

固体废物中不同形态铬元素测定的实验条件探究

郭鑫^{1,2} 李智^{2*} 曾蕾^{1,2} 陈魏²

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】目的建立可以同时测定固体废物中不同形态铬元素的HPLC-ICPMS方法。方法 固体废物样品经碱性提取剂提取后净化稀释,通过液相系统进行不同形态铬元素的分离,进而由ICPMS系统进行准确测定。结果该方法在0~10.0 μg/L的范围内,仪器具有良好的响应,且线性良好,Cr(III)和Cr(VI)的相关系数均超过0.9999。结论本研究所建立的方法分析时间短,Cr(VI)和Cr(III)峰分离度高,分离效果好,可应用于固体废物中不同形态铬元素的测定。

【关键词】固体废物; HPLC-ICPMS; Cr(III)和Cr(VI)

引言

铬元素已经广泛的应用于现代工业和人类的生产生活中,对生产生活带来了极大的便利,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),三价铬;Cr(VI),六价铬,在不同的环境下,Cr(III)与Cr(VI)可相互转换,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,而固体废物是自然界中Cr(III)和Cr(VI)的主要来源之一^[1-2],其带来的污染是威胁人类发展的重大环境问题,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不同形态铬元素污染的管控,对固体废物中的Cr(III)和Cr(VI)进行准确的定性定量分析,是一项非常重要且意义巨大的工作。

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)。

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。

铬标准品:Cr(III)(1000 mg/L,SB04-1723-2004,国家有色金属及电子材料分析测试中心),Cr(VI)(1000 mg/LGBW(E)080282,上海市计量研究院);质谱调谐液(质量

浓度为1μg/L,美国Agilent)。

1.2 色谱条件

本试验中仪器条件见下表1-1和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 AG ₇ (50 mm×4 mm×10μm)
	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 μL
	洗脱条件	等度洗脱

1.3 标准溶液配制

分别吸取0.1 mL的Cr(III)和Cr(VI)标准溶液于10 mL的棕色容量瓶中,用超纯水稀释定容,制成浓度为10.0 mg/mL的Cr(III)和Cr(VI)混合标准储备溶液,再吸取上述混合储备溶液1.0 mL置于10 mL容量瓶中,依次加入0.1 mol/L EDTA-2Na溶液,2%氨水调节pH值至7.0,以超纯水定容至刻度,50℃下水浴1 h,即得到浓度为1.0 mg/L的混合标准使用溶液,再用液相流动相将1.0 mg/L的混合标准使用溶液依次配制成0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L的标准系列,现配现用。

1.4 固体废物样品的处理

参照HJ 687^[3]进行固体废物的消解,消解完成后对消解液进行抽滤并以硝酸调节pH到7.5±0.5,分取10 mL滤液经

表1-2 ICP-MS仪器工作条件

项目	设置参数
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 Cr

阳离子交换树脂净化后，以流动相稀释20倍，摇匀待测，同步处理2个空白样品。

2 结果与讨论

2.1 HPLC的实验条件优化

2.1.1 HPLC不锈钢管路的预处理

HPLC的不锈钢连接管路中Cr含量比较高 (>13%)，检测过程中会对结果带来本底污染。结合前人研究^[4]，在开

展联机实验前，非常有必要对HPLC系统中所有不锈钢管路进行钝化处理，降低管路系统污染对Cr(VI)测定的不利影响。首先使用30%的磷酸溶液为清洗溶液去除不锈钢管路及整个系统内的污垢，然后配制6 mol/L的硝酸溶液作为钝化剂，使不锈钢管路内表面形成一层光滑致密的氧化膜。其具体操作步骤为：依次使用甲醇、水、30%磷酸溶液、6 mol/L硝酸以及超纯水灌注泵头及进样系统，灌注时液体流速为1 mL/min，时间为1 h，直至测得系统中流出的超纯水pH值为中性时，再以纯甲醇置换出系统内的超纯水。

2.1.2 色谱柱选型

本试验挑选了AG₇、C₈、C₁₈三种不同的色谱柱^[5]同时对10.0 mg/L Cr(VI)和Cr(III)混合标准溶液进行分析，具体色谱参数见表1-3，分离效果色谱图见图1-1。

表2-4 不同色谱柱的运行条件

参数	色谱柱		
	Dionex IonPac AG ₇	Hypersil Gold C ₈	Diamonsil C ₁₈
柱子	Dionex IonPac AG ₇	Hypersil Gold C ₈	Diamonsil C ₁₈
流动相	0.075 mol/L HNO ₃ , 0.6 mmol/L EDTA-2Na, 氨水调节 pH=7.0	0.5 mol/L TBAOH, 0.6 mmol/L EDTA-2Na, 2% CH ₃ OH, pH=7.0	0.5 mol/L TBAOH, 0.6 mmol/L EDTA-2Na, 2% CH ₃ OH, pH=7.0
洗脱方式	等度洗脱	等度洗脱	等度洗脱
流速 (mL/min)	1.0	1.0	1.0
样品进样体积 (μL)	40	40	40
分析时间 (s)	150	600	800

