

海水中三价与六价铬高效液相色谱-三重四级杆电感耦合等离子体质谱法(HPLC-TQ-ICP-MS)的联用测定*

孙玲玲^{1,4} 宋金明^{1,2,3,4} 李宁^{1,2,3,4} 孙萱^{1,4} 刘瑶^{1,4} 于颖^{1,4}

(1. 中国科学院海洋研究所所级公共技术服务中心 山东青岛 266071; 2. 中国科学院海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室 山东青岛 266071; 3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室 山东青岛 266237; 4. 中国科学院海洋大科学中心 山东青岛 266071)

摘要 基于高效液相色谱(HPLC)与三重四级杆电感耦合等离子体质谱(TQ-ICP-MS)联用技术,构建海水中三价铬与六价铬在线分离与测定的检测方法。采用 TQ-ICP-MS 碰撞反应池(KED)技术消除³⁵Cl¹⁶O¹H⁺、⁴⁰Ar¹²C 对⁵²Cr 同位素测定可能存在的质谱干扰。选用 Dionex IonPac AG 7 (4 mm×50 mm, 10 μm)阴离子交换柱为分析柱,对流动相浓度及 pH 值进行优化,结果表明,当流动相浓度为 0.08 mol/L NH₄NO₃、0.6 mmol/L EDTA, pH 值 7.5, 流速 1.0 mL/min 时, 仅需 80 s 就可以完成三价铬和六价铬的理想分离与测定。对络合剂 EDTA 的络合浓度、pH、温度及时间进行了深入研究,结果显示,当 EDTA 浓度为 10 mmol/L、络合 pH 值 7.5、络合温度 50 °C、络合时间 2 h 时,三价铬可以最大程度的被 EDTA 络合。在 0.1~50.0 μg/L 标准浓度范围内,三价铬和六价铬浓度与信号强度的线性相关系数大于 0.999 9, 检出限分别为 0.010 和 0.015 μg/L, 方法的回收率 90.4%~107.9%, 相对标准偏差 RSD 为 1.66%~3.71% (n=6)。该方法灵敏度高,分离度高,分析时间短,准确性和精密度好,可作为海水及其他高盐样品中铬形态分析的理想方法,并可为海水环境质量评价提供科学依据。

关键词 铬; 形态分析; 海水; 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法

中图分类号 O657.31 doi: 10.11693/hyhz20220600150

铬是第六副族(VIB 族)元素,在地壳中的平均含量为 0.010%~0.011%。铬作为备受关注的重金属元素,在生物地球化学循环研究中占有重要地位,同时与海洋生物有着密切的关系,是生物体兼顾必需和有害的微量元素之一(宋金明等, 2017)。铬可以形成+2、+3、+4、+6 等多种价态化合物,在海水中,铬主要以三价、六价和有机结合态等形式存在,其中三价铬 Cr(III)和六价铬 Cr(VI)的溶解性、迁移能力、生物效应等物理化学性质截然不同(Elderfield, 1970; Mugo *et al*, 1993; 杨逸萍等, 1994)。元素在海洋环境中的环

境生物地球化学行为不仅与其含量有关,还与其化学形态密切相关。研究表明,不同价态的铬具有不同的毒性和生物活性, Cr(III)参与机体的代谢,是生物必需元素之一, Cr(VI)的毒性比 Cr(III)强 100 倍,且易被生物体吸收,在体内蓄积产生毒害作用(Barnowski *et al*, 1997; Gwizdala III *et al*, 1997; 邵玲等, 2007; 李静等, 2010)。由此可见,传统的总量分析往往难以表征该元素的真实生物活性与危害,因此,对元素不同形态进行深入研究显得尤为重要。

海水中铬形态传统的分析方法有分光光度法

* 中科院仪器设备功能开发技术创新项目, E1KY07101L 号, E2KY11101L 号; “烟台双百”人才项目。孙玲玲, 高级工程师, E-mail: sunll@qdio.ac.cn

通信作者: 宋金明, 博士生导师, 研究员, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

收稿日期: 2022-06-06, 收修改稿日期: 2022-09-16

(何书海等, 2021)、极谱法(蓝伟光等, 1991; 曹雷等, 2009)、原子吸收分光光度法(黄华瑞等, 1989; Boughriet *et al*, 1994; Leśniewska *et al*, 2012; 王增焕等, 2014)、石墨炉原子吸收光谱法(Gardner *et al*, 1996; Chang *et al*, 2012)、原子发射光谱法(Sumida *et al*, 2006)等。但这些方法存在操作繁杂、加入试剂较多、易引入污染、检出限高等缺点, 并且 Cr(III)的测定大都运用总铬与 Cr(VI)的差值获得, 单一的仪器或技术很难实现对 Cr(III)和 Cr(VI)的同时准确测定。现用于铬元素形态分析的主要方法是联用技术, 即先用有效的在线分离技术将铬的不同化学形态进行选择分离, 再用高灵敏度的元素检测技术进行测定。液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(Chang *et al*, 2001; Martínez-bravo *et al*, 2001), 以及离子色谱-电感耦合等离子体质谱法(Pantsar-Kallio *et al*, 1997; Hirata *et al*, 2000)等联用技术是非常有效的形态分析技术, 具有操作简单、检出限低、灵敏度高、线性范围宽、分析时间短、前处理简便等优点(Rekhi *et al*, 2017; 黄键等, 2020), 近年来已成为形态分析中最具应用前景的技术。

