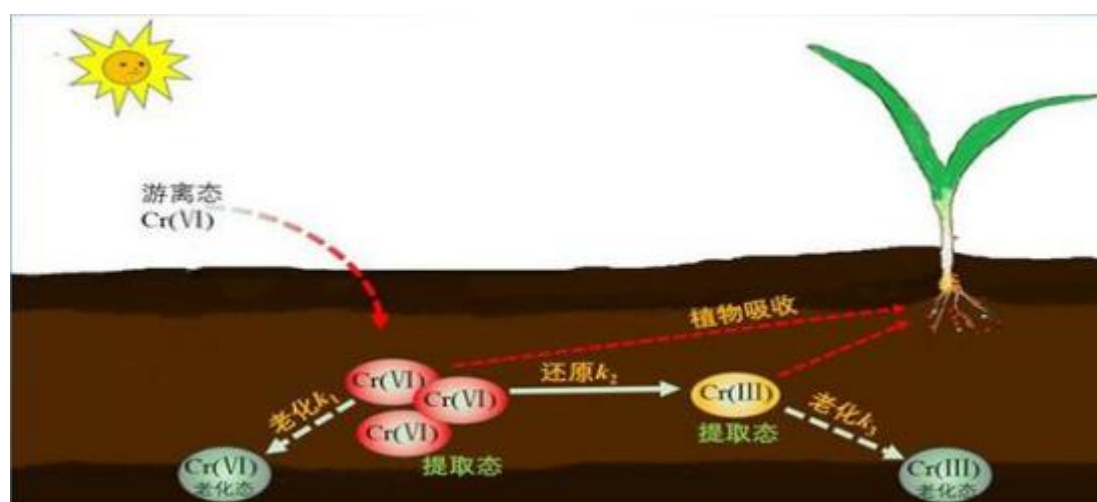


Prin-Cen 土壤中六价铬元素形态分析解决方案(LC-UV/VIS)

广州谱临晟科技一直以来从事各种元素形态分析（As、Hg、Se、Cr、Sb、Sn 等形态），擅长实际应用，在元素形态分析领域累积了多年的经验。本文以铬形态分析为案例来讲述应对元素形态分析的解决方案。

认识铬形态及其毒性：



六价铬一般以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 三种阴离子形式存在。六价铬可溶于水，在水体中可稳定存在，在厌氧条件下可还原成三价铬。三价铬和六价铬对人体健康都有害，有致癌作用，但六价铬的毒性更强，大约比三价铬高 100 倍，更易被人体吸收，并在体内蓄积。土壤胶体对铬有吸附作用。在正常的土壤 pH 和 Eh 范围内，铬常以四种形态存在：两种三价铬离子，即 Cr^{3+} 、 CrO_2^- ；两种六价铬离子，即 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。这四种离子态铬在土壤中会互相转化并迁移，其迁移转化情况与土壤 pH、Eh、有机质含量、无机胶体组成、土壤质地及其它化合物的存在有关。

相关标准评价：

北京的地方标准《北京市场地土壤环境风险评价筛选值》（DB11/T 811-2011），对北京市住宅用地、公园与绿地、工业、商服用地等土壤中的六价铬、总铬限值进行了规定。《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准》（GB36600-2018），对建设用地土壤中的六价铬风险筛选值和管制值进行了规定。香港、澳大利亚、荷兰等国家和地区对不同地块中的六价铬、三价铬、总铬限值进行了规定。详见表 1 说明：

表 1 各国家和地区不同地块中六价铬限值

国家/地区	不同功能土壤中六价铬指标 (mg/kg)				参考资料
香港	农村居住地	城市居住地	公园	工业用地	Guidance manual for use of risk-based remediation goals for contaminated land management
	218	221	735	1960	
澳大利亚	农用居住地	城市居住地	公园/公共用地	商业/工业用地	Guideline on the investigation levels for soil and groundwater
	100	400	200	500	
荷兰	干预值				Soil Remediation Circular 2009
	78				
中国	第一类用地		第二类用地		《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》（GB36600-2018）
	筛选值	3.0	筛选值	5.7	
	管制值	30	管制值	78	
中国北京	住宅用地	公园与绿地	工业/商服用地		《北京市场地土壤环境风险评价筛选值》（DB11/T 811-2011）
	30	30	500		

一、试剂准备

1、标准溶液：国家标物中心

标准溶液：国家有色金属及电子材料分析测试中心(Cr6+:1000mg/L)

使用重铬酸钾自行配置。



2、试剂：二苯卡巴肼，磷酸氢二钾，磷酸二氢钾，甲醇，氯化镁，氢氧化钠，碳酸钠，硫酸，Prin-Cen ONLY WATER KIT。

3、溶液：

流动相：ONLY WATER KIT for ICPMS 10X Mobile Phase,用超纯水稀释 10 倍

衍生试剂：0.4g 二苯卡巴肼溶解到 50mL 甲醇，加 50mL2mol/L 硫酸，用水定容到 500mL

消解原液：0.5 mol/L 氢氧化钠(NaOH)和 0.28mol/L 碳酸钠(Na₂CO₃)。将 20.0 g 氢氧化钠溶解在约 500 毫升的水中。加入 30.0 g 碳酸钠搅拌均匀。定量时将溶液转移到 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度线。

消解稀释液：100mL 消解原液+900mL 纯水。

磷酸盐缓冲溶液：磷酸氢二钾(K₂HPO₄) 0.5 mol/l，磷酸二氢钾(KH₂PO₄) 0.5 mol/l, pH =7。

将 87.09 g K₂HPO₄ 和 68.04 g KH₂PO₄ 溶于约 700 ml 水中，均匀混合。将溶液转移到 1L 量瓶中，用水稀释至刻度。

氯化镁溶液：溶液溶解 85.4g 氯化镁在 100ml 容量瓶中，加水稀释至刻度，充分混合。

4、耗材：50ml 离心管，带温控的磁力搅拌装置或者水域振荡锅，1L 容量瓶、100mL 容量瓶，0.45um 滤膜，5ml 注射器，移液枪，移液枪头。

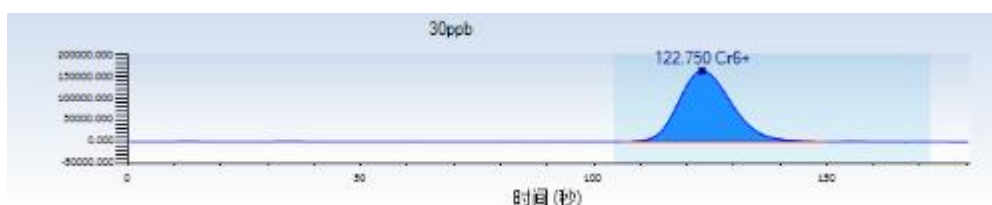
二、仪器条件

仪器条件	
色谱柱	Cr Spec Guard column + Cr Spec Fast Column
流动相	ONLY WATER KIT for ICPMS 10X Mobile Phase,用超纯水稀释 10 倍
衍生试剂	0.4g 二苯卡巴肼溶解到 50mL 甲醇，加 50mL2mol/L 硫酸，用水定容到 500mL
流速	液相泵 (1.2mL/min) ; 衍生泵 (0.7L/min) ;

进样量	50 μ L
运行时间	3.0 min
检测波长	540nm

三、标准溶液的配制

用纯水把六价铬配成 10ppm 的中间液，使用 10ppm 的中间液配置标曲点，可配在 50ml 离心管中，用碱性消解稀释液逐级稀释并定容，最终得到 0ppb、5ppb、30ppb、100ppb、2000ppb、50ppb, 1000ppb 的点，然后直接进样。



