

· 监测技术 ·

柱前衍生 - HPLC 法测定生活饮用水化学处理剂中六价铬

谷静, 吉文亮, 陈蓓, 霍宗利*

(江苏省疾病预防控制中心, 江苏 南京 210009)

摘要:在酸性条件下,生活饮用水化学处理剂中六价铬与二苯碳酰二肼进行衍生反应,以磷酸二氢钾缓冲溶液和乙腈-丙酮(体积比为1:1)混合溶液为流动相,衍生物经 Atlantis T3 C₁₈ 分析柱分离,在 540 nm 波长下检测。六价铬在 0.001 mg/L ~ 0.500 mg/L 范围内线性良好,方法检出限为 5.00 mg/kg,标准样品 6 次测定结果的 RSD 为 0.9% ~ 3.5%,实际样品加标回收率为 76.0% ~ 98.5%。

关键词:六价铬;化学处理剂;柱前衍生;高效液相色谱法;水质

中图分类号:O657.7⁺²

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2020)06-0047-03

Determination of Chromium(VI) in Chemical Treatment Agent for Drinking Water by Pre-column Derivatization-HPLC

GU Jing, JI Wen-liang, CHEN Bei, HUO Zong-li*

(Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: In acidic condition, the derivative reaction of hexavalent chromium in chemical treatment agent for drinking water with diphenylcarbazide occurred and hexavalent chromium was determined at 540 nm wavelength with potassium dihydrogen phosphate buffer solution and acetonitrile-acetone (volume ratio 1:1) mixed solution as the mobile phase, Atlantis T3 C₁₈ column as the separation column. The linear range of hexavalent chromium was from 0.001 mg/L to 0.500 mg/L. The method detection limit was 5.00 mg/kg. The RSDs of 6 measurements of standard samples were 0.9% ~ 3.5%. The recoveries of actual samples were 76.0% ~ 98.5%.

Key words: Hexavalent chromium; Chemical treatment agent; Pre-column derivatization; High performance liquid chromatography; Water quality

聚合氯化铝和聚合硫酸铁是常用化学处理剂,因其具有良好的除菌、除臭功能,被广泛地应用于饮用水的净化处理及工业用水、工业废水、城市污水等的净化处理^[1-3]。用于生产化学处理剂的原料含有多种金属元素,投入饮用水中会溶出,从而影响生活饮用水的卫生质量。因此,测定化学处理剂中的微量元素具有重要意义^[4-5]。

铬是其中常见的一种金属元素,也是人体必需的一种微量元素,而六价铬具有较高的生物毒性,已被国际癌症协会确认为人类致癌物^[6-8]。六价铬作为可能的污染物来自生活饮用水化学处理剂的原料、配方、生产工艺。目前测定六价铬的方法主要有分光光度法、电感耦合等离子体质谱法、原子吸收光谱法、电化学分析法、离子色谱法^[7]和二

苯碳酰二肼分光光度法^[9]等。由于常用的化学处理剂中含有大量三价铁,与二苯碳酰二肼反应产生黄褐色化合物会干扰比色测定,无法应用于化学处理剂的测定,急需开发一种专属性强的检测方法。今采用柱前衍生-高效液相色谱法测定生活饮用水化学处理剂中六价铬,在酸性条件下,样品中的六价铬先将二苯碳酰二肼氧化为苯肼羰偶氮苯,而六价铬本身被还原为三价,三价铬与苯肼羰偶氮苯

收稿日期:2019-09-09;修订日期:2020-09-22

基金项目:江苏省青年医学重点人才基金资助项目(QNRC2016543)

作者简介:谷静(1978—),女,江苏南京人,副主任技师,硕士,主要从事理化检验工作。

*通信作者:霍宗利 E-mail: huozongli23@163.com

显色^[10], 衍生物经 Atlantis T3 C₁₈ 柱分离后, 在 540 nm 波长下测定, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 1200 型高效液相色谱仪, 配二极管阵列 (DAD) 检测器, Atlantis T3 C₁₈ 柱, 自动进样器, 美国安捷伦科技有限公司; PE 160 型电子天平, 瑞士 Mettler 公司。

100 mg/L 编号为 GBW (E) 080257 的六价铬标准储备溶液, 磷酸二氢钾、磷酸、硫酸 (分析纯), 南京化学试剂股份有限公司; 二苯碳酰二肼 (分析纯), 国药集团; 乙腈、丙酮 (色谱纯), 德国 Merck 公司; 试验用二级纯水 (25 °C 下电导率 < 0.1 mS/m)。10 mmol/L 磷酸二氢钾缓冲溶液: 称取 1.36 g 磷酸二氢钾溶于 1 L 纯水中, 用磷酸调节 pH 值至 2.5; 硫酸溶液: 将 10 mL 硫酸 ($\rho_{20} = 1.84$ g/mL) 缓慢加入 70 mL 纯水中; 衍生试剂: 将 0.25 g 二苯碳酰二肼溶于 100 mL 丙酮中。

