

离子色谱-柱后衍生紫外/可见检测法快速测定大气中的六价铬

姜振邦 叶明立 梁立娜
赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词

IonPac NG1保护柱; IonPac AS7色谱柱; 六价铬; EPA方法1636; 离子色谱; 柱后衍生

目标

- 建立快速灵敏的离子色谱法检测大气颗粒物中的六价铬离子
- 使用柱后衍生紫外可见光检测
- 使用高压在线过滤装置, 简化前处理程序, 适用于高通量分析

引言

六价铬为极毒物, 可通过消化、呼吸道、皮肤及粘膜侵入人体, 而且很容易被吸收, 能造成遗传性基因缺陷而致癌, 以及鼻出血、溃疡和鼻中隔穿孔, 肾脏和肝脏的损伤等诸多的其他健康问题, 过量的六价铬甚至有致死作用, 因此对环境有持久危险性。

中国国家环保部规定居住区大气中允许的六价铬的最大质量浓度为0.0015毫克/米³。

虽然原子吸收法和紫外可见分光光度法一直用于铬的测定, 但是由于原子吸收法只能用于样品中总铬的测定, 无法区分铬的价态; 而紫外可见分光光度法通常受到样品本底颜色的干扰。

仪器

Thermo Scientific™ ICS-900 system, including:

- Isocratic Pump
- High-Pressure, 6-Port Injector

Thermo Scientific VWD-3400RS RS VWD - Semi-Micro Flow Cell for VWD-3000 Series, SST, 2.5 μL Volume, 7 mm Path Length

Thermo Scientific AS-DV Autosampler
High-Pressure Inline Filter (P/N 046801)

耗材

尼龙微孔滤膜, 0.22 μm



试剂与标准品

去离子水, 电导率18.2 MΩ-cm

水中六价铬标准溶液 (Cr⁶⁺) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080282)

甲醇 (CH₃OH), 色谱纯 (Fisher Scientific P/N A452-4)

硫酸铵 ((NH₃)₂SO₄) 分析纯、浓硫酸 (H₂SO₄) 分析纯、氨水 (NH₃H₂O) 优级纯、二苯卡巴肼 (C₁₃H₁₄N₄O)、氢氧化钠 (NaOH) 分析纯、碳酸钠 (Na₂CO₃) 分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)

标准溶液的制备

标准储备液1

准确移取1mL六价铬标准溶液 (1 g/L) 至100 mL容量瓶, 用去离子水稀释定容至刻度, 得到10 mg/L。

标准储备液2

准确移取1mL标准储备液1至100 mL容量瓶, 用去离子水稀释定容至刻度, 得到100 μg/mL。

工作曲线系列标准溶液

从标准储备液2依次用去离子水稀释得到0.2、0.5、1.0、5.0、10、20.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度的系列标准溶液。

样品前处理

样品：将采样膜置于50 mL塑料瓶，加入15 mL提取液（20g/L氢氧化钠-30g/L碳酸钠水溶液），超声15 min，使用提取液定容至20mL，转移至进样瓶中，静置4小时后进样分析。

加标样品：取空白采样膜，滴加标准溶液，待标准溶液被采样膜吸收阴干后，将采样膜置于50 mL塑料瓶，加入15 mL提取液（20 g/L氢氧化钠-30 g/L碳酸钠水溶液），使用提取液定容至20mL，转移至进样瓶中，静置4小时后进样分析。

实验条件

[液相色谱模板]

色谱柱： IonPac NG1保护柱，50×4 mm，（P/N: 039567）； IonPac AS7 分离柱，250×4 mm，（P/N: 035393）
 流动相： 250 mmol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 100 mmol/L NH_4OH 等度淋洗
 进样体积： 1000 μL
 流速 1.0 mL/min
 衍生试剂： 2 mmol/L 二苯卡巴肼，0.5 mmol/L 硫酸，10%甲醇
 柱后流速： 0.33 mL/min
 检测方式： 紫外可见光530 nm
 运行时间： 7 min

