

HPLC-ICP-MS 法测定生活饮用水中的三价铬和六价铬

ICPMS-053

摘要：本文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 联用分离测定生活饮用水中三价铬 (CrIII) 和六价铬 (CrVI) 的方法。该方法测定三价铬和六价铬的检出限分别为 0.32 $\mu\text{g/L}$ 和 0.39 $\mu\text{g/L}$ ，可满足生活饮用水中不同形态铬含量的同时分析需求。

关键词：生活饮用水 三价铬 六价铬 HPLC-ICP-MS

铬是人体必需的一种微量元素，但其对人体的效用与其存在的价态有关。三价的铬是对人体有益的元素，而六价铬是有毒的，并且六价铬易被人体吸收且在体内蓄积从而引起口角糜烂、恶心、呕吐、腹泻、腹痛等，严重可致癌或者致突变，国际癌症研究中心明确六价铬化合物为人类致癌物。生活饮用水中的铬元素含量及其存在形态对人体健康起着至关重要的作用，我国生活饮用水卫生标准的毒理指标和地表水环境质量标准中规定水中的六价铬含量不得超过 0.05 mg/L。三价铬和六价

铬在一定的条件下可用互相转化，单纯测定水质中总铬的含量不能准确评估其潜在危害，同时分离和测定三价铬和六价铬的含量，可有效地为饮用水的风险评估和控制提供依据。

本文使用络合剂 EDTA 将不同形态的铬络合之后，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 联用建立起完全分离准确定量分析三价铬和六价铬的方法。

实验部分

1.1 仪器

岛津 LC-20Ai 高效液相色谱仪，岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用乙二胺四乙酸钾、四丁基氢氧化铵为优级纯试剂，甲醇为 HPLC 级别，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

生活饮用水样采集后立即用 0.45 μm 滤膜过滤，弃去初始的滤液 50 mL，用少量滤液清洗采样瓶并收集所需体积的滤液于采样瓶中。准确量取 5 mL 混合均匀的水样于带盖消解管中，加入 5 mL 流动相溶液，拧紧消解管盖摇匀后置于烘箱中 50 $^{\circ}\text{C}$ 静置一小时。取出冷却至室温后待测。

1.4 实验条件

HPLC

色谱柱：PEEK column InertSustain C18，
4.6*250 mm，5 μm

流动相：2 mM 乙二胺四乙酸钾，1 mM 四丁基氢
氧化铵，pH 7.1，5% 甲醇

流动相流速：1.5 mL/min

进样体积：50 μL

ICP-MS

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

矩管类型：Mini

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5 $^{\circ}\text{C}$

结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

以三价铬和六价铬的单价态溶液标准物质为对照品，配制介质为 2 mM 乙二胺四乙酸钾，1 mM 四丁基氢氧化铵，pH 7.1，5% 甲醇的三价铬和六价铬不同浓度混合标准溶液于 50 mL 容量瓶中，配制浓度如表 2 所示。标准溶液逐级稀释的过程中，每一级中间液配制完成后将溶液置于烘箱中 50°C 静置一小时。取出冷却至室温后往低浓度稀释。

表1 形态Cr标准溶液浓度

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
三价铬	52	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0
六价铬	52	0.00	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0

2.2 形态铬标准曲线如下：

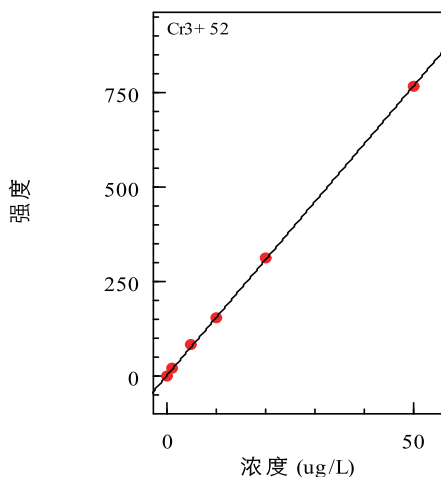


图1 三价铬的标准曲线 $r=0.99996$

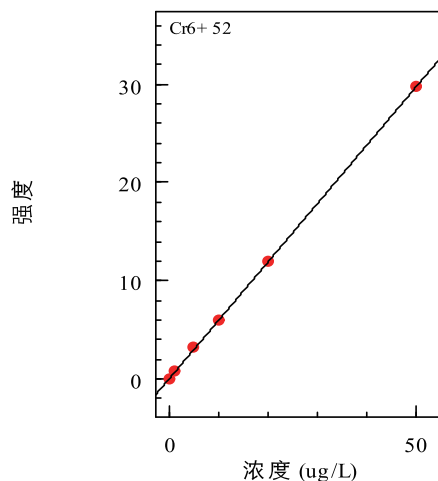


图2 六价铬的标准曲线 $r=0.99995$

2.3 形态铬色谱图

选用 PEEK column InertSustain C18 色谱柱，在 2 mM 乙二胺四乙酸钾，1 mM 四丁基氢氧化铵，pH 7.1，5% 甲醇体系下，采用等度洗脱的方式进行三价铬和六价铬的分离，8 min 以内，三价铬和六价铬即可达到完全分离，其保留时间分别为三价铬 4.58 min 和六价铬 6.62 min。图 3 为所选色谱体系下，以 ICPMS-2030 作为检测器、进样量 50 μL 时部分样品的 2 种铬形态色谱分离图。

