

反相离子对色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定 玩具中三价铬和超痕量六价铬

严 冬¹ 邹振基² 宋娟娥¹ 曾祥程¹ 张之旭¹

(1. 安捷伦科技(中国)有限公司; 2. 广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广州, 510623)

摘 要 采用四丁基氢氧化铵/EDTA 及甲醇体系组成的流动相,结合生物惰性液相色谱仪(Bio-inert HPLC),建立液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(LC-ICPMS)测定超痕量三价铬和六价铬的分析方法.通过对比数种反相色谱柱,优化 LC 和 ICPMS 方法,使得三价铬和六价铬检出限分别达到 $19.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $18.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.结合欧盟玩具法规(EN71-3, 2013)的需求将该方法分别应用于玩具样品中三价铬和六价铬的分析,并进行样品加标回收实验,回收率在 92.0%—114%之间,方法准确、可靠.

关键词 反相离子对色谱, 电感耦合等离子体质谱, 玩具, 三价铬, 六价铬, 欧盟法规 EN71.

环境和生物体内的铬主要以三价铬 Cr(Ⅲ)和六价铬 Cr(VI)的形式存在,铬表现为必需元素还是有害元素,其价态起决定性作用.哺乳动物体内的三价铬可作为葡萄糖耐受因子成分协同和增强胰岛素的作用,参与体内糖、脂类、蛋白质和核酸的代谢;而六价铬则是一种强致癌物质,可以通过阴离子通道迅速进入细胞并被还原为三价铬,同时产生一些中间产物及活性氧自由基,进而造成 DNA 损伤^[1].因此,痕量铬的含量和化学形态对人类的健康有着重要的影响^[1-2].玩具儿童接触最频繁的物品,而在玩具的生产和流通过程中均可能引入大量甚至严重过量的铬,因此欧盟最新的玩具法规(EN71-3, 2013)对玩具中六价铬有明确而严格的限量要求^[3].

近年来,高速发展的碰撞反应池技术,有效解决了早期 ICPMS 的缺陷——多原子离子对分析元素的干扰.以铬分析为例,碰撞反应池技术可以有效消除复杂样品中 Cr 的主要同位素(质量数为 52 和 53)受到的氯化物、碳化物、氯化物和硫化物离子的干扰,从而实现 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度水平铬元素含量的检测^[4].HPLC-ICPMS 联用技术结合了 HPLC 的高效分离与 ICPMS 的超低检出限优势,在铬形态分析中已多有报道^[5-8].

本文采用反相离子对液相色谱作为分离手段,四丁基氢氧化铵/EDTA 及甲醇体系作为流动相进行等度洗脱,ICPMS 作为检测工具,二者联用实现了三价铬和超痕量六价铬的快速分离和测定.同时验证了该分析方法在玩具样品中六价铬的分析的准确、可靠和简便性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 7700x ICP-MS; Agilent 1260 Bio inert-HPLC; 四丁基氢氧化铵(优级纯); EDTA(优级纯); 醋酸(优级纯); 甲醇(色谱纯); 三价铬,六价铬标准溶液(国家标物中心).

1.2 仪器的工作参数

HPLC 色谱条件: Agilent Eclipse XDB C8 色谱柱(Agilent), $4.6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, $3.5 \mu\text{m}$; 流动相: 水相为 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 四丁基氢氧化铵, $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, 用乙酸调节 $\text{pH}=7.1$, 有机相为 2% 甲醇, 流速为 $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量 $100 \mu\text{L}$.

ICP-MS 的参数: 入射功率 1550 W ; 采样深度 8.0 mm ; 载气流速: $1.10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 玻璃同心雾化器; 石英雾化室; 半导体控温于 $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 镍采样锥和镍截取锥; 氦气碰撞反应池模式分析, 同位素: ^{52}Cr , 积分时间 0.8 s .

2 结果与讨论

2.1 色谱仪的选择

Bio inert-HPLC 内部凡是和样品接触的部件均是由钛、陶瓷和 PEEK 制成,从而完全避免了 HPLC 本身引入的铬污染, Bio inert-HPLC 的背景比常规 HPLC 低 1 个数量级.

