

褚琳琳, 王静云, 金晓霞, 等. 碱溶液提取-离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中六价铬[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 826-835.

CHU Linlin, WANG Jingyun, JIN Xiaoxia, et al. Determination of Hexavalent Chromium in Soil by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Alkaline Digestion-Ion Exchange[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 826-835.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202203240060】

## 碱溶液提取-离子交换-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中六价铬

褚琳琳, 王静云, 金晓霞\*, 汪碧芬, 孔翠羽  
(山东省威海生态环境监测中心, 山东 威海 264200)

**摘要:** 六价铬 Cr(VI) 是建设用地土壤基本监测指标之一, 开展土壤六价铬监测在环境污染防治中具有重要意义。目前测定土壤 Cr(VI) 的标准方法为火焰原子吸收分光光度法 (FAAS), 其检出限为 0.5 mg/kg, 难以满足低浓度土壤样品中 Cr(VI) 的分析。本文采用氢氧化钠-碳酸钠溶液提取土壤中的 Cr(VI), 建立了一种使用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 结合阳离子交换测定土壤中低浓度 Cr(VI) 的方法。结果表明, 将碱性提取液稀释 10 倍并加入 3.5 g 阳离子交换树脂后, 溶解性总固体 (TDS) 质量分数从 2.4% 降低为 0.17%, 基体干扰大幅度降低。同时, 由于离子交换过程溶出氢离子, 使得 pH 达到适宜的检测范围 (7.5 ± 0.5)。此外, 优化了前处理条件, 提取温度为 90~95℃、搅拌速度 300 r/min、加热时间 70 min 时, Cr(VI) 提取效果最佳, 相对误差 (RE) 仅 -1.7%。本方法相对标准偏差 (RSD) 为 3.1%~5.9%, 平均相对误差介于 -3.8%~-1.1%。使用 *F* 检验及 *t* 检验比较了 ICP-MS 法与 FAAS 法测试高、中、低三种浓度标准物质的结果, 二者无显著性差异。由于本法采取稀释、离子交换、内标法等方式降低了基体干扰, 结合 ICP-MS 自身灵敏度高、准确性好的特点, 使得方法检出限 (MDL) 达到 0.061 mg/kg, 显著低于 FAAS 法检出限 (0.5 mg/kg), 可用于低浓度土壤 Cr(VI) 样品的测定。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 火焰原子吸收分光光度法; 离子交换; 氢氧化钠-碳酸钠溶液提取; 六价铬

**要点:**

- (1) 添加阳离子交换树脂除去碱液中大部分阳离子, 可减少土壤提取液中的干扰物质, 连续测试稳定性强。
- (2) 采取稀释、添加交换树脂、使用内标法、优化仪器条件等方式能够降低方法检出限。
- (3) 土壤中有还原性物质存在时, 需着重将提取液的 pH 范围控制在 7.5 ± 0.5, 防止六价铬回收率降低。

中图分类号: O657.63; O657.31; S151.93 文献标识码: A

铬是自然界中普遍存在的一种重金属元素, 在土壤中分布极广。根据《土壤环境背景值研究概论》记载, 全国土壤 (A 层) 环境背景值为 2.2~166.6 mg/kg, 平均背景值为 54 mg/kg<sup>[1]</sup>, 其污染源主要来自土壤母

质、大气沉降、工业、农业、交通等<sup>[2]</sup>。土壤中铬主要有三价及六价两种价态, 二者在一定条件下可以相互转化。两种价态的铬毒性与化学行为相差极大, 三价铬 Cr(III) 危害性小, 是生物体所必需的微量元素; 而

收稿日期: 2022-03-24; 修回日期: 2022-05-14; 接受日期: 2022-05-24

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目青年项目 (GJJ190613); 山东省高等学校优秀青年创新团队“化学生物学与药学分

析创新团队”项目 (2019KJM008)

第一作者: 褚琳琳, 硕士, 工程师, 主要从事环境样品分析测试工作。E-mail: linlinchu@yeah.net。

通信作者: 金晓霞, 硕士, 高级工程师, 主要从事环境监测工作。E-mail: jcxjxx@126.com。

六价铬 Cr(VI) 具有强毒性<sup>[3]</sup>, 主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在, 为强致癌物质, 并易在人体内积蓄<sup>[4]</sup>。因此, 铬的形态学研究越来越受到重视。

目前, Cr(VI) 的检测方法有分光光度法(UV)<sup>[5-6]</sup>、离子色谱法(IC)<sup>[7-8]</sup>、火焰原子吸收分光光度法(FAAS)<sup>[9-13]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[14-15]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[16-17]</sup> 以及各种联用技术<sup>[18-22]</sup>。其中分光光度法干扰因素多, 而各种联用技术成本高, 应用有局限性。2022年2月, 国务院发布了《关于开展第三次全国土壤普查的通知》, 2022年起全国开展第三次土壤普查, 山东省将土壤 Cr(VI) 作为重要的化学性状普查内容, 全省 119 个土壤监测点均包含 Cr(VI) 的测试。此次 Cr(VI) 监测指定方法为《土壤和沉积物 Cr(VI) 的测定 碱溶液提取-原子吸收分光光度法》(HJ 1082—2019)。该方法使用氢氧化钠-碳酸钠碱溶液作为萃取液进行 Cr(VI) 提取, 曲线点与样品采取同样的前处理方式从而消除基体干扰, 达到精密度高、准确性好的测试效果。此外, 该方法实际应用时仪器维护费用低, 操作简单, 目前被环境领域广泛应用。但 FAAS 法测定下限为 2.0mg/kg, 与《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018) 中规定的浓度限值在一个数量级(第一类用地中土壤六价铬的风险筛选值为 3.0mg/kg, 第二类用地为 5.7mg/kg)。Cr(VI) 因水剪性强、易迁移, 不容易被土壤固定, 且其氧化剪性强易被土壤中的有机质等还原为 Cr(III), 因此自然界中土壤 Cr(VI) 浓度较低。Xiao 等<sup>[23]</sup> 对 7 种有代表性的表层土(0~20cm) 进行了 Cr(VI) 分析, 测定结果分别为 0.23、0.46、0.22、0.35、0.53、0.34、0.21mg/kg, 绝大部分低于 HJ 1082—2019 给定的检出限(0.5mg/kg); Madler 等<sup>[24]</sup> 对 7 种湖泊沉积物进行测试, Cr(VI) 浓度均低于 0.5mg/kg。可见根据自然界中实际样品的 Cr(VI) 浓度, 若使用 FAAS 法测试, 将有大量土壤样品 Cr(VI) 未检出, 失去普查的意义。此外, 采用碱溶液提取, FAAS 测定的方法容易堵塞燃烧头, 造成火焰能量下降、信号不稳定等影响<sup>[14-15]</sup>, 在测试批量样品时优势不明显。建立能批量、稳定地测试低浓度土壤 Cr(VI) 的方法迫在眉睫。

