

# 参考ISO 24384使用LC-ICP-MS法分析铬形态

Kisho Hori

## 1. 引言

铬以三价铬 (Cr (III)) 和六价铬 (Cr (VI)) 的形式存在。Cr (III) 无毒且对人类健康至关重要，而Cr (VI) 具有极高的毒性，包括致癌性。

通常，为了选择性地测定有害的Cr (VI)，采用二苯卡巴腓吸收分光光度法，或采用铁共沉淀法预先除去Cr (III)，然后采用AAS、ICP-OES或ICP-MS进行测定。然而，存在诸如共存物质的干扰和复杂的前处理的问题。

2024年2月，发布了ISO 24384《水中铬 (VI) 和铬 (III) 的测定LC-ICP-MS法》，作为一种新的铬分析方法。该方法干扰低，测定速度快，可同时测定Cr (VI) 和Cr (III)，因此备受关注。在ISO所述的方法中，采用2,6-吡啶二羧酸 (PDCA) 或乙二胺四乙酸 (EDTA) 对废水、地表水、地下水和饮用水进行络合处理，然后通过LC-ICP-MS进行分离和定量。

本研究使用EDTA进行前处理，并将Prominence惰性分析系统与ICPMS-2050连接，以对各种样品进行分析。

## 2. 试剂和方法

### 样品制备：

- ① 用孔径为0.45 μm的过滤器过滤样品。
- ② 向10 mL滤液或稀释5倍的滤液中加入硝酸溶液或氨溶液，调节pH值约6.9。
- ③ 在pH值调节后的样品中加入2 mL 0.025 mol/L EDTA (pH值约6.9) 溶液，然后用纯水将体积定容至20 mL。
- \*此时，向加标样品中加入Cr (III) 和Cr (VI) 的标准溶液。
- ④ 将样品在70±3°C下加热 60 分钟，以进行EDTA对Cr (III) 的络合。
- ⑤ 冷却后，用孔径为0.2 μm的过滤器过滤。

### LC分析条件

表1 LC系统配置和测定条件		ISO中的参考信息
LC分析条件		
系统	Prominence惰性	-
色谱柱	Shodex SI-35-4D (150 mm×4.0 mm I.D., 3.5 μm)	Metrosep Carb 2 (100 mm×2.0 mm I.D., 5 μm)
保护柱	Shodex SI-95 (G) (10 mm×4.6 mm I.D., 9 μm)	-
色谱柱类型	阴离子交换柱	阴离子交换柱
色谱柱材质	季铵改性聚乙烯醇	含季铵基团的聚苯乙烯-二乙烯基共聚物
柱壳	PEEK	PEEK
流动相	100 mmol/L HNO <sub>3</sub> ，用NH <sub>4</sub> OH调节至pH7.0	100 mmol/L HNO <sub>3</sub> ，156 mmol/L NH <sub>4</sub> OH，pH 9
流动相流速	0.45 mL/min	0.2 mL/min
柱温	25 °C	30 °C
工作压力	14.2 MPa (最大值: 15 MPa)	- (最大值: 20 MPa)
进样量	200 μL	200 μL

### ICP-MS分析条件

考虑到样品基质和长时间测量的影响，使用了稀释气体。在测量<sup>52</sup>Cr时，可能存在<sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C的干扰，导致定量误差。研究了在添加EDTA的溶液中，在低 BEC (背景等效浓度) 条件下获得足够测量强度的样品池条件。

