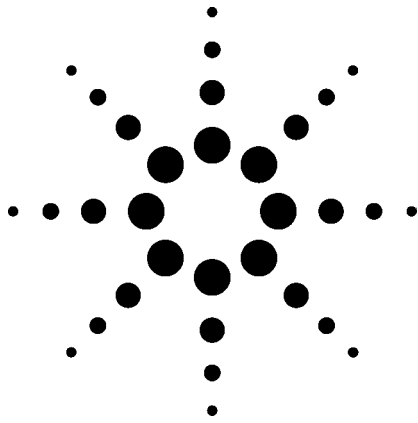


# 离子色谱 (IC) ICP-MS 分析天然水中铬应用



环境

## 作者

Tetsushi Sakai  
Agilent Technologies  
Musashino Center Building  
1-19-18 Naka-cho Musashino-shi  
Tokyo 180-0006  
Japan

Ed McCurdy  
Agilent Technologies  
Lakeside, Cheadle Royal Business Park  
Stockport  
United Kingdom

Steve Wilbur  
Agilent Technologies, Inc.  
3380 146th Pl SE Suite 300  
Bellevue, WA 98007  
USA

## 摘要

痕量元素铬的分析在很多不同基体物质分析应用中非常热门。铬在环境中以两种不同的氧化态存在，即三价 Cr(III) 阳离子和六价 Cr(VI) 阴离子。在哺乳动物体内，Cr(III) 在葡萄糖调节过程中是一个基本元素。然而，已证明较低含量水平的六价铬形式具有诱导有机体突变和致癌效应。由于铬元素的这种

二元性，总铬浓度并不能提供充分的信息以确定其潜在的毒性。为了评价样品的潜在毒性，不能仅测量其总浓度，必须测量 Cr(VI) 的含量。本工作采用离子色谱和八极杆反应池 ICP-MS 联用技术，建立了一个简单可靠的测定 Cr(III) 和 Cr(VI) 的方法，为样品中有毒铬的含量提供了准确信息。该方法由于样品制备和色谱条件的最优化，可以分析高基体样品，比如硬质饮用水。另外，由于反应池中消除了一些潜在的背景干扰离子，ICP-MS 方法提供了卓越的信噪比，可以准确测量对于毒理学有用的 Cr(VI) 含量，即低于 0.1 µg/L 的浓度。

## 引言

需要检测铬毒性的样品种类范围很宽，包括饮用水、食品以及临床样品（临床样品主要用于职业暴露评价）。不过，有毒的只是铬的六价形式 Cr(VI)，而三价形式的铬则是人体营养的基本元素。因此，要想确定铬的毒性，必须测量其 Cr(VI)，而不是简单的总铬浓度。

有两个途径可以解决这个问题：首先，如果测量的总铬浓度低于有毒的 Cr(VI) 水平，那么即使所有的铬都是以 Cr(VI) 存在，也有理由得出该样品中铬的浓度不具有毒性。不过，这种方法对于含有高浓度 Cr(III) 的样品来讲，会导致大量的假阳性现象，因此比较准确的方法是分离后测定 Cr(VI) 本身。理想的方法是对两种铬的形态分离和测定，一次分析可以得到总铬和有毒的 Cr(VI) 的含量。



Agilent Technologies

元素的不同形态的分离和检测通常是一个直面的挑战。而铬的形态分析却不寻常。这是因为天然样品，比如水中铬的一般形态是 Cr(VI) 的铬酸盐 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 以及 Cr(III) 的铬离子 ( $\text{Cr}^{3+}$ )。铬酸盐是一种阴离子，而三价铬离子是阳离子。所以在相同条件下，采用一种离子交换方法是不能对这两种离子都起作用的。还有一个问题是在诸如水这样的样品中，Cr(III) 是最稳定的氧化态，而 Cr(VI) 离子则是强氧化剂，在酸介质或有机物存在时，很容易被还原。因此，在样品采集、储存和制备过程中都必须非常小心，以保证原始样品中铬的形态分配在分析之前保持不变。因此，在样品采集、储存和制备过程中都必须非常小心，以保证原始样品中铬的形态分配在分析之前保持不变。