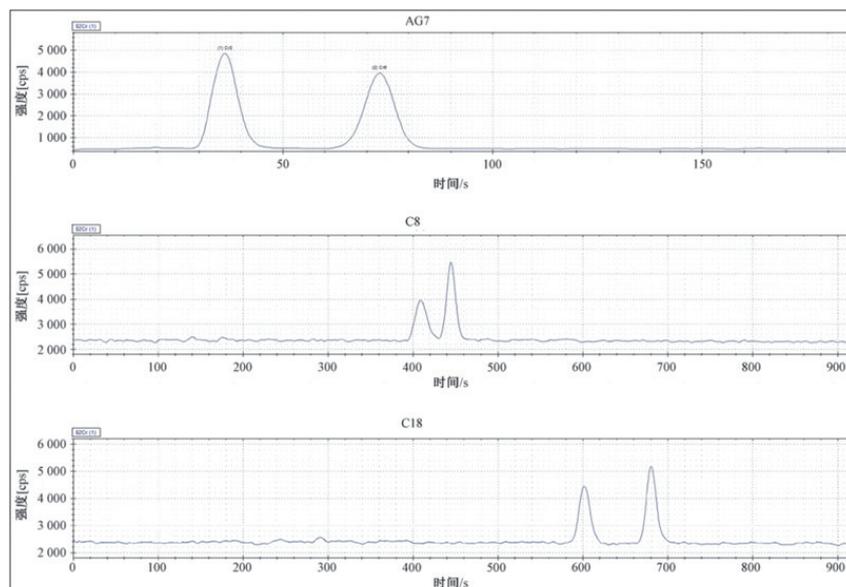


图1-1 三种不同色谱柱的分离效果

由图可知,上述三种色谱柱均能有效分离Cr(VI)和Cr(III)^[6],从分离效果方面考察,AG₇和C₁₈柱的分离效果明显优于C₈柱,峰型尖锐,分离度较好;从出峰时间方面考察,AG₇的分析时间优势非常明显,可在90 s内完全分离Cr(VI)和Cr(III),而C₈的分析时间约为450 s,C₁₈柱的分析时间约为700 s;从信噪比方面考察,C₈和C₁₈远远低于阴离子色谱柱AG₇,AG₇分离检测优势更为突出。除此之外,C₈和C₁₈均为反相色谱柱,分析样品时需要向流动相中加入离子对试剂,以提高色谱柱对目标化合物的保留能力,改善峰型,但离子对试剂的加入,对色谱柱损伤非常大,这种损伤是不可逆的,色谱柱使用寿命大大减少,如果长时间使用,会导致分析时出峰时间缩短,化合物分离度变低等情况,极大地影响了化合物分离效果。因此,基于以上几个方面的检测结果分析,本试验拟选用阴离子交换色谱柱AG₇作为分析柱。

2.2 ICPMS试验条件优化

经过几十年的不断发展,ICPMS的各项应用技术已经非常成熟,故本课题对ICPMS的质谱条件优化仅从以下几个方面展开:ICPMS在检测过程中的干扰可分为质谱端干扰和非质谱端干扰,前者的干扰因素主要源自氧化物、双电荷离子、多原子离子以及歧视效应等^[7],为了确保检测的准确性和灵敏度,在测试前需要进行质谱端条件优化,首先以1.0 μg/L的调谐液(质量浓度为1μg/L的Li、Y、Co、Ce、Ti)对仪器进行调谐,确保仪器的灵敏度和稳定性处于最佳状态,同时,通过调节优化碰撞反应池(ORS八级杆)的条件,消除质谱检测中⁴⁰Ar¹²C⁺与³⁵Cl¹⁶O⁺H⁺对⁵²Cr⁺的光谱学干扰,同时,因联用的HPLC的流动相中含有有机相和高盐物质,进入ICPMS的样品体积过大或膨胀过快,极易引起ICP猝灭,为尽量避免这个问题,可以从以下2种途径来考虑:一是减少矩管中心尺寸,如更换中心尺寸为1.5 mm的矩管;二是在维持矩管中心尺寸为2.5 mm时,将载气流速减少到0.6 L/min,此操作可大大减少流动相中的高盐物质在MS锥口的堆积,另外,当进样量较大时,雾化室容易产生积

液也是导致ICP-MS猝灭的原因,此时应增加蠕动泵的转速(0.45 r/min以上)。

3 结语

本试验主要从HPLC的不锈钢管路预处理、色谱柱选型以及ICPMS的参数设计等方面考察各项实验条件对Cr(VI)和Cr(III)的影响,通过一系列单因子变量实验得出以下结论:选用Dionex IonPac AG₇阴离子色谱柱为分析用柱,用氨水调节流动相0.075 mol/L HNO₃,0.6 mmol/L EDTA-2Na的pH为7.0,ICPMS调谐后优化实验条件,Cr(VI)和Cr(III)分析时间短,峰分离度高,分离效果良好,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检出限更低,还能同时进行元素形态的分析,为固体废物中Cr(VI)和Cr(III)的检测提供了新的思路。

参考文献:

- [1] 蔡峰,徐海.我国固体废物处置的现状与进展[J].现代盐化工,2022,49(01):84-85.
- [2] 赵慈,宋晓聪,矫云阳,等.我国固体废物污染防治战略路径研析[J].环境保护,2021,49(24):52-55.
- [3] 中华人民共和国环境保护部.固体废物六价格的测定碱消解/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.
- [4] 陈山丹,钱志娟,李柏,等.柱后衍生-液相色谱法测定食品接触纸中六价铬[J].化学分析计量,2021,30(3):37-41.
- [5] 童成豹,黄凤妹.HPLC-ICPMS联用测定废水中的三价铬与六价铬[J].西部皮革,2013,35(10):48-51.
- [6] 鲁照玲,胡红云,姚洪.HPLC-ICPMS对环境样品中Cr(III)和Cr(VI)分析研究[J].环境科学与技术,2012,35(S2):230-233+248.
- [7] 刘明理,曹进,丁宏,等.液相色谱-质谱法测定保健食品中的三价铬及六价铬含量[J].食品安全质量检测学报,2017,8(7):2467-2470.