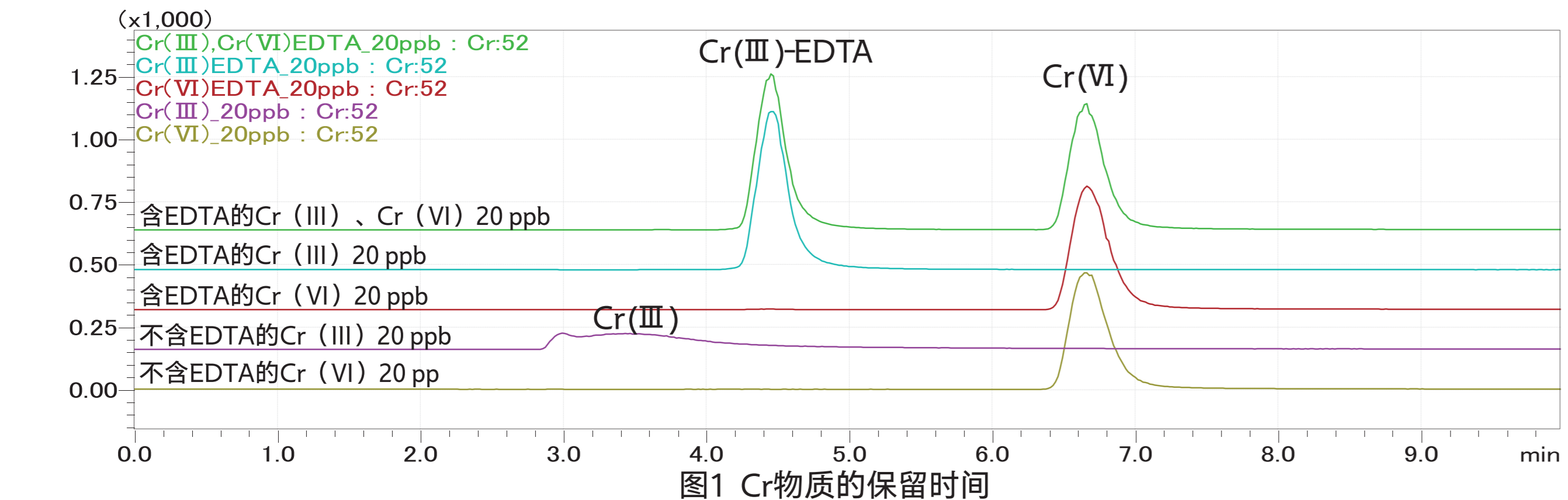
表2 ICP-MS系统配置	
仪器	ICPMS-2050
雾化器	雾化器DC04
炬管	Mini炬管
雾室	旋流雾室
取样/载取锥	镍锥

表3 ICP-MS测定条件	
射频功率	1.2 kW
采样深度	5 mm
等离子气流速	9.0 L/min
辅助气流速	1.1 L/min
载气流速	0.45 L/min
稀释气流速	0.40 L/min
样品池气体类型	He
样品池气体流速	3.5 mL
池电压	-15 V
能量过滤器	7 V

