称取以上三种含量的固体废物样品各5 g于三支250 mL的圆底烧瓶中，分别向1#样品、2#样品、3#样品中添加浓度为1000 mg/L的六价铬标准溶液5 μL、10 μL、25 μL，即加标量分别为1.0 mg/kg、2.0 mg/kg、5.0 mg/kg，代表低、中、高三个加标水平，对加标后的3组样品展开实验分析，每组独立测试6次，然后分别计算每组的加标回收率和精密密度（RSD）数据。其中加标回收率R的测定公式如下：

$$\text{加标回收率} R = (C_1 - C_0) / C_2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

式中：

$C_1$ 为加标之后测定的浓度;

$C_0$ 为加标之前测定的浓度;

$C_2$ 为加入目标物的理论浓度。

精密度 (RSD) 则按照6次独立测试数据的相对标准偏差进行分析计算。

按照2.1.2步骤对3组加标样品进行测试, 每组独立测试6次, 然后分别计算每组的加标回收率和精密度 (RSD) 数据, 测试结果见下表2-3。三组加标样品的正确度在92.0%~98.8% 的范围内, 精密度即相对标准偏差在2.10%~3.83% 的范围内, 满足GB/T 27417-2017 中附录A及附录B对加标回收率和精密度的要求, 即样品测试浓度在1~20 mg/kg的范围内, 方法正确度允许范围为92.0%~98.8%, 精密度允许范围为2.10%~3.83%。

表2-3 加标回收率和精密度测定数据表

项目	1#样品	2#样品	3#样品
加标前样品中Cr(VI) 含量 $C_0$ (mg/kg)	1.05	2.53	9.85
加标量 $C_2$ (mg/kg)	1.0	2.0	5.0
加标后样品Cr(VI) 含量 (mg/kg)	2.07	4.61	15.27
	1.91	4.55	14.90
	1.89	4.52	14.52
	2.03	4.32	14.88
	2.02	4.24	14.39
	1.92	4.51	14.78
加标后样品Cr(VI) 含量平均值 $C_1$ (mg/kg)	1.97	4.46	14.79
加标回收率 (%)	92.0	96.5	98.8
精密度RSD (%)	3.83	3.24	2.10

### 3 结语

本方法利用阳离子交换树脂对固体废物提取液中的干扰离子进行净化分离, 并采用HPLC-ICPMS对不同价态的铬元素进行分离、检测, 相对于分光光度法存在浊度干扰、滴定法检出限过高、火焰原子吸收法易受基质影响的种种局限性, HPLC-ICPMS法检出限更低, 通过离子交换能有效排除基体干扰, 还能同时进行元素形态的分析。且该方法简单便捷, 选择性好, 检出限低, 线性范围宽, 精密度和正

确度高, 在保障结果准确的前提下, 有效提高了检测分析效率, 避免使用有毒有害试剂, 保障了操作人员的安全和环境不受污染, 也为固体废物中Cr(VI) 的检测提供了新的思路。

### 参考文献:

[1] 牟思宇, 谢宇斌, 杨箫滢. 我国固体废物利用处置现状与对策研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(09): 1-10.

[2] 张云, 邹容, 秦繁, 等. 垃圾渗滤液中六价铬浓度的测定与分析[J]. 内江师范学院学报, 2009, 24(S2): 240-241.

[3] 国家环境保护局, 国家技术监督局. 固体废物六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法: GB/T 15555.4-1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.

[4] U.S. Environmental Protection Agency. A alkaline digest ion for hexavalent chromium: EPA 3060A-1996[S] Wshington: U. S. Environmental Protection Agency, 1996.

[5] U. S. Environmental Protection Agency. Chromium hexavalent (colorimetric): EPA 7196A-1992[S] Wshington: U. S. Environmental Protection Agency, 1992.

[6] U. S. Environmental Protection Agency. Determination of dissovded hexavalent chromium in drinking water, groundwater, and industrial wastewater effluents by ion chromatocraphy Revision 3.3 [S]. U.S.: United States Environmental Protection Agency, 1991.

[7] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法: HJ 687-2014[S] 北京: 中国环境科学出版社, 2014.

[8] 吴思霖, 王欣美, 潘晨, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定化妆品中六价铬与三价铬[J]. 分析测试学报, 2019, 38(06): 724-727+733.

[9] 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.

[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 27417-2017合格评定 化学分析方法确认和验证指南[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.