本文构建了高效液相色谱与三重四级杆电感耦合等离子体质谱联用技术(HPLC-TQ-ICP-MS)同时测定海水中 Cr(III)和 Cr(VI)的分析方法。采用三重四级杆碰撞反应池(Kinetic Energy Discrimination, KED)技术, 消除多原子离子对⁵²Cr同位素测定可能存在的质谱干扰。通过优化影响 Cr(III)和 Cr(VI)分离效果的色谱条件: 色谱柱、流动相、pH 值等, 总结出最佳的色谱分离条件。同时对络合剂 EDTA 的络合浓度、pH 值、温度和时间进行了深入研究。在最优实验条件下, 对方法的线性范围、检出限、加标回收率、精密度等进行了实验评定, 这将为海水及其他高盐样品中铬形态的准确分析提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

iCAP TQ ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(美国 ThermoFisher 公司); UltiMate3000 高效液相色谱(美国 ThermoFisher 公司); Dionex IonPac AG 7 (4 mm×50 mm, 10 μm)阴离子交换柱(美国戴安公司); Dionex IonPac AS 7 (4 mm×250 mm, 10 μm) 阴离子交换柱(美国戴安公司); Hamilton PRP X-100 (4.1 mm × 250 mm, 10 μm) (瑞士哈美顿公司); Milli-Q Direct 8 超纯水系统(美国 Millipore 公司); 水浴恒温振荡器(苏州培英实验设备有限公司); BS110 电子天平(德国

Sartorius 公司); S479 型多参数测量仪(梅特勒-托利多仪器有限公司); 移液枪(5~20 μL、20~200 μL、100~1 000 μL、0.5~5 mL, 德国 Eppendorf 公司); 0.22 μm 微孔滤膜。

69% HNO₃ (UPS 级高纯, 上海傲班科技有限公司); 25%氨水(色谱纯, 德国 Merck 公司); NH₄NO₃ 由硝酸和氨水混合配制; 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na, 优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); Cr(III)单元素标准溶液(1 000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); Cr(VI)单元素标准溶液(1 000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 用于配制标准溶液与样品溶液的超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm), 实验中所有器皿均用 20% HNO₃ 浸泡 24 h 后, 用超纯水冲洗 3 次, 晾干备用。

1.2 方法

1.2.1 三重四级杆电感耦合等离子体质谱仪工作条件 KED 测定模式下, 射频功率 1 550 W, 雾化气流量 1.03 L/min, 辅助气流量 0.80 L/min, 等离子体气流量 14.0 L/min, 氦气碰撞气流量 4.90 mL/min, 采集质量数 ⁵²Cr, 采样深度 5.0 mm。

1.2.2 高效液相色谱仪工作条件 色谱柱 Dionex IonPac AG 7 (4 mm×50 mm, 10 μm), 流动相由洗脱剂(0.08 mol/L NH₄NO₃)和 pH 值缓冲剂(0.6 mmol/L EDTA, pH=7.5)组成, 流速 1.0 mL/min, 进样体积 100 μL, 等度洗脱, 分析时间 2 min。

1.2.3 络合剂储备液的配制 称取 3.72 g EDTA 溶于 1 L 超纯水中, 得到 10 mmol/L EDTA, 用 10% 氨水溶液调节 pH 7.5。

1.2.4 工作曲线的配制 分别移取一定体积的 Cr(III)和 Cr(VI)标准溶液置于 100 mL 容量瓶中, 用 EDTA 络合剂储备液定容至刻度, 在 50 °C 水浴中加热振荡 2 h, 得到 1.0 mg/L Cr(III)-EDTA 和 Cr(VI)混合标准储备液。

系列混合标准工作溶液的配制: 分别移取一定体积的上述混合标准储备液, 用流动相定容至刻度, 得到浓度分别为 0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 及 50.0 μg/L 的系列混合标准工作溶液。

1.3 样品预处理

取过滤后海水样品 25 mL 于 50 mL 离心管中, 加入 1 mL 0.5 mol/L 的 EDTA 进行络合, 用超纯水定容至刻度, EDTA 的最终浓度为 10 mmol/L, 用缓冲溶液调 pH 值 7.5, 50 °C 水浴络合 2 h, 冷却后上机测定。同法做试剂空白实验。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