## 实验

本文介绍的方法采用一种最优化的样品稳定方法，将样品与 EDTA 放在 40 °C 恒温箱中，EDTA 与 Cr(III) 形成一种络合物，然后用一个简单的色谱法分离 Cr(III)EDTA 络合物和 Cr(VI)。形成 Cr(III)EDTA 络合物的反应取决于保温时间和温度。在 60 °C 1 个小时之内或 40 °C 3 小时条件下，反应完全。在室温条件下，即使放置 7 小时，反应也不会完全。

注意该方法对于天然水样品，需要加入比较高浓度的 EDTA。因为其它一些离子，比如 Ca 和 Mg，通常在硬质饮用水中的浓度为 10's 或 100's mg/L，也会和 Cr(III) 竞争形成 EDTA 的络合物，如 EDTA 量不够，导致 Cr(III) 的回收率随基体偏低。

采用离子色谱 (IC) 分离 Cr 的形态，ICP-MS 测定的联用技术是一种理想的分析方法。用一种简单的、低成本的离子色谱装置就可以分离铬的不同形态。ICP-MS 可以实现相当低浓度的铬形态的测量，提供准确的暴露水平评价浓度，甚至可以测量天然的或背景水平浓度的铬。

ICP-MS 具有卓越的灵敏度，因此是许多元素很好的检测器。碰撞/反应池的引入，消除了基体有关的 ArC 和 ClOH 的干扰，所以 ICP-MS 可以更为准确和灵敏的测定主同位素  $^{52}\text{Cr}$ 。铬形态分离所用的样品制备方法，色谱柱类型以及色谱条件列于表1。注意，除了样品用 EDTA 钠盐稳定外，流动项中也要加入 EDTA，在分离期间稳定 Cr(III) 的络合物。另外，必须将溶液调到 pH 7，以利于铬形态的稳定和最优化的色谱分离。

表 1. 铬形态分离的色谱条件

Cr 色谱柱	安捷伦部件号 G3268A, 30 mm × 4.6-mm id
流动相	5 mM EDTA (2Na), 用 NaOH 调至 pH 7
流速	1.2 mL/min
柱温	室温
进样体积	50~500 $\mu\text{L}$
<b>样品制备</b>	
反应温度	40 °C
保温时间	3 h
EDTA 浓度	5~15 mM, 用 NaOH 调至 pH 7

图 1 是本工作所用的离子色谱的结构。注意，采用非金属离子色谱泵（Metrohm 818 IC 泵）传输流动相，用安捷伦 7500ce ICP-MS 的可选集成样品引入系统（ISIS）填装和切换样品环。这种结构维持高精密度和较高的 IC 泵压力，比完整的 IC 或 HPLC 系统更为简单且成本低。因为除了 ICP-MS 项系统，只需要配上 IC 泵模块即可。

