

参考 ISO 24384 标准通过 LC-ICP-MS 法分析铬形态

01-00809-cn

Kisho Hori

特点描述

- ◆ 能够依据 ISO 24384 标准同时测定 Cr(III) 和 Cr(VI)。
- ◆ 与传统的 Cr(VI) 测定方法相比，受共存物质的干扰更少，并且只需简单的前处理即可进行分析。
- ◆ 只需将 LC 色谱柱的出口管路连接到 ICP-MS 的雾化器上，就能轻松实现仪器连接。

■ 引言

铬有两种形态，即 Cr(III) 和 Cr(VI)，其中 Cr(VI) 毒性很强。通常，为了选择性地测定有害的 Cr(VI)，会使用二苯碳酰二肼吸光度法，或者先通过铁共沉淀法去除 Cr(III)，然后再进行元素分析测定。然而，由于存在共存物质的干扰，并且需要复杂的前处理操作，这些方法带来了一些问题。

近年来，使用 LC-ICP-MS 进行铬的形态分析方法，作为解决这些问题的方案受到了关注。2024 年 2 月，ISO 24384¹⁾ 《水中铬 (VI) 和铬 (III) 的测定》作为一种适用于废水、地表水、地下水和饮用水分析的方法发布。

在这种方法中，使用 2,6-吡啶二羧酸 (PDCA) 或乙二胺四乙酸 (EDTA) 对 Cr(III) 进行螯合，然后通过 LC-ICP-MS 进行分离和定量。该方法不易受到干扰，使用简便，并且能够同时测定 Cr(III) 和 Cr(VI)。在本应用中，报告了使用 EDTA 作为螯合剂，将一款 Prominence Inert 分析系统连接到 ICPMS-2050 上进行铬形态分析的结果。

■ 样品

矿泉水 A (软水)、B (硬水)、C (硬水)、自来水、河水和废水

■ 样品前处理

- (1) 用孔径为 0.45 μm 的过滤器过滤样品。
- (2) 用硝酸将 10 mL 滤液的 pH 值调节至约 6.9。
- (3) 加入 2 mL pH 值调节至约 6.9 的 0.025 mol/L EDTA 溶液，然后用纯水定容至 20 mL。
注：此时，用于加标回收率测试的加标样品中加入了浓度为 10 μg/L 的 Cr(III) 和 Cr(VI)。
- (4) 在 70 ± 3°C 下加热 60 分钟。
- (5) 冷却后，用孔径为 0.2 μm 的过滤器过滤。

■ 标准溶液 / 校准曲线样品

- Cr(III) 标准溶液：由九水合硝酸铬 (III) 制得的浓度为 1000 mg/L 的 Cr(III) 溶液
- Cr(VI) 标准溶液：由重铬酸钾制得的浓度为 1000 mg/L 的 Cr(VI) 溶液

使用上述标准溶液制备校准曲线样品，以获得表 1 中所示的浓度。此时，进行样品前处理 (3) 及后续步骤，并以相同的方法对样品进行螯合。

表 1 校准曲线样品浓度 (μg/L)

元素	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
Cr(III)	0.05	0.2	0.5	2	5	10	20
Cr(VI)	0.05	0.2	0.5	2	5	10	20

■ 仪器配置和分析条件

LC 和 ICP-MS 仪器配置和分析条件见表 2 至表 4。

表 2 LC 配置和分析条件

仪器:	Prominence Inert
色谱柱:	Shodex SI-35-4D (150 mm × 4.0 mm 内径, 3.5 μm)
保护柱:	Shodex SI-95(G) (10 mm × 4.6 mm 内径, 9 μm)
色谱柱类型:	阴离子交换柱
基质材料:	经季铵修饰的球形多孔聚乙烯醇颗粒
柱壳:	PEEK
流动相:	100 mmol/L HNO ₃ pH7.0 (用 NH ₄ OH 调节 pH 值)
流动相流速:	0.45 mL/min
柱温:	25°C
进样量:	200 μL
进样瓶:	聚丙烯

表 3 ICP-MS 配置

仪器:	ICPMS-2050
雾化器:	雾化器 DC04
炬管:	Mini 炬管
雾室:	旋流雾室
采样锥:	镍锥
截取锥:	镍锥

表 4 ICP-MS 分析条件

射频功率:	1.2 kW
采样深度:	5 mm
等离子气体流量:	9.0 L/min
辅助气体流量:	1.1 L/min
载气流量:	0.45 L/min
稀释气体流量:	0.40 L/min
池气体:	He
池气体流量:	3.5 mL/min
池电压:	-15 V
能量过滤器电压:	7 V
元素·m/z:	Cr·m/z = 52

■ Cr(III) 和 Cr(VI) 的保留时间

有无 EDTA 螯合处理时，Cr(III) 和 Cr(VI) 保留时间的变化情况如图 1 所示。

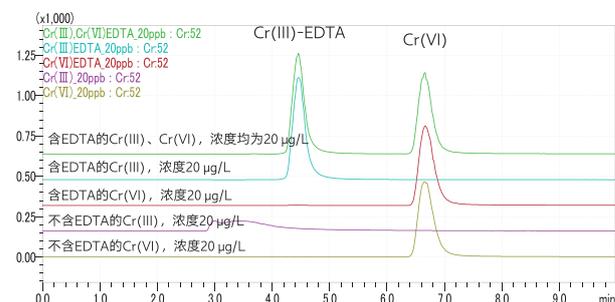


图 1 EDTA 螯合处理对色谱图的影响

一般来说,在溶液中,Cr(III)以Cr³⁺形式存在,Cr(VI)以铬酸根离子(CrO₄²⁻)或重铬酸根离子(Cr₂O₇²⁻)形式存在。在没有EDTA螯合的情况下,Cr(III)以阳离子形式存在,不会保留在阴离子交换柱中,而是首先以宽峰的形式出现。当用EDTA进行螯合处理时,Cr(III)会形成螯合物并保留在色谱柱中。另一方面,由于Cr(VI)不与EDTA发生反应,且始终以阴离子形式存在,所以无论是否存在EDTA,其保留时间都是相同的。