为得到低检出限, 本文使用仪器灵敏度更高的 ICP-MS 测定 Cr(VI)。由于碱溶液提取法产生的高盐对 ICP-MS 内标回收率影响较大, 本文将提取液稀释后利用强酸性阳离子交换树脂进行离子交换, 以去除提取液中大量的阳离子, 从而使溶解性总固体降

低; 同时结合内标法, 通过内标物质对基质干扰进行系数校正从而进一步降低基体效应。实验过程中研究了树脂的最佳投加量, 避免树脂过量而影响检测结果, 通过分析基体消除机理确定了碱溶液提取条件, 并与 FAAS 法测定结果进行对比, 验证了本文方法应用于大批量土壤样品中 Cr(VI) 的检测效果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要试剂

7700X 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); AA6880 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司); JTLY-70A 型磁力搅拌水浴锅(常州金坛良友仪器有限公司); AG204 型电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; 抽滤器(杭州谱育科技发展有限公司); ST3100C 电导率测定仪(美国 OHAUS 公司)。

500mg/L 六价铬标准储备液 GBW(E) 080377(国家标准物质认证中心); 20mg/L 六价铬标准使用液: 移取 10.00mL 六价铬标准储备液 GBW(E) 080377 于 250mL 容量瓶中定容; 有证土壤六价铬标准样品 RMH-A048(28.8±2.7mg/kg, 东莞市恒准标物计量研究院有限公司)、RMU041(5.10±0.67mg/kg, 东莞市精析标物计量科技有限公司)、GBW(E) 070251(0.92±0.09mg/kg, 国家标准物质认证中心)。

732 型强酸性阳离子交换树脂(001×7, AR)。

无水碳酸钠: 分析纯(天津市科密欧化学试剂有限公司); 无水磷酸氢二钾、磷酸二氢钾: 分析纯(国药集团化学试剂有限公司); 磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液(pH=7): 称取 87.1g 磷酸氢二钾( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )和 68.0g 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), 用去离子水定容至 1L。无水氯化镁: 优级纯(天津光复试剂有限公司); 氢氧化钠: 分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

碱性提取液(pH>11.5): 称取 30g 碳酸钠和 20g 氢氧化钠, 用去离子水定容至 1L, 转移至聚乙烯瓶中密封保存。氯化镁溶液(407.9g/L)。硝酸: 超级纯, ≥65%(美国默克化工公司)。

1μg/L 的<sup>6</sup>Li、Sc、Ge、In、Rh、Tb、Lu、Bi 内标混合溶液 5188-6525(美国 Agilent 公司)。

去离子水(实验室二级用水): 由 Milli-Q 纯水机(MILLIPORE)制备。

### 1.2 仪器条件

7700X 型电感耦合等离子体质谱仪(美国

Agilent公司)。主要工作条件如下:射频功率1550W;等离子体流速15L/min;雾化气流速0.9L/min;辅助气流速1.0L/min;采样深度8.0mm;采样时间0.4s;稳定时间40s;进样时间40s;进样流速0.3mL/min;重复测定次数3次;蠕动泵流速0.1r/s;内标钪质量数45。

AA6880型原子吸收分光光度计(日本岛津公司)。主要工作条件如下:铬元素灯电流10mA;测定波长357.9nm;狭缝宽度0.7nm;观测高度9mm;火焰性质:富燃还原性火焰。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 氢氧化钠-碳酸钠碱溶液提取

准确称取5g样品(精确至0.01g)于200mL烧杯中,加入50.0mL碱性提取液、1.0mL氯化镁溶液、0.5mL磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液。放入磁子,用聚乙烯膜封口,置于磁力搅拌水浴锅中。常温搅拌5min使试剂混合均匀,开启加热装置,于90~95℃搅拌70min(转速300r/min)。取出烧杯,冷却至室温,取下聚乙烯封口膜。用0.45μm滤膜抽滤,将滤液转移至100mL容量瓶中,用去离子水定容至标线,摇匀。取该提取液10.00mL于100mL烧杯中,加入3.5g的732型阳离子交换树脂和40mL去离子水,搅拌30min,抽滤后将滤液转移至100mL容量瓶中定容,待测。本实验在HJ 1082—2019前处理基础上,延长了加热时间,增加了磁子搅拌速度,使提取条件更加优化。此外,使用一定量的离子交换树脂去除干扰离子,同时起到调节pH的作用。

空白试样不添加土壤样品,与上述制备步骤相同。

#### 1.3.2 校准曲线的建立

采用HJ 1082—2019中的FAAS法测定土壤中Cr(VI)时,由于前处理液盐分极大,基体效应严重,需制作工作曲线以消除影响,而本法消除了大部分基体效应,只需制备标准曲线即可达到测试要求。