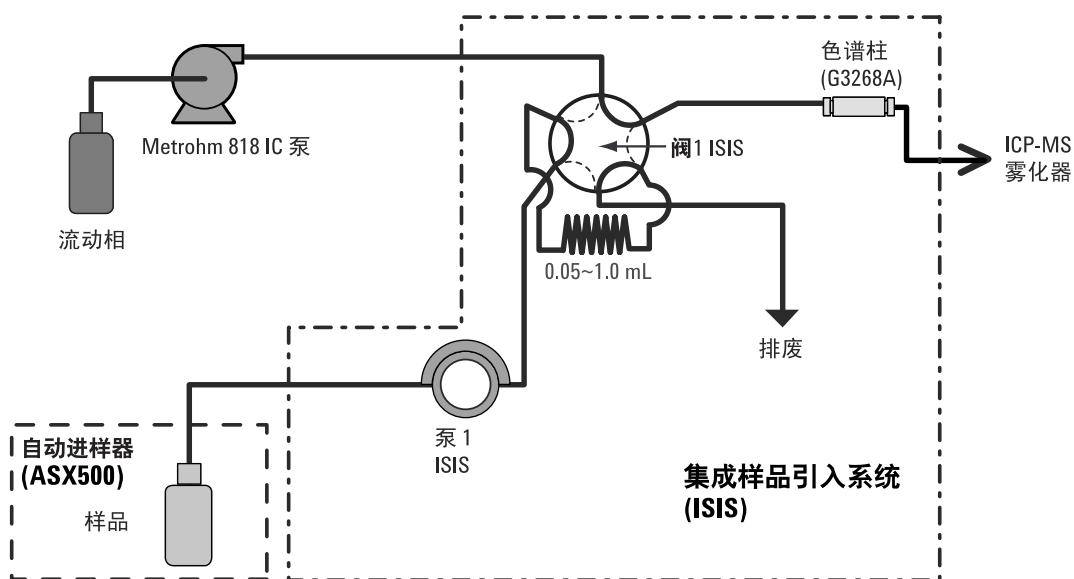


图 1. 铬分离所用的 IC-ICP-MS 结构图

## 结果和讨论

在上述条件下，用安捷伦 7500ce 的 H<sub>2</sub> 池模式去除 ArC 和 ClOH 对 <sup>52</sup>Cr 的干扰，铬形态分析的检出限 (DLs) <20 ng/L，见表 2。许多有关六价铬的国际规范中指定的最大允许浓度是 1 μg/L，要求的检出限是其十分之一 (100 ng/L)。本工作即使采用少至 100 μL 的进样体积，也还是很容易满足这些要求的。不过，将进样体积增加到 500 μL，检出限降低到 13.2 ng/L Cr(III)，15.8 ng/L Cr(VI)。

表 2. IC-ICP-MS 分析铬形态的检出限

进样/ $\mu\text{L}$	保留时间/min		峰高/counts		峰面积/counts		检测限( $\text{ng/L}$ )*	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
50	0.79	2.09	8548	4261	1082295	914804	69.5	139.4
100	0.79	2.09	13688	7173	1704312	1525147	43.4	82.8
250	0.85	2.21	33967	20830	4939876	4546219	17.5	28.5
500	0.97	2.39	44870	37502	10268086	9398651	13.2	15.8

\*检测限按照标准色谱图中 3 倍信噪比来计算

如图 2 所示, 对于这些条件下简单的标准溶液, 两种铬形态的信噪比都很好。该色谱图给出了浓度为  $0.1 \mu\text{g/L}$  (ppb), 进样体积为  $500 \mu\text{L}$  的两种铬形态的分离情况。从图中可以看出, 在总时间大约 3 分钟时, 两种铬形态的峰很容易在背景和分离基线以上被检测。

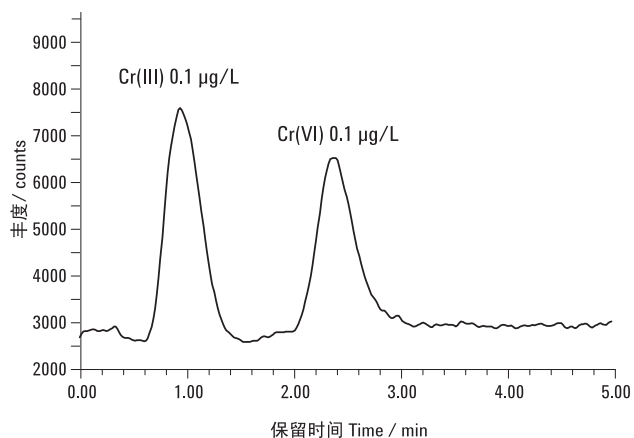


图 2. 浓度为  $0.1 \mu\text{g/L}$  Cr(III) 和 Cr(VI) 的分离和检测

用低浓度的人工合成标准溶液建立了不同铬形态的校准曲线。定量分析基于峰面积测量。Cr(III) 和 Cr(VI) 的校准曲线分别示于图 3 和图 4。两个校准曲线都具有极好的灵敏度和线性。