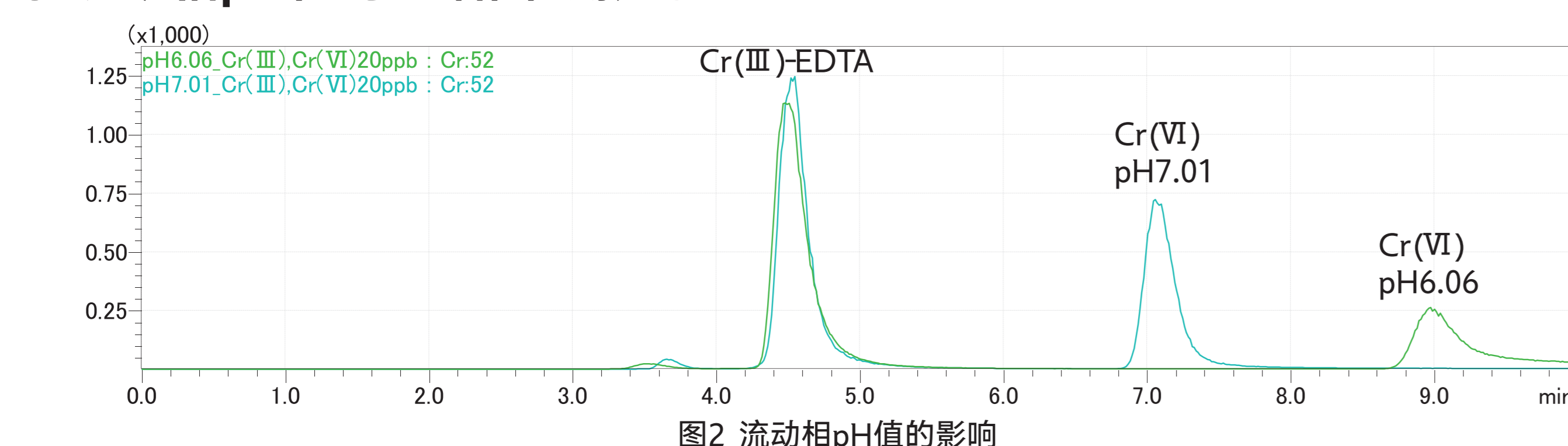
## 3. 分析条件优化

### ① Cr (III) 和Cr (VI) 色谱图



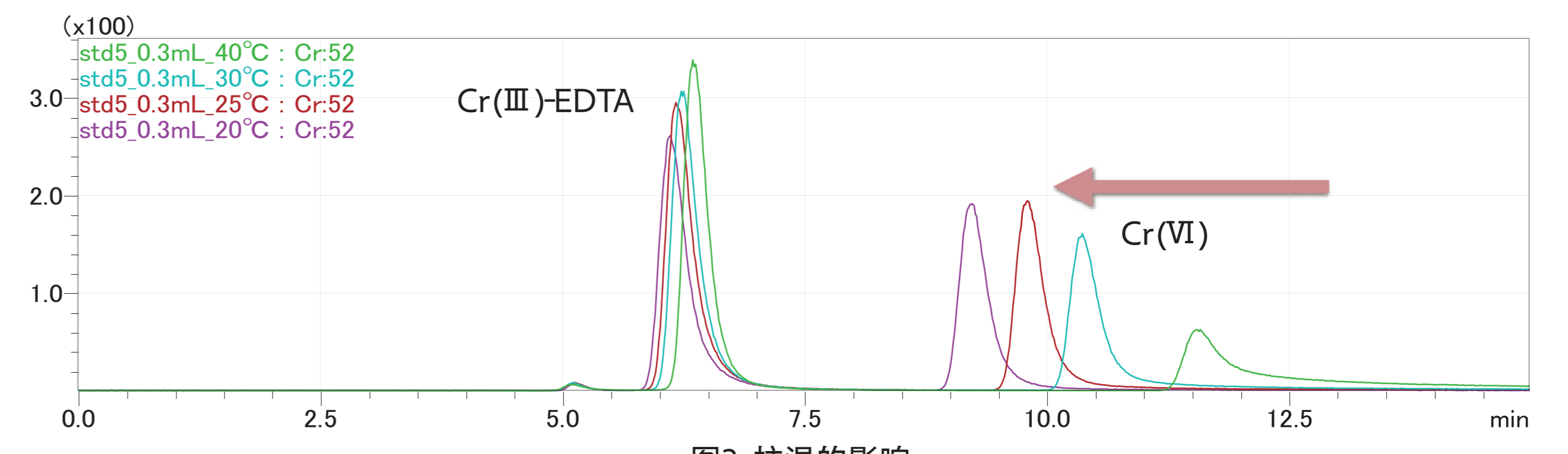
在溶液中，Cr (III) 以Cr<sup>3+</sup>形式存在，Cr (VI) 以铬酸根离子 (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 或重铬酸根离子 (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) 形式存在。未经EDTA处理，Cr (III) 不会保留在阴离子交换柱中，因为其以阳离子形式存在。当进行EDTA处理时，Cr (III) 会形成螯合物并保留在色谱柱上。另一方面，Cr (VI) 以阴离子形式存在，不与EDTA反应。

### ② 流动相pH值对色谱图的影响



在本分析中，流动相的pH值调节最为重要。在ISO规定的pH9.0条件下分离较差，当pH值变更为约7.0时，分离效果有所改善。考虑到峰形和保留时间，确定该色谱柱的最佳pH值约为7.0。但是，如果将流动相溶液长时间置于大气中，CO<sub>2</sub>会溶解，pH值会降低，峰值会偏移，如图2所示。