自然界中, 铬有 4 种稳定同位素, 分别为 ^{50}Cr (4.35%)、 ^{52}Cr (83.8%)、 ^{53}Cr (9.50%) 和 ^{54}Cr (2.36%) (Rosman *et al.*, 1998)。ICP-MS 分析铬元素大多采用 ^{52}Cr 和 ^{53}Cr 两种同位素进行数据采集。在标准测试模式(STD)下, ^{52}Cr 可能会受 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 等多原子离子的干扰, 而 ^{53}Cr 可能会受 $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 等多原子离子的干扰。为消除测定时可能存在的质谱干扰, 并提高灵敏度, 本文采用动能歧视模式(KED)。实验结果表明, 当仪器的灵敏度和稳定性调至最优状态, 并选择碰撞反应气流速为 4.90 mL/min 时, ^{52}Cr 和 ^{53}Cr 具有最佳的信噪比, 且 ^{52}Cr 进行瞬间数据采集时的灵敏度比 ^{53}Cr 高, 本文选择 ^{52}Cr 做为铬形态分析的同位素。

2.2 色谱条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择

色谱条件的选择主要包括色谱柱选择和流动相选择。Cr(III)和 Cr(VI)的存在形态大多为离子形态, 常采用阴离子交换色谱柱进行分离。本实验分别采用 Dionex IonPac AG7 (4 mm × 50 mm, 10 μm)阴离子交换柱、Dionex IonPac AS 7 (4 mm×250 mm, 10 μm)阴离子交换柱和 Hamilton PRP X-100 (4.1 mm × 250 mm, 10 μm)阴离子交换柱对 10 μg/L Cr(III)和 Cr(VI)混合标准溶液进行分离。结果显示, Dionex IonPac AS 7 色谱柱虽然可以实现对 Cr(III)和 Cr(VI)很好的分离, 但需 300 s 才能完成全部分离, 所需时间相对较长, 目标物响应值低(图 1a); 采用 Hamilton PRP X-100 进行分离发现, 在相同的实验条件下, 对 Cr(III)和 Cr(VI)不能实现色谱峰的完全分离, 且分析时间较长, 目标物响应值较低(图 1b); Dionex IonPac AG7 色谱柱不仅能够能够在 80 s 内快速实现 Cr(III)和 Cr(VI)基线完全分离, 且峰形尖锐, 响应值高, 用时短且分离效果好(图 1c)。综合考虑, 选择 Dionex IonPac AG7 阴离子交换柱对 Cr(III)和 Cr(VI)进行分离。

2.2.2 流动相浓度

为考察流动相浓度对 Cr(III)和 Cr(VI)保留时间和峰面积的影响, 分别配置 0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 和 0.10 mol/L NH_4NO_3 水溶液(pH 值 7.5)作为流动相进行实验, 实验结果见图 2 和图 3。

由图 2 可见, Cr(III)和 Cr(VI)的保留时间均随流动相浓度的增加而缩短, 但流动相浓度对 Cr(VI)的保留时间影响较大, 对 Cr(III)的保留时间影响相对较小。

在不同的流动相浓度下, Cr(III)和 Cr(VI)均有较好的分离度, 当 NH_4NO_3 浓度为 0.08 mol/L 时, Cr(III)的保留时间为 33.2 s, Cr(VI)的保留时间为 65.2 s, 分离度为 1.67, 两者均具有较好的保留时间和理想分离度。

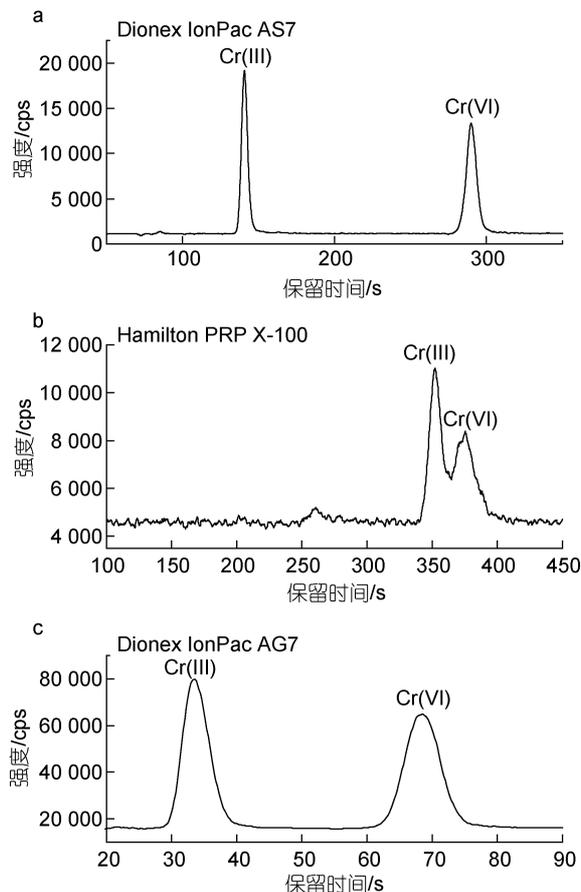


图 1 3 种阴离子交换柱分离 Cr(III) 和 Cr(VI) 色谱图
Fig.1 Chromatograms of Cr(III) and Cr(VI) obtained from three anion exchange columns

