

LC(IC)-ICP-MS 对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的低含量形态分析

应用简报

环境

作者

Mina Tanoshima¹, Tetsushi Sakai¹,
Craig Jones²

1. 安捷伦科技, 东京, 日本

2. 安捷伦科技, 圣克拉拉, 美国



引言

铬 (Cr) 可用于不锈钢和其他合金, 通常作为抗腐蚀镀层用于钢铁和其他金属。铬还广泛地应用于印染、防腐和制革工业。铬一般以两种形式存在: Cr(III), 称为 Cr^{3+} 或者三价铬; Cr(VI), 称为 Cr^{6+} 或者六价铬。两种氧化态的性质差别很大, Cr(III) 是人体必需的微量饮食营养元素, 而 Cr(VI) 是一种常见的致癌物质。因此, 需对多种样品 (包括环境、食品、饮用水、药品和生活用品) 中的铬进行监测和控制。世界各地对饮用水中铬含量的最大限制浓度一般约为 50 到 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ (ppb) 之间, 但在加利福尼亚的环境保护署 (EPA) 的环境健康风险评估办公室 (OEHHA) 最近发布的公共卫生目标中, 针对饮用水中的 Cr(VI) 提出了“最低风险”控制限, 即饮用水中 Cr(VI) 的浓度为 0.02 $\mu\text{g}/\text{L}$ (20 ng/L 或 ppt), 比之前的控制限低了 1000 倍。



Agilent Technologies

预计美国环境保护署也会采取类似措施。例如，根据欧盟对有害物质 (RoHS) 的限制条例，即对电器、电子产品中某些有害物质 (包括 Cr(VI)) 进行控制，美国 EPA 对废弃物中的 Cr(VI) 也进行了管制。在众多工业领域中，Cr(VI) 的职业照射已被严格控制。最近的研究也显示了与铬慢性接触时摄入低含量 Cr(VI) 的健康风险问题。因此，有必要建立一个常规的、高灵敏度的铬形态分析方法，以测定各种不同类型样品中的 Cr(III) 和 Cr(VI)。以下介绍的是采用带有碰撞/反应池技术在氦池模式操作的 HPLC-ICP-MS 方法。

实验

安捷伦 7700 系列 ICP-MS 配有八极杆反应池系统 (ORS³) 碰撞/反应池 (CRC)，可以在多种干扰存在下为铬 (Cr) 提供灵敏特效的分析。这些干扰来自碳 (ArC) 和氯化物 (ClO)，能够影响铬的两个主要同位素，即 ⁵²Cr 和 ⁵³Cr。ORS³ 在氦模式操作时，可以消除基体引起的多原子对这两个同位素的干扰，使这两个同位素的测量结果经得起内部的比较验证。不过，在直接测定 Cr(VI) 之前必须先将 Cr(III) 分离，一般是在 ICP-MS 测量之前，先采用阴离子交换色谱法 (LC) 或离子色谱法 (LC)。LC/IC-ICP-MS 是一种常规的已得到确认的形态分析技术。单独测定 Cr(VI) 很简单，但是测定 Cr 的两种形态却比较复杂，因为在溶液中 Cr(III) 是阳离子而 Cr(VI) 却是阴离子。在实际样品分析中，检测也因样品中所含的矿物元素在色谱柱上与 Cr 竞争结合位点而受到影响，导致回收率低、保留时间改变。一个最新的研究方法克服了这些挑战。

HPLC 条件

本研究工作采用的安捷伦 1200 高效液相色谱 (HPLC) 配备一个二元泵、自动进样器和真空脱气装置。液相色谱与安捷伦的液相色谱生物兼容套具 (零件编号 5065-9972) 相匹配，该系统用惰性材料比如 PEEK 代替了液相色谱样品路径中的金属部件。用安捷伦的液相色谱联接套具将 HPLC 和 ICP-MS 联机。阴离子交换色谱柱 (4.6 mm 内径 x 30 mm 多烷基甲基丙烯酸酯树脂) 用于分离。所有实验中，色谱柱都是在环境温度下运行。详细的操作条件见表 1。