2.2 pH 的影响

铬的两种价态 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)在不同的 pH 环境下稳定性有很大差异.当 $6 < \text{pH} < 8$ 时, Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)比较稳定,

pH≈7.0 时最稳定;当 pH>8 时,Cr(Ⅲ)易水解生成沉淀;而在酸性条件 pH<6 时,Cr(Ⅵ)易转化为 Cr(Ⅲ).为了提高样品在 LC-ICPMS 分析过程的稳定性,调节流动相的 pH=7.1.

2.3 色谱柱的选择

分别比较了 Agilent Zorbax Eclipse XDB C8、SB-C18、Eclipse C18、mRP-C18 以及 SB-C18 USP L1 等 5 种色谱柱在最优条件下对铬形态的分离性能.结果表明,Eclipse XDB C8 和 SB-C18 可使三价铬和六价铬形态达到完全基线分离.如图 1 (Cr(Ⅵ)0.5 μg·L⁻¹+Cr(Ⅲ)5 μg·L⁻¹)所示,相对于 SB-C18 约 14 min 的分析时间,XDB C8 使用更小粒径(3.5 μm)的固定相提高了分离度,配合更短的柱长(30 mm)使分析时间缩短到 2 min,大大提高了工作效率,减少流动相的消耗.同时,XDB C8 小粒径短柱减少了柱内扩散,从而使三价铬和六价铬的信背比(S/N)均优于 SB-C18.综合以上原因,最终选择 XDB C8 柱进行三价铬和六价铬的分离分析.

2.4 甲醇含量的影响

改变流动相中 MeOH 的含量(从 2%增加到 8%),结果显示随着甲醇含量的升高,三价铬和六价铬的信背比大幅度下降.如图 2 所示,甲醇含量在 8%时 Cr(Ⅵ)信背比(S/N)仅为 2%时的 1/5.分析原因:甲醇含量的增加,会使进入 ICPMS 的有机碳含量随之增加,而大量的有机碳导致等离子体的温度降低从而抑制铬元素的电离,铬的信号降低;与此同时,甲醇含量的增加,也给 ICPMS 带来了大量的多原子分子的干扰(如 ArC⁺,ArCH⁺),提高了背景值.

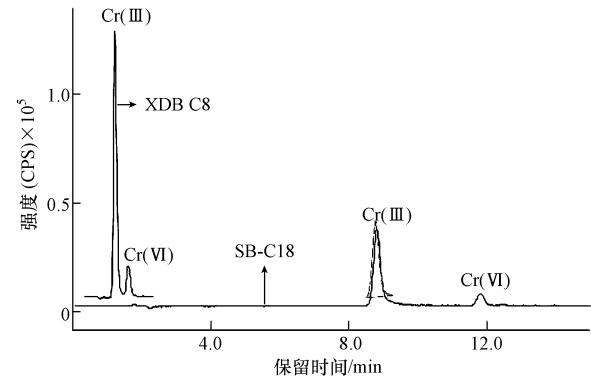


图 1 不同色谱柱分离铬效果对比

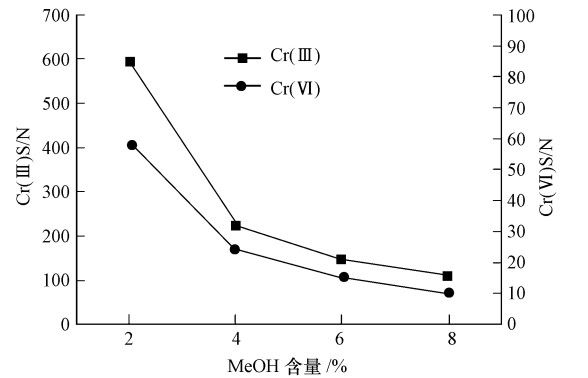


图 2 流动相中甲醇含量对三价铬和六价铬分析的影响

2.5 流速的比例

改变流动相的流速,对铬两种形态的分离度、峰形与信背比均有明显影响.如图 3 (Cr(Ⅵ)0.25 μg·L⁻¹+Cr(Ⅲ)2.5 μg·L⁻¹)所示,随着流动相流速的加快,三价铬和六价铬的保留时间均有前移,而由于六价铬的保留时间前移更明显从而使三价铬和六价铬的分离度有所下降.对比不同流速下六价铬的信背比可得最佳流速为 0.8 mL·min⁻¹.分析原因:流速过低色谱峰展宽严重,分析时间延长,信背比降低;而流速过大在 LC 分离时会加大柱内扩散,在进入 ICPMS 雾化时大量流动相会稀释样品并增加 ICP 的负载从而造成信背比大幅下降.

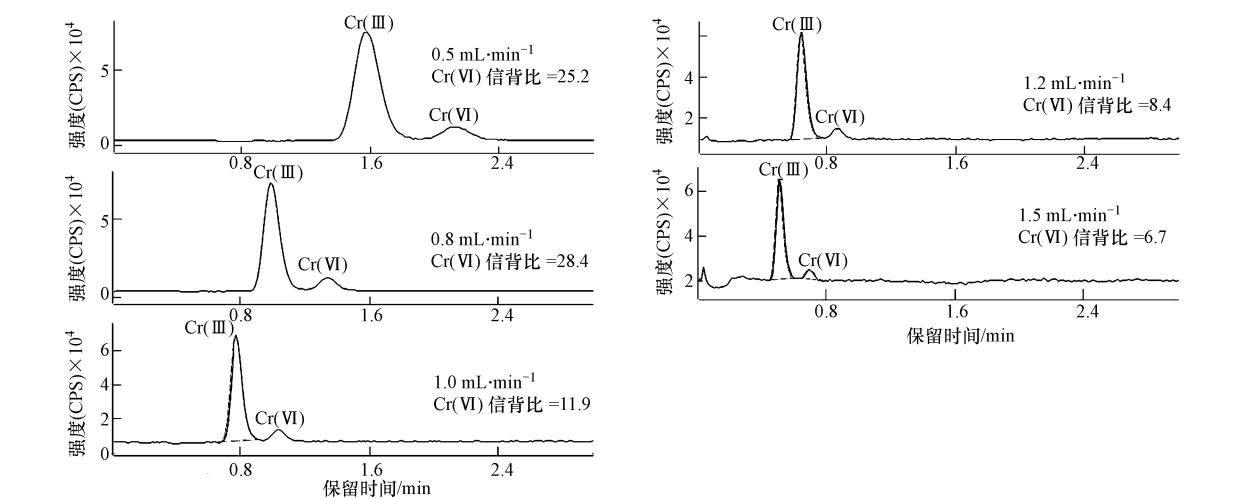


图 3 不同流速对三价铬和六价铬分析的影响

2.6 检出限与精密度

由于玩具样品中三价铬的含量都在六价铬含量的 10 倍以上,因此方法优化、标准曲线配制所用三价铬的浓度均为

六价铬浓度的 10 倍,其中标准曲线所设浓度三价铬为 0.2、0.5、1.0、5.0、20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,六价铬浓度为 0.02、0.05、0.1、0.5、2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.在给定浓度范围内三价铬和六价铬均呈线性,线性回归方程为:三价铬 $y=159709.2x+2402.5$, $R^2=0.9999$; 六价铬 $y=203035.7x+2153.9$, $R^2=0.9999$,相关系数在 0.9998 以上.

重复测定 10 次 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 三价铬、0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 六价铬的混合溶液如图 4 所示.对应 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 三价铬和 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 六价铬的相对标准偏差(RSD)分别为 0.91%和 2.85%,完全可以满足浓度为 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级铬的价态分析要求.以色谱检出限定义,信背比(S/N) 为 3:1 时所对应的浓度,通过计算可得三价铬和六价铬的检测限分别为 19.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 18.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.其中六价铬检出限优于 EN71 法规参考方法的检出限(52 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的两倍.

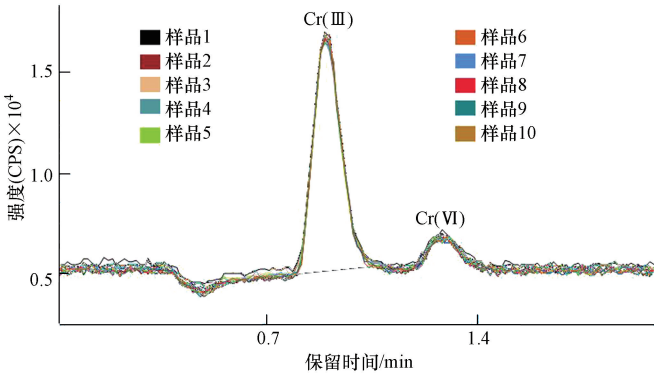


图 4 Cr(Ⅲ)0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 Cr(Ⅵ)0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 10 次叠加 LC-ICPMS 谱图

2.7 玩具样品分析与加标回收实验

按照欧盟 2013 最新玩具法规 EN71-3 中描述的样品处理方法分别处理了 3 类 4 种样品,并用 LC-ICPMS 分析,结果如表 1 所示.从表 1 可知,针对归属于 I 类和 II 类玩具的某铅笔芯和某款墨水及 III 类的某包装纸涂层,该方法的加标回收率良好,在 92%—114%;但归属于 III 类玩具的某种塑料颗粒,其六价铬的回收率仅为 46%,分析原因发现,塑料颗粒的总铬回收率接近 100%,而将三价铬多出的含量加到六价铬中,则三价铬和六价铬的回收率均接近 100%.将该塑料颗粒加标样品放置 24 h 后,重新测定,样品中未检测出六价铬,而总铬的回收率仍然约为 100%.由此判断:该塑料颗粒样品是还原性基质,样品在放置过程中六价铬逐渐与其发生氧化还原反应,六价铬转化为三价铬.

表 1 加标回收率

样品类型	样品名称	加标		实测		回收率		
		Cr(Ⅲ)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr(Ⅵ)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr(Ⅲ)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr(Ⅵ)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr(Ⅲ)/ %	Cr(Ⅵ)/ %	总 Cr/ %
I 类	铅笔芯	0	0	0.740	N.D.	—	—	—
		0.5	0.05	1.263	0.054	105	108	105
II 类	墨水	0	0	9.220	N.D.	—	—	—
		0.5	0.05	9.684	0.053	92.6	106	94.0
III 类	包装纸涂层	0	0	44.65	N.D.	—	—	—
		1	0.1	45.79	0.104	114	104	114
	塑料颗粒	0	0	0.086	N.D.	—	—	—
		1	0.1	1.136	0.046	105	46.0	99.6

注:表中所列样品浓度均为按 EN71 法规的样品前处理方法处理所得溶液中三价铬和六价铬的浓度,并在以上溶液上加标后所得回收率.

3 结论

本文利用生物惰性、反相离子对液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用技术,建立了超痕量铬形态分析的方法.并将所建立的方法用于玩具分析,完整的方法学验证实验证明其对玩具样品的适用性.该方法准确、可靠,为 EN71 法规规定的三价铬与六价铬分析测定提供了有用的参考.

参 考 文 献

[1] Cornelis R, Caruso J, Crew H, et al. Handbook of elemental speciation ii species in the environment, food, medicine and occupational health[M]. ChiChester: Wiley Inter-science, 2004: 120-135

[2] 鲁照玲,胡红云,姚洪.HPLC-ICPMS 对环境样品中 Cr(Ⅲ)和 Cr(VI)分析研究 [J].环境科学与技术,2012, 35(12) : 230-233

[3] Safety of toys european standard Part 3: Migration of certain elements[S]. European Committee for Standardization, EN 71-3;2013

[4] 王小如. 电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005;271-280

[5] Shona M, Martin N. 高效液相色谱与电感耦合等离子体质谱联用测定矿泉水中的三价铬与六价铬 [J].环境化学,2009,28(4) : 618-620

[6] 李艳廷, 李芳. 环境中无机铬形态分析研究进展[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(5) : 476- 481

[7] 王华建,黎艳红,丰伟悦,等,反相离子对色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定水中痕量 Cr(Ⅲ)与 Cr(VI) [J].分析化学, 2009,3(3) :433-436

[8] 宋娟娥,严冬,曾祥程,等,生物液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定玩具中超痕量六价铬 [J].环境化学,2013,32(8) : 1590-1592

安捷伦科技为北京大学环境科学研究发展提供支持

2014 年 5 月 29 日,安捷伦科技公司宣布,向北京大学环境科学与工程学院(CESE)提供支持,以帮助推进该学院在空气、水和土壤污染方面的研究.CESE 学院拥有环境模拟与污染控制国家重点联合实验室和水沙科学教育部重点实验室.安捷伦此次将参与捐建 CESE 学院新的环保“绿色”教学楼的建设.

新的教学楼将作为 CESE 首选的教学与研究基地,为师生提供独特的教育机会和研究空间.除了培养未来环境领域的领军人物外,该学院还将支持国家和国际环境管理决策研究,推进创新性环境技术的发展.