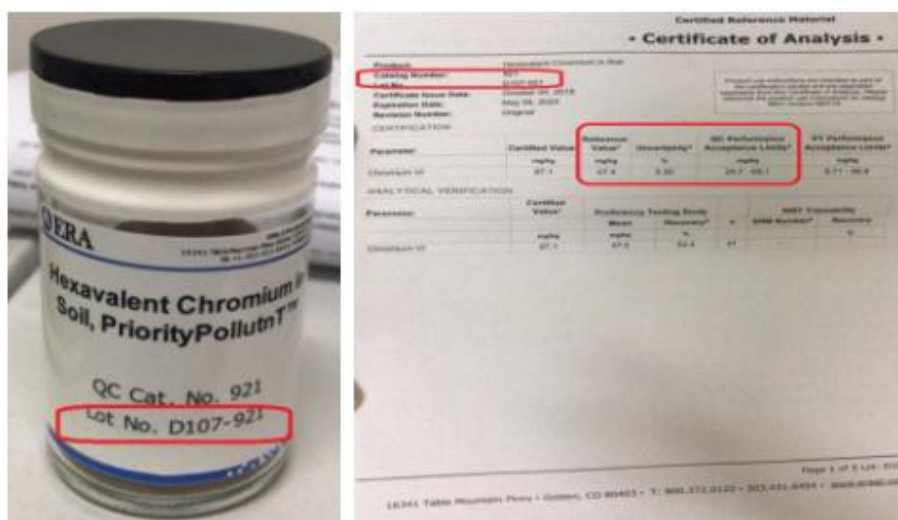
30ppb 六价铬形态标准溶液色谱图

四、样品前处理及有证标物色谱图

1 土壤样品处理

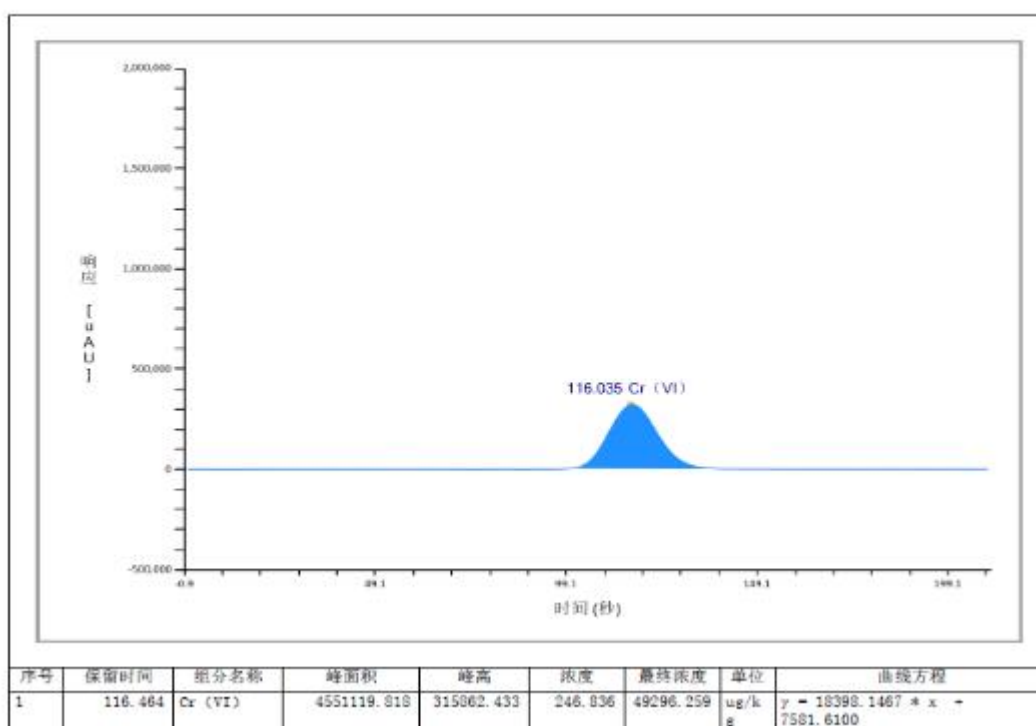


2 土壤质控样



ERA 土壤质控样品及证书标称值（六价铬平均含量;47.4mg/kg, 相对误差 5.3%）

样品名称: 标准土壤样品-ESD-1 (ERA)



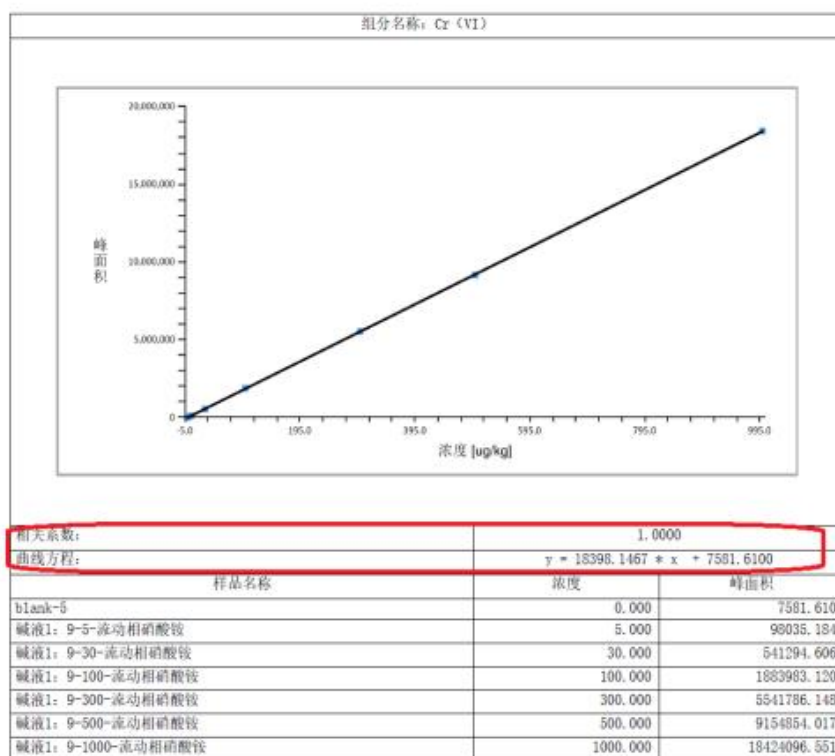
六价铬标准土壤样品（ERA D107-921）平行测定六次，进行准确度实验，结果如下：

29	标准土壤样品-RSD-1 (ERA)	样品	15	20		2019-11-28 13:56	Completed	199.712414	49296	4551120	49.3
30	标准土壤样品-RSD-2 (ERA)	样品	15	20		2019-11-28 14:06	Completed	199.712414	48801	4487204	48.6
31	标准土壤样品-RSD-3 (ERA)	样品	15	20		2019-11-28 14:04	Completed	199.712414	48467	4474897	48.5
32	标准土壤样品-RSD-4 (ERA)	样品	15	20		2019-11-28 14:08	Completed	199.712414	48257	4545647	49.2
33	标准土壤样品-RSD-5 (ERA)	样品	15	20		2019-11-28 14:12	Completed	199.712414	47907	4423175	47.9
34	标准土壤样品-RSD-6 (ERA)	样品	15	20		2019-11-28 14:16	Completed	199.712414	47692	4348075	47.1
35	标准土壤样品 (ERA)	样品	14	20		2019-11-28 14:20	Completed	199.712414	48920	4516445	48.9

表 6 标准土壤样品测定结果

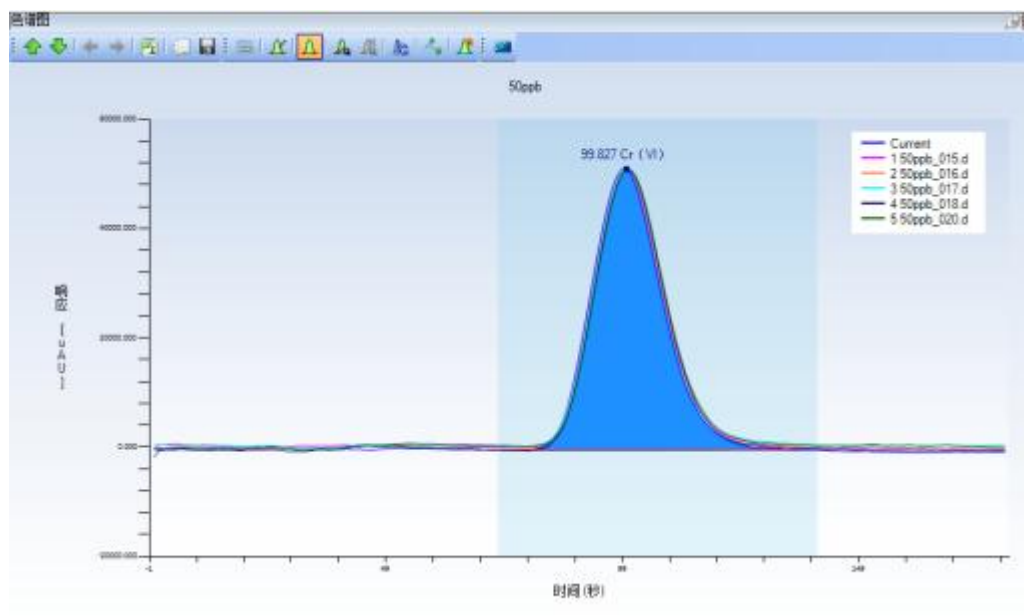
测定结果 (mg/kg)	1	49.3
	2	48.6
	3	48.5
	4	49.2
	5	47.9
	6	47.1
平均值 \bar{x} (mg/kg)		48.4
标准物质含量 (mg/kg)		47.4 (25.7-69.1)
相对误差 RE (%)		2.11

3 六价铬线性曲线 (R 值=1.0000)



4 稳定性

六针 50ppb 谱图叠加及稳定性，保留时间 RSD 均在 1%内、峰面积 RSD 均在 2%以内。



序号	Cr(VI)保留时间 (s)	Cr(VI)峰面积 (uAU)
1	99.827	899086
2	99.820	898223
3	99.827	897716
4	99.837	897796
5	99.820	895809
6	99.815	896047
平均值	99.824	897446
标准偏差	0.007737	1275
RSD%	0.0078	0.142

为何选择 Prin-Cen 的六价铬形态分析仪（ELSPE-2）？

- 1、全 Peek 流路，耐高压，耐酸碱盐腐蚀（元素形态分析常用一些无机缓冲盐作为流动相，有与酸碱接触的机会，对泵及流路有腐蚀的风险）；
- 2、提供整套方法分析包，“只需加水”即可实现六价铬形态分析，方便省事省时；
- 3、分析速度快，3min 即可完成六价铬形态的分析；
- 4、为铬形态专门开发的色谱柱技术，结合 TLD 检测器，具有良好的抗干扰能力，灵敏度高，稳定性好，达到业界领先水平。

实际应用案例，如下：