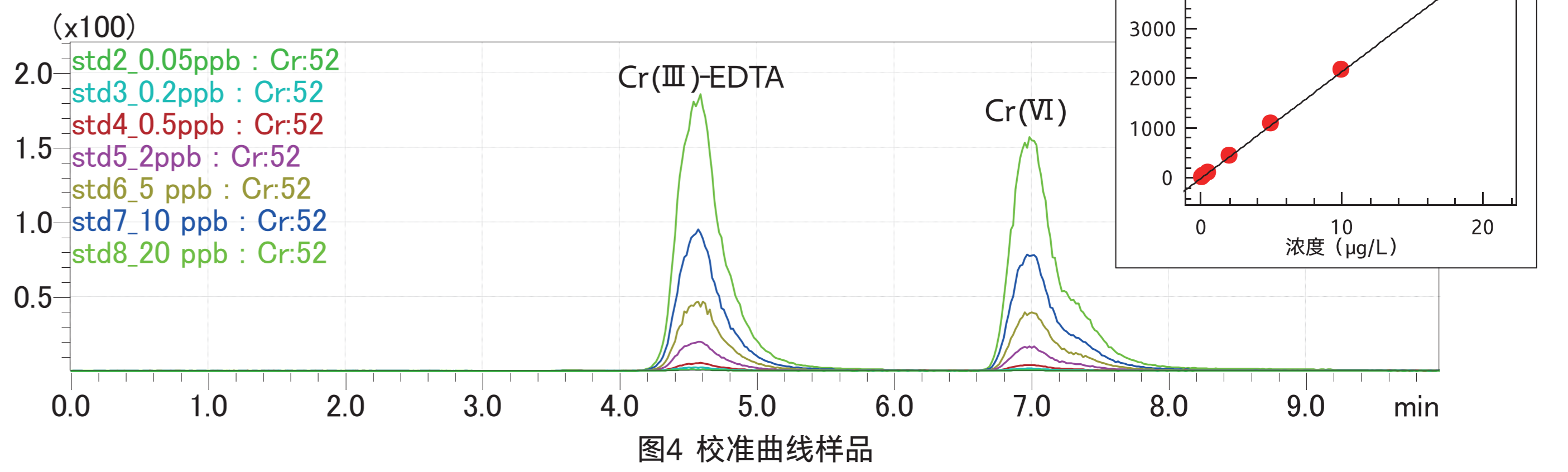
### ③ 柱温对色谱图的影响



当柱温降低时，Cr (VI) 的拖尾现象得到抑制，保留时间发生变化。由于低于25°C时峰形无变化，因此将其设定为最佳温度。

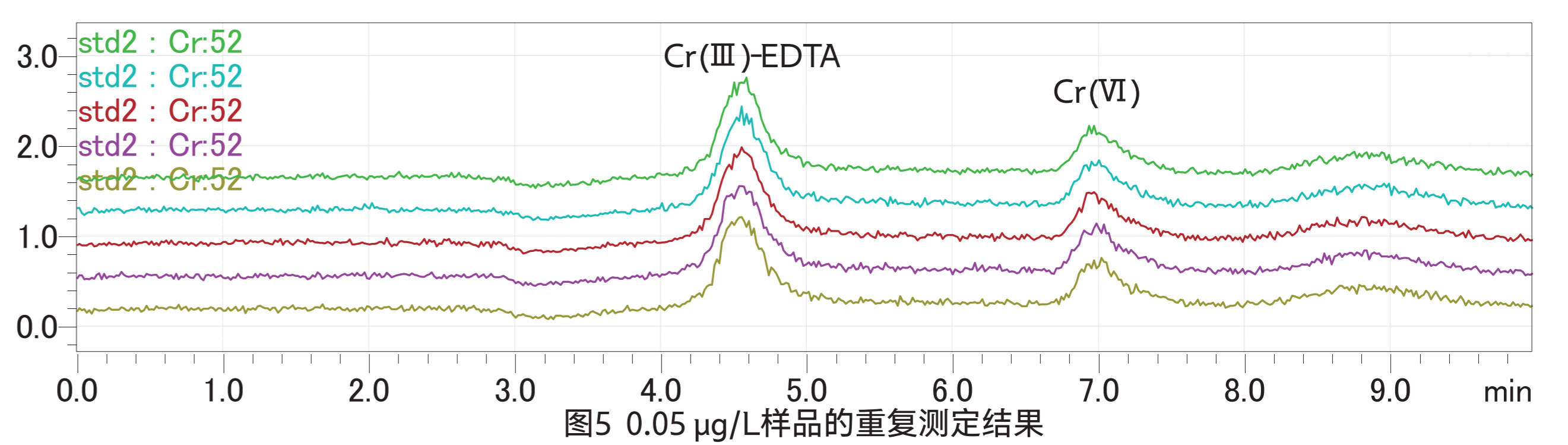
## 4. 结果和讨论

### ① 校准曲线和分离度



在0.05 ~ 20 μg/L范围内制备了校准曲线，线性良好。完全分离，分离度为4.4。

### ② 灵敏度



在对浓度为0.050 μg/L的标准溶液进行五次重复分析时，使用标准偏差/灵敏度的3倍或10倍来计算Cr物质的LOD和LOQ值。

灵敏度定义为信号峰面积除以浓度。LOD和LOQ见表4。

### ③ 样品测定结果

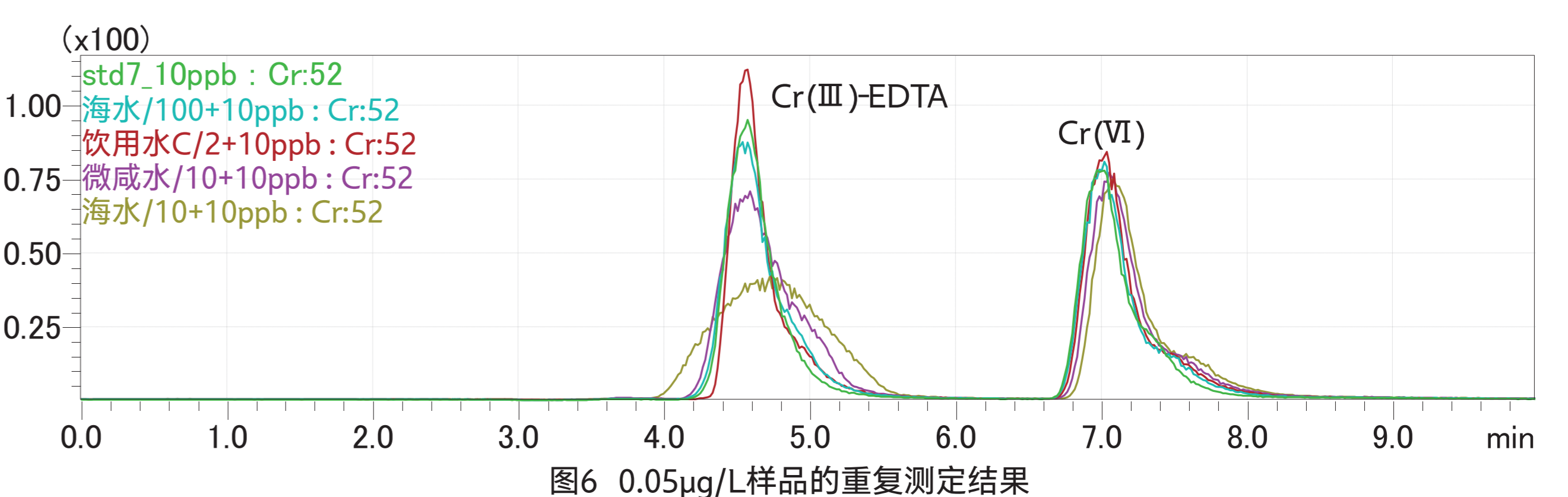
表4 测定结果							
稀释因子	基质浓度 mg/L	Cr(III) 52 μg/L	Cr(VI) 52 μg/L	Cr(III) 52 加标回收率	Cr(VI) 52 加标回收率	总Cr μg/L 仅通过 ICP-MS测定, 无LC	
LOD	-	0.015	0.006	-	-	0.007	
LOQ	-	0.051	0.019	-	-	0.023	
空白供试品	2	N.D.	N.D.	-	-	-	
饮用水A (软水)	2	10	0.060	99%	101%	0.064	
饮用水B (硬水)	2	67	0.085	108%	109%	0.093	
饮用水C (硬水)	2	346	N.D.	102%	107%	N.D.	
自来水	2	12	0.104	98%	98%	0.098	
河水	2	11	0.055	104%	97%	0.069	
废水	2	19	N.D.	101%	99%	0.093	
土壤 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub> 浸提液)	2	157	0.123	102%	105%	0.083	
微咸水	10	410	N.D.	(0.012)	110%	104%	
海水	10	1097	N.D.	(0.009)	106%	103%	

\*基质浓度：主要是Na、K、Ca、Mg等元素的浓度

\*N.D.: 小于LOD, \*(数值): 大于LOD且小于LOQ。

加标回收率在ISO规定的80%-120%范围内。Cr (III) 和Cr (VI) 的总浓度与仅通过ICP-MS测得的总Cr具有良好的一致性。该测量过程中的灵敏度漂移较小，范围为102%-108%。

### ④ 高基质样品测定存在的问题



即使在海水和微咸水样品中，加标回收率也良好，但色谱图形状却异常。Cr (III) 的螯合作用可能受到基质元素的影响而被抑制。

## 5. 结论

- 在该分析方法中，流动相的pH值和柱温对分离影响很大。
- 该方法的灵敏度、加标回收率和分离度良好。结果表明，该分析系统能够用于各种环境样品中的铬分析。
- 通过使用稀释气体，即使长时间进行测量，灵敏度也不会出现大的漂移。
- 在高水平基质样品中，螯合作用会受到影响。使用EDTA时，有必要降低基质浓度。这一点尚未完成，但PDCA可能会改变螯合的结果。