

柱后衍生-离子色谱法分析饮用水中的六价铬

Analysis of Hexavalent Chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization

铬(Cr)在水溶液中通常以三价和六价的形态存在。其中六价铬(Cr(VI))具有诱导机体突变和致癌作用,并对环境有持久危险性。铬化合物已被指定为水质标准检测项目,并规定六价铬Cr(VI)的检测限为0.05 mg/L。

检测铬的方法包括采用原子吸收分光光度法、ICP 发光光谱法对铬总量进行定量、或采用液相色谱法来分析铬的不同形态。中国相关标准《GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标》中,采用二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬。在 EPA Method 218.6 中,采用二苯碳酰二肼柱后衍生-HPLC 法作为对 Cr(VI) 的选择性的分析方法。该方法的检测下限值为 0.02 µg/L, 而随着 Cr(VI) 的危害日益明显,亟需一种高灵敏度的检测法。

EPA Method 218.7 中通过采用大量注入法,可使 Cr(VI) 的最低检测下限达 0.004 µg/L。本报告介绍了参照 EPA Method 218.7 中的柱后衍生-HPLC 法对六价铬进行分析的实例。

表 1 和图 1 分别为分析条件以及系统构成。分析柱采用了阴离子交换色谱柱 TSKgel SuperIC-AnionHS。为实现高灵敏度检测,将进样量设定为 1000 µL。Cr(VI) 以 CrO_4^{2-} 的形态存在,而 Cr(III) 以 Cr^{3+} 的形态存在,在本分析条件下将选择性的保留 Cr(VI)。色谱柱进行分离后,在 530 nm 吸收波长下检测到与二苯碳酰二肼反应溶液混合后形成的铬-二苯碳酰二肼络合物。

表 1 分析条件

Column : TSKgel SuperIC-AnionHS (4.6 mm I.D. × 100 mm, 3.5 µm)
Eluent : (3.8 mmol/L NaHCO ₃ + 3.0 mmol/L Na ₂ CO ₃) / CH ₃ CN = 60/40
Flow rate : 1.5 mL/min
Column temp. : 40 °C
Injection volume : 1000 µL
Reagent : 0.05 % Diphenylcarbazide+ (Acetone / 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ = 5/95)
Flow rate : 0.5 mL/min
Reaction coil : 0.5 mm I.D. × 1 m
Reaction Temp. : 40 °C
Detection : UV 530 nm

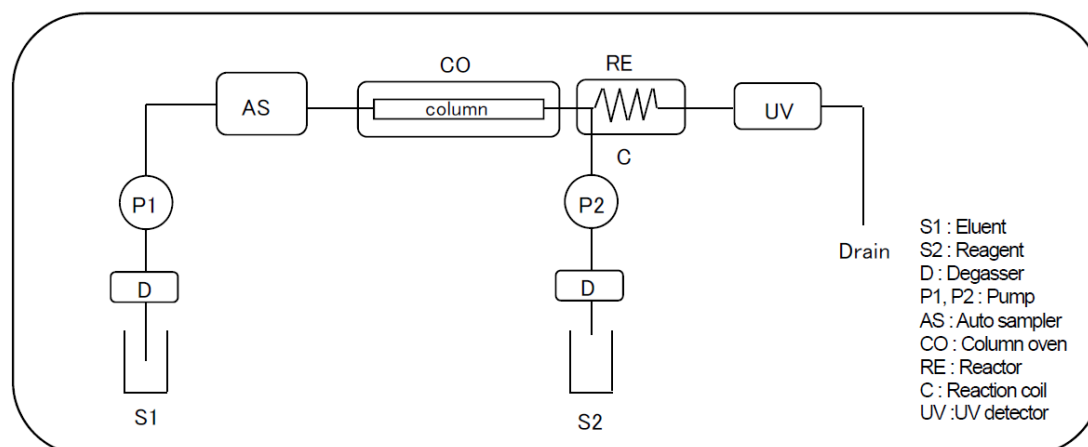


图 1 系统构成

图2所示为自来水水质检测限 1/50 浓度(1.0 $\mu\text{g/L}$) 的标准样品的色图谱。定量分析结果显示,在 0.005~1.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内,校准曲线的线性关系良好(相关系数 0.999)。取 0.01 $\mu\text{g/L}$ 样品,根据 10σ 法计算的定量下限值 (IQL) 为 0.005 $\mu\text{g/L}$ 。定量下限值附近浓度的标准样品的色图谱,如图 3 所示。

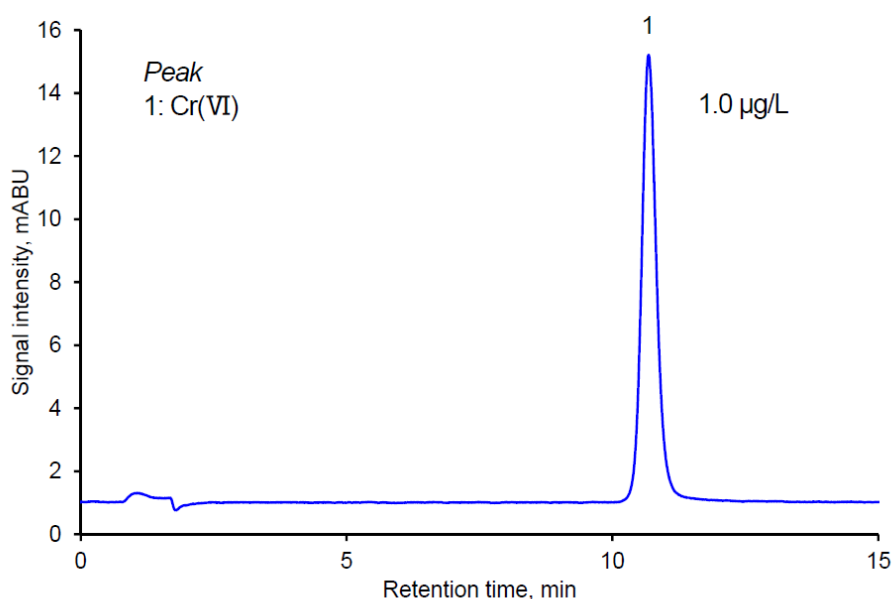


图 2 Cr (VI) 标准样品 (水质检测限 1/50 浓度) 的色谱图

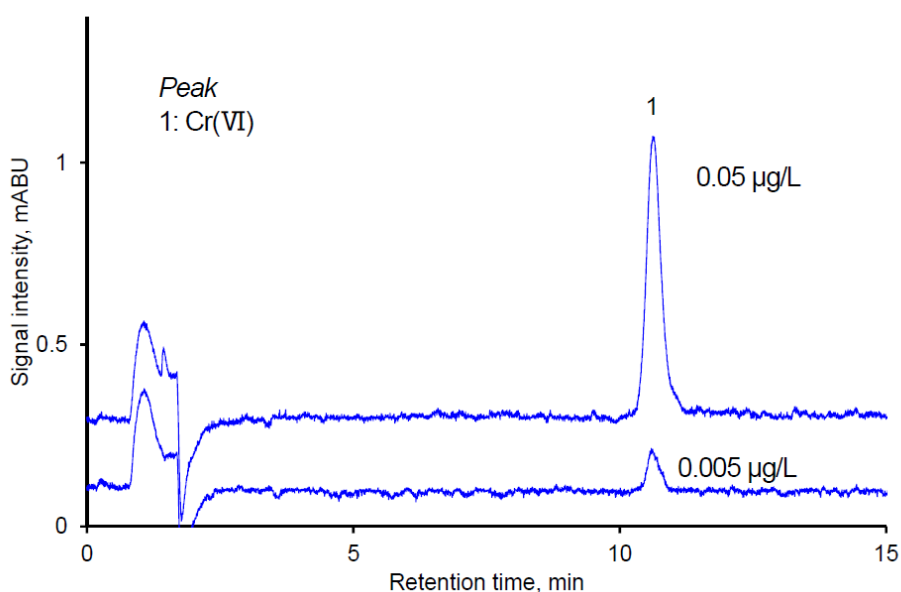


图 3 Cr (VI) 标准样品 (定量下限附近) 的色谱图

二苯碳酰二肼除了与铬发生反应外,还会与钒 (V)、钼 (Mo)、水银 (Hg) 等金属离子络合。其中,在水环境中存在可能性较高的 V (V)、Mo (VI) 与 Cr (VI) 的分离色谱图,如图 4 所示。将钒酸(VO_3^-)和钼酸(MoO_4^{2-})作为共存离子的分析物,使 Cr (VI): V (V): Mo (VI) 按照 1: 100: 100000 的浓度比进行调制。从谱图中可以看到,各金属离子达到基线分离,其中,Mo (VI) 在

Cr (VI) 前面就被洗脱出来,反应性差,对 Cr (VI) 定量的影响较小。

将分别含有 100 $\mu\text{g/L}$ 浓度 V (V) 和 Mo (VI) 的纯水和自来水作为矩阵,考察 Cr (VI) 的加标回收率(加标浓度 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 0.01 $\mu\text{g/L}$),结果如表 2 所示。回收率为 96~102%,重现性在 4% 以下 ($n=6$),结果良好。

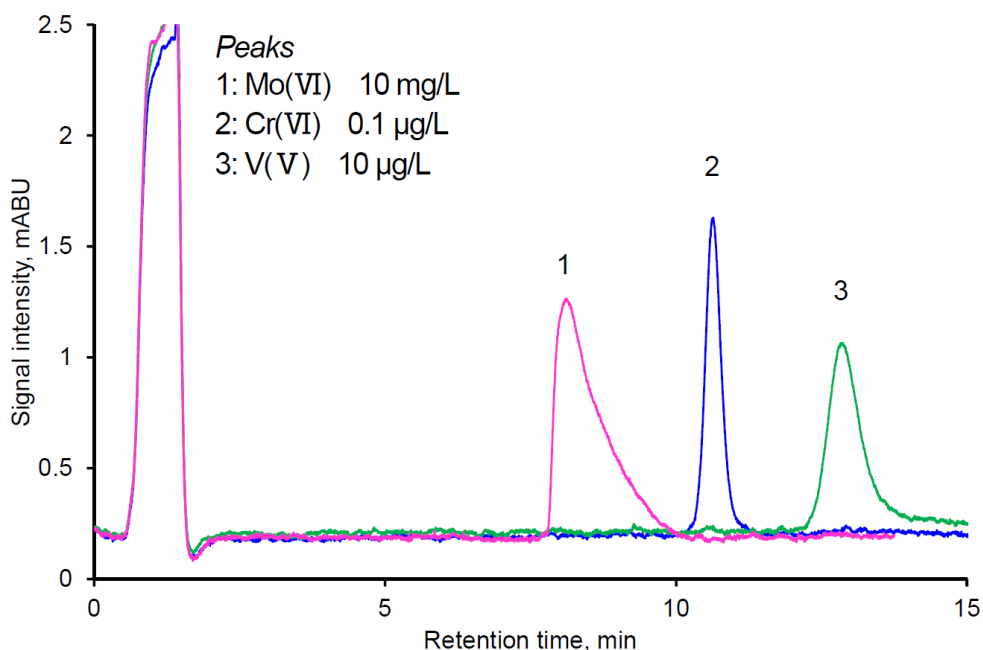


图 4 钒 (V) 和钼 (VI) 的分离

表 2 含有钒 (V) 和钼 (VI) 的样品以及自来水的加标回收率

Sample	Cr(VI) Concentration spiked (µg/L)	Recovery (%)	RSD (%)
V(V) 100 µg/L + Mo(VI) 100 µg/L	0.1	98.0	0.8
	0.01	96.6	3.3
Tap water	0.1	100.1	1.6
	0.01	101.5	3.6

采用本法测定的市售矿泉水的色谱图，如图 5 所示。检测到的部分 Cr(VI) 推测是由来源于土壤中的 Cr(III)，与用于消毒处理的次氯酸反应后生成的物质。

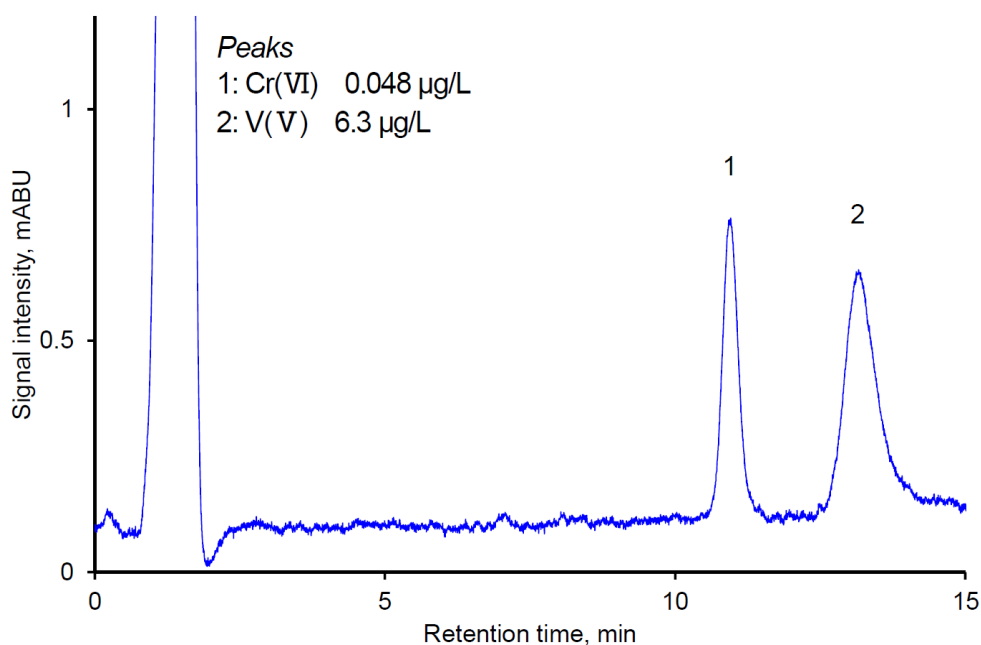


图 5 市售矿泉水的色谱图