

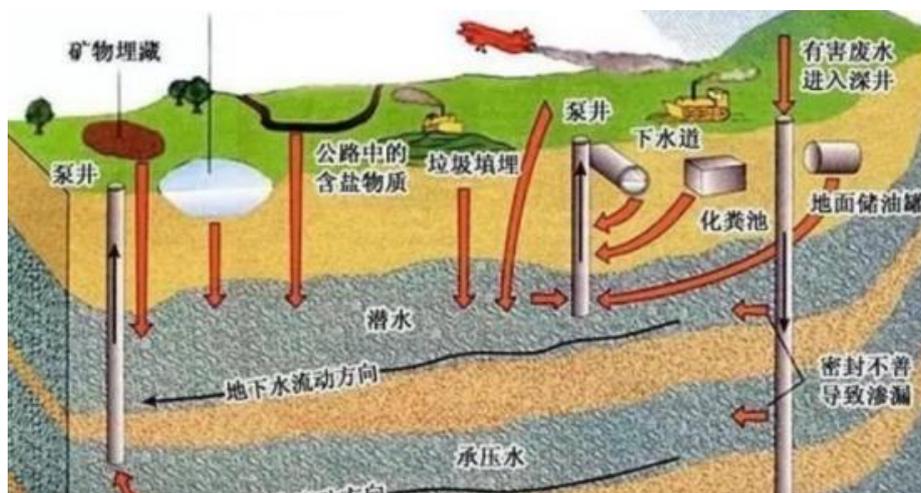
Prin-Cen 水中六价铬元素形态分析解决方案(LC-UV/VIS)

广州谱临晟科技一直以来从事各种元素形态分析 (As、Hg、Se、Cr、Sb、Sn 等形态)，擅长实际应用，在元素形态分析领域累积了多年的经验。本文以铬形态分析为案例来讲述应对元素形态分析的解决方案。

前提：

参考美国环保总署 EPA 7199 法，进行条件优化，以离子色谱柱后衍生法作为检测方法，测定水质六价铬，方法适用于地表水、地下水、污水和海水；开展方法优化、精密度、检出限、准确度、线性关系等技术内容研究方案。

认识铬形态及其毒性：



六价铬一般以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 三种阴离子形式存在。六价铬可溶于水，在水中可稳定存在，在厌氧条件下可还原成三价铬。三价铬和六价铬对人体健康都有害，有致癌作用，但六价铬的毒性更强，大约比三价铬高 100 倍，更易被人体吸收，并在体内蓄积。

相关环保标准和环保工作的需求：

皮鞣制及制品加工、铁合金冶炼、含铬矿石的加工、金属塑料电镀、皮革鞣制、印染、印刷等行业排放的污水，是形成六价铬污染的重大隐患。这些污水中的六价铬，进入地表水中或渗入地下，将会污染水源和土壤，危害农田，损害人畜和农作物。

我国现行的环境质量和排放标准中，涉及六价铬指标的要求见表 1

表 1 相关标准对六价铬的要求

序号	标准名称	六价铬限值
1	《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	I 类 ≤ 0.01 mg/L, II 类至IV类 ≤ 0.05 mg/L, V 类 ≤ 0.1 mg/L
2	《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006	0.05 mg/L
3	《渔业水质标准》GB11607-1989	0.1 mg/L
4	《地下水质量标准》(GB 14848-1993)	I 类 ≤ 0.005 mg/L, IV类 ≤ 0.1 mg/L, V 类 > 0.1 mg/L
5	《海水水质标准》(GB3097-1997)	I 类 ≤ 0.005 mg/L, IV类 ≤ 0.050 mg/L
6	《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600-2018)	I 类 ≤ 30 mg/kg, II 类 ≤ 78 mg/kg
7	《北京市场地土壤环境风险评价筛选值》(DB11/T 811-2011)	住宅用地 ≤ 30 mg/kg, 公园与绿地 ≤ 30 mg/kg, 工业/商业用地 ≤ 30 mg/kg

一、试剂准备

1、标准溶液：国家标物中心

标准溶液：国家有色金属及电子材料分析测试中心(Cr6+:1000mg/L)

使用重铬酸钾自行配置。



2、试剂：二苯卡巴肼，磷酸氢二钾，磷酸二氢钾，甲醇，氯化镁，氢氧化钠，碳酸钠，硫酸，prin-cen ONLY WATER KIT。

3、溶液：

流动相：ONLY WATER KIT for ICPMS 10X Mobile Phase,用超纯水稀释 10 倍

衍生试剂：0.4g 二苯卡巴肼溶解到 50mL 甲醇，加 50mL2mol/L 硫酸，用水定容到 500mL

4、耗材：50ml 离心管，0.45um 滤膜，5ml 注射器，移液枪，移液枪头。

二、仪器条件

仪器条件	
色谱柱	Cr Spec Guard column +Cr Spec Fast Column
流动相	ONLY WATER KIT for ICPMS 10X Mobile Phase,用超纯水稀释 10 倍
衍生试剂	0.4g 二苯卡巴肼溶解到 50mL 甲醇，加 50mL2mol/L 硫酸，用水定容到 500mL
流速	液相泵 (1.2mL/min) ; 衍生泵 (0.7L/min) ;
进样量	50-500 μ L
运行时间	4.0 min
检测波长	540nm