■ 校准曲线的分离度和线性

图2显示了对各组分浓度在0.05至20 μg/L范围内的校准曲线样品进行测定时所得到的色谱图。Cr(III)和Cr(VI)的分离度为4.4,实现了完全分离。图3显示了各组分的校准曲线。校准曲线呈现出良好的线性关系。

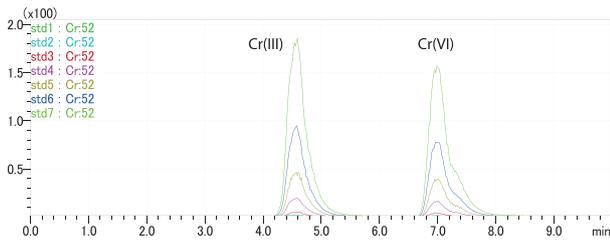


图2 校准曲线样品的色谱图

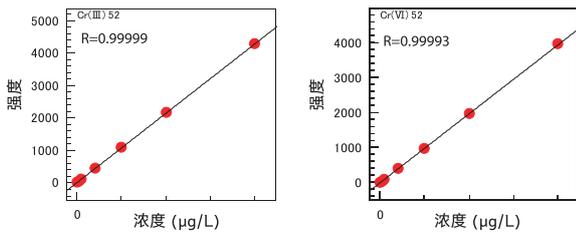


图3 校准曲线(左: Cr(III); 右: Cr(VI))

■ 测量灵敏度

图4显示了对STD1(0.050 μg/L)进行五次重复测量的结果。检测限是通过将对STD1进行重复测量所得到的峰面积值的三倍标准偏差换算为浓度来计算的。所得到的检测限见表5。

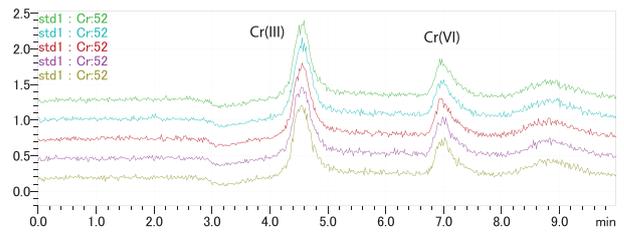


图4 对STD1(0.05 μg/L)的重复测量

■ 样品分析结果

样品分析结果见表5。在对每个样品进行的加标回收率测试中,回收率在97%到109%之间,完全处于ISO推荐的80%到120%的范围内。此外,Cr(III)和Cr(VI)的总浓度与仅通过ICP-MS测量的总铬浓度相当,并且定量值之间的差异小于30%,这是判断是否存在干扰的标准。

■ 结论

在本研究中,将一款Prominence inert分析系统连接到ICPMS-2050上,并对各种样品进行了测量。

测量灵敏度和分离度良好,每个样品的加标回收率完全符合ISO 24384标准的要求。

LC-ICP-MS方法只需简单的前处理就可以同时对Cr(III)和Cr(VI)进行定量,并且与传统方法相比,不易受到共存物质的影响。只需将LC色谱柱的出口管路连接到ICP-MS雾化器上,就可以轻松构建LC-ICP-MS分析系统。

本次分析是在配备了碰撞/反应池的ICPMS-2050上进行的,但同样也可以在专为碰撞模式设计的ICPMS-2040型号上进行。

< 参考文献 >

- 1) ISO 24384:2024《水质——水中Cr(VI)和Cr(III)的测定——整合前处理后使用液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(LC-ICP-MS)》(2024年第1版)

表5 样品分析结果(μg/L)

	Cr(III) 未稀释浓度	Cr(VI) 未稀释浓度	Cr(III) 加标回收率	Cr(VI) 加标回收率	Cr(III)、Cr(VI) 总浓度	总铬浓度(仅通过 ICP-MS测定)
检测限 3σ (测量溶液中)	0.015	0.006	-	-	-	0.007
检测限 3σ (未稀释溶液中)	0.031	0.011	-	-	-	0.014
空白试验溶液	<	<	-	-	<	<
矿泉水A(软水)	<	0.12	99%	101%	0.12	0.13
矿泉水B(硬水)	<	0.17	108%	109%	0.17	0.19
矿泉水C(硬水)	<	<	102%	107%	<	<
自来水	<	0.21	98%	98%	0.21	0.20
河水	0.11	<	104%	97%	0.11	0.14
废水	<	0.17	101%	99%	0.17	0.19

<: 低于检测限

岛津应用云



Prominence 是岛津制作所或其附属公司在日本和/或其他国家的商标。



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

http://www.shimadzu.com.cn

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考,不予任何保证。
如有变动,恕不另行通知。

第一版发行日: 2024年11月

➤ 请填写调查问卷

相关产品 部分产品可能已更新为较新型号。



➤ ICPMS-2040系列
/ICPMS-2050系列
电感耦合等离子体质谱仪



➤ LC-ICP-MS

相关解决方案

➤ 环境

➤ 水

➤ 食品和饮料

➤ 重金属

➤ 价格咨询

➤ 产品咨询

➤ 技术服务
/技术支持咨询

➤ 其他咨询