

LC-ICP-MS

作者:

于学雷, 侯新伟, 朱敏

珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司

利用LC-ICP-MS 快速分析饮用水中 铬形态

简介

随着环境中污染物受关注度的提高,人们不仅局限于对金属总量的分析,越来越关注金属元素的存在形态。许多元素可以以各种形态存在,有些是不同的价态,有些是与各种有机化合物或其他元素结合在一起。元素的毒性和对环境的影响因存在形态的不同而异。

近年来,铬元素形态受关注度较高。铬可以以两种形态存在,三价(Cr3)和六价(Cr6)。三价铬是一种必需的营养成分,而六价铬却是有毒的^[1]。因此,了解环境系统和消费品中六价铬的含量比了解总铬含量更为重要,特别是饮用水。

我国生活饮用水卫生标准《GB 5749-2006》对六价铬做了严格限量,要求浓度小于50 $\mu\text{g/L}$ 。目前,欧盟玩具安全指令(2009/48/EC)中关于六价铬迁移量的要求是基于2008年荷兰国家公共卫生及环境研究院(RIVM) 0.0053 $\mu\text{g/kg}$ 的报告数据。然而,美国加州环境健康危害评估环保办公室(OEHHA)基于美国国家毒理学的最新发现,于2010年12月提议饮用水中的六价铬含量不得超过0.02 $\mu\text{g/L}$ 。

本研究在前期工作的基础上^[2-4],开发了一种利用LC-ICP-MS测定饮用水中六价铬和三价铬的方法,旨在提供一个简单快速、满足低含量六价铬要求的检测方法。

实验部分

仪器条件

所有分析均在PerkinElmer Flexar UPLC 液相色谱和NexION™ 350D ICP-MS上进行。仪器参数见表1和表2。

表1、Flexar UPLC参数设置

项目	参数
色谱柱	Hamilton PRP-X100, 4.1 x 250 mm, 10 μm
流动相	60mM NH_4NO_3 (以硝酸和氨水配制)
pH	9.5
流速	2 mL/min
分离模式	等度洗脱
柱温	常温
进样体积	100 μL

表2、NexION 350D ICP-MS参数

项目	参数
雾化器	同心雾化器
雾室	旋流雾室
RF功率	1300 W
雾化气流速	1.02 L/min
模式	反应模式 (DRC)
气体	氨气, 0.5 mL/min
Rpq	0.5
同位素	Cr m/z52

试剂和样品

六价铬标准溶液 (1000ppm, GSB04-1723-2004(b)) 和三价铬标准溶液 (1000ppm, GSB04-1723-2004(e)) 购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,硝酸和氨水均购自日本多摩 (Tama), 实验用水 (18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) 通过Milli-Q超纯水系统 (Millipore 公司) 制得。

瓶装水购自本地超市,取5 mL样品加入0.1 mL铬形态前处理剂,摇匀后即可上机测定,简单方便。以流动相配制一系列三价铬和六价铬混合标准溶液,同上加入铬形态前处理剂处理。

结果与讨论

图1为0.2 $\mu\text{g/L}$ 三价铬和六价铬混标色谱分离图。六价铬出峰在前,三价铬在后,避免高含量三价铬对六价铬拖尾影响。如图所示,两种形态峰形好,在5分钟内实现了很好的分离,分析时间短。通过三倍信噪比计算得到六价铬的检出限为0.0044 $\mu\text{g/L}$,三价铬的检出限为0.0092 $\mu\text{g/L}$,满足低含量铬形态分析的需求,且在更大进样量的情况下可获得更低的检出限。

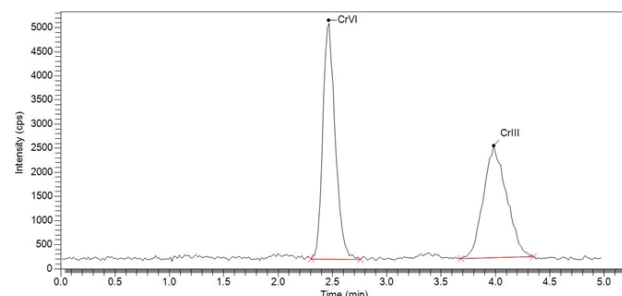


图1、三价铬和六价铬混标色谱分离图 (0.2 $\mu\text{g/L}$)