1.2 样品前处理

准确称取 0.020 0 g 化学处理剂固体样品置于烧杯中, 用纯水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中, 定容至刻度。取样品溶液 10.0 mL, 加入 0.5 mL 硫酸溶液, 再加入 0.5 mL 二苯碳酰二肼溶液, 混匀后静置 10 min, 经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后测定。

1.3 色谱条件

Atlantis T3 C₁₈ 柱 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m); 流动相 A 为 10 mmol/L 的磷酸二氢钾缓冲溶液, 流动相 B 为乙腈 - 丙酮混合溶液 (体积比为 1:1); 流量为 0.7 mL/min; 进样体积为 40 μ L; 检测波长为 540 nm; 柱温为 30 °C。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

检测波长: 将 0.1 mg/L 的六价铬与二苯碳酰二肼衍生物在波长 200 nm ~ 800 nm 范围内扫描, 结果表明, 衍生物在 540 nm 处有最大吸收。

流动相: 分别考察 10 mmol/L 的磷酸溶液与 10 mmol/L 的磷酸二氢钾缓冲溶液对六价铬衍生物洗脱效果的影响。试验表明, 10 mmol/L 的磷酸二氢钾溶液对衍生物洗脱能力较强, 在该试验条件下, 六价铬衍生物响应值较高。缓冲溶液酸度对衍生物的分离度会有一定影响, 随着 pH 值的降低

分离度增大, 在色谱柱能承受的范围内确定缓冲溶液的 pH 值为 2.5。试验尝试在乙腈中添加丙酮, 考察其对目标化合物响应值的影响, 结果表明, 随着乙腈中丙酮体积分数的增大, 目标化合物响应值明显增强, 当丙酮体积分数超过 50% 时, 目标化合物的响应值趋于稳定。

试验考察了流动相中有机相比例对目标化合物响应值的影响, 结果表明, 随着流动相中有机相比例的增加, 目标化合物的响应值增强, 当流动相 $\varphi(B): \varphi(A) = 30:70$ 时, 目标化合物响应值最高, 继续增大 $\varphi(B)$ 的比例至 35% 时, 色谱峰的峰形开始变差。因此, 试验确定流动相 $\varphi(B): \varphi(A) = 30:70$ 为洗脱条件, 目标化合物在 5.8 min 左右出峰, 峰形良好。0.100 mg/L 六价铬模拟样品标准溶液色谱峰见图 1。

2.2 方法效能验证

移取不同体积的 1.0 mg/L 的六价铬标准溶液置于 10 mL 容量瓶中, 用纯水稀释至刻度, 配制成 0.001 mg/L、0.005 mg/L、0.020 mg/L、0.080 mg/L、0.160 mg/L、0.500 mg/L 的六价铬标准系列。分别取 10 mL 标准系列溶液, 加入 0.5 mL 硫酸溶液, 再加入 0.5 mL 二苯碳酰二肼溶液, 混匀后静置 10 min, 经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后测定。以六价铬的质量浓度为横坐标, 六价铬衍生物峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 得到回归方程: $y = 2\,349.3x - 0.405$, 相关系数 r 为 0.999 7。以 3 倍信噪比 ($S/N = 3$) 计算, 六价铬的检出限为 0.000 1 mg/L, 定量限 ($S/N = 10$) 为 0.000 3 mg/L, 按取样量 0.02 g、提取液 1 000 mL 计, 方法检出限为 5 mg/kg, 定量限为 15 mg/kg。

配制 0.001 mg/L、0.020 mg/L 和 0.200 mg/L 的模拟样品标准溶液, 经衍生化反应后, 平行测定 6 次, 测定结果的 RSD 分别为 3.5%、2.1%、0.9%。

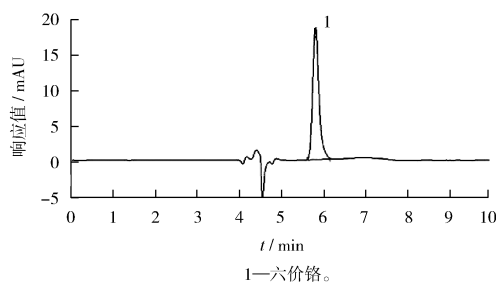


图 1 标准样品溶液色谱峰

Fig. 1 Chromatogram of standard solution

选择3种不同品牌的硫酸铁和聚合氯化铝样品做六价铬加标回收试验,结果见表1。

2.3 干扰试验

硫酸铁中的三价铁与二苯碳酰二肼产生黄褐色产物,用比色法测定六价铬时会导致测定结果偏高。上述方法中三价铁与二苯碳酰二肼的反应物在约22 min时出峰,对六价铬的测定无影响。

表1 加标回收试验结果

Table 1 Test results of recovery

样品	本底值 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 /%
硫酸铁1	—	15.0	12.3	82.0
		50.0	47.5	95.0
		100	97.5	97.5
硫酸铁2	23.1	15.0	32.3	84.8
		50.0	70.1	95.9
		100	119	96.7
硫酸铁3	—	15.0	13.2	88.0
		50.0	48.0	96.0
		100	98.5	98.5
聚合氯化铝1	—	15.0	12.3	82.0
		50.0	43.2	86.4
		100	89.5	89.5
聚合氯化铝2	—	15.0	11.7	78.0
		50.0	42.0	84.0
		100	87.5	87.5
聚合氯化铝3	—	15.0	11.4	76.0
		50.0	42.5	85.0
		100	91.0	91.0

3 结语

采用柱前衍生 - 高效液相色谱法测定饮用水

(上接第4页)

构提供政策支持和专业技术支撑,促进形成具有竞争力的机构品牌。在平台基础上,将第三方环境检测机构 and 人员受到的行政处罚信息纳入信用评价体系平台,并提交给相关管理部门和认证机构;将信用状况不良的机构和人员纳入重点监管对象,适当提高专项督查频次,强制其参加能力验证和实验室比对;根据法规对信用状况不良、能力较弱的机构建立预警清单并及时公布,建议有关服务购买方对其限制,形成良性循环。

[参考文献]

[1] 许震,张峰,吴红星. 第三方环境检测机构发展现状与展望[J]. 环境监测管理与技术,2014,26(2):1-3.

化学处理剂中的六价铬,操作简便,具有很好的灵敏度,抗干扰能力强,能有效消除水样颜色和金属离子干扰,适合硫酸铁和聚合氯化铝等化学处理剂中六价铬的测定。

[参考文献]

[1] 邵宏谦,朱传俊,李琳,等. 生活饮用水用聚合氯化铝技术指标和分析方法研究[J]. 无机盐工业,2015,47(3):52-55.
 [2] 宋黎军,查河霞,于平胜. 生活饮用水化学处理剂的电感耦合等离子体发射光谱测定法[J]. 职业与健康,2003,19(4):33-34.
 [3] 赵彬,王昭,张敏,等. 超高效液相色谱/串联质谱法测定饮用水源水中多种藻毒素[J]. 环境监测管理与技术,2018,30(1):54-57.
 [4] 莫晚焱,何卓鹏,周淑迎. 聚合氯化铝中六价铬的石墨炉原子吸收光谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2018,35(11):1007-1009.
 [5] 王爱月,翟文慧,李永利,等. 2008—2012年河南省生活饮用水化学处理剂重金属污染状况分析[J]. 环境卫生学杂志,2014,4(2):162-165.
 [6] 张丹宁,韩琳,孙瑞玲,等. 瑞典的水环境保护经验及对我国的启示[J]. 环境监测管理与技术,2019,31(3):9-11,48.
 [7] 周桂友,侯艳芳,封琳,等. 反相高效液相色谱法测定陶瓷饰品中六价铬的溶出量[J]. 理化检验 - 化学分册,2015,51(1):86-90.
 [8] 张立辉,张昊,霍宗利,等. 离子色谱 - 直接紫外检测法测定食品接触材料中的六价铬迁移量[J]. 中国食品卫生杂志,2018,30(4):387-390.
 [9] 中华人民共和国卫生部. GB 5750—2006 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2007:202.
 [10] 《生活饮用水标准检验方法注解》编写组. 生活饮用水标准检验方法注解[M]. 重庆:重庆大学出版社,1993:230.

[2] 徐立. 上海市黄浦区检验检测行业资源调查统计分析报告[J]. 中国计量,2018(2):55-61.
 [3] 中国国家认证认可监督管理委员会. RB/T 214—2017 检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求[S]. 北京:中国国家认证认可监督管理委员会,2017.
 [4] 马艳,李根容,廖伟,等. 第三方环境监测机构现场质量监督检查要点梳理[J]. 科技与创新,2016(9):67.
 [5] 王亚超,吴旻妍. 苏州市社会化环境检测机构的现状及管理对策研究[J]. 污染防治技术,2015,28(4):71-73.
 [6] 邓天英,谢红玉. 关于实施第三方环境监测机构管理和总量控制的思考——以重庆市为例[J]. 绿色科技,2017(8):116-117.
 [7] 闻欣,张迪生,王合生,等. 中国台湾地区对社会第三方环境检测机构的管理与启示[J]. 环境监测管理与技术,2014,26(6):9-11.