ICP-MS 条件

安捷伦 7700x ICP-MS 用于 Cr 的检测，仪器操作条件列于表 1。ORS³ 在氦模式下操作，用以消除 ArC 和 ClOH 对 Cr 的主同位素 m/z 52 和次同位素 m/z 53 基于基体的干扰。为了确认主同位素测量结果的可靠性，除了测量主同位素 ⁵²Cr，还测量了 ⁵³Cr。氦模式是通用型 (对所有多原子种类有效) 检测模式，因此对于两种 Cr 同位素都是用相同的氦模式条件。

表 1. HPLC 和 ICP-MS 的操作条件

HPLC 参数	
色谱柱	安捷伦阴离子交换柱，部件号 G3268-80001 4.6 mm x 30 mm
流动相	5 mM EDTA (2Na)* – 5 mM NaH ₂ PO ₄ /15 mM Na ₂ SO ₄ , pH = 7.0 (用 NaOH 调节)
流速	1.2 mL/min
温度	Ambient
注入体积	100 µL
ICP-MS 参数	
RF 功率	1550 W
采样深度	8 mm
载气	1.05 L/min
停留时间	0.5 s/isotope
监测同位素	⁵² Cr、 ⁵³ Cr
池气体	He, 4 mL/min

* 本工作采用高纯 Na-EDTA (Dojindo 实验室, 日本)，没有遇到痕量金属污染问题

结果和讨论

在上述条件下， $^{52}\text{Cr(III)}$ 和 $^{52}\text{Cr(VI)}$ 的检出限 (DL) 小于 200 ng/L。检出限以峰-峰信噪比的三倍计算。进样量从 5 μL 到 100 μL 获得的检出限列于表 2。

饮用水分析

此方法应用于加标和未加标矿泉水中 Cr(III) 和 Cr(VI) 的形态分析。检测了三个样品，一个日本矿泉水 (水样 A)、两个法国矿泉水 (水样 B 和水样 C)。选择的饮用水覆盖了一般矿泉水成份范围。水样 C 矿化度很高 (Ca 含量高于 450 ppm, 硫酸盐含量高于 1000 ppm)。这些水样的主要元素组成列于表 3。

图 1 为矿泉水 A 的色谱图：分别为未加标与加标 10 $\mu\text{g/L}$ Cr(III) 和 Cr(VI) 的色谱图。表 4 列出了对三种矿泉水长时间分析的结果 (8 小时, 每个样品 $n=30$)。两个 Cr 同位素 ppb 级加标所获得的极好的长期稳定性和准确回收率证明了该最佳化方法的有效性, 尤其高基体水样 C 更加让人印象深刻。Cr(VI) 和 Cr(III) 峰面积和浓度的 RSD 均小于 2.5%, 证明了该方法对于常规实验室应用具有很好的稳定性和再现性。而且, 加入 EDTA 所形成的 Cr(III)-EDTA, 避免了 Cr(III) 和 Cr(VI) 之间的相互转化, 证明了两形态良好的加标回收率。

表 3. 三种不同矿泉水的主要元素组成

元素	水样 A (ppm)	水样 B (ppm)	水样 C (ppm)
Na	6.5	11.6	9.4
Ca	9.7	11.5	468
Mg	1.5	8	74.5
K	2.8	6.2	2.8
硫酸盐	-	-	1121

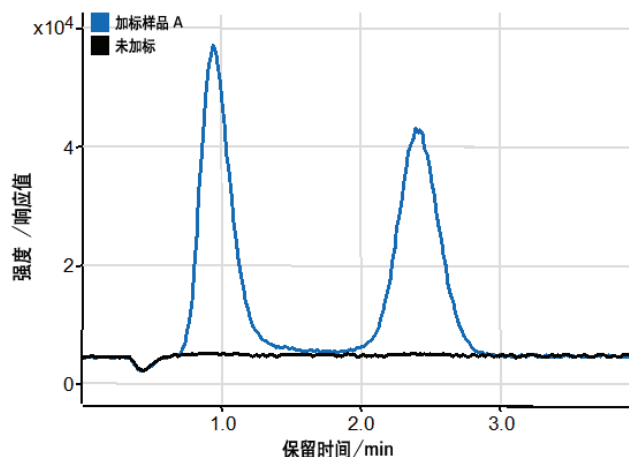


图 1. 矿泉水 A——未加标 (黑色) 和加标 10 $\mu\text{g/L}$ Cr 形态 (蓝色)。Cr(III) 大约在 1 分钟被洗脱, Cr(VI) 大约在 2.5 分钟被洗脱