注: a. Dionex IonPac AS 7; b. Hamilton PRP X-100; c. Dionex IonPac AG 7

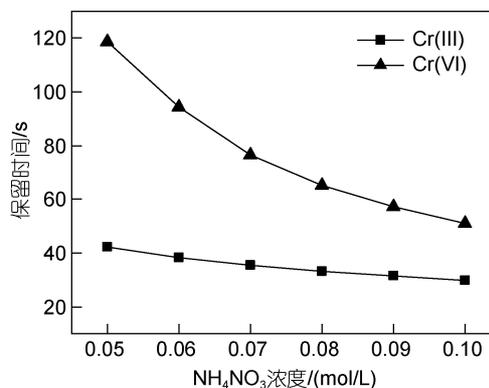


图 2 流动相浓度对 10 μg/L Cr(III)和 Cr(VI)保留时间的影响
Fig.2 Effect of mobile phase concentration on retention time of 10 μg/L Cr(III) and Cr(VI)

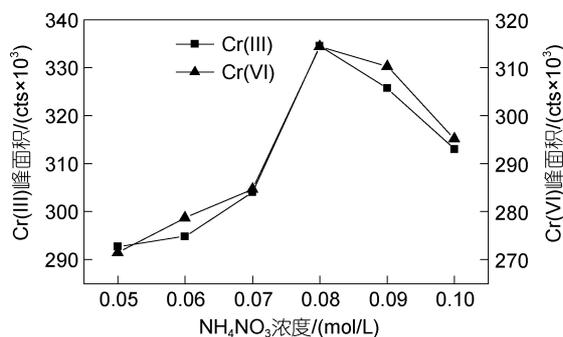


图3 流动相浓度对 10 μg/L Cr(III)和 Cr(VI)峰面积的影响
Fig.3 Effect of mobile phase concentration on peak area of 10 μg/L Cr(III) and Cr(VI)

由图 3 可知, 随着流动相浓度的增加, Cr(III)和 Cr(VI)的峰面积均是先增加后减少, 当浓度为 0.08 mol/L 时, 两者的峰面积均达到最高值。综上所述, 选择流动相的浓度为 0.08 mol/L (pH 值 7.5)。

2.2.3 流动相 pH 值 为考察流动相 pH 值对 Cr(III)和 Cr(VI)保留时间和峰面积的影响, 分别配置 pH 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5 和 9.0 的 NH₄NO₃ 水溶液(浓度 0.08 mol/L)作为流动相进行实验, 实验结果见图 4 和图 5。

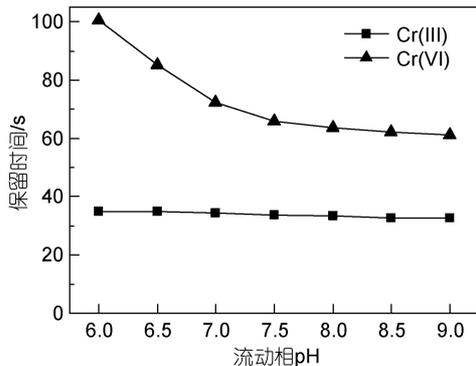


图4 流动相 pH 值对 10 μg/L Cr(III)和 Cr(VI)保留时间的影响
Fig.4 Effect of pH value of mobile phase on the retention time of 10 μg/L Cr(III) and Cr(VI)

由图 4 可见, Cr(III)和 Cr(VI)的保留时间均随流动相 pH 值的增大而缩短, 但流动相 pH 值对 Cr(VI)的保留时间影响显著, 对 Cr(III)的保留时间影响甚微。在不同的流动相 pH 值下, Cr(III)和 Cr(VI)均有较好的分离度, 当 pH 值为 7.5 时, Cr(III)的保留时间为 33.8 s, Cr(VI)的保留时间为 65.8 s, 分离度为 1.77, 两者均具有较好的保留时间和理想的分离度。

由图 5 可知, 随着流动相 pH 值的增加, Cr(III)和 Cr(VI)的峰面积均是先增加后减少, 当 pH 值为 7.5 时,

两者的峰面积均达到最高值。综上所述, 选择流动相 pH 值为 7.5 (浓度 0.08 mol/L)。

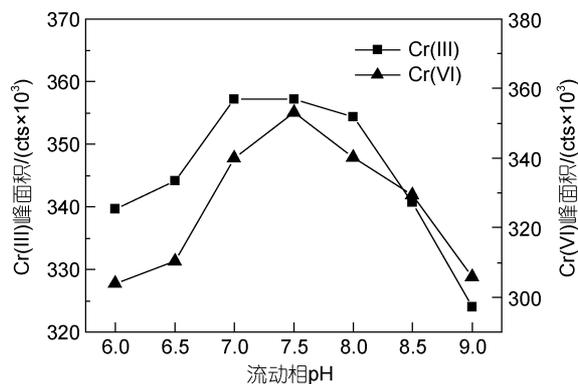


图5 流动相 pH 值对 10 μg/L Cr(III)和 Cr(VI)峰面积的影响
Fig.5 Effect of pH value of mobile phase on peak area of 10 μg/L Cr(III) and Cr(VI)

2.3 Cr(III)络合条件的优化

在样品水溶液中, 铬元素主要以 Cr(III)和 Cr(VI)的形态存在。在中性条件下, Cr(III)以 Cr³⁺、Cr(OH)²⁺、Cr(OH)₂⁺、Cr(OH)₃ 等阳离子形态存在; Cr(VI)主要以铬酸根 CrO₄²⁻ 阴离子形态存在(刘二保等, 2003)。可见, 在相同条件下, 采用 AG7 阴离子交换柱无法对 Cr(III)和 Cr(VI)同时分离, 水样中的 Cr(III)需要经过络合才能在阴离子色谱柱上产生保留, 从而进行测定, 未经络合的 Cr(III)几乎没有色谱峰出现(图 6)。EDTA 是一种常用的络合剂, 它能与 Cr(III)形成稳定的 Cr(III)-EDTA 络合物(阴离子状态), 溶于缓冲液中。Cr(VI)不与 EDTA 络合, 直接溶于缓冲液中。这样, Cr(III)和 Cr(VI)就分别以 Cr(III)-EDTA 和 CrO₄²⁻ 形态在 AG7 阴离子交换柱中分离。

2.3.1 络合剂浓度的优化 分别用 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0、12.0 和 14.0 mmol/L 的 EDTA (pH 值 7.5) 对 Cr(III)和 Cr(VI)进行络合, 络合温度 50 °C, 络合时间 2 h, 考察 EDTA 浓度对络合效果的影响(图 7)。由图 7 可知, 随着 EDTA 浓度的增加, Cr(III)的峰面积逐渐增大至稳定, 当 EDTA 浓度为 10 mmol/L 时, Cr(III)的峰面积达到最大, 继续增加 EDTA 的浓度, Cr(III)的峰面积基本维持稳定, 说明此时络合已基本完成。因 Cr(VI)不与 EDTA 发生络合, 所以 Cr(VI)的峰面积不受 EDTA 浓度的影响, 基本维持稳定。故选择 EDTA 的最佳浓度为 10 mmol/L。

2.3.2 络合 pH 值的优化 分别用 pH 值为 5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5 和 9.0 的 EDTA (浓度

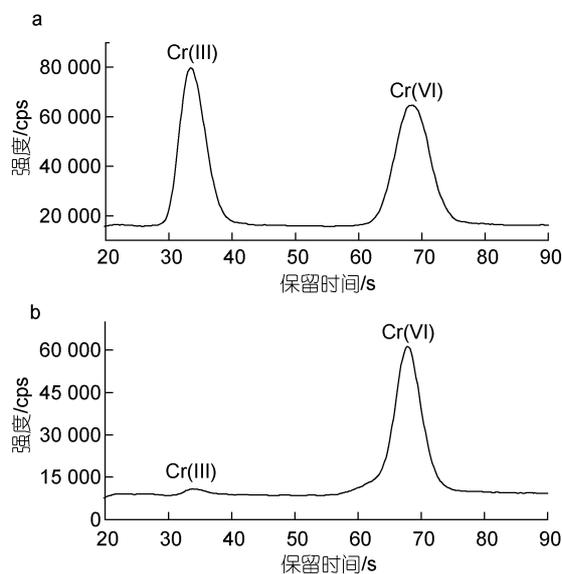


图 6 10 µg/L Cr(III)和 Cr(VI)标准溶液对比图

Fig.6 Comparison in standard 10 µg/L Cr(III) and Cr(VI) solutions

注: a. 经络合的 Cr(III)和 Cr(VI); b. 未经络合的 Cr(III)和 Cr(VI)

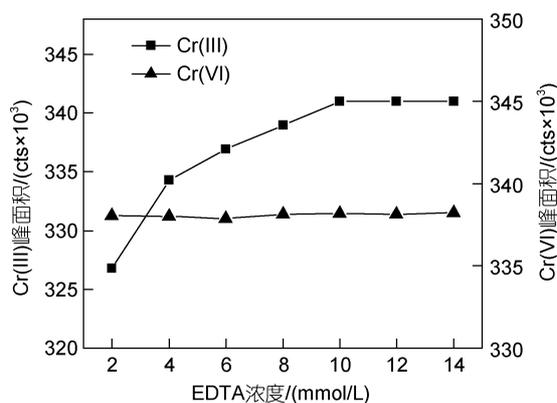


图 7 EDTA 浓度对 10 µg/L Cr(III)和 Cr(VI)络合效果的影响

Fig.7 Effect of EDTA concentration on the complexation of 10 µg/L Cr(III) and Cr(VI) with EDTA

10 mmol/L)对 Cr(III)和 Cr(VI)进行络合, 络合温度 50 °C, 络合时间 2 h, 考察络合 pH 值对 Cr(III)和 Cr(VI)络合效果的影响(图 8)。由图 8 可知, 随着络合 pH 值的增加, Cr(III)的峰面积先减少后稳定。当 pH < 7.0 时, Cr(VI)易被还原成 Cr(III), Cr(III)峰面积一部分来源于被还原的 Cr(VI), 故此时峰面积较大。当 pH > 8.0 时, Cr(VI)因氧化能力降低而稳定。当 pH 值在 7.5 左右时, Cr(III)和 Cr(VI) 最稳定, 这也与文献的报道一致(邵宏宏等, 2015; 陈绍占等, 2018), 综合考虑分析过程的稳定性, 选择络合 pH 值为 7.5。

2.3.3 络合温度的优化 Cr(III)与 EDTA 在常温下络合缓慢, 需数十小时才能络合完全, 升高温度可

加快络合速度。以 10 mmol/L EDTA (pH 值 7.5)对 Cr(III)进行络合, 分别置于 30、40、50、60、70、80 °C 的水浴, 络合时间 2 h, 考察温度对 Cr(III)络合效果的影响。结果表明(图 9), 随着温度的升高, Cr(III)的峰面积逐渐增加, 温度达到 50 °C 后峰面积基本不变, 说明此时络合已基本完成。综合考虑, 选择最佳络合温度为 50 °C。

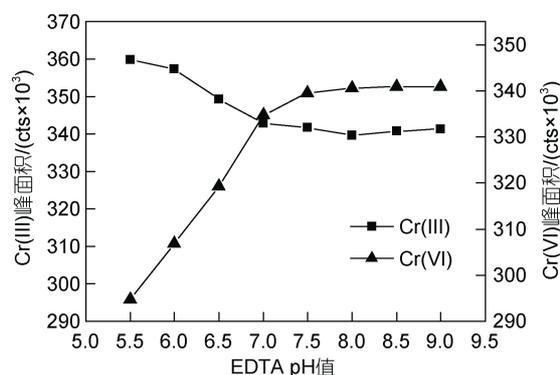


图 8 EDTA pH 值对 10 µg/L Cr(III) 和 Cr(VI)络合效果的影响

Fig.8 Effect of pH value on the complexation of 10 µg/L Cr(III) and Cr(VI) with EDTA

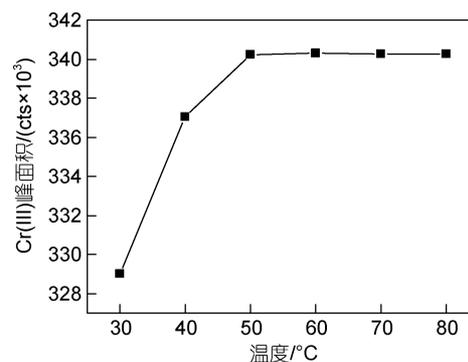


图 9 温度对 10 µg/L Cr(III)络合效果的影响

Fig.9 Effect of temperature on the complexation of 10 µg/L Cr(III) with EDTA

2.3.4 络合时间的优化 用 10 mmol/L EDTA (pH 值 7.5)对 Cr(III) 进行络合, 置于 50 °C 水浴中分别络合 0.5、1、2、3、4 h, 考察时间对 Cr(III)络合效果的影响。结果表明(图 10), 随着络合时间的延长, Cr(III)的峰面积逐渐增大, 2 h 后峰面积趋于稳定, 表明此时络合已基本完成。因此选择最佳络合时间为 2 h。

2.4 方法的线性范围及检出限

对方法线性范围进行实验, 实验结果表明, 在优化的实验条件下, 在 0.1~50.0 µg/L 浓度内, Cr(III)和 Cr(VI)的线性相关系数 R 均大于 0.999 9, 结果见表 1。

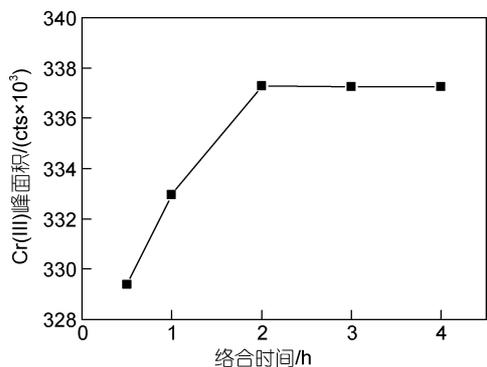


图 10 络合时间对 10 µg/L Cr(III) 与 EDTA 络合效果的影响

Fig.10 Effect of reaction time on the complexation of 10 µg/L Cr(III) with EDTA

将空白溶液重复测试 12 次, 计算方法的标准偏差, 定义 3 倍标准偏差为方法检出限, Cr(III)和 Cr(VI)的检出限分别为 0.010 和 0.015 µg/L(表 1)。

表 1 方法的线性范围及检出限

Tab.1 The linear range and detection limit of the method

铬形态	线性范围 (µg/L)	线性方程	相关系数 R	检出限 (µg/L)
Cr(III)	0.100~50.000	$y=32\ 569.4x-11\ 614.6$	1.000	0.010
Cr(VI)	0.100~50.000	$y=32\ 326.3x+5\ 449.9$	1.000	0.015

