

HPLC-ICP-MS

作者:

Eve M. Kroukamp

加拿大伍德布里奇

珀金埃尔默公司 (PerkinElmer, Inc.)



使用生物惰性液相色谱 NexSAR HPLC-ICP-MS 定量分析水中低含量的 六价铬

简介

由于人们越来越关注饮用水中六价铬 (Cr^{6+}) 的致癌特性, 因此许多国家和地区水标准正在寻求饮用水中更低的总铬和六价铬最大允许含量。例如, 加利福尼亚环境健康危害评估办公室 (OEHHA) 制定了 0.02ppb Cr^{6+}

的公共卫生目标 (PHG), 并表示根据动物研究该六价铬的含量并不会对人体健康造成显著危害¹。在中国和日本, 六价铬也受到监管。根据世界卫生组织 (WHO/SDE/WSH/03.04/4) 和欧盟饮用水指令 (98/83/EC), 欧洲国家的饮用水中总铬的允许最大值为 50ppb 。然而, 鉴于许多天然地表水的 pH 值都为弱碱性, 并且被充分氧化, 因此此类系统中的六价铬通常是 Cr 的主要形式, 因此, 希望尽快对该极限值包括 Cr^{6+} 进行重新评估²。

为了评估饮用水中痕量Cr⁶⁺的浓度,有必要拥有一台能够测量Cr的ppt浓度并具有宽线性动态范围的仪器。因此,此类应用中HPLC-ICP-MS通常是首选仪器。由于大多数饮用水源中的铬含量较低,因此色谱图中的基线也必须很低,以便能够准确定量和Cr的形态。因此,考虑HPLC使用的管路十分重要。尽管在金属基系统中采用了典型的钝化工艺,但随着时间的流逝,此类系统很多时候仍会受到腐蚀³。这种腐蚀不仅会阻塞并永久性损坏昂贵的色谱柱,而且还会提高Cr的色谱基线并对检测限产生不利影响。为了避免这种影响,必须使用具有完全无金属管路的HPLC,从而显著降低许多分析物(例如Cr)的检测限,这些分析物通常在金属基LC系统中具有较高含量。

铬的HPLC-ICP-MS分析中经常遇到的另一个挑战是,所有流动相均具有一定水平的碳原子,其中除³⁵Cl¹⁶OH⁺之外,⁴⁰Ar¹²C亦为⁵²Cr的潜在干扰物,从而显著抬高了色谱基线。因此,在不牺牲灵敏度的情况下降低基线是非常必要的,鉴于此,使用能够主动控制反应并防止发生副反应的反应池将有很大帮助。而且,相比较于被动反应池(如6极杆或8极杆),能够通过使用如氨气之类的纯净气体对干扰进行化学靶向的反应池在消除干扰方面要有效得多。通过有效去除干扰离子,可以实现Cr的超低检测极限。

在这项工作中,我们报道了一种测量饮用水中六价铬的方法。我们分析了不同类型的饮用水,包括泉水、自来水和地下水源等的12种饮用水样品,以证明该方法的广泛适用性。但由于我们认为三价铬为元必需的微量营养素,并且不具有毒理学意义,所以未分析样品中的三价铬,但是仍将其添加到校准标准物中以确保达到峰的分。本次分析使用PerkinElmer的NexSAR™ HPLC-ICP-MS进行分析,其包含与PerkinElmer NexION® ICP-MS串联的用于形态分析的生物惰性NexSAR HPLC系统。由于色谱柱的温度可变化范围狭窄,并且需要保留时间可重复,因此使用NexSAR色谱柱温箱恒温控制洗脱过程。

实验

样品制备

使用0.45µmPTFE过滤器(美国密苏里州圣路易斯亲水微孔滤膜, Sigma Aldrich™)过滤了12种饮用水样品(包括从各种来源采集的商业泉水、自来水和地下水(井水))以去除不需要的颗粒物。以上各种水样用于证明所提出的六价铬分析方法具有广泛适用性和适应性。过滤后,将样品在流动相(表1)中稀释两倍(1:1),并在分析前于室温下络合3小时。调节该流动相的pH值为7,因为已证明与乙二胺四乙酸(EDTA)络合时中性pH可提高铬的稳定性³。

用流动相制备浓度分别为0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.5和10 ppb的标准曲线(表1),以反映PHG和加利福尼亚州在2014年所制定的Cr(VI)的最大污染浓度(MCL)之间的要求范围。

标准曲线用以下试剂制备:

1000±4mg/LCr(III)(美国弗吉尼亚州克里斯琴斯堡Inorganic Ventures)和996±3mg/LCr(VI)(Inorganic Ventures)。

为了测试污染,将样品分到不同的聚丙烯HPLC小瓶进行分析。由于缺少经过认证的参考物质,因此通过实施加标样品(0.05 ppb和1ppb的Cr VI)进行方法验证,以覆盖饮用水中通常存在的Cr VI的范围。

使用仪器

所有分析均使用形态分析NexSAR HPLC系统(美国康涅狄格州谢尔顿PerkinElmer, Inc.)进行,该系统由NexSAR 200生物惰性HPLC泵、带冷却功能的生物惰性自动进样器、进样盘和脱气器、柱温箱和切换阀组成。NexSAR自动进样器硬件包括200µL PEEK样品定量环、带1000µL缓冲液管的500µL注射器和15µL生物惰性进样针,所有这些均确保了无金属的管路,不会有金属浸出到流动相中,从而影响色谱基线和检出限(LOD)。该系统与NexION ICP-MS(PerkinElmer, Inc.)联用。HPLC和ICP-MS条件和分析方法的详细信息如表1和表2所示,这些都基于先前的研究⁴。所有分析和数据收集均使用Clarity™软件8.2版(捷克共和国布拉格DataApex)进行。

表1 NexSAR生物惰性HPLC系统条件

参数	数值
色谱图	离子交换色谱
流动相	离子交换试剂
流速	1.5 mL/min
分离方式	等度
进样体积	200µL, 满环进样
柱温	30 °C
LC样品瓶	HPLC测试的PP进样瓶, 1.5 mL

表2 NexION ICP-MS仪器条件

参数	数值
雾化器	MEINHARD® plus 玻璃 C型
雾化室	玻璃旋流雾化室
射频功率	1600 W
喷射管	2.0 mm I.D. 石英
雾化器气体流量	针对<2%的氧化物进行优化
模式	反应模式, NH ₃ , 0.5 mL/min
RPq	0.8
驻留时间	999 ms

结果与讨论

由于NexSAR HPLC系统的流体路径为生物惰性,未出现如金属的系统中常见的高色谱基线。这样就可以定量和精确表征Cr VI的超痕量水平。如图1中所示,当信噪比为4的时候,系统可以轻松定量0.005ppb (5ppt) 的 Cr VI。图示 Cr III作为参考。由于色谱法中的LOD是当信噪比为3时测定,因此使用所定义的方法,结果为Cr VI的理论检出限为3.8ppt,确保了12.5ppt的定量限(LOQ),并证明可以可靠地定量加州公共卫生目标附近的浓度。

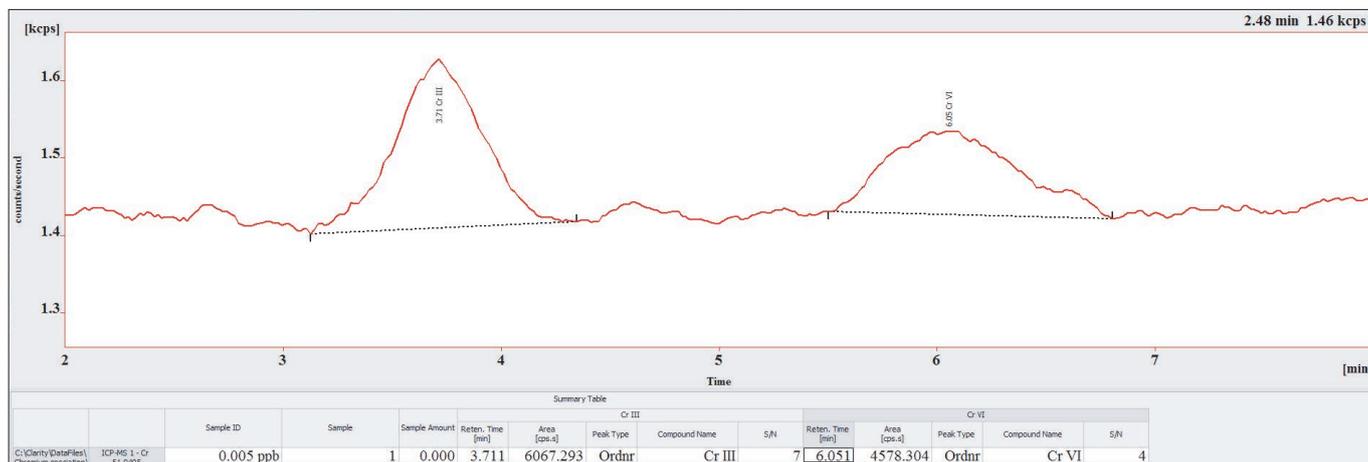


图1 流动相中Cr III和Cr VI的0.005 ppb (5 ppt) 标准品的色谱图(移动平均线),未扣除空白

CrVI标准品(0.005-10ppb, n=8)的相关系数为0.99999(图2),在公共卫生目标和最大污染浓度范围内显示出良好的线性(如加州水标准所定义)。0.005-10ppb的校准标样的覆盖图(图3)显示,泵流速稳定并且柱温箱不可或缺,这些组分一起确保保留时间一致且峰识别未出错。管线预热器给NexSAR柱温箱带来另一个优势,确保较晚洗脱的峰更尖锐,从而提高了检测限,确保在整个柱长范围内因柱温的波动而产生的色散较小。

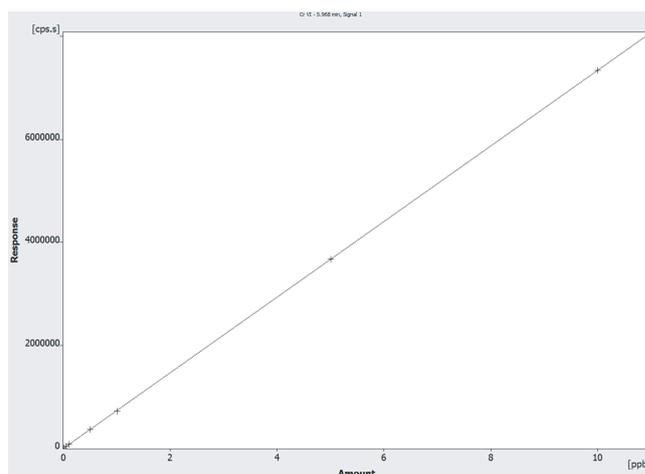


图2 Cr VI的校准标准品(减去空白)的线性回归,浓度范围为0.005-10 ppb (n=8)

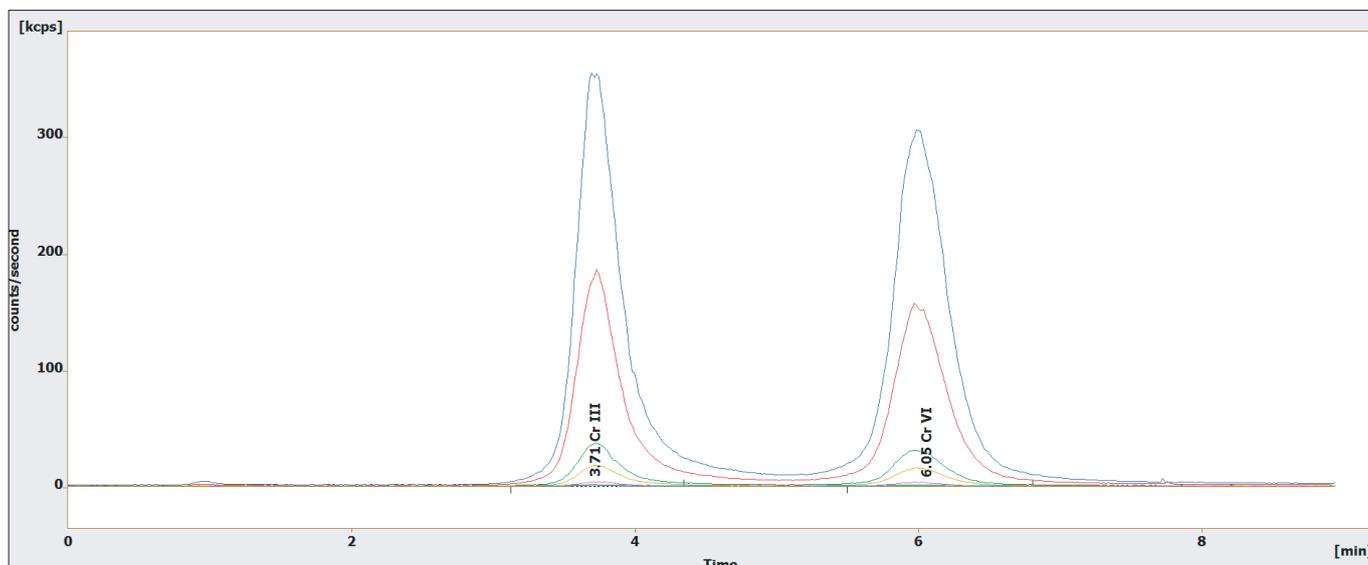


图3 pH 7.0的流动相中校准标样(0.005 - 10 ppb, 扣除空白)的色谱图叠加情况

为了评估基质对分析精度的影响,用流动相稀释3种样品地下水、泉水和自来水(1:1),将Cr VI的低浓度(0.05 ppb)和高浓度(1ppb)分别添加到2种样品基质中。此后对未稀释和加标的样品进行定量。如图4所示,不同样品基质的Cr VI的加标回收率非常好,地下水、自来水和泉水样品低浓度加标和高浓度加标的回收率分别为96%和99%、92%和106%、98%和97%。这些结果证明,该方法在包括公共卫生目标和最大污染浓度在内的宽线性动态范围内具有一定准确性,并且适用于定量多种饮用水中的Cr VI。由于Cr VI是需要分析的物质,因此可以使用NexSAR转换阀在第一步分析将样品切换到废液中使其中盐和基质离子洗脱并及时返回以读取相关分析物,Cr VI,所有过程均可通过Clarity™色谱软件轻松实现自动化。

从图5中可以看出,所有评估的样品均含有低于0.12ppb(120 ppt)的Cr VI,具体如下:

- 在所评估的4个泉水样品中的3个中发现最高浓度;
- 地下水样品均低于该方法的检出限(BD);
- 自来水样品的Cr VI浓度次高,其中过滤后的自来水样品的Cr VI浓度低于其他自来水样品。

这些结果,结合优异的加标回收率和校正相关系数,证明了该方法在评估各种饮用水中六价铬时的适用性,并表明与NexION ICP-MS联用的NexSAR生物惰性HPLC能够可靠地定量低浓度的Cr VI。根据加利福尼亚州制定的公共卫生目标0.02 ppb(20ppt)的Cr VI,除地下水样品外,所有样品均超过该浓度,但均低于最大污染浓度10ppb的Cr VI。

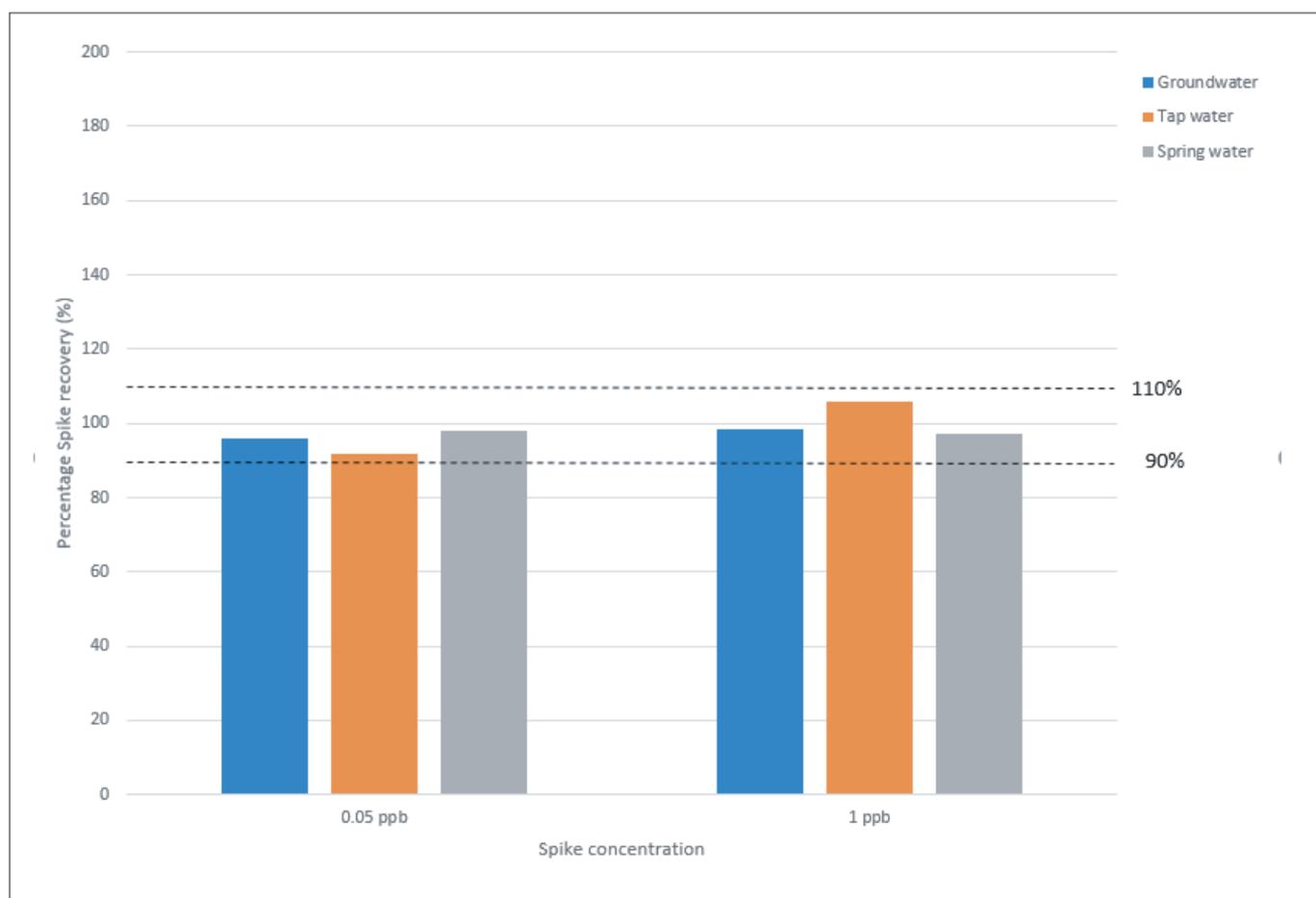


图4 地下水、自来水和泉水样品中低浓度(0.05ppb)和高浓度(1ppb)Cr VI的加标回收率

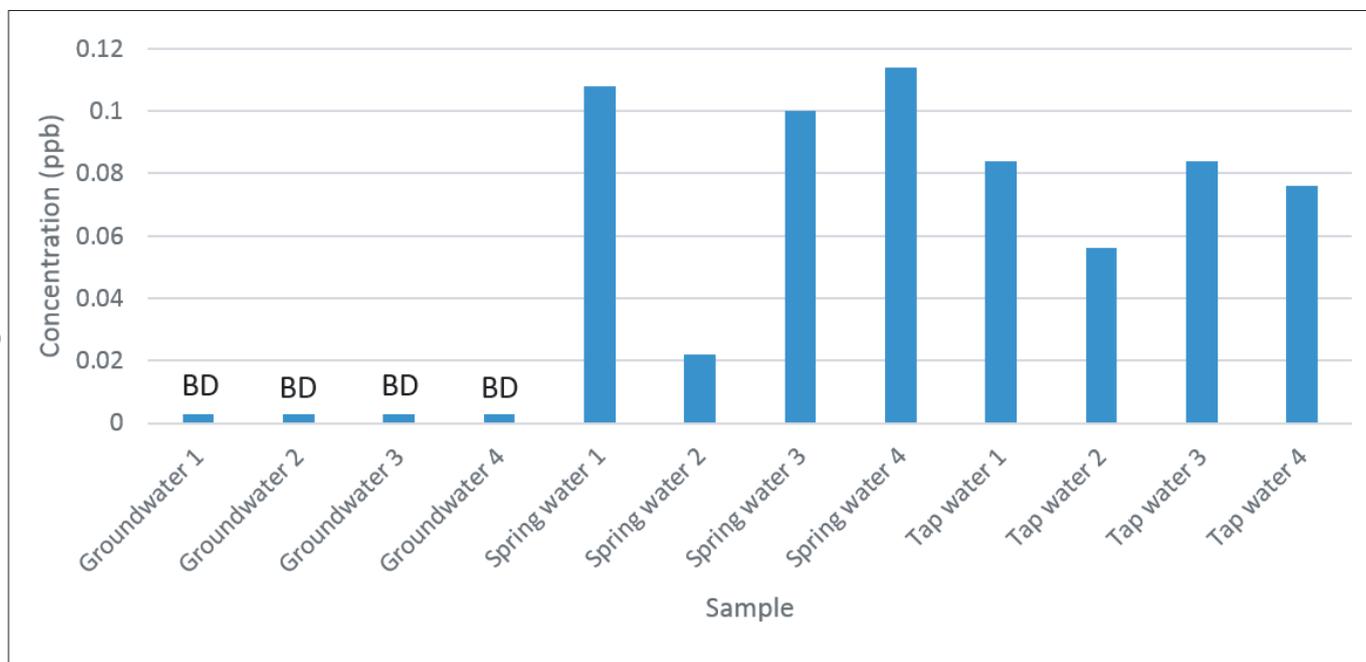


图5 地下水、商业泉水和自来水来源的16个样品中的六价铬浓度, 低于检测极限的用BD表示

结论

在这项研究中, 我们提出了一种在 8 分钟内以优异的准确性超低检测和表征饮用水中六价铬的方法。NexSAR生物惰性HPLC的惰性和无金属流体通道, 与NexION ICP-MS的Universal Cell Technology™配合使用, 可控制反应并能快速从反应池中去除干扰离子和反应副产物, 从而确保了所计算的LOD可以达到

3.8ppt。这允许定量限低至12.5ppt, 并使我们能够放心按照加利福尼亚公共卫生目标评估浓度。如图所示, 除来自原始位置地下水外, 在所有样品中都可以观察到六价铬, 并且这些样品中的六价铬均低于方法检测极限。

所用消耗品

组件	描述	零件编号
HPLC样品瓶	HPLC测试的塑料瓶, 1.5 mL PP	N9301736
PEEK管	黄色, 内径0.007英寸, 外径1/16英寸(5英尺)	N9302678
PEEK配件	手紧1/16英寸外径PEEK管	09920513
200µL定量环	200µLPEEK样品定量环	N8152913
PEEK保护柱	阴离子交换保护柱	N8122254

参考文献

1. https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.html
2. Mitrakas M, Tzoupanos ND, Kazakiso N, Kaprara E, Simeonidis K, Samarasoo P, Zouboulis AI. 2012. Hexavalent chromium [Cr(VI)] in drinking water of Greece – estimation of the origin. Crete Conference Proceedings
3. Liquid Chromatography Problem Solving and Troubleshooting. 1994. Journal of Chromatographic Science 32:524
<https://doi.org/10.1093/chromsci/32.11.524>
4. Ernstberger H, Neubauer K. Chromium Speciation in Drinking Water by LC-ICP-MS. PerkinElmer 应用说明

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司
地址: 上海张江高科技园区张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2019, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。