表 4. 10 $\mu\text{g/L}$ 加标矿泉水的浓度和稳定性试验 (8 小时, $n=30$)

样品		$^{52}\text{Cr(III)-EDTA}$		$^{52}\text{Cr(VI)}$	
		面积	浓度 $\mu\text{g/L}$	面积	浓度 $\mu\text{g/L}$
水样 A	平均值	906410	10.4	913019	10.3
	%RSD	1.4	1.4	2.1	2.1
水样 B	平均值	933560	10.7	920154	10.3
	%RSD	1.0	1.0	2.3	2.3
水样 C	平均值	900775	10.3	879234	9.9
	%RSD	0.8	0.8	1.4	1.4

表 2. 不同注入体积时的 Cr 形态的检出限

注入体积 (μL)	峰高/响应值		噪音	面积/响应值		DL ($\mu\text{g/L}$)	
	$^{52}\text{Cr(III)}$	$^{52}\text{Cr(VI)}$		$^{52}\text{Cr(III)}$	$^{52}\text{Cr(VI)}$	$^{52}\text{Cr(III)}$	$^{52}\text{Cr(VI)}$
5	32621	24233	204	514586	503778	1.88	2.53
20	130764	97934	314	2101007	2007572	0.72	0.96
50	323593	241948	300	5154321	4970771	0.28	0.37
100	632808	475244	274	10204281	9796463	0.13	0.17

超痕量级 Cr(VI) 的定量

虽然已建立的新方法可以测定饮用水中 Cr(III) 和 Cr(VI) 含量，但美国加利福尼亚州最近（2009）新提出的“公共健康目标”中，规定饮用水中 Cr(VI) 含量不得高于 0.02 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。为了满足这个目标，针对 Cr(VI) 的检测对方法进行了优化，使其具有更高的灵敏度和选择性。方法仍采用相同的色谱柱进行分离，但是增大了进样体积同时降低了流动相中 EDTA (2Na) 浓度。由于这些改动，因为大体积进样产生的水浴干扰使得 Cr(III) 无法定量。

采用大体积进样和改变流动相的方法，Cr(VI) 检出限降低到几个 ng/L (ppt)。如图 2 对 50 ng/L 标准溶液和三个加利福尼亚水样的色谱图所示，尽管饮用水中存在高浓度的阴离子，但是没有出现峰形或保留时间的变化。图 3 Cr(VI) 的校准曲线线性优于 0.9995（校准范围 0.05-1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ ）。Cr(VI) 检出限为 0.008 $\mu\text{g}/\text{L}$ （峰-峰信噪比的三倍）。

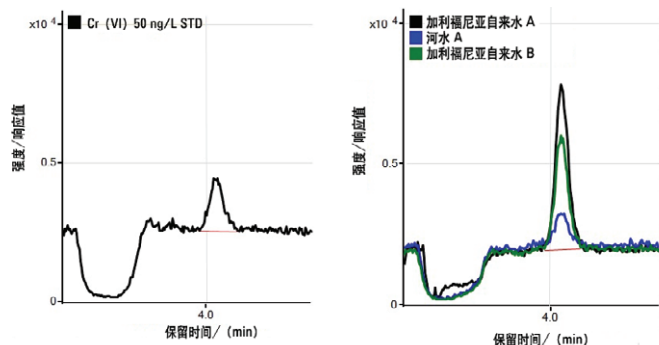


图 2. 50 ng/L Cr(VI) 标准溶液色谱图 (左) 和加利福尼亚州的三个不同水样 (未加标) 色谱图 (右)

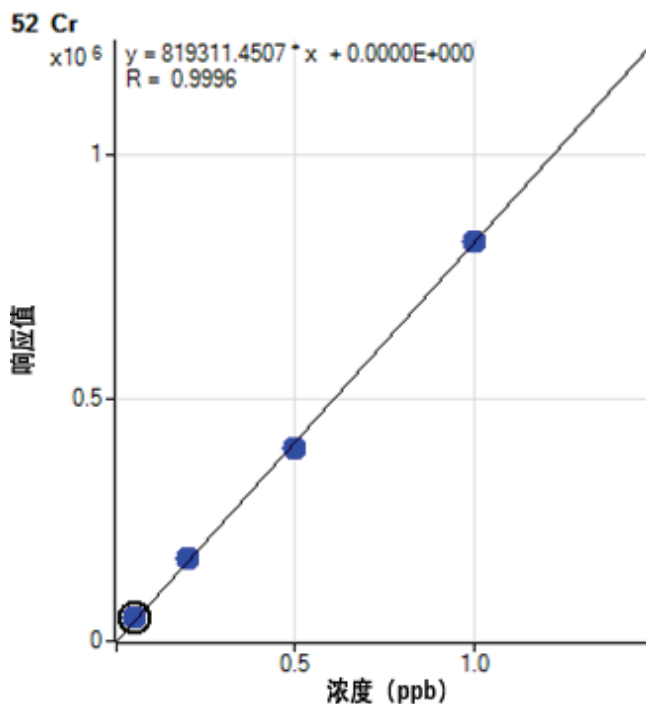


图 3. 利用改进方法测定 Cr(VI) 的校准曲线

表 5 列出了加利福尼亚州的两个饮用水（自来水 A 和 B）和一个河水（河水 A）样品的分析结果和加标回收率。所有三个样品的 Cr(VI) 实测浓度超出了加利福尼亚提出的 0.02 ppb。自来水 A（未加标和加入 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ Cr(VI)）的色谱图如图 4 所示。

表 5. 三个不同水样的分析结果和加标回收率数据 (0.5 µg/L Cr(VI))，单位: µg/L

	自来水 A			自来水 B			自来水 C		
	未加标	加标	回收率 (%)	未加标	加标	回收率 (%)	未加标	加标	回收率 (%)
1	0.1840	0.6335	90.58	0.1203	0.6198	99.12	0.0411	0.5231	96.27
2	0.1772	0.6470	93.28	0.1281	0.6222	99.60	0.0423	0.5282	97.30
平均值	0.1806	0.6403	91.93	0.1242	0.6210	99.36	0.0417	0.5256	96.79

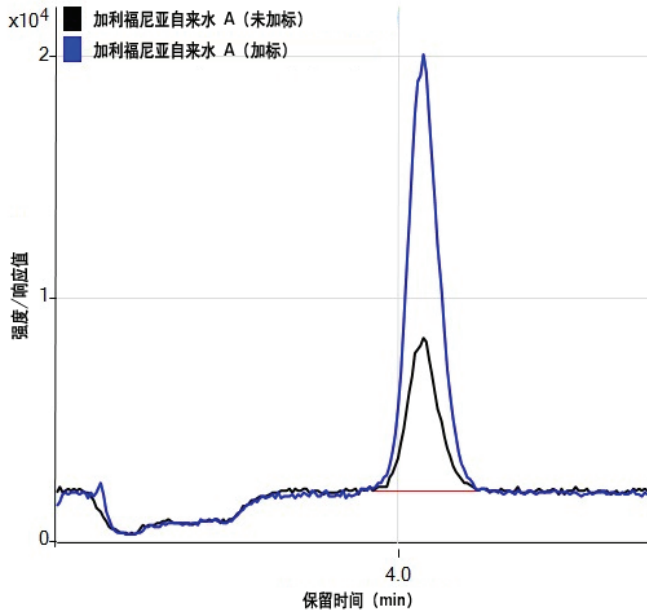


图 4. 加标 (0.5 µg/L) 和未加标自来水 A Cr(VI) 的色谱图

结论

本文论证了一个能够准确灵敏测定高矿化度水样中铬形态的分析方法，将阳离子形式的 Cr(III) 与 EDTA 络合转化成阴离子，采用阴离子交换色谱法分离后测定。分析速度快（仅需 3 分钟），能够测定浓度低于 200 ng/L 的两种铬形态。采用调整流动相组成和增大进样体积的改进方法，可以进一步提高 Cr(VI) 的灵敏度。改进后的方法使得 Cr(VI) 的检出限降低到 0.008 µg/L (8ppt)，但是不能同时测定 Cr(III)。改进后的检出限远低于加利福尼亚州提出的 0.02 µg/L 公共健康目标。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012年1月23日，中国印刷

5990-9366CHCN



Agilent Technologies