2.5 方法的准确度与精密度

选取一个海水样品, 对实验方法的准确度和精密度进行评价。量取 25 mL 的海水样品两份, 一份加

标, 另一份不加标, 按 1.3 预处理方法进行处理。在最佳色谱和质谱工作条件下, 对样品分别平行测定 6 次, 计算回收率和相对标准偏差(RSD)(表 2)。由表 2 可以看出, 方法的回收率为 90.4%~107.9%, RSD 在 1.66%~3.71%之间, 本方法的精密度、准确性能够满足海水及其他高盐样品中铬形态检测的要求。

表 2 回收率及精密度实验结果

Tab.2 The precision and recovery of the test results

元素	测定平均值 (µg/L)	加标量 (µg/L)	加标后测定值 (µg/L)	加标回收率 (%)	RSD (%) (n=6)
Cr(III)	0.351	0.500	0.803	90.4	3.02
		1.00	1.257	90.6	2.98
		5.00	5.260	98.2	1.66
Cr(VI)	0.087	0.500	0.545	91.6	3.71
		1.00	1.166	107.9	3.69
		5.00	5.196	102.2	2.71

2.6 实际样品测定

在最优的色谱和质谱工作条件下, 运用本方法对采自南海海域的 10 个海水样品(编号 1~10)中 Cr(III)和 Cr(VI)进行测定, 根据标准曲线的线性回归方程计算其含量(表 3)。结果显示, 10 个海水样品中 Cr(III)含量为 0.169~0.373 µg/L, Cr(VI)含量为 0.064 ~ 0.143 µg/L, 含量均低于我国《海水水质标准》GB 3097-1997 中第一类海水的限量标准(总铬 50 µg/L, 六价铬 5 µg/L), 说明受测试的海水水质良好。

表 3 海水样品中 Cr(III)和 Cr(VI)含量

Tab.3 Concentrations of Cr(III) and Cr(VI) in seawater

Cr 含量	海水样品编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cr(III)/(µg/L)	0.284	0.271	0.223	0.194	0.203	0.232	0.169	0.214	0.373	0.222
Cr(VI)/(µg/L)	0.097	0.106	0.076	0.064	0.086	0.077	0.067	0.101	0.143	0.093

3 结论

本文建立了高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术在线测定海水中三价铬和六价铬的分析方法。采用三重四级杆碰撞反应池(KED)技术消除多原子离子对 ⁵²Cr 形态测定可能存在的质谱干扰, 选用 Dionex IonPac AG 7 阴离子交换柱为分析柱, 对流动相浓度及 pH 值进行优化, 同时对络合剂 EDTA 的络合浓度、pH、温度及时间进行了进一步研究。在 0.1~50.0 µg/L 标准浓度范围内, Cr(III)和 Cr(VI)的线性相关系数均大于 0.999 9, 检出限分别为 0.010 和 0.015 µg/L, 方法的回收率 90.4%~107.9%, 相对标准

偏差 RSD 为 1.66%~3.71% (n=6)。该方法灵敏度高, 分离度高, 分析时间短, 准确性和精密度好, 可作为海水及其他高盐样品中铬形态分析的理想方法, 并可为海水质量评价提供切实可行的检测依据。

参 考 文 献

- 王增焕, 王许诺, 2014. 螯合萃取分离富集原子吸收法测定海水中 Cr(III)、Cr(VI)和总铬[J]. 上海环境科学, 33(2): 65-72.
- 刘二保, 梁建功, 韩素琴, 等, 2003. 铬的形态分析研究与进展[J]. 理化检验(化学分册), 39(6): 368-371.
- 李静, 王雨, 陈华宝, 等, 2010. 牛奶中三价铬和六价铬的同时提取和检测方法[J]. 食品科学, 31(10): 250-253.