在上述仪器工作条件下,以峰面积对标样浓度作图,在0.1-1.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,标准曲线线性相关系数 R^2 均大于0.999,如图2所示。稳定性方面,通过对0.5 $\mu\text{g/L}$ 的三价铬和六价铬标准溶液,连续七针进样,其保留时间精密度均小于0.5%,说明具有很好的稳定性。

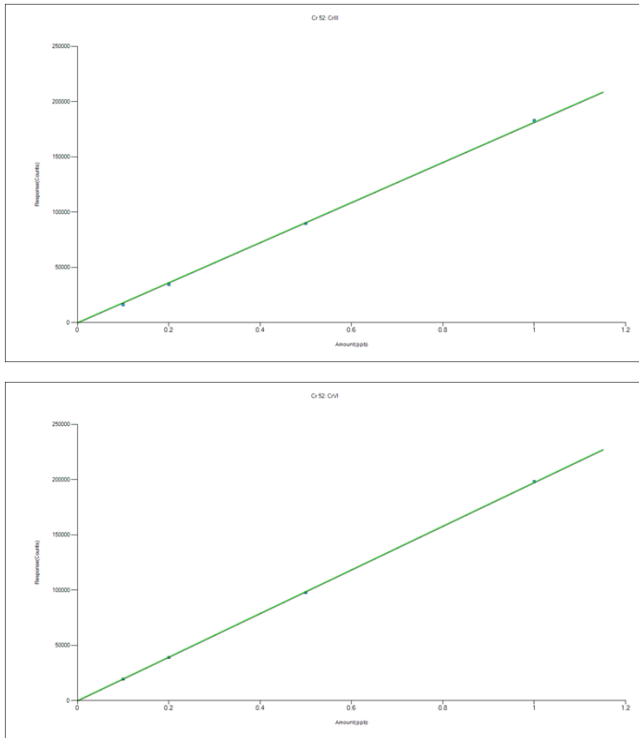


图2、三价铬和六价铬标准曲线

对瓶装饮用水样品进行分析, 得到结果汇总见表3。可见瓶装饮用水中六价铬均远低于标准限量值。对2号样品水加标0.1 μg/L, 六价铬回收率达到99.1%, 三价铬回收率92.7%., 满足日常检测要求。

表3、瓶装饮用水六价铬测定结果

样品	六价铬/μg/L	三价铬/μg/L
水1	0.076	ND*
水2	0.053	0.021
水3	0.081	ND
水4	0.102	ND
水5	0.055	ND
水6	0.092	0.034
水7	0.046	ND

*ND: 低于检出限

总结

本研究表明, 使用PerkinElmer Flexar UPLC液相色谱和NexION™ 350D ICP-MS联用, 可以在5 min内快速分离六价铬和三价铬。由于六价铬出峰在前, 避免了因三价铬浓度高造成拖尾, 对六价铬测定造成的影响。相对于传统的方法采用EDTA对三价铬进行络合, 需加热60°C以上并保持至少1小时, 本法只需加入六价铬前处理试剂摇匀即可上机测定, 简单方便, 适合大批量样品测定, 为实验操作人员节省了大量宝贵的时间。

参考文献

- 1, 容庆新、陈淑群, 《分析化学》, 中山大学出版社, 1997
- 2, Ruth E. Wolf,* Jean M. Morrison and Martin B. Goldhaber, Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) using reversed-phased ion-pairing liquid chromatography with dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22, 1051-1060
- 3, Kenneth Neubauer, Wilhad Reuter, Pamela Perrone, Chromium Speciation in Water By HPLC/ICP-MS, Perkinelmer application note.
- 4, 许权辉、沈飞翔、朱敏, 测定玩具中的痕量可迁移六价铬, Perkinelmer application note.

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 ©2014, 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。