三， 标准溶液的配制

地表水、地下水、污水、废水进样量为 500uL,标曲浓度推荐依次为 0 μ g/L、0.05 μ g/L、0.1 μ g/L、0.5 μ g/L、1.0 μ g/L、2.0 μ g/L、5.0 μ g/L、10.0 μ g/L、50.0 μ g/L。海水进样量为 50uL,标曲浓度推荐依次为 0 μ g/L、0.5 μ g/L、1.0 μ g/L、2.0 μ g/L、5.0 μ g/L、10.0 μ g/L、50.0 μ g/L。进行曲线的测定， 计算线性方程和相关系数。



1.0ppb 六价铬形态标准溶液色谱图

四， 样品前处理及有证标物色谱图

1 水样处理

在收集样品之前，应考虑所需数据的类型，以便采取适当的保存和预处理步骤（可参考 HJ493-2009 采集和保存标准）用氢氧化钠调节样液 PH 在 8-9 保存，装运和储存样品在 4 ° C 高密度聚丙烯容器，或同等。在分析之前带到环境温度。样品应在采集后 24 小时内进行分析。

对于 Cr(VI)的测定，样品在上机前应通过 0.45μm 过滤器过滤，大约 2 毫升的样品足以进行三次 IC 分析。

注意：调节试样溶液 pH 值时，如果有絮状沉淀产生，需再用 0.45 μ m 滤膜过滤。

2 水质六价铬质控样 GSB07-3174-2014 203354



(六价铬含量:39.6ug/L, 不确定度 2.4)

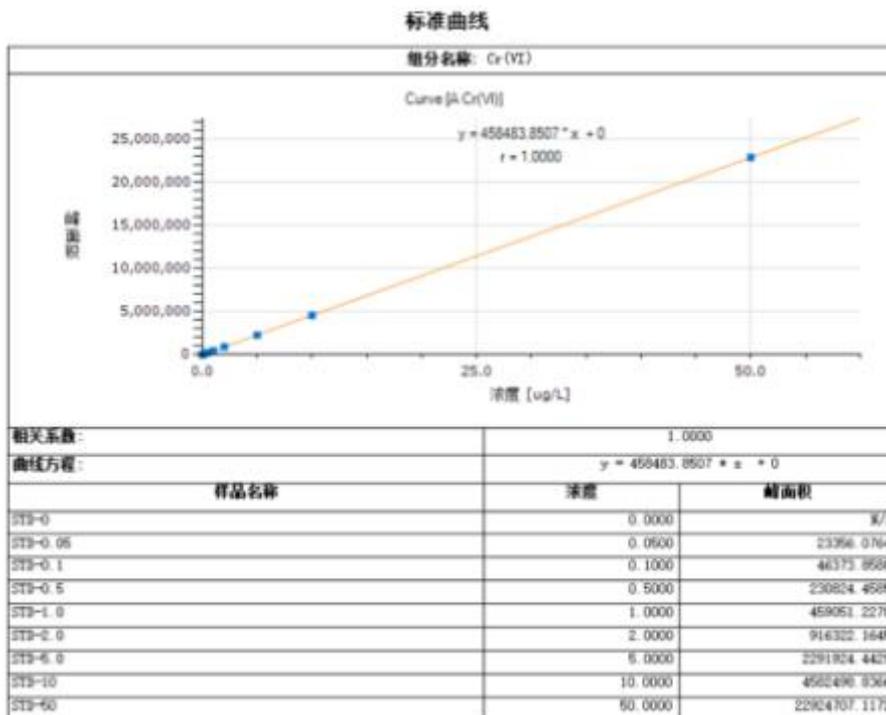
水质六价铬标准样品 (GSB07-3174-2014 203354) 平行测定 6 次, 进行准确度实验, 结果如下:

样品列表									A: Cr(VI)		
号	拒绝	样品名称	类型	体积	级别	稀释	定容体积	样品质量	峰面积	最终浓度 [ug/L]	保留时间
66	<input type="checkbox"/>	质控样203354六价铬39.6ug/L	样品	500	1.0000		1	1	18968379.6	41.7120	187.970
67	<input type="checkbox"/>	质控样203354六价铬39.6ug/L	样品	500	1.0000		1	1	18988134.7	41.1969	188.034
68	<input type="checkbox"/>	质控样203354六价铬39.6ug/L	样品	500	1.0000		1	1	18990367.6	41.2018	187.966
69	<input type="checkbox"/>	质控样203354六价铬39.6ug/L	样品	500	1.0000		1	1	18976695.4	41.3007	188.033
70	<input type="checkbox"/>	质控样203354六价铬39.6ug/L	样品	500	1.0000		1	1	18976897.8	41.3805	188.375
71	<input type="checkbox"/>	质控样203354六价铬39.6ug/L	样品	500	1.0000		1	1	18836723.0	41.0826	188.207

表 6 标准水质六价铬质控样测定结果

测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	序号	进样 500uL
	1	41.4
	2	41.2
	3	41.2
	4	41.3
	5	41.4
	6	41.1
		41.3
标准物质含量 m ($\mu\text{g/L}$)		39.6 ± 2.4
相对误差 RE i (%)		4.29

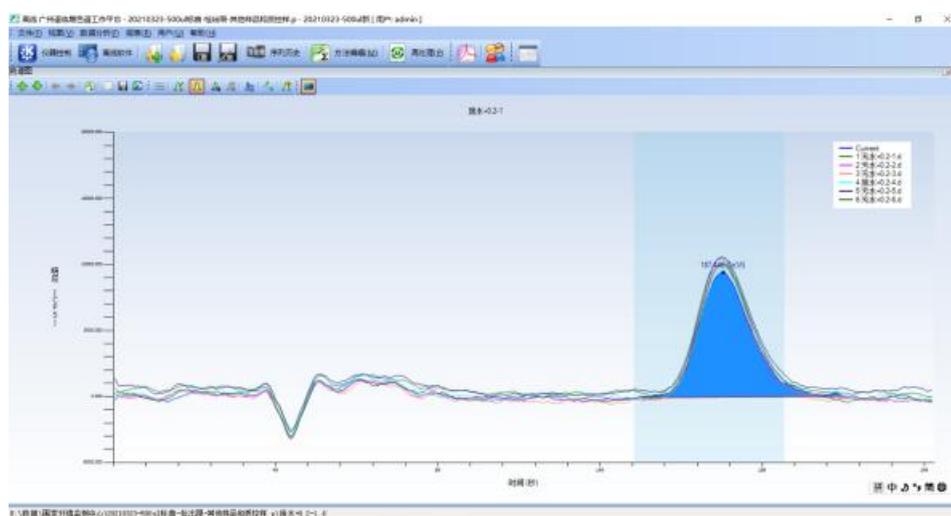
3 六价铬线性曲线 (R 值=1.0000)



4 稳定性

六针污水加标 0.2ppb 谱图叠加及稳定性, 保留时间 RSD 均在 1%内、峰面积 RSD 均在 2% 以内。

No	拒绝	样品列表							A Cr(VI)		
		样品名称	类型	体积	级别	稀释	定容体积	样品质量	峰面积	最终浓度 [ug/L]	保留时间
54	<input type="checkbox"/>	污水+0.2-1	样品	500		1.0000	1	1	199027.42	0.4341	186.929
55	<input type="checkbox"/>	污水+0.2-2	样品	500		1.0000	1	1	195008.58	0.4253	187.483
56	<input type="checkbox"/>	污水+0.2-3	样品	500		1.0000	1	1	195272.06	0.4259	186.794
57	<input type="checkbox"/>	污水+0.2-4	样品	500		1.0000	1	1	198265.20	0.4324	187.481
58	<input type="checkbox"/>	污水+0.2-5	样品	500		1.0000	1	1	193501.49	0.4220	187.228
59	<input type="checkbox"/>	污水+0.2-6	样品	500		1.0000	1	1	194352.63	0.4239	187.546



序号	Cr(VI)保留时间 (s)	Cr(VI)峰面积 (uAU)
----	----------------	-----------------

1	186.9	199027
2	187.5	195009
3	186.8	195272
4	187.5	198265
5	187.2	193501
6	187.5	194353
平均值	187.2	195904
标准偏差	0.318	2223
RSD%	0.17	1.13

为何选择 Prin-Cen 的六价铬形态分析仪 (ELSPE-2) ?

- 1、全 Peek 流路，耐高压，耐酸碱盐腐蚀（元素形态分析常用一些无机缓冲盐作为流动相，有与酸碱接触的机会，对泵及流路有腐蚀的风险）；
- 2、提供整套方法分析包，“只需加水”即可实现六价铬形态分析，方便省事省时；
- 3、分析速度快，3min 即可完成六价铬形态的分析；

为铬形态专门开发的色谱柱技术，结合 TLD 检测器，具有良好的抗干扰能力，灵敏度高，稳定性好，达到业界领先水平。

实际应用案例，如下：