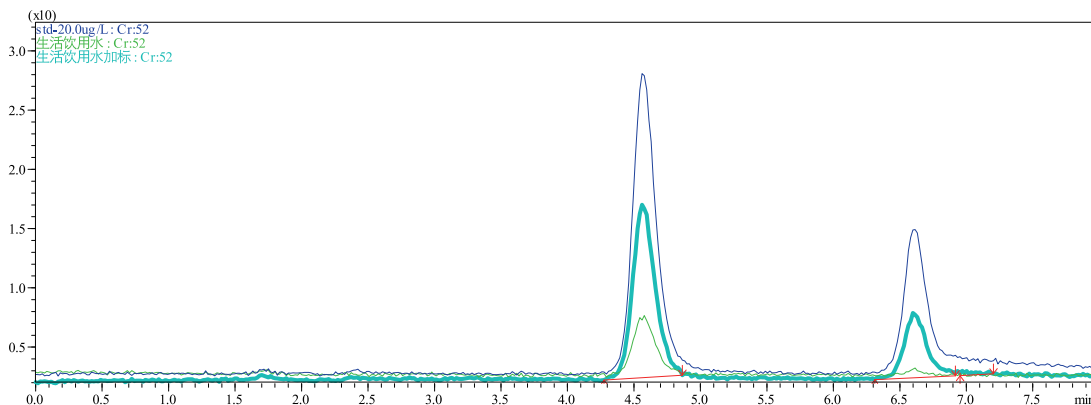


图3 三价铬和六价铬的色谱图

2.4 检出限考察

在进样体积为 50 μL 时, 对浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 样品溶液考察三价铬和六价铬的信噪比, 折算信噪比 $S/N=3$ 时检出限以及 $S/N=10$ 定量限, 结果如下:

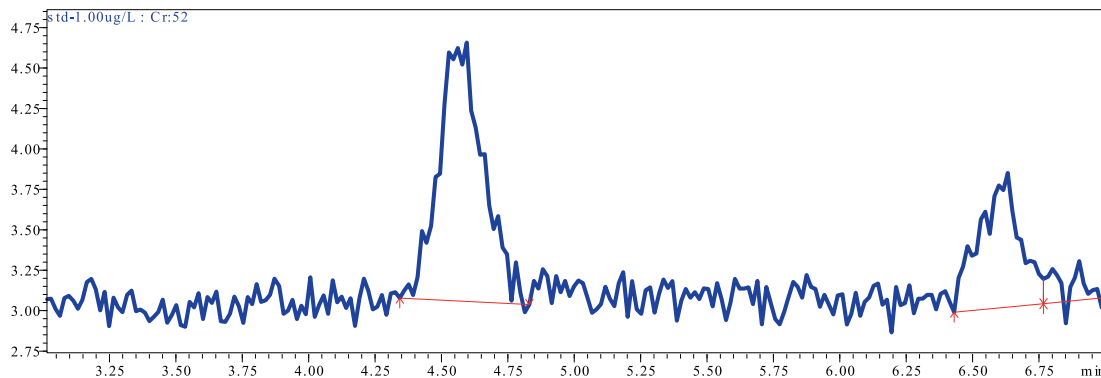


图4 1 $\mu\text{g/L}$ 三价铬和六价铬混合标准溶液的色谱图

表2 灵敏度考察结果

名称	仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)	仪器定量限 ($\mu\text{g/L}$)
三价铬	0.32	1.07
六价铬	0.39	1.29

2.5 样品分析结果

使用 HPLC 分离三价铬和六价铬, ICPMS-2030 测定生活饮用水中各形态铬的含量, 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 3。

表3 生活饮用水样品分析结果

铬形态	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	加标后测定值 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)	RSD (n=3) (%)
三价铬	3.70	8.0	11.3	95	2.3
六价铬	0.74	8.0	8.5	97	5.1

结论

本文将高灵敏度的 ICPMS-2030 与岛津高效液相色谱 LC-20Ai 联用, 利用 EDTA 与目标离子络合后反相色谱分离的机理, 建立了快速测定生活饮用水中的三价铬和六价铬的分析方法。将所建立方法应用于环境水样中的铬形态分析, 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。该方法不仅可以同时分析不同形态的铬, 并且具有灵敏度高, 检出限低, 易于操作的特点, 为生活饮用水样品中的铬形态分析测定提供了有用的参考。