结果与讨论

分析条件的选择

根据美国环境保护署（EPA）水中六价格的测定方法^[1]，考察了不同流速和不同柱后衍生体积对检测的影响。发现当流速降低时，色谱峰的峰高、保留时间和拖尾因子均增大。当柱后衍生体积增大时，色谱峰的峰高和峰宽均增大。综上所述，在满足检测需要的条件下，我们选择淋洗液流速1.0 mL/min，柱后衍生试剂流速0.33 mL/min，柱后衍生选择750 μL 。

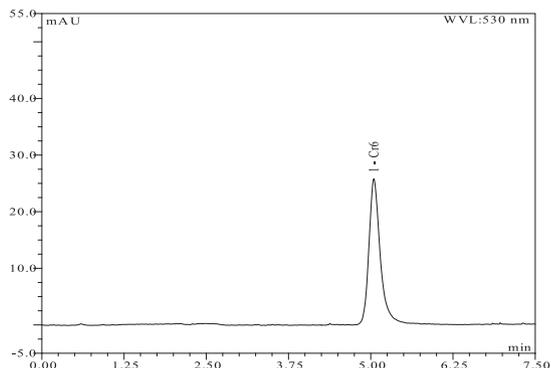


图1 标准溶液的色谱图

重现性、线性和灵敏度

配制含六价格质量浓度为5.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液，重复进样7次，记录色谱图，六价格峰的保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差分别为0.07 %、1.42 %和0.49 %，重现性较好。

线性关系考察，以浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，标准液质量浓度为横坐标建立标准工作曲线，得到六价格的线性回归方程为 $Y=0.3670X-0.0165$ ，相关系数0.9996。以信噪比（S/N）为3计算，本方法对实际样品中六价格的检出限为0.05 $\mu\text{g/L}$ ，定量限0.17 $\mu\text{g/L}$ 。

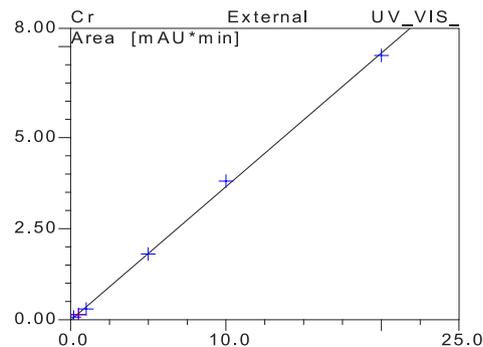


图2 标准曲线图

实际样品分析及加标回收

取某地区连续三天的实际采样样品膜，照选定的样品前处理方法进行处理，按选定的色谱条件进行测定，外标法定量。测得样品中六价格分别为3.1 $\mu\text{g/L}$ 、0.93 $\mu\text{g/L}$ 和1.57 $\mu\text{g/L}$ ，取空白采样膜按10.0 $\mu\text{g/L}$ 的含量添加六价格，测定后计算回收率，回收率为91.1~108.2%。实际样品典型色谱图见图3。

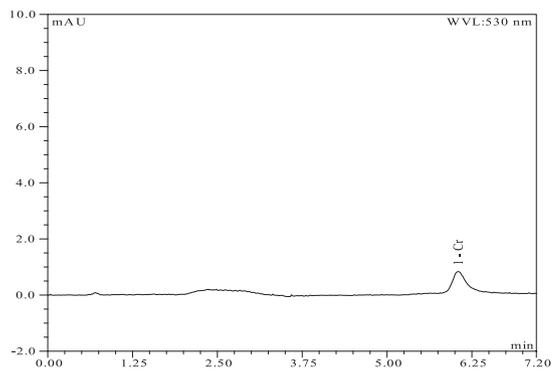


图3 某地区实测样品谱图

结论

本文建立的离子色谱法测定大气中六价铬的方法，应用在线过滤技术，使样品前处理简单、方便，满足高通量分析需求。方法快速，稳定，准确度高，专属性好。将本方法应用大气PM_{2.5}有害物检测领域具有较高的实用价值。

参考文献

[1] US EPA 1636 Determination of Hexavalent Chromium by Ion Chromatography

赛默飞世尔科技(中国)有限公司

免费服务热线: 800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC