

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.

ZHAO Qing - ling, LI Qing - cai, TAN Xian - feng, et al. Determination of Hexavalent Chromium in Solid Waste by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 103 - 110.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201907290114】

# 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

赵庆令<sup>1,2</sup>, 李清彩<sup>1,2</sup>, 谭现锋<sup>1,2\*</sup>, 安茂国<sup>1,2</sup>, 陈娟<sup>1,2</sup>, 毛秀丽<sup>1,2</sup>

(1. 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地勘局第二地质大队), 山东 济宁 272100;

2. 自然资源部采煤沉陷区综合治理与生态修复工程技术创新中心, 山东 济宁 272100)

**摘要:** 六价铬 Cr(VI) 是建设用地土壤及固体废物环境监测的必测指标之一, 为了配套现行土壤环境质量标准, 建立操作简便、准确精密的 Cr(VI) 前处理和测定方法势在必行。本文采用 0.1 mol/L 磷酸氢二钠溶液 (pH = 9.0) 作为提取剂, 微波炉消解, 在优化的微波消解温度和时间内, 保证了对固体样品基体的破坏作用, 将晶格中的 Cr(VI) 全部释放到溶液中, 并有效抑制了 Cr(III) 氧化。用 0.45 μm 滤膜在 pH = 9.0 条件进行过滤后, 可以将六价铬 (溶液) 与三价铬 (沉淀) 分离, 借助电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - OES) 完成样品溶液中 Cr(VI) 的定量。结果表明: 当样品量为 1.00 g, 微波消解温度为 90℃, 消解时间为 20 min 时能够保证固体废物中 Cr(VI) 的完全提取及准确测定。方法检出限为 0.057 mg/kg, 相对标准偏差 ( $n = 7$ ) 低于 3.20%, 与 HJ 687 标准方法进行比对, 测得的相对偏差介于 -5.6% ~ 7.6%; 实际固体废物中 Cr(VI) 的加标回收率为 94.3% ~ 96.6%。与前人相关的电感耦合等离子体发射光谱法 (检出限 0.83 mg/kg, 加标回收率均值 87.2%) 相比, 本方法的检出限更低, 样品前处理时间更短, 自动化程度高, 可应用于环境监测领域。

**关键词:** 六价铬; 固体废物; 磷酸氢二钠; 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法

**要点:**

(1) 微波消解设备精确的控温技术是保证测试质量的关键。

(2) 筛选了一种简便、高效的针对六价铬的消解试剂。

(3) pH 在 7 ~ 11 时可实现六价铬与三价铬的有效分离。

**中图分类号:** O614.242; O657.31

**文献标识码:** A

铬广泛存在于自然环境中, 在地壳中的丰度约为 0.01%, 主要以三价铬和六价铬的形式存在<sup>[1-3]</sup>。研究表明, 三价铬 Cr(III) 是人体必需的微量元素, 可作为葡萄糖耐受因子的成分协同和增强胰岛素的作用, 参与糖类、蛋白质、脂肪及核酸的代谢<sup>[4]</sup>; 而六价铬 Cr(VI) 有强毒性, 易被人体内许多组织和器官的细胞吸收而积累, 可干扰人体内很多

重要的酶的活性, 损害皮肤<sup>[5]</sup>、肺<sup>[6]</sup>、肝脏<sup>[7]</sup>和肾脏<sup>[8]</sup>等器官组织, 具有致癌、致畸、致突变特性<sup>[9-11]</sup>, 是国际公认的 47 种最危险废物之一。环境中的铬污染主要来自矿石加工、皮革、电镀、冶炼、颜料、油漆及纺织印染等行业铬渣堆存或废水排放, 已被环保部门列为实施总量控制的指标之一。

国内外关于 Cr(VI) 检测的仪器方法主要有:

收稿日期: 2019 - 07 - 29; 修回日期: 2020 - 11 - 12; 接受日期: 2020 - 12 - 06

基金项目: 山东省地质勘查项目 (鲁国土资字 [2016] 328 号)

作者简介: 赵庆令, 硕士, 高级工程师, 从事地质实验测试及环境地质工作。E-mail: zqlzb@126.com。

通讯作者: 谭现锋, 硕士, 研究员, 从事环境地质工作。E-mail: geotan1977@126.com。

紫外可见分光光度法(UV-Vis)<sup>[12]</sup>、火焰原子吸收光谱法(AAS)<sup>[12]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[12]</sup>、离子色谱法(IC)<sup>[13-16]</sup>、高效液相色谱法(HPLC)<sup>[17]</sup>、离子色谱-电感耦合等离子体质谱法(IC-ICP-MS)<sup>[18-19]</sup>、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(HPLC-ICP-MS)<sup>[20-23]</sup>、同位素稀释/高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(ID/HPLC-ICP-MS)<sup>[24]</sup>等。其中,UV-Vis、AAS属于经典方法,应用较为广泛,但是UV-Vis法易受溶液颜色及环境温度波动的影响;AAS法存在线性范围较窄且易受基体干扰的缺点,急需综合性能更佳的检测方法来替代<sup>[12]</sup>。其他新兴方法主要依靠离子色谱柱、液相色谱柱的分离特性率先实现Cr(Ⅲ)与Cr(Ⅵ)的分离,再利用联用技术(如ICP-MS)完成Cr(Ⅵ)的定量分析。鉴于这些技术受限于色谱柱的柱容量,同样存在着线性范围较窄的缺点,因此这些技术较多地应用于水质、食品、日用品中痕量Cr(Ⅵ)的检测等领域<sup>[14-24]</sup>。另外,离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪、高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪设备的价格较为昂贵,操作技能要求较高,难以得到推广应用。因此,研究操作简便、准确精密的Cr(Ⅵ)前处理和测定方法势在必行,以对土壤、固体废物中的Cr(Ⅵ)进行精确的监测和控制,为固体废物的无害化、减量化、资源化处理提供有力的数据保障。

微波消解技术是指当微波穿过溶液时,在振荡电场的取向作用下产生的热运动加剧了溶剂结构的无序化,形成了相对封闭的“体加热”,这种特殊加热方式具有消解能力强、选择性好、通用性强、绿色环保等显著特点<sup>[25-26]</sup>。张杰芳等<sup>[12]</sup>采用微波消解,ICP-OES法测定了煤灰中的Cr(Ⅵ),当样品量为0.2g,微波消解温度为90℃,消解时间为60min时能够保证煤灰中Cr(Ⅵ)的完全提取。方法检出限为0.83mg/kg,实际样品加标回收率平均为87.2%。但是,该方法采用的消解试剂是氢氧化钠-碳酸氢钠溶液,该消解溶液的碱性偏强,容易致使部分三价铬以Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>形式浸出,需要调节浸出液的pH以氢氧化铁共沉淀法消除Cr(Ⅲ)的影响。本文在前人工作的基础上,在规定的温度和时间,采用特定pH值的碱性体系保证了对固体样品基体的破坏作用,将晶格中的Cr(Ⅵ)全部释放到溶液中;加入含Mg<sup>2+</sup>的磷酸缓冲溶液可以有效抑制Cr(Ⅲ)的氧化。无需专门调节浸出液的pH值,采用0.45μm的滤膜进行一次过滤后,即可有效保障六

价铬(溶液)与三价铬(沉淀)发生分离,借助ICP-OES实现了固体废物中Cr(Ⅵ)的快速、定量分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

Mars 6型微波消解仪(美国CEM公司),配有聚四氟乙烯耐压消解罐。主要工作条件如下:加热功率900W;升温时间5min;消解温度90℃;消解时间20min。

5110型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Agilent公司)。主要工作条件如下:垂直观测高度8mm;雾化气流速0.7L/min;发射功率1200W;蠕动泵速50r/min;等离子气流速12.0L/min;稳定时间20s;辅助气流速1.0L/min;积分时间10s;铬元素分析谱线为Cr 267.716nm。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

0.1mol/L磷酸氢二钠溶液(pH=9.0):准确称取35.810g十二水磷酸氢二钠溶解在800mL水中,然后转移至1000mL容量瓶中,稀释定容,形成pH=9.0的0.1mol/L磷酸氢二钠溶液。

铬标准储备溶液(1000mg/L):准确称取2.8289g干燥后的重铬酸钾溶解在水中,转移至1000mL容量瓶中,用水稀释定容,配制成1000mg/L的铬标准溶液。

十二水磷酸氢二钠、无水氯化镁等试剂均为分析纯;重铬酸钾为光谱纯;实验用水为二次纯化水。

### 1.3 样品前处理

称取1.0000g固体废物样品(从济南市某铬盐化工厂采集的铬渣废物及其堆积区的污染土壤<sup>[27]</sup>)于70mL聚四氟乙烯消解罐中,加入0.1mol/L磷酸氢二钠溶液(pH=9.0)20mL,同时加入200mg无水氯化镁,然后将消解罐置于微波消解仪内。消解完毕后,取下消解罐,冷却至室温。将消解液通过0.45μm滤膜进行过滤,将此滤液转移至100mL容量瓶中,采用二次纯化水定容后摇匀,待测。

### 1.4 标准曲线绘制

配制一系列铬浓度分别为0、0.1、0.5、1、5、10、50、100、200mg/L的标准曲线溶液,将仪器调节至最佳状态,进样测定。以配制的铬系列标准溶液的浓度(0~200mg/L)为横坐标,与其对应的峰面积值为纵坐标绘制标准曲线,其线性相关系数大于0.9990。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品消解试剂的选择

铬属于多价态金属元素,价态可以从-2价到

+6 价。但在自然界中,主要以 Cr(III) 和 Cr(VI) 形式存在于土壤中<sup>[1]</sup>。如图 1 所示,Cr(VI) 在全部 pH 范围内都是水溶性的,氧化性强,活性高,不易被土壤胶体吸附,迁移性强。Cr(III) 的存在形态受 pH 的影响较大,在强酸性 (pH < 3.7) 土壤中,以  $\text{Cr}^{3+}$  存在;在  $3.7 < \text{pH} < 6.0$  时,以  $\text{CrOH}^{2+}$  存在;在弱酸性至碱性 ( $6.3 < \text{pH} < 11.3$ ) 土壤中,趋于生成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  沉淀;当  $\text{pH} > 11.3$  时,Cr(III) 重新溶解进入水体系,以易溶解的  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  形式存在,则土壤对铬的吸附量减小。鉴于此,在  $6.3 < \text{pH} < 11.3$  条件下,通过过滤沉淀可以实现 Cr(VI) 与 Cr(III) 的分离<sup>[28]</sup>。

样品消解方案应遵循的设计基本原则:①消解条件不能诱导天然 Cr(VI) 还原;②消解条件不能引起天然 Cr(III) 氧化;③消解溶液必须溶解所有形式的 Cr(VI);④待测溶液中的 Cr(VI) 与 Cr(III) 有效分离。因此,高氯酸盐、高锰酸盐、过氧化物等氧化性物质和硫化物、柠檬酸盐、酒石酸盐等还原性物质均不适用。盐酸、磷酸二氢钠等酸性物质和氢氧化钠、磷酸钠等强碱性物质也不适用。

本文进一步探讨了不具明显氧化还原性质的中性-弱碱性物质(硫酸钠、碳酸钠、磷酸氢二钠)的

适用性。如表 1 所示, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  具有较高的溶解性,溶解度为 220g/mL,对 Cr(III) 的水解沉淀并没有起到明显的促进作用; $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$  在水溶液中是不存在的,主要是因为发生了双水解反应; $\text{CrPO}_4$  的溶解度小于  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的溶解度 ( $6.3 \times 10^{-31} \text{g/mL}$ ),并且磷酸铬的化学性质极其稳定,不溶于水、盐酸及王水,仅与近沸硫酸或强碱作用<sup>[28]</sup>。鉴于此,本文选择了 0.1mol/L 磷酸氢二钠溶液 (pH = 9.0) 作为消解试剂。

## 2.2 微波消解条件的优化

### 2.2.1 消解时间

采用微波消解技术消解样品时,由于消解目标物、仪器类型、消解试剂类型等条件不同,所建立的微波升温程序也有相应的变化,并不完全一致,但微波消解时间一般在 10 ~ 120min 之间<sup>[12,25-26]</sup>。本研究在现有方法的基础上,对微波消解时间进行优化,称取 1.0000g 固体废物样品,添加消解试剂,按照样品前处理流程,设置 5min 升温时间,将样品加热到 90℃ 后,消解时间分别设定为 0、5、10、20、30、40、50、60min,重点考察短时间消解能否有效提取固体废物中 Cr(VI)。

在不同微波消解时间下实验测试结果如图 2 所示。结果表明,随着微波消解时间由 0min 延长到 10min,Cr(VI) 提取量快速上升,之后消解时间继续延长到 60min,Cr(VI) 提取量基本趋于稳定。由此可以得知,10min 的微波消解时间即可使样品中 Cr(VI) 全部提取。为确保消解质量,本研究选择 20min 作为最佳微波消解时间。

### 2.2.2 消解温度

采用《六价铬的碱消解法》(US EPA 3060A) 和《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) 对 Cr(VI) 进行碱性提取时,加热温度均定为 90℃。本研究尝试对提取污染土壤中 Cr(VI) 的微波消解温度进行优化。称取 1.0000g 土壤样品,添加消解试剂,按照样品前处理

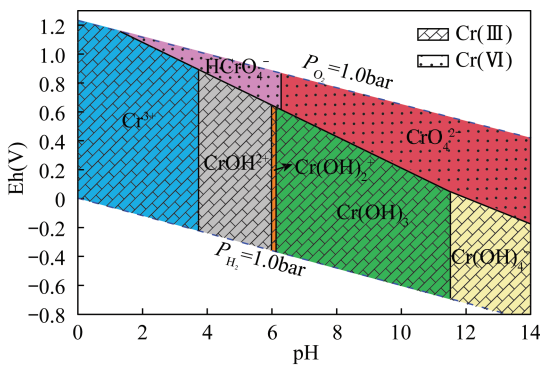


图 1 铬元素的 pH-Eh 相图(据文献[1]修改)

Fig. 1 pH-Eh phase diagram of chromium (modified from Reference [1])

表 1 消解试剂的选择

Table 1 Selection of digestion reagents

消解试剂	铬盐	溶解度 (g/mL)	在含 Cr(III) 水溶液中的反应	适用性
硫酸钠	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	220	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$	不适用
碳酸钠	$\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$	不存在	$3\text{CO}_3^{2-} + 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$	适用
磷酸氢二钠	$\text{CrPO}_4$	$< 6.3 \times 10^{-31}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrPO}_4 \downarrow + \text{H}^+$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrPO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	较适用

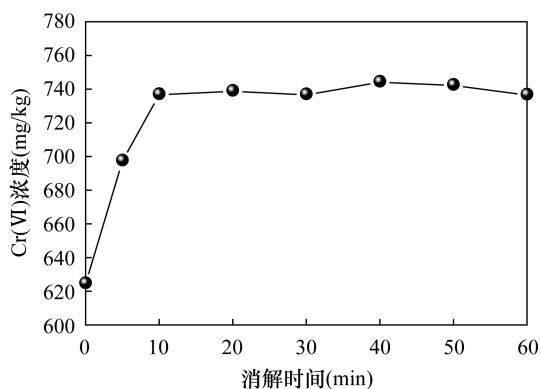


图2 微波消解时间与Cr(VI)浓度的关系

Fig. 2 Relationship between microwave digestion time and Cr(VI) concentration

步骤,设置5min升温时间,将样品分别加热到指定温度75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃、105℃,保持20min。消解完毕后,使用ICP-OES测定消解液中的Cr(VI)含量。

不同微波消解温度下样品中Cr(VI)测试结果如图3所示。结果表明,微波消解最终温度为85~100℃时,Cr(VI)测定值基本保持稳定。但随着微波消解最终温度不断上升,测得的Cr(VI)含量呈现增加趋势,在105℃达到最高值,这可能是由于随着温度的上升,样品中部分Cr(III)被氧化为Cr(VI),造成了Cr(VI)含量增加所致。综合考虑消解效率及能耗,本实验选择最佳的微波消解温度为90℃。

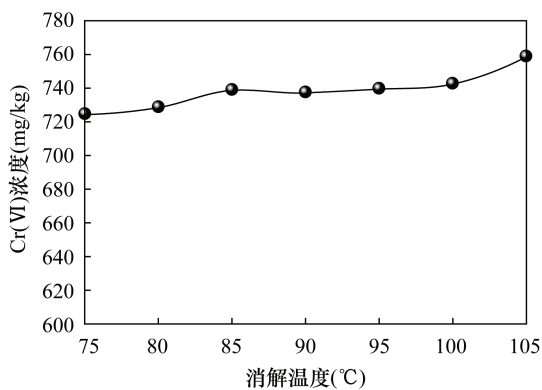


图3 微波消解温度与Cr(VI)浸出浓度的关系

Fig. 3 Relationship between microwave digestion temperature and Cr(VI) leaching concentration

### 2.3 三氧化二铬的影响

为了考察样品中三氧化二铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )是否会对Cr(VI)的测定产生影响,在1.00g样品中分别加入0、0.10、0.50g的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,使样品的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量大约为

0%、9.1%、33.3%,按照样品前处理及分析测定流程测定Cr(VI)含量,以评估 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 对Cr(VI)测定的影响情况。如图4所示, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量为9.1%时,对Cr(VI)测定影响不大;当 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量达到33.3%时,对Cr(VI)测定有轻微影响,可以通过系数扣除法消除影响即可满足测试要求。

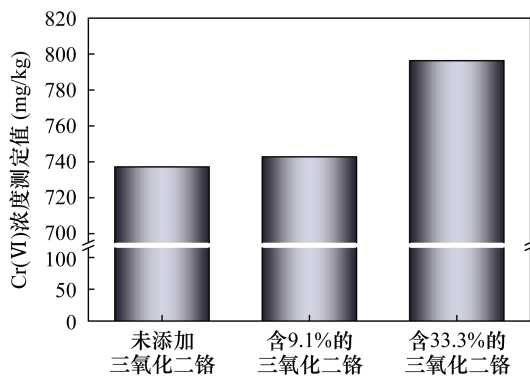
图4 三氧化二铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )对Cr(VI)测定的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on the determination of Cr(VI)

## 2.4 分析方法评价

### 2.4.1 方法检出限

在本方法拟定的实验条件下,按照试样消解步骤制备12份空白溶液进行测定,计算其标准偏差,以3倍的标准偏差乘以稀释倍数计算方法检出限。结果表明,测定结果的标准偏差为0.019mg/kg,检出限为0.057mg/kg。相比张杰芳等<sup>[12]</sup>采用微波碱消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定煤灰中Cr(VI)的方法(检出限为0.83mg/kg),本方法的检出限有明显优势。

### 2.4.2 方法精密度和准确度

采集含Cr(VI)浓度分别约为20、700、5500mg/kg的铬污染土壤、铬渣等不同基体的代表性固体废物样品,按照规定的分析步骤进行精密度测定。各平行测定7次,测定结果见表2。高、中、低三种浓度固体废物中Cr(VI)测定结果的相对标准偏差(RSD,  $n=7$ )均小于5%,说明采用此方法测定Cr(VI)的精密度较好。

对Cr(VI)浓度分别为19.88mg/kg、712.1mg/kg、5519mg/kg的固体废物样品,按照HJ 687—2014进行方法比对验证。由表2测定结果可知,低、中、高三种不同含量固体废物样品所测定的相对偏差分别为13.19%、-1.37%和-5.60%。造成这种现象的原因,可能与HJ 687采用二次过滤关系

密切,当 Cr(VI) 含量低时,二次过滤时容易吸附少量的 Cr(VI) 致使其损耗;而 Cr(VI) 含量较高时,尽管采用了二次过滤控制措施,但由于缺少土壤基体颗粒(第一次过滤滤掉了)的缓冲保护,还是造成了一定量的 Cr(III) 沾污。不过,两种方法比对的相对偏差还是能够满足生态环境部《重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范》中  $\pm 10\%$  的质量要求。

另外,参照本方法的分析步骤进行加标回收率测定。由表 2 可知,高、中、低三种浓度固体废物的加标回收率为 94.3% ~ 96.6%,均值为 95.3%,优于张杰芳等<sup>[12]</sup>测定煤灰中 Cr(VI) 的方法(加标回收率为 83.5% ~ 89.6%,均值为 87.2%)。由此可见,本文采用了与张杰芳等<sup>[12]</sup>基本相同的仪器设备测定固体废物中的 Cr(VI),但本方法的测试质量明显优于张杰芳等<sup>[12]</sup>测试效果。主要是因为本方法采用了特定 pH 的碱性消解试剂,既保障了 Cr(VI) 的全部浸出,又控制了 Cr(III) 的释放,省略了张杰芳等<sup>[12]</sup>实验中采用氢氧化铁共沉淀法去除 Cr(III) 的环节。在简化样品前处理流程的同时,也促进了测试质量的明显提升。

表 2 方法精密度及加标回收率试验

Table 2 Precision and recovery tests of the method

测试项目	试样浓度 A	试样浓度 B	试样浓度 C
7 次测定值 (mg/kg)	19.83 19.08	696.2 735.5	5567 5476
	20.43 19.38	722.9 714.8	5436 5551
	20.67 20.40	719.3 701.4	5523 5552
	19.37	694.3	5528
平均值(mg/kg)	19.88	712.1	5519
标准偏差(mg/kg)	0.62	15.30	46.97
RSD(%)	3.14	2.15	0.85
HJ 687 测定值(mg/kg)	18.42	721.9	5837
相对偏差(%)	7.62	-1.37	-5.60
Cr(VI) 加标量( $\mu\text{g}$ )	20	500	5000
加标后测定值(mg/kg)	38.91	1195	10232
加标回收率(%)	95.2	96.6	94.3

### 3 结论

针对固体废物中 Cr(VI) 含量范围跨度大、基体成分复杂、常规的加热回流浸取法控温效果差、加热效率低等现状,本研究将消解能力强、自动化程度高的微波消解法与干扰小、线性范围宽、运行成本相对较低的电感耦合等离子体发射光谱法相结合,确定了以 0.1 mol/L 的磷酸氢二钠溶液作为消解试剂,简化了前处理程序,建立了固体废物及铬污染土壤中

Cr(VI) 的微波消解-电感耦合等离子体发射光谱分析测定方法。

与标准方法 HJ 687—2014 相比,本文建立的方法更适用于大批量样品的 Cr(VI) 检测分析,检出限更低,样品前处理时间更短,线性范围有所拓展,质控参数均优于国内外相关标准,可应用于环境监测分析领域。

### 4 参考文献

- [1] Tran H N, Nguyen D T, Le G T, et al. Adsorption mechanism of hexavalent chromium onto layered double hydroxides - based adsorbents: A systematic in - depth review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 258 - 270.
- [2] Zhao P D, Zhang H, Yu J, et al. Conditions for mutual conversion of Cr(III) and Cr(VI) in aluminum chromium slag [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 506 - 513.
- [3] Dhal B, Thatoi H N, Das N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250 - 251: 272 - 291.
- [4] 陈丽琼, 霍巨垣, 王欣, 等. 六价铬测定方法研究进展 [J]. 理化检验 (化学分册), 2015, 51 (8): 1208 - 1212.  
Chen L Q, Huo J Y, Wang X, et al. Recent advances of researches on determination of hexavalent chromium [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(8): 1208 - 1212.
- [5] Cao X Y, Wang S, Bi R C, et al. Toxic effects of Cr(VI) on the bovine hemoglobin and human vascular endothelial cells: Molecular interaction and cell damage [J]. Chemosphere, 2019, 222: 355 - 363.
- [6] Rager J E, Mina S M, Chappell G A, et al. Review of transcriptomic responses to hexavalent chromium exposure in lung cells supports a role of epigenetic mediators in carcinogenesis [J]. Toxicology Letters, 2019, 305: 40 - 50.
- [7] Zhao Y, Yan J, Li A P, et al. Bone marrow mesenchymal stem cells could reduce the toxic effects of hexavalent chromium on the liver by decreasing endoplasmic reticulum stress - mediated apoptosis via SIRT1/HIF - 1 $\alpha$  signaling pathway in rats [J]. Toxicology Letters, 2019, 310: 31 - 38.
- [8] Yin F, Yan J, Zhao Y, et al. Bone marrow mesenchymal stem cells repair Cr(VI) - injured kidney by regulating

- mitochondria - mediated apoptosis and mitophagy mediated *via* the MAPK signaling pathway [ J ]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 176: 234 - 241.
- [9] des Marias T L, Costa M. Mechanisms of chromium - induced toxicity [ J ]. *Current Opinion in Toxicology*, 2019, 14: 1 - 7.
- [10] Chen Q Y, Murphy A, Sun H, et al. Molecular and epigenetic mechanisms of Cr ( VI ) - induced carcinogenesis [ J ]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2019, 377: 114636.
- [11] Santonen T, Alimonti A, Bocca B, et al. Setting up a collaborative European human biological monitoring study on occupational exposure to hexavalent chromium [ J ]. *Environmental Research*, 2019, 177: 108583.
- [12] 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.  
Zhang J F, Yan Y L, Xia C L, et al. Determination of Cr ( VI ) in coal ash by microwave alkaline digestion and inductively coupled plasma - optical emission spectrometry [ J ]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(1): 46 - 51.
- [13] 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.  
Zhang T, Cai W T, Liu J W, et al. Determination of hexavalent chromium in soil samples by ultrasound - assisted extraction ion chromatography [ J ]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(11): 1384 - 1387.
- [14] Miyake Y, Tokumura M, Iwazaki Y, et al. Determination of hexavalent chromium concentration in industrial waste incinerator stack gas by using a modified ion chromatography with post - column derivatization method [ J ]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1502: 24 - 29.
- [15] 巢静波, 史乃捷, 陈扬, 等. 衍生液注入控制 - 离子色谱法同时测定环境水样中的三价铬和六价铬 [ J ]. *环境化学*, 2016, 35(1): 67 - 74.  
Chao J B, Shi N J, Chen Y, et al. Simultaneous determination of trivalent and hexavalent chromium in environmental waters by ion chromatography with derivatization reagent injection - control technique [ J ]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(1): 67 - 74.
- [16] 虞锐鹏, 胡忠阳, 叶明立, 等. 快速溶剂萃取 - 离子色谱法同时测定塑料中的三价铬和六价铬 [ J ]. *色谱*, 2012, 30(4): 409 - 413.  
Yu R P, Hu Z Y, Ye M L, et al. Simultaneous determination of trivalent chromium and hexavalent chromium in plastics by accelerated solvent extraction - ion chromatography [ J ]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2012, 30(4): 409 - 413.
- [17] Olonkwoh S S, Bakar N K A. A simple method for chromium speciation analysis in contaminated water using APDC and a pre - heated glass tube followed by HPLC - PDA [ J ]. *Talanta*, 2018, 181: 401 - 409.
- [18] 田勇, 刘崇华, 方晗, 等. 共沉淀法辅助分离 - 离子色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定玩具材料中三价铬及超痕量六价铬 [ J ]. *分析测试学报*, 2015, 34(6): 706 - 710.  
Tian Y, Liu C H, Fang H, et al. Determination of Cr ( III ) and ultratrace Cr ( VI ) in toy materials by co - precipitation assisted separation - ion chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry [ J ]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2015, 34(6): 706 - 710.
- [19] 刀谱, 吕怡兵, 滕恩江, 等. 离子色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用测定大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 中的六价铬 [ J ]. *色谱*, 2014, 32(9): 936 - 941.  
Dao X, Lv Y B, Teng E J, et al. Determination of hexavalent chromium in atmospheric particles PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [ J ]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 936 - 941.
- [20] 倪张林, 汤富彬, 屈明华, 等. 微波灰化 - 液相色谱 - 电感耦合等离子体质谱联用测定干食用菌中的三价铬和六价铬 [ J ]. *色谱*, 2014, 32(2): 174 - 178.  
Ni Z L, Tang F B, Qu M H, et al. Determination of trivalent chromium and hexavalent chromium in dried edible fungi by microwave ashing - liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [ J ]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(2): 174 - 178.
- [21] Gao L, Gao B, Xu D Y, et al. *In - situ* measurement of labile Cr ( III ) and Cr ( VI ) in water using diffusive gradients in thin - films ( DGT ) [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 1161 - 1167.
- [22] Catalani S, Fostinelli J, Gilberti M E, et al. Application of a metal free high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry ( HPLC - ICP - MS ) for the determination of chromium species in drinking and tap water [ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 387: 31 - 37.
- [23] Heitland P, Blohm M, Breuer C, et al. Application of ICP - MS and HPLC - ICP - MS for diagnosis and therapy of a severe intoxication with hexavalent chromium and inorganic arsenic [ J ]. *Journal of Trace Elements in*

Medicine and Biology,2017,41:36-40.

[24] Drinčić A, Zuliani T, Šančar J, et al. Determination of hexavalent Cr in river sediments by speciated isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Science of the Total Environment, 2018, 637-638: 1286-1294.

[25] Lu Y, Li G, Liu W, et al. The application of micro-wave digestion in decomposing some refractory ore samples with solid fusion agent [J]. Talanta, 2018, 186: 538-544.

[26] Muller E I, Muller C C, Souza J P, et al. Green microwave-assisted wet digestion method of carbohydrate-rich foods with hydrogen peroxide using single reaction chamber and further elemental determination using ICP-OES and ICP-MS [J]. Microchemical Journal, 2017, 134:

257-261.

[27] 赵庆令,安茂国,陈洪年,等.济南市某废弃化工厂区域土壤地球化学特征研究[J].岩矿测试,2018,37(2):201-208.

Zhao Q L, An M G, Chen H N, et al. Research on geochemical characteristic of soil in a chemical industrial factory site in Jinan City [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2):201-208.

[28] 安茂国,赵庆令,谭现锋,等.化学还原-稳定化联合修复铬污染场地土壤的效果研究[J].岩矿测试,2019,38(2):204-211.

An M G, Zhao Q L, Tan X F, et al. Research on the effect of chemical reduction-stabilization combined remediation of Cr-contaminated soil [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(2):204-211.

## Determination of Hexavalent Chromium in Solid Waste by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion

ZHAO Qing-ling<sup>1,2</sup>, LI Qing-cai<sup>1,2</sup>, TAN Xian-feng<sup>1,2\*</sup>, AN Mao-guo<sup>1,2</sup>, CHEN Juan<sup>1,2</sup>, MAO Xiu-li<sup>1,2</sup>

(1. Lunan Geo-engineering Exploration Institute of Shandong Province (No. 2 Geology Group, Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources), Jining 272100, China;

2. Technology Innovation Center of Integrated Management and Ecological Restoration for Mining Subsidence Area, Ministry of Natural Resources, Jining 272100, China)

### HIGHLIGHTS

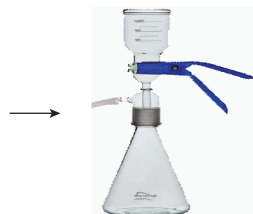
(1) Accurate temperature control technology of microwave digestion equipment was the key to ensure the test quality.

(2) A simple and efficient digestion reagent for hexavalent chromium determination was screened.

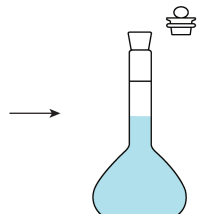
(3) Effective separation between hexavalent and trivalent chromium can be achieved at pH 7-11.



Microwave digestion



Filter



Constant volume



Detection

**ABSTRACT**

**BACKGROUND:** Hexavalent chromium is one of the necessary indices for monitoring the soil environment of solid waste and construction land.

**OBJECTIVES:** To establish a simple, accurate and precise method for the determination of Cr(VI).

**METHODS:** Using 0.1mol/L disodium hydrogen phosphate solution (pH = 9.0) as the extractant, the sample was treated by microwave digestion at the optimized temperature and time, ensuring the destruction of the solid sample matrix. All Cr(VI) in the lattice was dissolved into the solution, and oxidation of Cr(III) was effectively inhibited. The hexavalent chromium (solution) and trivalent chromium (precipitation) was separated by 0.45 $\mu$ m filter membrane at pH = 9.0. Cr(VI) in the sample solution, and the content of Cr(VI) was determined by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP – OES).

**RESULTS:** When the sample quantity was 1.00g, the microwave digestion temperature was 90 $^{\circ}$ C, and the digestion time was 20min, the complete extraction and accurate determination of Cr(VI) in solid waste was guaranteed. The detection limit was 0.057mg/kg, the relative standard deviation ( $n=7$ ) was lower than 3.20%, compared with HJ 687 standard method, the relative deviation is -5.6% - 7.6%, and the recoveries of Cr(VI) in solid waste were 94.3% and 96.6%. Compared with the previous ICP – OES method with the detection limit of 0.83mg/kg and recovery of 87.2%, the detection limit of this method was lower by 10 times.

**CONCLUSIONS:** The proposed method has a lower detection limit, short sample pretreatment time, and high degree of automation and can be widely used in the field of environment monitoring.

**KEY WORDS:** Cr(VI); solid waste; disodium hydrogen phosphate; microwave digestion; inductively coupled plasma – optical emission spectrometry