

# HPLC-ICP-MS 法测定建筑用地土壤中的六价铬含量

## ICPMS-107

**摘要：**参考环境保护标准《HJ 687-2014 固体废物 六价铬的测定 碱消解 / 火焰原子吸收分光光度法》进行土壤样品的前处理，建立了使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用分离测定建筑用地土壤中六价铬 (Cr VI) 含量的方法。该方法线性范围在 1.0~100 µg/L 范围内回归系数大于 0.9999，加标回收率在 90~110% 之间，重现性 <3.0%，方法定量限为 0.023 mg/kg，适用于建筑用地土壤中的六价铬含量分析。

**关键词：**HPLC-ICP-MS 建筑用地土壤 六价铬

随着工业化、城市化进程不断加快，我国土壤重金属污染问题越来越突出，污染所导致的严重环境危害事件时有发生，并呈逐步上升趋势。“毒地”已严重制约我国土地的开发利用，对土壤资源可持续利用产生了巨大压力，还深刻地影响着人们的身体健康。环境中稳定存在两种价态的铬，即三价铬 [Cr( III )] 和六价铬 [Cr( VI )]。三价的铬是对人体有益的元素，而六价铬是剧毒物质，其毒性除了免疫毒性、生殖毒性、肾脏毒性、神经毒性外，严重的还可致癌或者致突变，国际癌症研究中心明确六价铬化合物为人类致癌物。

国家 2018 年发布《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》试行稿，加强对建筑用地土壤的环境调查评估，六价铬作为其中一项筛选和管控的项目用于区分不同的用地类别。

目前，在元素形态分析技术中，色谱与质谱的联用已成为主要趋势。本文根据在阴离子交换色谱体系中，三价铬无保留，六价铬在系统内有保留的原理，选用阴离子交换色谱柱，使用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 和电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 联用建立起分离准确定量六价铬的方法。

## ■ 实验部分

### 1.1 标准品

三价铬 [Cr( III )] 和六价铬 [Cr( VI )] 标准物质 (o2si)

### 1.2 样品

建筑用地土壤

### 1.3 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用系统。具体配置为 LC-20Ai×2 输液泵，DGU-20A3 在线脱气机，SIL-20AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，LabSolutions ICPMS TRM 工作站；AUW220D 电子天平（日本岛津公司）。

### 1.4 试剂

实验用水由 Milli-Q 水净化系统经去离子与二次净化制得；硝酸铵及其他试剂购自国药集团。

## ■ 方法

### 2.1 标准溶液配制

以六价铬的单价态溶液标准物质为对照品，使用流动相配制浓度分别为 0.0、1.0、5.0、10.0、50.0 及 100.0 µg/L 的系列六价铬标准溶液。

## 2.2 样品的处理方法

准确称取建筑土壤样品 2.50 g 置于 250 mL 圆底烧瓶中，加入 50 mL 碳酸钠 / 氢氧化钠混合溶液（称取 15.0 g 碳酸钠和 10.0 g 氢氧化钠溶于超纯水中稀释至 500 mL 而得）、400 mg 氯化镁和 0.5 mL 0.5 mol/L  $K_2HPO_4$ /0.5 mol/L  $KH_2PO_4$  缓冲溶液，盖上盖子后置于恒温震荡水浴锅中，常温震荡搅拌 5 min 后，开启加热震荡至 90-95°C，消解 60 min。消解完毕后取出烧瓶冷却至室温。用 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后，滤液用 10% 的硝酸调节 pH 值至 7.0-7.4 之间，加入超纯水定容至 100 mL，摇匀，待测。

## 2.3 色谱条件

色谱条件参见表 1。

表 1 HPLC 分析条件

参 数	参数设定
色谱柱	Dionex IonPac™ AG11-HC (50*4mm; 10 $\mu$ m)
流动相	60 mM 硝酸铵和 0.6 mM 乙二胺四乙酸二钠溶液 (pH 7.0)
流 速	1.0 mL/min
柱 温	30°C
进样量	50 $\mu$ L
洗脱程序	等度洗脱

## 2.4 质谱条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 2。

表 2 ICP-MS 分析条件

参 数	参数设定	参 数	参数设定
高频功率	1.20 kW	等离子体气流速	9.0 L/min
辅助气流速	1.10 L/min	载气流速	0.70 L/min
炬管类型	Mini 炬管	雾化器	同心雾化器
雾化室	旋流	雾化室温度	5°C
采样深度	5.0 mm	高频频率	27.12 MHz
碰撞气体	He	碰撞气流速	6 mL/min
池电压	-21 V	能量过滤器电压	7.0 V

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性考察

对空白和 Cr(III)、Cr(VI) 溶液进样考察，排除系统干扰，并且考察 Cr(VI) 与其他形态铬的分离度，以确保实际样品分析过程中不会造成假阳性检出，见图 1。