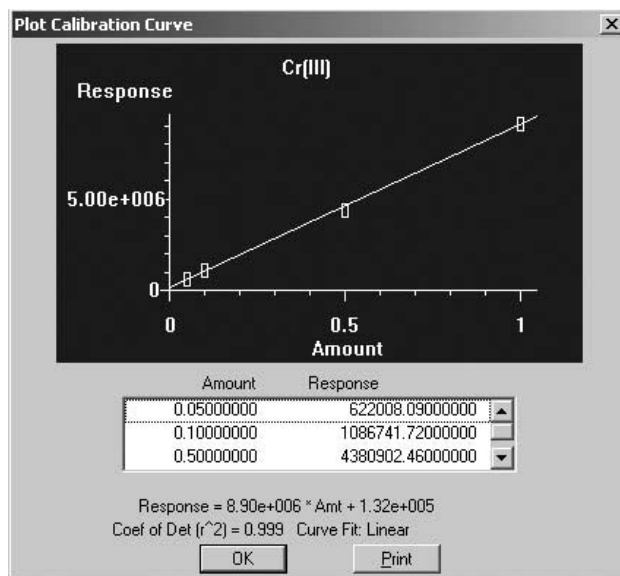


图 3. Cr(III) 浓度为 0.05, 0.1, 0.5 和 1.0  $\mu\text{g/L}$  的校准曲线

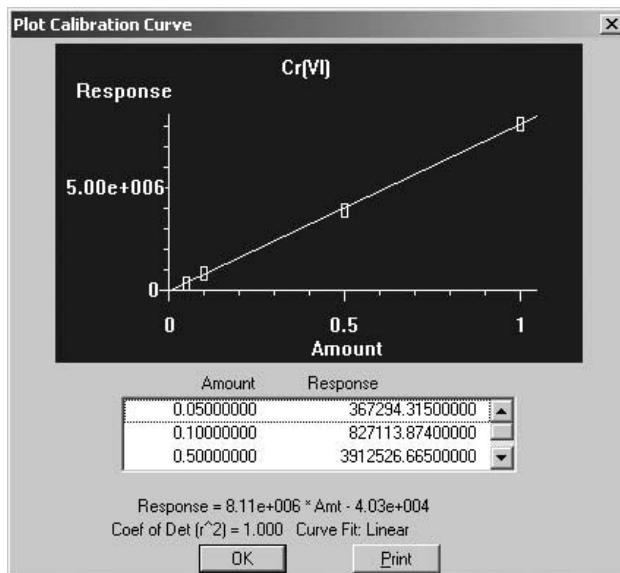


图 4. Cr(VI) 浓度为 0.05, 0.1, 0.5 和 1.0  $\mu\text{g/L}$  的校准曲线

对于适合于常规分析的方法，除了灵敏度外，形态的稳定性、色谱分离以及校准的线性，要求能提供可接受的长期稳定性。在色谱分析中，稳定性受控于两个因素，即保留时间 RT 和峰面积的稳定性。表 3 的数据证明了这些参数的稳定性，说明该方法的稳定性可以被常规分析所接受。

第一个用于评价的样品是一个有名的法国矿泉水，本研究标示为矿泉水 A。图 5 是对这个矿泉水 A 加标和未加标的两种铬形态的色谱图。水的主要因素成分也示于图的插入表格中。一般饮用水大约含 100 mg/L Ca；K, Mg 和 Na 等其它元素在 5 mg/L 和 20 mg/L 之间。

## 常规分析

对于天然水样品中铬形态的常规分析来讲，更为重要的是在含有高浓度的其它离子的实际样品中能够保持这种极好的灵敏度、稳定性和色谱分离。为了检验方法对真实样品的适应性，用该方法测定了加标和未加标的矿泉水样品中铬的两种形态。

表 3. 不同铬形态在 500  $\mu$ L 进样体积时 RT 和峰面积的稳定性

次数	RT/min		峰高/counts		峰面积/counts	
	Cr(III)-EDTA	Cr(VI)	Cr(III)-EDTA	Cr(VI)	Cr(III)-EDTA	Cr(VI)
1	0.969	2.338	23514	18437	5331427	4621752
2	0.969	2.338	22642	18784	5280683	4758462
3	0.969	2.338	22832	18615	5220349	4742259
4	0.952	2.338	24104	19944	5470760	4800723
5	0.969	2.372	22797	19203	5287094	4726640
6	0.969	2.405	23830	19328	5498172	4760285
7	0.985	2.338	23971	19479	5481984	4824934
8	0.969	2.338	23393	19675	5474510	4883193
9	0.969	2.355	23070	20097	5355106	4892160
10	0.969	2.372	23826	19896	5428247	4886400
平均	0.97	2.38	23398	19346	5382833	4789681
STD	0.008	0.014	534.45	581.88	100413.18	85782.42
RSD%	<b>0.80</b>	<b>0.57</b>	<b>2.28</b>	<b>3.01</b>	<b>1.87</b>	<b>1.79</b>

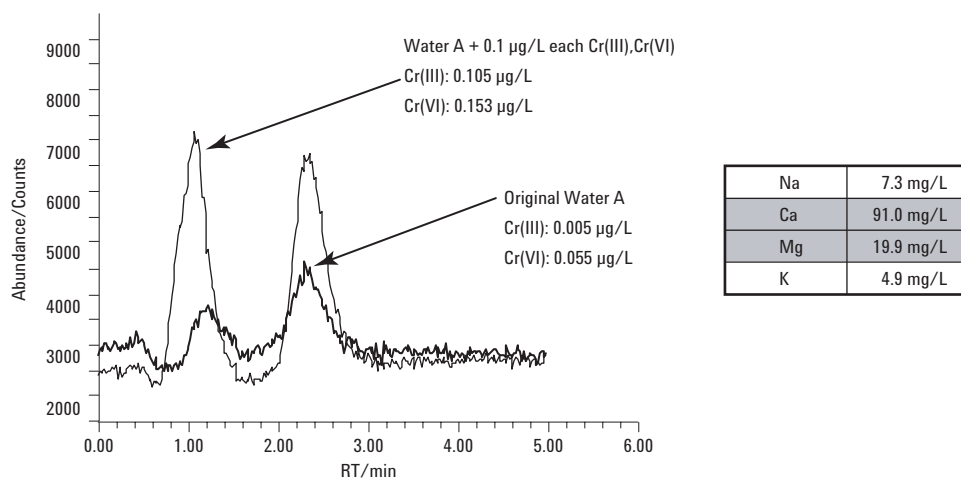


图 5. 矿泉水 A 加标和未加标的主要元素成分和色谱图

矿泉水 A 的加标回收率示于表 4。从表中结果可以看出，铬形态定量分析的浓度很低(对于 Cr(III) 和 Cr(VI) 分别为 0.005  $\mu\text{g/L}$  和 0.055  $\mu\text{g/L}$ )，这个样品的低浓度加标回收率很好，两种形态分析的误差小于 5%。

表 4. 矿泉水 A Cr(III) 和 Cr(VI) 在 0.1  $\mu\text{g/L}$  的加标回收率数据

元素	原始矿泉水 A	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )		回收率 (%)
		加标量	加标测定值	
Cr(III)	0.005	0.10	0.105	100.0
Cr(VI)	0.055	0.10	0.150	95.0

第二个矿泉水样品也是一个法国矿泉水，标示为矿泉水 B。该矿泉水与一般矿泉水相比，含钙和硫酸盐较高 (超过 450  $\text{mg/L Ca}$ ；大于 1000  $\text{mg/L}$  的硫酸盐)。和矿泉水 A 一样，也进行了加标和未加标实验。分析得到的色谱图示于图 6，加标回收数据列于表 5。

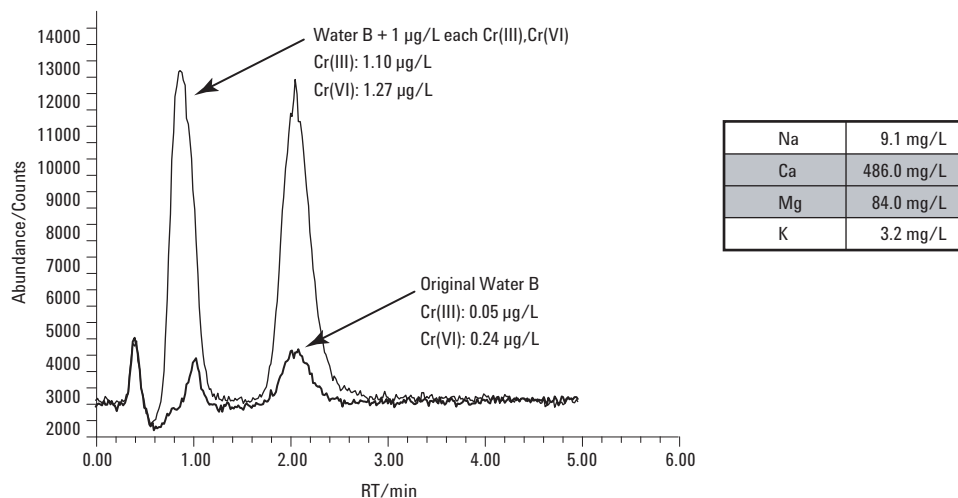


图 6. 矿泉水 B 加标和未加标的主要元素成分和色谱图

如同矿泉水样品 A，矿泉水 B 的主要元素成分示于色谱图的插入表中，可以看出其中的矿物质含量很高。尽管如此高的主要元素存在，但由于采用了最优化的样品制备和色谱方法，仍然获得了很好的色谱分离和极好的加标回收率结果。在这个样品中，由于铬的基础浓度（未加标）较高，所以采用了较高的加标量。

高基体样品中低浓度铬形态的回收能力证明了样品稳定过程所采用的最优化方法的有效性，即加入了足够浓度的 EDTA 以保证即使存在高含量的其它竞争离子，Cr(III) 也能被完全络合。

此外，两种铬形态在低浓度的准确加标回收率表明，通过对样品稳定化期间以及流动相选择合适的 pH，避免了可能存在的形态之间的转化问题（Cr(VI) 还原为 Cr(III)）。见表 5。

## 结论

建立了一个天然高基体水样中 Cr(III) 和 Cr(IV) 的最佳稳定化和测定的新方法。检出限在 100- $\mu$ L 进样体积时为 0.05  $\mu$ g/L；500- $\mu$ L 进样体积为 0.015  $\mu$ g/L。

每个样品可靠稳定分离 Cr(III) 和 Cr(VI) 需要大约 3 分钟的时间。对于含有高浓度竞争离子的样品，比如 >500 mg/L 的矿物元素的矿泉水，也能够获得准确的形态分离和定量分析结果。

采用 Agilent 7500ce 的氢气反应池模式，可以实现国际规则所要求的低浓度铬（0.1  $\mu$ g/L）的准确无干扰分析。

表 5. 高度矿化水 (B) 中 Cr(III) 和 Cr(VI) 的加标回收率

元素	原始矿泉水 B	测定值 ( $\mu$ g/L)		
		加入量	加标回收值	回收率(%)
Cr(III)	0.05	1.0	1.10	105
Cr(VI)	0.24	1.0	1.27	102

## 更多信息

有关我们产品和服务的更多信息请访问我们网站：  
[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)。

安捷伦科技公司对本材料中可能有的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本文的信息、说明和技术指标若有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司，2005

中国印刷  
2005 年 3 月  
5989-2481CHCN