

【化学测定方法】

离子色谱-质谱法测定水质中六价铬的方法研究

杨敏¹, 黄丽², 罗展纲¹, 张文改²

(1. 广东省深圳市龙岗区疾病预防控制中心, 广东深圳 518172; 2. 广东省东莞市疾病预防控制中心, 广东东莞 523000)

【摘要】 目的: 建立离子色谱分离、电喷雾质谱检测水质中六价铬的方法。方法: 水样经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后直接进样, 以 20 mmol/L KOH 溶液为流动相, IonPac AS21 Analytical 2 $\times$ 250 mm 色谱柱分离六价铬, 使用单四级杆质谱, 选择离子模式检测, 监测离子为 m/z 118、117、101、85, 其中 117 为定量离子。结果: Cr(VI) 的线性范围为 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 100.0 $\mu\text{g/L}$, 方法的检测限为 0.57 $\mu\text{g/L}$ 。在空白水样中分别添加 4.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的六价铬, 测得平均回收率($n=6$) 依次为 102%、101%、100%, 相对标准偏差分别为 1.27%、2.82%、1.63%。与分光光度法对照表明, 其结果无显著性差异。结论: 该方法操作简便、快速、准确度和灵敏度高。

【关键词】 六价铬; 水质; 离子色谱-质谱

【中图分类号】 O657.63

【文献标识码】 A

【文章编号】 1004-8685(2011)07-1628-03

Determination of hexavalent chromium in water by Ion chromatography – mass spectrometry

YANG Min¹, HUANG Li², LUO Zhan-gang¹, ZHANG Wen-gai²

(1. Longgang Center for Disease Control and Prevention, Shenzhen 518172, China; 2. Dongguan Center for Disease Control and Prevention, Dongguan 523000, China)

【Abstract】 **Objective:** A method for the determination of hexavalent chromium in water by ion chromatography – electrospray mass spectrometry was established. **Methods:** Sample was filtrated by a 0.22 μm micropore filter before injection. The separation of Cr(VI) was performed on a IonPac AS21 Analytical 2 $\times$ 250 mm column using solution of 20 mmol/L KOH as mobile phase, and the detection of Cr(VI) was carried out under selected ion monitoring (SIM) mode with monitoring ions of m/z 118, 117, 101, 85 and quantative ion of 117. **Results:** The calibration curve of Cr(VI) was linear in the range of 0 $\mu\text{g/L}$ ~ 100.0 $\mu\text{g/L}$ with the method detection limit of 0.57 $\mu\text{g/L}$. The average recoveries ($n=6$) of Cr(VI) from blank samples spiked with three levels of 4.0 $\mu\text{g/L}$, 10.0 $\mu\text{g/L}$, 50.0 $\mu\text{g/L}$ were 102%, 101%, 100% respectively and the corresponding relative standard deviation were 1.27%, 2.82% and 1.63%. Comparing with the results by spectrophotometry, there was no significant difference. **Conclusions:** The method is simple, rapid, accurate and highly sensitive.

【Key words】 Hexavalent chromium; Water; Ion Chromatography – Mass Spectrometry

水是人类生存的基本需求, 获得安全的饮用水对人类健康至关重要。铬广泛存在于天然环境中, 在地壳中含量约为 0.01%, 铬的化合物常见的有三价和六价, 在水体中, 六价铬一般以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 三种阴离子形式存在, 受水中 pH 值、有机物、氧化还原物质、温度及硬度等条件影响, 三价铬和六价铬的某些化合物可互相转化。六价铬被人体吸收后, 在体内蓄积导致肝癌。因此我国已把六价铬规定为实施总量控制的指标之一^[1]。目前国内外测定六价铬的方法主要有分光光度法^[2-4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[5]、原子吸收法^[6-7]、荧光猝灭法^[8-9]、连续流动分析法^[10]等, 本文对离子色谱分离、电喷雾四级杆质谱检测水质中六价铬进行研究, 并与连续流动分析法及分光光度法作对比实验。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 试剂 氢氧化钾(国药集团化学试剂有限公司, AR); 二苯碳酰二肼(国药集团化学试剂有限公司, AR); 硫酸(广州化学试剂厂, GR); 实验用水为 18.1 M Ω 的去离子水或蒸馏水 0.22 μm 滤膜过滤后使用。

1.1.2 仪器 ICS-3000 离子色谱仪(DIONEX, US) 配置 DP 双泵系统、AS 自动进样器、电导检测器、MSQ 质谱检测器, Chromelen 6.8SP4 色谱工作站, IonPac AS21 型阴离子分离柱(2 $\times$ 250 mm); BRAN + LUEBBE AA3 型连续流动分析仪、六价铬分析模块。Varian 分光光度计。Milli-Q 纯水系统; 0.22 μm 微孔过滤器。

1.1.3 标准溶液 六价铬标准储备溶液 [$\rho(\text{Cr}^{6+}) = 100 \text{ mg/L}$]: 由国家标准物质研究中心提供。六价铬标准使用溶液 [$\rho(\text{Cr}^{6+}) = 1 \text{ mg/L}$]: 准确吸取六价铬标准储备溶液

【作者简介】 杨敏(1979-), 女, 本科, 主管技师, 主要从事理化检验。

10.00 ml 于 1000 ml 容量瓶中,用纯水定容。

1.2 实验条件

1.2.1 色谱条件 IonPac AS21 型阴离子分离柱(2 × 250 mm), IonPac AG21 Guard 型保护柱(2 × 50 mm), ASRS – ULRA II 2 – mm 抑制器,外加水模式,抑制电流 20 mA。20 mmol/L KOH 等浓度淋洗。淋洗液流速为 0.3 ml/min。样品环体积为 100 μl 进样体积 100 μl。

1.2.2 质谱条件 离子源:电喷雾离子源,负离子模式。锥电压:70 KV;离子源温度:450℃。扫描方式:选择离子检测。检测离子及对应的锥孔电压为:118(70 V)、117(70 V)、101(70 V)、85(70 V),其中 117 为定量离子。

1.2.3 连续流动分析仪的测定参数 10 mm 比色池;550 nm 滤光片;带过为 0.3%;延迟时间为 5 min;进样速率为 60 个/h;进样清洗比为 3:1。

1.3 样品预处理

1.3.1 样品中不含悬浮物,低色度的清洁地表水可直接测定。

1.3.2 锌盐沉淀分离法 对混浊、色度较深的水样可用此法预处理。取适量水样(含六价铬少于 100 μg)置于 150 ml 烧杯中,加水至 50 ml,滴加 0.2% 氢氧化钠溶液,调节至溶液的 pH 值为 7~8。在不断搅拌下,滴加氢氧化锌共沉淀剂至溶液 pH 值为 8~9。将此溶液转移至 100 ml 容量瓶中,用水稀释至标线。用慢速滤纸过滤,弃去 10 ml~20 ml 初滤液,取其中适量滤液测定。

1.4 测定方法

1.4.1 离子色谱 – 质谱法 水样经 0.22 μm 滤头过滤后,100 μl 直接进样测定,以保留时间定性,峰面积或峰高定量。

1.4.2 连续流动分析法 水样由自动进样器泵入六价铬分析模块,与二苯碳酰二肼作用生成一种紫红色的络合物,在 550 nm 处检测其吸收。

1.4.3 分光光度法 分光光度法参照生活饮用水标准检验方法:二苯碳酰二肼分光光度法(GB/T5750.6 – 2006)。

2 结果与讨论

2.1 干扰试验

2.1.1 连续流动分析法及分光光度法的干扰试验 氧化性及还原性物质,如 ClO⁻、Fe²⁺、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻ 等,以及水样有颜色或混浊时,对测定有干扰,须进行预处理。Fe²⁺ 含量大于 1mg/L 时水样显黄色,六价钼、五价钒和汞也和显色剂反应生成有色化合物,但在这两种方法的显色酸度下反应不灵敏。低于 1.0 mg/L 的 Hg²⁺ 和低于 2.0 mg/L 的六价钼不会干扰测定。0.8 mg/L 的 Fe³⁺ 产生的干扰相当于 0.5 μg/L 的六价铬,1.0 mg/L 的五价钒产生的干扰相当于 0.8 μg/L 的六价铬。

2.1.2 离子色谱 – 质谱法的干扰试验 考察了氟离子、氯离子、硫酸根离子及三价铬等饮用水中常见的可能存在的离子对六价铬测定的干扰,含 1 mg/L 三价铬的水样直接进样,无六价铬检出;水样中的氟离子、氯离子、硫酸根离子等也对测定结果无干扰。

2.2 方法的线性范围、线性方程、相关系数及检出限

本文选配 0 mg/L~0.100 mg/L 的 Cr(VI) 标准溶液,用标准曲线法定量,按照本文选用方法测定。计算 Cr(VI) 的浓度 c 与

峰面积、峰高及吸光度的回归方程、相关系数,确定方法的线性范围,实验数据见表 1。

表 1 方法的线性范围(mg/L)、线性方程、相关系数(r)

方法	线性范围	线性方程	相关系数
离子色谱 – 质谱法	0~0.100	y = 273872x - 307.94	r = 0.9999
连续流动分析法	0~0.100	y = 2.4648 × 10 ⁻⁶ x - 1.8678 × 10 ⁻²	r = 0.9997
分光光度法	0~0.100	y = 0.74073x + 0.00084	r = 0.99987

分光光度法和连续流动分析法的检出限的测定:在给定的置信水平为 95% 时,样品测定值与零浓度样品的测定值有显著性差异即为检出限(D.L)。这里的零浓度样品是指不含待测物质的样品。重复测定零浓度样品 21 次,求得空白平行测定标准偏差 s,检出限(D.L) = 4.6s,得出 Cr(VI) 的检出限分别为 3.66 μg/L 和 1.40 μg/L。

离子色谱 – 质谱法的检出限的测定:检测限根据由添加 0.004 mg/L 的谱图计算给出,按照 3 倍信噪比设定检出限,信噪比都由仪器工作站给出。由此计算出本法的检出限为 0.57 μg/L。

表 2 分光光度法和连续流动分析法的检出限

序号	分光光度法 c(mg/L)	连续流动分析法 c(mg/L)
1	-0.00221	0.0002
2	-0.0024	0.0003
3	-0.00173	0
4	-0.00194	0
5	-0.00194	0
6	-0.00262	0
7	-0.00289	0.0003
8	-0.00262	0.0001
9	-0.00302	-0.0003
10	-0.00181	0.0002
11	-0.00235	-0.0002
12	-0.00262	-0.0002
13	-0.0019	-0.0004
14	-0.00019	0
15	-0.00289	0
16	-0.00289	0.0002
17	-0.00316	0.0001
18	-0.0027	-0.0005
19	-0.00243	-0.0008
20	-0.00019	-0.0005
21	-0.00197	-0.0004
c ± s	-0.00221 ± 0.000795	-0.00011 ± 0.000304
D.L(μg/L, 4.6s)	3.66	1.40

表 3 离子色谱-质谱法的检出限

序号	0.004 mg/L 产生噪声信号
1	362.12
2	88.98
3	60.94
4	247.28
5	100.46
6	101.26
7	61.28
8	63.14
9	72.63
10	346.38
11	71.49
12	76.07
13	125.83
14	108.68
0.004 mg/L 产生噪声信号平均值	134.75
0.004 mg/L 的峰高	2834
D. L($\mu\text{g/L}$)	0.57

2.3 方法的精密度和准确度

取一份空白水样(纯水)配成 0.004 mg/L、0.010 mg/L、0.050 mg/L 的 Cr(VI) 标准样品溶液,分别用三种方法连续测定 6 次,计算相对标准偏差(RSD) 和回收率,结果见表 4 和表 5。

表 4 不同浓度的 Cr(VI) 标准样品溶液精密度试验结果(n = 6)

方法	c (mg/L)	测定值(mg/L)						平均测定值 RSD	
		1	2	3	4	5	6	(mg/L)	(%)
离子色谱-质谱法	0.004	0.0040	0.0040	0.0041	0.0041	0.0041	0.0041	0.0041	1.27
	0.010	0.0103	0.0099	0.0097	0.0101	0.0105	0.0102	0.0101	2.82
	0.050	0.0491	0.0492	0.0511	0.0501	0.0508	0.0503	0.0501	1.63
连续流动分析法	0.004	0.0041	0.0039	0.0042	0.0042	0.0045	0.0042	0.0042	4.64
	0.010	0.0101	0.0095	0.0105	0.0104	0.0099	0.0097	0.0100	3.91
	0.050	0.0495	0.0499	0.0502	0.0502	0.0509	0.0502	0.0502	0.92
分光光度法	0.004	0.0038	0.0035	0.0032	0.0035	0.0038	0.0041	0.0036	8.62
	0.010	0.0096	0.0094	0.0097	0.0103	0.0101	0.0098	0.0098	3.37
	0.050	0.0482	0.0477	0.0473	0.0472	0.0473	0.0492	0.0478	1.62

表 5 空白样品加标回收率试验结果(n = 6)

方法	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	平均测定值 (mg/L)	平均回收率(%)
离子色谱-质谱法	0	0.004	$0.0041 \pm 5.16 \times 10^{-5}$	101.7
	0	0.010	$0.0101 \pm 2.86 \times 10^{-4}$	101.2
	0	0.050	$0.0502 \pm 8.17 \times 10^{-4}$	100.2
连续流动分析法	0	0.004	$0.0042 \pm 1.94 \times 10^{-4}$	104.6
	0	0.010	$0.0100 \pm 3.92 \times 10^{-4}$	100.2
	0	0.050	$0.0502 \pm 4.59 \times 10^{-4}$	100.3
分光光度法	0	0.004	$0.0036 \pm 3.15 \times 10^{-4}$	91.2
	0	0.010	$0.0098 \pm 3.31 \times 10^{-4}$	98.2
	0	0.050	$0.0478 \pm 7.73 \times 10^{-4}$	95.6

2.4 三种方法的测定结果对比

选取水源水、出厂水及井水,采用三种方法测定 Cr(VI) 的结果进行对比,结果见表 6,两种方法的测定结果基本一致。

表 6 样品对比测定结果(mg/L)

样品	离子色谱-质谱法	连续流动分析法	分光光度法
水源水	0.005	0.005	0.005
出厂水	0.009	0.008	0.010
井水	0.017	0.018	0.017

3 讨论

连续流动分析法与化学法的分析原理基本一样,所使用的标准溶液及试剂是基本一致的,所不同的是连续流动分析法用仪器的自动化代替了人工的操作,从而减少了人工操作所带来的误差因素,更适合大批量的样品分析测定。离子色谱-质谱法与原有的国标化学法的原理完全不同,采用色谱柱分离,质谱检测的方式,使方法的检测限达到更低的水平,能够满足水中微量的六价格的检测要求。同时样品不需要预处理,灵敏度高、定性准确,具有更好的应用前景。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 246 - 349.

[2] 罗道成, 郑李辉. 萃取分光光度法测定痕量六价格的研究[J]. 无机盐工业, 2009, 41(6): 60 - 62.

[3] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所. GB/T 5750. 6 - 2006. 生活饮用水标准检验方法: 金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 105 - 197.

[4] 徐红那, 王英滨. 双波长分光光度法同时测定水样中的 Cr(III) 和 Cr(VI) [J]. 分析试验室, 2008, 27(5): 34 - 37.

[5] 鲁丹, 刘雅萍. 流动注射在线富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定痕量六价格[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(3): 399 - 412.

[6] 商博东, 张维, 陆珩, 等. 树脂分离-原子吸收法测定涉水产品及饮用水中六价格[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(12): 2225 - 2226, 2257.

[7] 肖亚兵, 吴延晖, 张曼, 等. 石墨炉原子吸收法直接测定鸡蛋中的六价格[J]. 分析测试学报, 2007, 26(2): 235 - 238.

[8] 苑宝铃, 曲久辉, 傅明来, 等. 荧光猝灭法测定痕量六价格[J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(3): 123 - 127.

[9] 曾铭, 李树伟, 李小燕, 罗单明. B 荧光猝灭法测定痕量 Cr(VI) 的研究[J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2005, 31(5): 728 - 730.

[10] 黄丽, 陈润秋, 杨敏. 连续流动分析法测定水质中六价格的方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(6): 680 - 681.

(收稿日期: 2011 - 03 - 15)