工作曲线(FAAS法):分别移取0、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00mL六价铬标准使用液于200mL烧杯中,按照HJ 1082—2019试样制备的步骤,制备工作曲线溶液。工作曲线系列浓度为:0、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00mg/L,按浓度由低到高顺序依次测定其吸光度。以Cr(VI)质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线,回归方程为: $y=0.0729x+0.0034$ ,相关系数( $r$ )为0.9996。

标准曲线(ICP-MS法):使用重量法分别移取0、10、20、50、100、200mg六价铬标准使用液于一定量去离子水中,使溶液最终质量为20g。以Cr(VI)

浓度为横坐标,以样品响应值(cps)和内标响应值的比值(比率)为纵坐标建立标准曲线。标准曲线系列浓度为:0、10、20、50、100、200μg/L,回归方程为: $y=0.0265x+0.0026$ ,相关系数( $r$ )为0.9999。

#### 1.3.3 样品测定

取10mL经1.3.1节前处理的溶液,按ICP-MS仪器条件进行测定,得到ICP-MS法检测数据。另按HJ 1082—2019前处理条件处理土壤样品,以FAAS最佳仪器条件进行测定,得到FAAS法的检测数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 六价铬提取试液

Huo等<sup>[25]</sup>研究表明,土壤样品中Cr(VI)和Cr(III)两种价态的分布主要依赖于其氧化还原电位(Eh)和酸碱性(pH)。Cr(III)在低Eh和低pH条件下热力学稳定,而土壤中Cr(VI)的存在必须具有较高的pH值和很高的Eh值<sup>[26]</sup>。Novotnik等<sup>[27]</sup>通过实验得出,仅使用2%氢氧化钠+3%碳酸钠溶液作为碱性提取液,萃取60min后有40%的Cr(III)被氧化;而添加了氯化镁,因Cl<sup>-</sup>还原性比Cr<sup>3+</sup>强,从而有效地抑制了实验过程中Cr(III)的氧化。此外,加入磷酸氢二钾-磷酸二氢钾缓冲溶液可以避免提取过程中pH大幅度变化。冷远鹏等<sup>[28]</sup>研究表明,在pH>11.5的碱性条件下,氯化镁和磷酸盐缓冲溶液可有效地抑制Cr(III)的氧化反应,从而避免样品中的Cr(III)转变为Cr(VI)。

基于前人研究,本文使用pH>11.5的氢氧化钠-碳酸钠碱性提取液。碱性条件下,Cr(VI)自身的Eh值大大降低,可与还原物质在短期内共存而不发生反应,抑制Cr(VI)向Cr(III)转化,从而避免了Cr(VI)损失。为了进一步防止Cr(III)氧化,本工作在提取过程中加入了氯化镁。

### 2.2 样品基体消除

本文实验在样品前处理中,使用了pH>11.5的氢氧化钠-碳酸钠碱性提取液。Cr(III)在碱性条件下易形成氢氧化铬,与该条件下产生的氢氧化镁和碳酸镁形成共沉淀,经0.45μm滤膜过滤可除去这部分干扰。滤液经过732型阳离子交换树脂处理并定容后,使用ICP-MS测定过滤液中钠、镁、钾离子的质量浓度( $C_i$ ),测试结果为Na<sup>+</sup> 0.13g/L, Mg<sup>2+</sup> 0.15mg/L, K<sup>+</sup> 3.45mg/L。根据碱液及磷酸盐缓冲液等试剂的加入量,未稀释及离子交换的提取液原液中Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>理论浓度值( $C_0$ )分为12.3、1.0、

0.29g/L。由此可得出重点阳离子  $\text{Na}^+$  去除率

$$\eta(\text{Na}^+) = \frac{C_{0,\text{Na}^+} - C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{Na}^+}} \times 100\% = 98.9\%。同理可得,$$

$\text{Mg}^{2+}$  去除率达到 99.9%,  $\text{K}^+$  去除率为 98.8%。 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  被树脂中的  $\text{H}^+$  置换, 盐度大幅度减少。同时, 置换出的  $\text{H}^+$  起到调节 pH 的作用, 可使溶液 pH 保持在  $7.5 \pm 0.5$ 。在此 pH 范围下测试的干扰小, 准确度高, 对仪器损害小。溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  随着酸性的增加转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  而除去。

样品前处理的详细过程如图 1 所示。使用电导率测定仪(带溶解性总固体测试功能)测试溶解性总固体(TDS), 最终进入仪器的试液 TDS 质量分数从 2.4% 降低为 0.17%, 符合 ICP-MS 对于 TDS 的测试要求(TDS < 0.2%)。

为进一步消除非质谱型干扰, 按照质量数相近原则<sup>[29-30]</sup>, 使用蠕动泵在线加入 1mg/L 的钪(Sc)作为内标, 能够校正响应信号的变化, 有效地补偿剩余的基体影响, 同时监控和校正分析信号漂移。实验测试了 7 份经 1.3.1 节处理的空白样品, 结果表明铬元素与钪内标元素的信号比值(内标回收率)范围在 93%~98%, 在仪器要求的 70%~130% 之内, 说明仪器未发生漂移, 无明显的基体干扰。采用样品稀释和内标法结合的方法能取得较好的校正效果, 可使用标准曲线代替工作曲线进行测试。

### 2.3 离子交换过程和树脂加入量

本实验选用 732 型强酸性阳离子交换树脂, 全

交换容量  $\geq 4.5 \text{mmol/g}$ 。取 6 份经 1.3.1 节处理的空白样品, 在提取液中加入不同质量的树脂, 分别考察树脂加入量(1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0g)对 pH 的影响。pH 随树脂加入量的变化如图 2 所示。结果表明, 当树脂加入量为 3.5g 时, 试液 pH 值可达到  $7.5 \pm 0.5$ , 酸碱度适合样品上机检测(本工作经多次试验, pH 平均值在 7.8, 若 pH 高于 8, 可用硝酸调节); 当树脂加入量达到 4g 时, 由于阳离子交换量趋于稳定, 溶液 pH 值迅速下降为 4.5, 溶液环境变为酸性。

由于自然土壤中通常存在大量的还原性物质, 当存在  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  等氧化还原对, 或低分子有机质时,  $\text{Cr}(\text{VI})$  能够还原为  $\text{Cr}(\text{III})$ , 在不同 pH 下出现不同形态, 以  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形式沉淀或以  $\text{Cr}(\text{III})$  离子形式出现<sup>[31-32]</sup>。如图 2 所示, 当 pH 降至 4.5 时, 土壤标准物质 RMH-A048 中  $\text{Cr}(\text{VI})$  测试浓度为 23.6mg/kg, 已不在质控范围内。造成回收率偏低的原因可能是在酸性条件下  $\text{Cr}(\text{VI})$  的氧化还原电位高、稳定性差<sup>[33]</sup>, 还原反应进行得较快, 易与溶液中还原性物质反应, 转变为  $\text{Cr}(\text{III})$ <sup>[28]</sup>,  $\text{Cr}(\text{III})$  在 pH 为 4~6 时大多数以阳离子( $\text{CrOH}^{2+}$ )形式存在<sup>[14,25]</sup>, 因而被阳离子交换树脂吸附, 使得最终溶液中被测试的铬元素降低。Huo 等<sup>[25]</sup> 认为, 土壤基质成分对  $\text{Cr}(\text{VI})$  和  $\text{Cr}(\text{III})$  两种价态之间的转化有很强的影响。冷远鹏等<sup>[28]</sup> 在土壤碱消解检测  $\text{Cr}(\text{VI})$  的铬还原问题及质控结果分析中提出, 土壤碱消解检测  $\text{Cr}(\text{VI})$  过程中, 部分土壤含有的还原

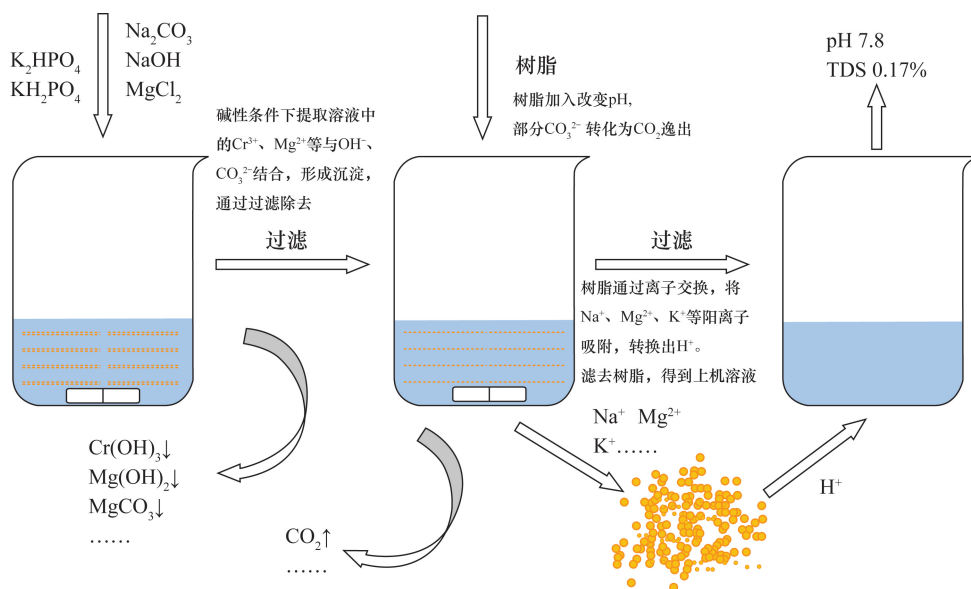


图1 样品前处理过程图解

Fig. 1 Demonstration of sample pre-processing process

性物质将加入样品中的 Cr(VI) 标液在前处理过程中还原,有时会出现样品加标回收率极低的情况,导致在检测过程中最终样品加标回收率在 80% 以下。本文与其提出的观点类似,土壤中的还原性物质有可能会影响 Cr(VI) 的测定。图 2 测试结果表明,当树脂加入量小于 3.0g 时,测得土壤 Cr(VI) 浓度偏低,这是因为离子交换不完全,提取液中仍存在一定浓度的盐,样品基体组成与标准系列差别较大,内标回收率较低,使得标准物质 Cr(VI) 浓度偏低;当树脂加入量为 3.5g 时,基体效应基本消除,且 pH 在  $7.5 \pm 0.5$  的范围;当树脂加入量达到 4g 时,pH 降至 4.5,在此 pH 条件下容易导致还原性物质将 Cr(VI) 还原,使标准物质 Cr(VI) 测定值偏低。因此,最佳树脂加入量为 3.5g。

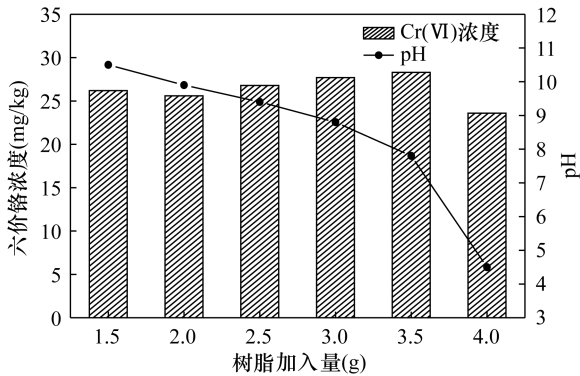


图2 阳离子交换树脂加入量对提取液的 pH 值和标准物质 Cr(VI) 测定的影响

Fig. 2 Effect of the amount of cation exchange resin on pH of eluting solution and Cr(VI) concentration

## 2.4 提取条件的优化

本文参照 HJ 1082—2019 前处理步骤进行碱溶液提取。提取过程经历加热、搅拌、过滤、调节 pH 等过程。调节 pH 使用的是强酸性阳离子交换树脂,详见 2.3 节,其他环节需要进一步优化。相关研究表明,温度对 Cr(VI) 的溶出有着决定性影响<sup>[34]</sup>。本文首先对提取温度的范围作了相应探讨,然后对搅拌速度、搅拌时间进行了研究。

其他测定条件不变,在提取温度为 80.0 ~ 85.0℃、85.0~90.0℃、90.0~95.0℃、>95.0℃ 时平行测定土壤标准物质 RMH-A048 三次,考察提取温度对 Cr(VI) 提取效率的影响。图 3 测定结果表明,当温度低于 90℃ 时,有证标准物质测定值偏低,提取不完全,相对误差(RE)为 -43.5%;当温度大于 95℃ 时,由于聚乙烯膜密封较严密,烧杯内溶液温度

过高,容易导致液体爆沸,使得 Cr(VI) 损失,测定结果偏低;当温度介于 90.0~95.0℃,Cr(VI) 准确度高。因此,最佳控温范围为 90.0~95.0℃,此结论与秦婷等<sup>[15]</sup>的实验结果相似。

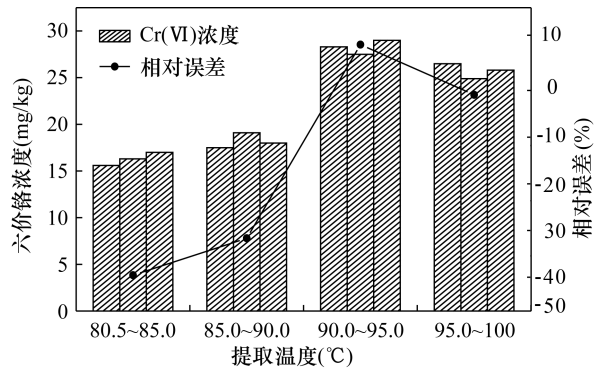


图3 不同提取温度下 Cr(VI) 浓度及相对误差

Fig. 3 Concentration and relative error of Cr(VI) at different extraction temperatures

实验考察了转速(50、150、300、400r/min)对 Cr(VI) 提取效果的影响,结果如图 4 所示。转速越高 Cr(VI) 提取效率越高;转速为 50r/min 时标准物质 RMH-A048 的 Cr(VI) 相对误差为 -49.7%;转速达到 300r/min 时相对误差为 -1.7%。但是转速太高易出现磁子不稳定、液体溅出等现象,造成 Cr(VI) 损失。本实验确定最佳转速为 300r/min(实际操作中在保证液体不溅出的条件下,可根据自身磁子大小调整合适的最佳转速)。

提取时间也是影响 Cr(VI) 提取效果的重要因素。其他条件不变,考察了提取时间对 Cr(VI) 提取效果的影响。如图 4 显示,当提取时间小于 60min 时,标准物质 RMH-A048 中 Cr(VI) 提取不完全,测定值偏低;提取时间达到 70min 时相对误差为 -1.7%,时间继续延长,准确度提高不明显。刘卫等<sup>[21]</sup>通过实验得出,消解 15min 和 30min 时,土壤中 Cr(VI) 因消解时间短未被完全提取,最佳提取时间为 75min,与本工作结果类似。

## 2.5 方法检出限、精密度和准确度

不添加土壤样品,制备 7 份空白加标溶液用于方法检出限的测定,具体前处理步骤参照 1.3.1 节。用碱性提取液溶出 Cr(VI) 后,将溶液稀释,加入树脂,利用其强离子交换性能将溶液中的阳离子除去,交换下来的氢离子同时起到调节 pH 的作用。

方法检出限(MDL)计算公式如下:

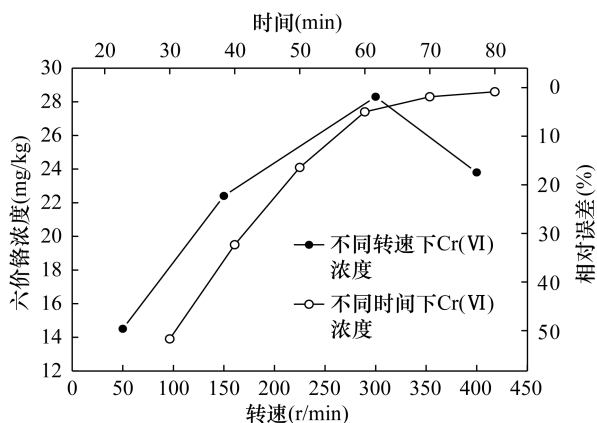


图4 不同转速和提取时间下测定标准物质 RMH-A048 的 Cr(VI) 浓度

Fig. 4 Concentration of Cr(VI) in standard substance RMH-A048 under different speed and extraction time

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times s$$

式中:  $n$  代表样品的平行测定次数;  $t$  为自由度为  $n-1$ , 置信度为 99% 时的  $t$  分布值 (单侧), 当  $n=7$  时,  $t_{(6, 0.99)} = 3.143$ ;  $s$  代表  $n$  次平行测定的标准偏差。

ICP-MS 和 FAAS 的方法检出限结果列于表 1。以本工作的前处理方法, 使用 ICP-MS 测定 7 份空白加标试样, 当土壤样品的称样量为 5g、定容体积为 100mL 时, 计算出土壤 Cr(VI) 的方法检出限 (MDL) 为 0.061mg/kg。按照 HJ 1082—2019 前处理方法进行碱溶液提取, 使用 FAAS 法测定, 方法检

表 1 采用 ICP-MS 和 FAAS 法测定土壤中 Cr(VI) 的检出限

Table 1 Detection limit of Cr(VI) in soil by ICP-MS and FAAS

分析方法	提取液平行测定的 Cr(VI) 浓度 (mg/L)							标准偏差 (mg/kg)	方法检出限 MDL (mg/kg)
	1	2	3	4	5	6	7		
ICP-MS (本文方法)	0.1902	0.2004	0.1578	0.1822	0.1736	0.2148	0.1690	0.01949	0.061
FAAS	2.06	1.90	1.72	1.84	1.68	2.02	1.78	0.145	0.5

表 2 采用 ICP-MS 和 FAAS 法测定 Cr(VI) 的精密度及相对误差

Table 2 Precision and relative error of ICP-MS and FAAS determination of Cr(VI)

标准物质编号	Cr(VI) 浓度标准值 (mg/kg)	分析方法	土壤中 Cr(VI) 浓度平行测定值 (mg/kg)							平均值	相对误差 (%)	RSD (%)
			1	2	3	4	5	6	7			
RMH-A048	28.8±2.7	ICP-MS	27.1	28.3	26.7	29	27.5	28.3	26.9	27.7	-3.8	3.1
		FAAS	28.3	31.1	26.9	27.5	28.3	26.8	27.7	28.1	-2.4	5.2
RMU041	5.10±0.67	ICP-MS	5.11	4.93	5.02	4.67	4.52	4.81	5.30	4.91	-3.7	5.4
		FAAS	4.39	5.73	4.52	4.39	4.64	5.13	4.45	4.75	-6.9	10.6
GBW(E)070251	0.92±0.09	ICP-MS	0.84	0.86	0.93	0.89	0.96	0.99	0.92	0.91	-1.1	5.9
		FAAS	0.70	0.83	0.96	0.82	0.96	0.91	0.63	0.83	-9.8	15.3

出限为 0.5mg/kg。因此本文方法的灵敏度更高, 可以测试更低浓度的土壤样品。相比炼晓璐等<sup>[12]</sup>采用 FAAS 法测定土壤中 Cr(VI) (检出限为 0.20 mg/kg), 以及陈波等<sup>[16]</sup>采用 ICP-MS 法测定土壤样品中 Cr(VI) (检出限为 0.3mg/kg), 本文方法检出限有明显优势。

称取 5g 有证标准物质 RMH-A048、RMU041、GBW(E)070251, 按照 1.3.1 节前处理方法进行碱溶液提取, 平行处理 7 次, 使用 ICP-MS 及 FAAS 测定 Cr(VI) 含量, 计算平均值及相对标准偏差 (RSD)。实验数据 (表 2) 表明, 对于浓度较高 Cr(VI) 的土壤标准物质 RMH-A048 和 RMU041, 采用 ICP-MS 和 FAAS 法测定均具有较好的精密度和准确度。对于较低浓度 Cr(VI) 的标准物质 GBW(E)070251, 采用 ICP-MS 法 7 次测定平均值为 0.91mg/kg, RSD 为 5.9%, 相对误差为 -1.1%, 精密度与准确度较高。而 FAAS 法测试该低浓度标准物质, 平行测定 7 次, 有 3 次未达到标准物质的质控范围, 且 RSD 超过 15%。这是由于 FAAS 法仪器检出限较高, 在测定检出限 10 倍以下的低浓度样品时容易因信号漂移、焰色反应等现象影响测定结果。而本文工作采用多种方式消除了基体影响, 如离子交换法除去阳离子、稀释、使用内标法等措施, 使得进入仪器的溶液干扰物质大大减少, 同时内标法使测试信号更加稳定, 此外 ICP-MS 本身具有灵敏度高的特点, 对低浓度样品也有较高的信号, 以上因素使

得本法检出限大大降低。

为了验证 FAAS 和 ICP-MS 法测定土壤中 Cr(VI) 含量是否有显著性差异,对编号为 RMH-A048、RMU041、GBW(E)070251 的高、中、低三种浓度平行测定 7 次,采用  $F$  检验法和  $t$  检验法对两种方法进行检验。对于  $F$  检验法双侧检验,  $f_1 = n_{\max} - 1 = 6$ ,  $f_2 = n_{\min} - 1 = 6$ , 给定  $\alpha = 0.05$ , 查  $F$  表得临界值,  $F_{0.025(6,6)} = 5.82$ , 根据公式  $F = \frac{s_{\max}^2}{s_{\min}^2}$ , 对高、中、低三种浓度,  $F$  值分别为 2.861、3.580、5.670。  $F < F_{0.025(6,6)}$ , 故两种方法精密度的差异不显著。但是对于低浓度样品 GBW(E)070251,  $F$  值达到 5.67, 已接近临界值 5.82。

对于  $t$  检验法双侧检验,  $f = n_1 + n_2 - 2 = 12$ , 给定  $\alpha = 0.05$ , 由  $t$  表查得  $t_{0.05(12)} = 2.179$ , 根据公式  $t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{2}}}$ , 对高、中、低三种浓度,  $t$  值分别为 -0.676、0.796、1.715。  $|t| < t_{0.05(12)}$ , 故  $t$  检验法测得三种浓度的结果无显著差异。

## 2.6 仪器连续测试性能

使用 ICP-MS 连续测定 50 次经 1.3.1 节前处理后的样品,结果表明连续测试 50 次样品,内标回收率介于 88.5%~109%,在仪器要求的 70%~130% 以内。说明本文方法同时采用样品稀释和内标法结合校正分析结果,利用 ICP-MS 具有高灵敏度的特点,取得较好的分析效果。将同一土壤样品连续测试 10 次,仪器信号的最大值与最小值之比为 1.05,说明仪器未发生漂移,稳定性良好。

使用 FAAS 连续测定 30 次经 HJ 1082—2019 前处理的土壤样品,结果表明连续测试 20 个样品后,仪器燃烧头可见明显的锯齿状火焰,燃烧缝积盐严重。再将同一土壤样品连续测试 10 次,吸光度最大值与最小值之比达到 1.34,说明超过 20 个样品后基体效应严重,测试状态不稳定。该方法分析过程中高盐对测试的干扰较大,需要随时清洗燃烧头以保证测试的准确性,不适用于大批量样品的测试。

## 3 结论

本工作建立了氢氧化钠-碳酸钠碱溶液提取,强酸性阳离子树脂交换,ICP-MS 测定土壤中

Cr(VI) 的方法。使用 732 型阳离子交换树脂交换溶液中大量阳离子,降低了提取液盐度,避免了大量离子的基体干扰,同时发挥了 ICP-MS 检出限低、灵敏度高、线性范围宽的技术优势,在高、中、低三种浓度的测试中均取得了较好的准确度和精密密度。

与 HJ 1082—2019 标准方法 FAAS 法相比,本文方法无需配制工作曲线,且检出限更低,为低浓度土壤样品的 Cr(VI) 分析提供了高效可靠的检测依据。但是碱性提取法步骤繁琐、操作复杂,在实际测试过程中还应继续优化方法,减少土壤前处理对 Cr(VI) 提取的影响。

## 4 参考文献

- [1] Chen J S, Wei F S, Zheng C J, et al. Background concentrations of elements in soils of China [J]. Water Air and Soil Pollution, 1991, 57/58(1): 699-712.
- [2] 陈雅丽, 翁莉萍, 马杰, 等. 近十年中国土壤重金属污染源解析研究进展 [J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(10): 2219-2238.  
Chen Y L, Weng L P, Ma J, et al. Review on the last ten years of research on source identification of heavy metal pollution in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, 38(10): 2219-2238.
- [3] Liang J L, Huang X M, Yan J W, et al. A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater [J]. Science of the Total Environment, 2021, 774: 145762.
- [4] Zhang X W, Tong J X, Hu B X, et al. Adsorption and desorption for dynamics transport of hexavalent chromium (Cr(VI)) in soil column [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 459-468.
- [5] Nagaraj P, Aradhana N, Shivakumar A, et al. Spectrophotometric method for the determination of chromium (VI) in water samples [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2009, 157: 575-582.
- [6] Fikirt Z, Meareg A. Determination of the level of hexavalent, trivalent, and total chromium in the discharged effluent of Bahir Dar tannery using ICP-OES and UV-visible spectrometry [J]. Cogent Chemistry, 2018, 4(1): 1534566.
- [7] 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.

- [8] Borai E H, El-Sofany E A, Abdel-Halim A S. Speciation of hexavalent chromium in atmospheric particulate samples by selective extraction and ion chromatographic determination[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21(11): 741-745.
- [9] 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.  
Lin H L, Xie S, Weng Z Q, et al. Determination of chromium (VI) in soil and solid waste by alkaline digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(2): 198-202.
- [10] Abkenar S D, Hosseini M, Dahaghin Z, et al. Speciation of chromium in water samples with homogeneous liquid-liquid extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2010, 31(10): 2813-2818.
- [11] Samira P, Mohammad B, Fatemeh Z, et al. Preconcentration and ultra-trace determination of hexavalent chromium ions using tailor-made polymer nanoparticles coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry: Ultrasonic assisted-dispersive solid-phase extraction [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(12): 10357-10365.
- [12] 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.  
Lian X L, Wei H M, Zhen C W, et al. Determination of hexavalent chromium in soil by alkali digestion flame atomic absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(3): 23-27.
- [13] 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.  
Li Q, Gao C F, Cao Y, et al. Comparison and verification of hexavalent chromium detection in solid samples [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(6): 47-51.
- [14] 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 Q L, Li Q C, Tan X F, 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.
- [15] 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.
- [16] 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.  
Chen B, Hu L. Study on pretreatment method for determination of hexavalent chromium in soil samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2021, 57(4): 358-361.
- [17] Spanua D, Monticellia D, Binda G, et al. One-minute highly selective Cr(VI) determination at ultra-trace levels: An ICP-MS method based on the on-line trapping of Cr(III) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125280.
- [18] Baralkiewicz D, Pikosz B, Belter M, et al. Speciation analysis of chromium in drinking water samples by ion-pair reversed-phase HPLC-ICP-MS: Validation of the analytical method and evaluation of the uncertainty budget [J]. *Accreditation and Quality Assurance*, 2018, 18: 391-401.
- [19] Christopher T M, Carleton R B, Ruth E W, et al. Modifications to EPA method 3060A to improve extraction of Cr(VI) from chromium ore processing residue-contaminated soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 11235-11243.
- [20] 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.
- [21] 刘卫, 林建, 杨一, 等. 碱消解-离子色谱与电感耦合等离子体质谱 (IC-ICP-MS) 法测定土壤中的六价铬[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(1): 8-12.  
Liu W, Lin J, Yang Y, et al. Determination of hexavalent chromium in soil by alkaline digestion-ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(1): 8-12.
- [22] Imanaka S, Hayashi H. Behavior of hexavalent chromium in the water supply system by IC-ICP-MS method [J].



- Water Supply, 2013, 13(1):96-103.
- [23] Xiao W D, Zhang Y B, Li T Q, et al. Reduction kinetics of hexavalent chromium in soils and its correlation with soil properties [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(5):1452-1458.
- [24] Mädlar S, Sun F, Tat C, et al. Trace-level analysis of hexavalent chromium in lake sediment samples using ion chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Protection*, 2016, 7:422-434.
- [25] Huo D W, Kingston H M S. Correction of species transformations in the analysis of Cr(VI) in solid environmental samples using speciated isotope dilution mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72:5047-5054.
- [26] Eary L E, Davis A. Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22:357-369.
- [27] Novotnik B, Zuliani T, Ščančar J, et al. The determination of Cr(VI) in corrosion protection coatings by speciated isotope dilution ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27:1484-1493.
- [28] 冷远鹏, 薛晓康, 章明洪. 土壤碱消解检测六价铬的铬还原问题及质控结果分析 [J]. *安徽农业科学*, 2019, 47(21):206-208.
- Leng Y P, Xue X K, Zhang M H. Determination of chromium reduction of hexavalent chromium by soil alkaline digestion and analysis of quality control results [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2019, 47(21):206-208.
- [29] 刘海明, 武明丽, 成景特, 等. 酸溶分解-电感耦合等离子体质谱内标法测定地质样品中的痕量银 [J]. *岩矿测试*, 2021, 40(3):444-450.
- Liu H M, Wu M L, Cheng J T, et al. Determination of trace silver in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with acid decomposition and internal standard calibration [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(3):444-450.
- [30] Vanhaecke F, Vanhoe H, Dams R, et al. The use of internal standards in ICP-MS [J]. *Talanta*, 1992, 39(7):737-742.
- [31] 史凯, 朱建明, 吴广亮, 等. 地质样品中高精度铬同位素分析纯化技术研究进展 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(3):341-353.
- Shi K, Zhu J M, Wu G L, et al. A review on the progress of purification techniques for high precision determination of Cr isotopes in geological samples [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(3):341-353.
- [32] Larsen K K, Wielandt D, Schiller M, et al. Chromatographic speciation of Cr(III)-species, inter-species equilibrium isotope fractionation and improved chemical purification strategies for high-precision isotope analysis [J]. *Journal of Chromatography A: Including Electrophoresis and Other Separation Methods*, 2016, 1443:162-174.
- [33] 田晓芳, 高显超, 国静, 等. 过渡金属离子 Mn(II) 和 Fe(III) 对草酸还原 Cr(VI) 的催化作用 [J]. *南京农业大学学报*, 2009, 32(4):160-164.
- Tian X F, Gao X C, Guo J, et al. Catalytic role of Mn(II) and Fe(III) in the reduction of Cr(VI) by oxalic acid [J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 2009, 32(4):160-164.
- [34] Vitale R J, Mussoline G R, Rinehimer K A, et al. Extraction of sparingly soluble chromate from soils: Evaluation of methods and Eh-pH effects [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(2):390-394.

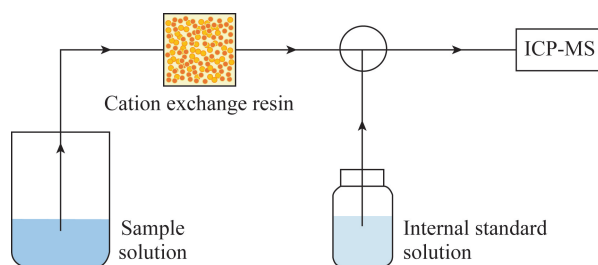
## Determination of Hexavalent Chromium in Soil by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Alkaline Digestion-Ion Exchange

CHU Linlin, WANG Jingyun, JIN Xiaoxia\*, WANG Bifen, KONG Cuiyu

(Shandong Weihai Eco-Environment Monitoring Center, Weihai 264200, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) A certain amount of cation exchange resin was added into the alkaline extraction solution, and a large number of cations were removed. Continuous analysis had strong stability.
- (2) The detection limit of the method can be reduced by dilution, adding exchange resin, using an internal standard method and optimizing instrument conditions.
- (3) When reducing substances exist in the soil, the pH range of the extraction solution should be controlled within  $7.5 \pm 0.5$  to maintain the recovery.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Hexavalent chromium  $\text{Cr}(\text{VI})$  is one of the basic monitoring indicators of soil in construction land. It is of great significance to carry out soil hexavalent chromium monitoring in the prevention and control of environmental pollution. At present, the standard method of hexavalent chromium in soil is flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The FAAS method has a high detection limit ( $0.5\text{mg/kg}$ ), and serious matrix effect, and cannot meet the analysis of  $\text{Cr}(\text{VI})$  in low-concentration soil samples.

**OBJECTIVES:** To establish a convenient and high sensitivity method for determination of low-concentration hexavalent chromium in soil.

**METHODS:** An ion-exchange-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method was developed to determine the content of hexavalent chromium in soil by extracting hexavalent chromium with alkali solution. The resin content, mixing speed, extraction temperature and extraction time were studied. The measurement results were compared with the flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) method.

**RESULTS:** The results showed that the total dissolved solids (TDS) mass fraction was reduced from 2.4% to 0.17% after the alkaline extraction solution was diluted 10 times and 3.5g of cation exchange resin was added, and the matrix interference was greatly reduced. At the same time, due to the dissolution of hydrogen ions in the ion exchange process, the pH reached a suitable detection range ( $7.5 \pm 0.5$ ). The pretreatment conditions were optimized. When the extraction temperature was  $90\text{--}95^\circ\text{C}$ , the stirring speed was 300 rpm, and the heating time was 70 min, the extraction effect of  $\text{Cr}(\text{VI})$  was the best, and the relative error was  $-1.7\%$ . The relative standard deviation (RSD) was 3.1%–5.9%, and the average relative error was  $-3.8\%$  to  $-1.1\%$ . F test and t test were used to compare the test results of high, medium and low concentration standard substances by ICP-MS and FAAS, and there was no significant difference between the two methods. The method detection limit (MDL) was  $0.061\text{mg/kg}$ .

**CONCLUSIONS:** Since this method adopts dilution, ion exchange, internal standard method, to reduce matrix interference, combined with the high sensitivity and good accuracy of ICP-MS, the method detection limit (MDL) is significantly lower than the detection limit of FAAS method ( $0.5\text{mg/kg}$ ). This method can be used for the determination of low-concentration soil  $\text{Cr}(\text{VI})$  samples.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma-mass spectrometry; flame atomic absorption spectrometry; ion-exchange; sodium hydroxide-sodium carbonate solution digestion; hexavalent chromium