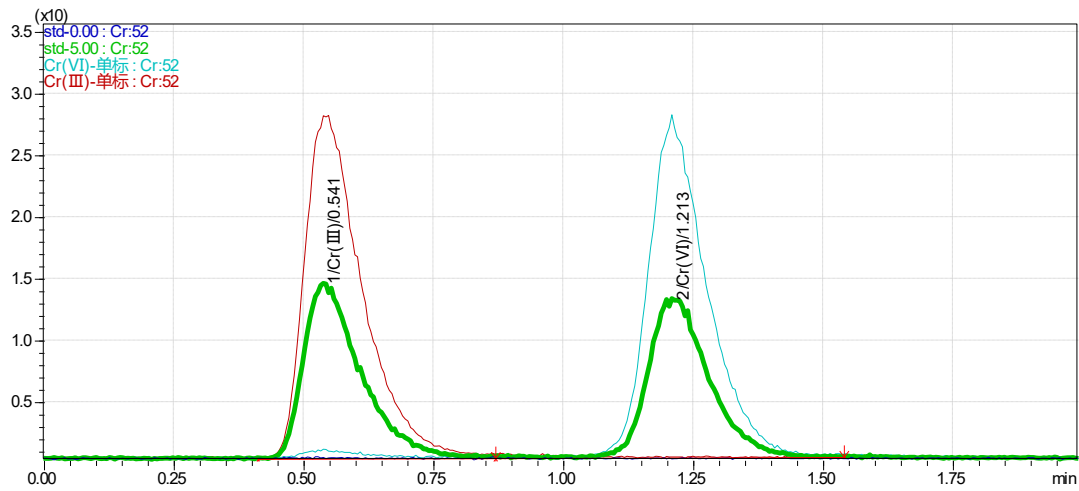


图 1 三价铬和六价铬的色谱图

### 3.2 线性关系考察

按“2.1 标准溶液的配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制，测试各浓度点 Cr(VI) 色谱峰的面积，以 Cr(VI) 浓度与峰面积比值做线性回归绘制标准曲线，结果见图 2 所示。

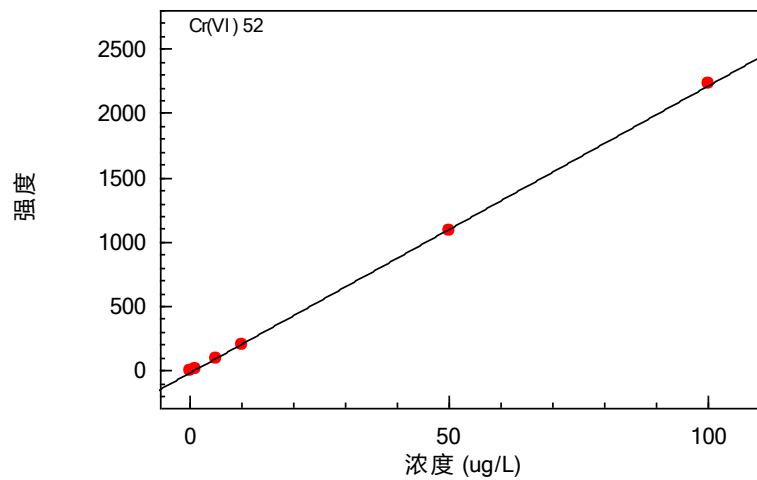


图 2 Cr(VI) 校准曲线  $r=0.99992$

$$\text{Conc.} = 0.044814 * I + 0.3530$$

### 3.3 检出限考察

在进样体积为 50  $\mu\text{L}$  时，对浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$  样品溶液考察六价铬的信噪比，折算信噪比  $S/N=3$  时为仪器检出限，并依据样品前处理过程计算方法检出限，结果如下：

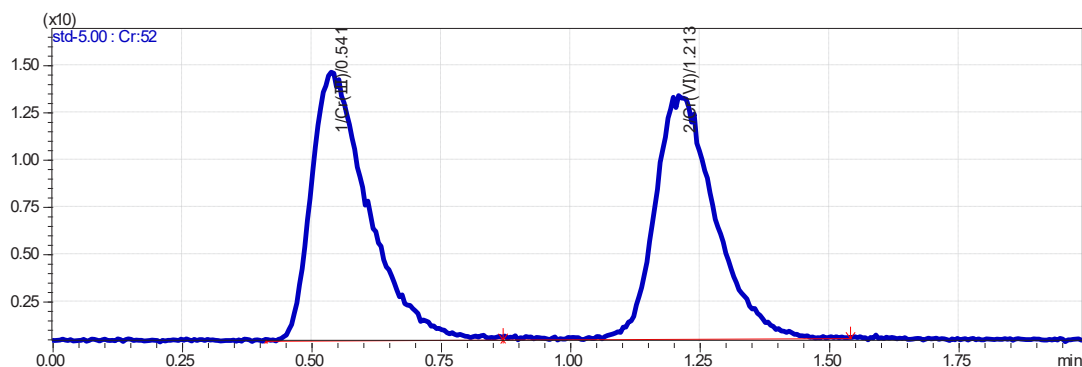


图 3 5.0 µg/L 六价铬标准溶液的色谱图

表 3 检出限考察结果

名称	仪器检出限 (µg/L)	方法检出限 (mg/kg)	定量下限 (mg/kg)
Cr(VI)	0.17	0.0068	0.023

### 3.4 样品分析结果

使用 HPLC 分离三价铬和六价铬，ICPMS-2030 测定了建筑用地土壤中的六价铬含量，并进行加标回收率实验。同一样品重复进样 3 针考察测量重复性。实验结果见表 4：

表 4 样品测定及回收率考察结果 (%)

名称	测定结果 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)	加标回收率 (%)	RSD (n=3) (%)
Cr(VI)	4.24	4.00	7.97	93.2	0.74

## 结论

本文参考《HJ 687-2014 固体废物 六价铬的测定 碱消解 / 火焰原子吸收分光光度法》环境标准，碱液提取土壤样品中六价铬，将高灵敏度的 ICPMS-2030 与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用，利用阴离子交换色谱分离的机理，建立了快速测定建筑用地土壤中六价铬的分析方法。经分析结果线性相关系数良好， $r > 0.9999$ ，加标回收率良好，方法准确、可靠。且具有灵敏度高，检出限低，易于操作的特点，方法定量下限为 0.023 mg/kg，满足建筑用地土壤污染风险管控标准要求，适用于建筑用地土壤中六价铬的含量分析。