- 杨逸萍, 胡明辉, 王培新, 1994. 海洋细菌作用下海水中铬化学形态的转化[J]. 海洋学报, 16(6): 72-79.
- 何书海, 周女琬, 吴小龙, 等, 2021. 超痕量六价铬分析仪快速测定海水中六价铬[J]. 应用化学, 38(8): 1025-1026.
- 宋金明, 段丽琴, 2017. 渤海东海微/痕量元素的环境生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1-465.
- 陈绍占, 张妮娜, 刘丽萍, 等, 2018. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法快速测定饮用水中铬形态[J]. 中国卫生检验杂志, 28(5): 524-527.
- 邵宏宏, 周秀锦, 王琦, 等, 2015. 在线络合 IC-ICP-MS 法测定海产品及制品中铬形态[J]. 现代科学仪器(3): 103-107.
- 郜玲, 张稳婵, 李华静, 2007. 水样中六价铬的测定方法研究[J]. 计量与测试技术, 34(7): 54-55.
- 黄华瑞, 庞学忠, 1989. 海水中不同价态铬的测定[J]. 海洋科学(2): 53-57.
- 黄键, 张文国, 施锦辉, 等, 2020. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法同步测定海水中的无机砷与六价铬[J]. 化学分析计量, 29(5): 72-75.
- 曹雷, 曹舟艳, 2009. 海水中不同价态铬的极谱法分析[J]. 污染防治技术, 22(2): 22-24.
- 蓝伟光, 杨勇, 陈霓, 等, 1991. 海水中铬的化学形态分析[J]. 厦门水产学院学报, 13(1): 70-78.
- BARNOWSKI C, JAKUBOWSKI N, STUEWER D, *et al*, 1997. Speciation of chromium by direct coupling of ion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12(10): 1155-1161.
- BOUGHRIET A, DERAM L, WARTEL M, 1994. Determination of dissolved chromium (III) and chromium (VI) in sea-water by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9(10): 1135-1142.
- CHANG Y L, JIANG S J, 2001. Determination of chromium species in water samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16(8): 858-862.
- CHANG Q Y, SONG S J, WANG Y K, *et al*, 2012. Application of graphene as a sorbent for preconcentration and determination of trace amounts of chromium (III) in water samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. Analytical Methods, 4(4): 1110-1116.
- ELDERFIELD H, 1970. Chromium speciation in sea water [J]. Earth and Planetary Science Letters, 9(1): 10-16.
- GARDNER M J, RAVENSCROFT J E, 1996. Determination of chromium (III) and total chromium in marine waters [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 354(5/6): 602-605.
- GWIZDALA III A B, JOHNSON S K, MOLLAH S, *et al*, 1997. Speciation of chromium (VI) and chromium (III) using pneumatically assisted electrospray mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12(5): 503-506.
- HIRATA S, HONDA K, SHIKINO O, *et al*, 2000. Determination of chromium (III) and total chromium in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 55(7): 1089-1099.
- LEŚNIEWSKA B, GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ B, WILCZEWSKA A Z, 2012. Separation and preconcentration of trace amounts of Cr(III) ions on ion imprinted polymer for atomic absorption determinations in surface water and sewage samples [J]. Microchemical Journal, 105(1): 88-93.
- MARTÍNEZ-BRAVO Y, ROIG-NAVARRO A F, LÓPEZ F J, *et al*, 2001. Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium(VI) species in water by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 926(2): 265-274.
- MUGO R K, ORIANI K J, 1993. Seagoing method for the determination of chromium(III) and total chromium in sea water by electron-capture detection gas chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 271(1): 1-9.
- PANTSAR-KALLIO M, MANNINEN P K G, 1997. Simultaneous determination of toxic arsenic and chromium species in water samples by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 779(1/2): 139-146.
- REKHI H, RANI S, SHARMA N, *et al*, 2017. A review on recent applications of high-performance liquid chromatography in metal determination and speciation analysis [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 47(6): 524-537.
- ROSMAN K J R, TAYLOR P D P, 1998. Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report) [J]. Pure and Applied Chemistry, 70(1): 217-235.
- SUMIDA T, SABARUDIN A, OSHIMA M, *et al*, 2006. Speciation of chromium in seawater by ICP-AES with dual mini-columns containing chelating resin [J]. Analytical Sciences, 22(1): 161-164.

JOINT DETERMINATION OF TRIVALENT CHROMIUM AND HEXAVALENT CHROMIUM IN SEAWATER BY HPLC-TQ-ICP-MS

SUN Ling-Ling^{1,4}, SONG Jin-Ming^{1,2,3,4}, LI Ning^{1,2,3,4}, SUN Xuan^{1,4}, LIU Yao^{1,4}, YU Ying^{1,4}

(1. Public Tech-Supporting Center, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Functional Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract A method for the separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) in seawater was established by high-performance liquid chromatography-triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-TQ-ICP-MS). The technology of kinetic energy discrimination (KED) in collision/reaction cell ICP-MS was used to effectively eliminate the mass spectrum interference of $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ and $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ on the determination of ^{52}Cr . The Dionex IonPac AG7 (4 mm \times 50 mm, 10 μm) anion exchange column was selected as the analysis column to optimize the mobile phase concentration and pH value. Results show that under the conditions of the mobile phase concentration at 0.08 mol/L NH_4NO_3 , 0.6 mmol/L EDTA, pH 7.5, and the flow rate at 1.0 mL/min, the ideal separation and determination of Cr(III) and Cr(VI) could be completed in 80 s. In addition, the complexing concentration, pH, temperature, and time of EDTA were also studied. In addition, under the conditions of the concentration of EDTA at 10 mmol/L, pH at 7.5, complexing temperature at 50 $^\circ\text{C}$, and complexing time in 2 h, Cr(III) could be fully complexed by EDTA. In the standard concentration range of 0.1~50.0 $\mu\text{g/L}$, the linear correlation coefficients of Cr(III) and Cr(VI) were greater than 0.999 9, and the detection limits were 0.010 and 0.015 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recovery rate of the method was in the range of 90.4%~107.9%, and the relative standard deviations were between 1.66% and 3.71% ($n=6$). The method showed high sensitivity, selectivity, in high accuracy and precision, suitable for the determination of chromium speciation in seawater and other high salt samples, and provided a scientific basis for the quality evaluation of seawater.

Key words chromium; morphological analysis; seawater; high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry