

文章编号: 0254-5357(2013)04-0568-04

电感耦合等离子体质谱法测定含气天然矿泉水中的铬

张保科, 王 蕾, 马生凤

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 含气天然矿泉水含有高浓度的 HCO_3^- 和 CO_2 , 其中元素 Cr 的浓度在电感耦合等离子体光谱 (ICP - AES) 的检出限附近甚至更低, 应用电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 测定又容易形成多原子离子 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, 对 ^{52}Cr 的测定形成干扰, 致使 ICP - MS 不能直接准确测定含气天然矿泉水中的 Cr 元素。本文对水样进行前处理, 加热煮沸 2 min 后放置至室温, 加入硝酸调节水样酸度为 5%, 促进 HCO_3^- 与 H^+ 反应生成大量的 CO_2 迅速释放出来, 消除了 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr 产生的质谱干扰, 实现了 ICP - MS 能够直接准确分析 Cr 的含量, 方法检出限为 0.23 ng/mL, 加标回收率为 92.3% ~ 93.7%, 相对标准偏差 (RSD) 小于 10%。此方法简单实用, 精确度和准确度能够满足天然矿泉水分析测试的要求, 还可同时测定此批前处理水样中的锌铜砷镉铅等痕量元素。

关键词: 含气天然矿泉水; 铬; 电感耦合等离子体质谱法; $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$

中图分类号: 0614.611; 0657.63 **文献标识码:** A

铬是生物体所必需的微量元素之一。环境中的铬主要以三价铬 Cr(Ⅲ) 和六价铬 Cr(Ⅵ) 两种状态存在。Cr(Ⅲ) 是人体所需的微量生理活性元素, 对人体健康起着较为重要的作用, 但其化合物浓度高时会带来毒性, 当浓度为 1 mg/L 时, 水的浊度明显增加。Cr(Ⅵ) 为强氧化剂, 对皮肤、黏膜有刺激和腐蚀作用, 已确认为致癌物, 当浓度为 1 mg/L 时, 水呈淡黄色并有涩味, 其毒性是 Cr(Ⅲ) 毒性的 100 倍。但是 Cr(Ⅵ) 不太稳定, 在正常 pH 值的饮用水中可转化为稳定性稍强但仍有毒性的 Cr(Ⅲ)^[1]。在我国饮用天然矿泉水国家标准 GB 8537—2008 中, Cr 的限量指标为 <0.01 mg/L。因此建立准确的测定环境中 Cr 元素分析方法是十分有意义的。

已报道的测定水样中 Cr 的方法有火焰原子吸收光谱法、离子色谱法、无火焰原子吸收分光光度法^[2-4], 这些方法操作繁琐, 检出限较高。Cr 的浓度一般在电感耦合等离子体光谱 (ICP - AES) 的检出限附近甚至更低, 也难以准确测定。随着电感耦合等离



子体质谱 (ICP - MS) 技术的不断发展, 越来越多的样品依托于此仪器进行分析测定^[5-10]; 但是在实际测量时, 质谱的同质异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰和双电荷离子干扰, 严重影响了复杂基体样品的准确分析测定, 其中多原子离子干扰是最严重的干扰类型。对于含气天然矿泉水, 通过水样全分析含有高浓度的 HCO_3^- 和 CO_2 , Cr 含量较低, 应用 ICP - MS 测定时存在 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr 形成的多原子离子干扰, 致使 ICP - MS 不能直接测定其中的 Cr 元素。为消除基体干扰, 首选方法是去除基体消除 C 的干扰, 通常采取共沉淀过滤分离基体, 色谱自动分离富集等方法^[11-13]。鉴于这些方法的前处理过程繁琐, 且容易带来试剂空白及污染问题, 本文提出将含气天然矿泉水加热煮沸, 冷却至室温后加入硝酸, 通过酸化使水样含有的高浓度 HCO_3^- 和 CO_2 逸出, 消除 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对 ^{52}Cr 的干扰, 建立了一种应用 ICP - MS 能够直接准确测定 Cr 的方法。

收稿日期: 2012-10-12; 接受日期: 2013-01-21

基金项目: 中国地质调查局计划项目(12120113014300)

作者简介: 张保科, 工程师, 分析化学专业。E-mail: zhangbk790930@aliyun.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X Series 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Scientific 公司), 仪器参数见表 1。

表 1 仪器工作参数

Table 1 Operating parameters of the ICP-MS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
功率	1350 W	测量方式	跳峰
冷却气(Ar)流量	13.0 L/min	扫描次数	50
辅助气(Ar)流量	0.75 L/min	停留时间/通道	10 ms
雾化气(Ar)流量	1.0 L/min	每个质量通道数	3
采样锥(Ni)孔径	1.0 mm	总采集时间	20 s
截取锥(Ni)孔径	0.7 mm		

1.2 标准溶液和主要试剂

Cr、Ni、Cu、As、Cd、Pb 标准溶液:由 1.00 mg/mL 储备溶液逐级稀释至 20 ng/mL。

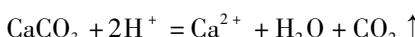
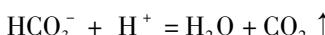
内标为 10 μg/L 的 Rh、Re 混合溶液(介质为 5% 硝酸)。内标溶液于测定时通过三通在线加入。

硝酸:微电子级试剂(北京化学试剂研究所)

高纯水(电阻率大于 18 MΩ · cm)。

1.3 水样前处理和 ICP-MS 测定

取含气天然矿泉水水样 2 组, 加入硝酸, 使水样酸度为 2% 和 5%, 样品的主要成分发生如下反应:



通过上述反应确定加入不同的酸量, 并将样品煮沸来快速消除 CO₂ 和 HCO₃⁻ 的干扰。操作步骤如下。

第一组:原水

取水样直接 ICP-MS 测定
 取水样加入硝酸使酸度为 2%, ICP-MS 测定
 取水样加入硝酸使酸度为 5%, ICP-MS 测定

第二组:原水煮沸

取水样直接 ICP-MS 测定
 取水样加入硝酸使酸度为 2%, ICP-MS 测定
 取水样加入硝酸使酸度为 5%, ICP-MS 测定
 同时测定酸度为 5% 的硝酸样品空白。

2 结果与讨论

2.1 水样中主要离子的含量

含气天然矿泉水中含有大量的 CO₂ 和 HCO₃⁻, 表 2 为水样主要成分的含量。在实际 ICP-MS 分析时发现⁴⁰Ar¹²C 多原子离子对测定微量 Cr 形成质

谱干扰, 导致 Cr 的测定值不准确。本文重点对水样进行前处理, 消除基体中 C 的干扰。

表 2 含气天然矿泉水样中主要离子的含量

Table 2 The concentration of main ions in natural sparkling mineral water samples

离子	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	离子	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Na ⁺	102	SO ₄ ²⁻	35.2
Ca ²⁺	341	Cl ⁻	33.7
Mg ²⁺	94.5	HCO ₃ ⁻	1671
K ⁺	6.32	CO ₂	460

2.2 样品放置时间对 Cr 含量的影响

水样中 HCO₃⁻ 和 CO₂ 不稳定, 浓度会随放置时间的增加而降低, 实际含气天然矿泉水样品放置 7 d 的 Cr 含量变化情况见图 1。测定 Cr 的含量随放置时间增加而降低, 由第一天的 120 ng/mL 下降至第七天的 45 ng/mL, 按图 1 的趋势说明样品中 HCO₃⁻ 和 CO₂ 是不稳定的, 放置时间越长, 其含量越低, 可使 Cr 元素受⁴⁰Ar¹²C 的影响越小, 有利于 Cr 的准确测定。

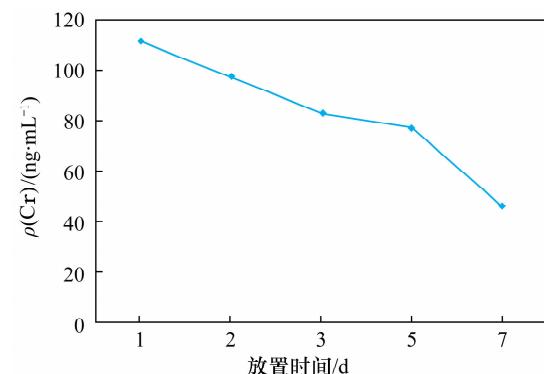


图 1 水样放置时间对 Cr 测定的影响

Fig. 1 Effect of storage time fro water samples on Cr determination

2.3 原水样加入不同浓度硝酸后放置不同时间对 Cr 测定的影响

水样中加入硝酸后会产生反应 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, CO₂ 在水中很不稳定, HCO₃⁻ 的含量降低。原水样中加入不同浓度的硝酸和放置不同时间对 Cr 含量变化的情况见图 2。由图 2 可见, 未加入硝酸的原水样 Cr 含量随时间的变化而缓慢降低; 加入硝酸使酸度为 2% 和 5%, Cr 含量均随放置时间的变化而快速降低, 到第三天 Cr 的含量降低至 3 ng/mL。可见, 加入硝酸后 HCO₃⁻ 和 CO₂ 含量快速降低, 使⁴⁰Ar¹²C 对 Cr 的干扰降低。

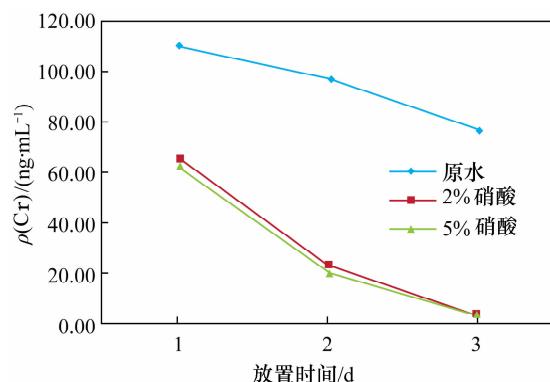


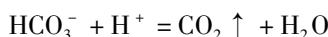
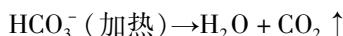
图2 原水样加入不同浓度硝酸后放置不同时间测定的Cr含量

Fig. 2 Analytical results of Cr in water sample treated with different acidity of HNO_3 and storage time

2.4 水样经煮沸和加入硝酸处理对Cr测定的影响

按照第二组水样处理方法,将水样煮沸后冷却至室温,加入不同浓度硝酸放置不同时间,考察前处理对Cr测定的影响。

将水样煮沸冷却后加入不同浓度硝酸,会产生反应:



CO_2 在水中很不稳定, HCO_3^- 的含量快速降低。

水样煮沸2 min,加入不同浓度的硝酸,使酸度为2%和5%,放置不同时间,Cr含量变化的情况见图3。由图3可见,水样加热煮沸后加入硝酸,大量的 CO_2 会迅速释放出来,Cr的含量快速降低。放置60 min后Cr的含量约为2 ng/mL,放置120 min后Cr的浓度仍然约为2 ng/mL,可见60 min后Cr浓度变化很小。使用2%和5%两种浓度的硝酸,Cr含量随时间变化趋势一致。而煮沸后未加硝酸的原水中元素Cr随时间的变化是缓慢的。可见,样品在煮沸后加入硝酸使 HCO_3^- 和 CO_2 更加快速降低,以消除 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 对Cr的干扰。因为ICP-MS的内标介质为5%硝酸,故实验选定5%硝酸为样品检测酸度。

2.5 方法检出限

用空白溶液连续测定12次,计算标准偏差(s),以10倍标准偏差计算元素Cr元素方法检出限为0.23 ng/mL。

2.6 方法加标回收率和精密度

将水样煮沸后冷却至室温,加5%硝酸放置1 h,取此溶液3份,各20 mL体积,测定Cr含量,得到加标回收率为92.3%~93.7%(见表3)。

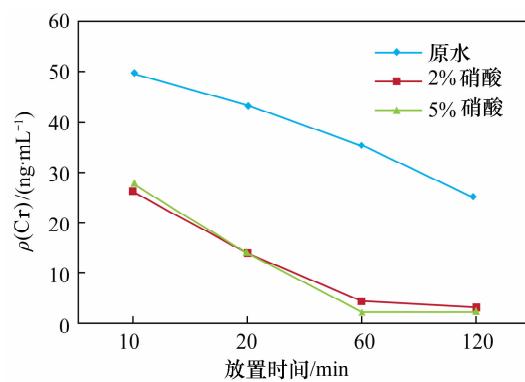


图3 水样煮沸后冷却至室温加入不同浓度硝酸放置不同时间测定的Cr含量

Fig. 3 Analytical results of Cr in boiled water sample treated with different acidity of HNO_3 and storage time

将水样煮沸后冷却至室温,加5%硝酸放置1 h,对此溶液平行测定9次,计算相对标准偏差(RSD)。由表4可以看出,测定结果的精密度(RSD)小于10%。

表3 测定Cr的加标回收率

Table 3 Recovery test of the method for Cr determination

溶液编号	$\rho(\text{Cr}) / (\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$		回收率/%
	加标量	测定值	
溶液1	0.00	2.76	-
溶液2	4.00	6.45	92.3
溶液3	6.00	8.38	93.7

表4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

本法分次测定值	$\rho(\text{Cr}) / (\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$		RSD/%
	平均值	RSD/%	
2.75	2.46	2.67	
2.24	2.91	2.51	7.85
2.47	2.77	2.53	

3 结语

研究结果表明,利用ICP-MS直接测定含气天然矿泉水中的Cr元素,测定值会偏离真值,导致这一现象的主要因素是水样含有大量的 HCO_3^- 和 CO_2 ,形成 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$,对 ^{52}Cr 产生多原子离子干扰。由于含气天然矿泉水中Cr含量较低,而 HCO_3^- 和 CO_2 含量很高,因此为确保测定值的准确性,需要将水样进行前处理,本文通过加热煮沸2 min后加硝酸使酸度为5%,放置1 h后进行测定,消除了 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 多原子离子质谱干扰,实现了应用ICP-MS能够直接、准

确检测含气天然矿水中的Cr元素。该法还可以同时测定此批前处理水样中的锌、铜、砷、镉和铅等痕量元素。

4 参考文献

- [1] 常元勋. 金属毒理学[M]. 北京:北京大学医学出版社,2008: 40–41.
- [2] 周玉芝,邵光幻,牟世芬. 铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)的离子色谱分析[J]. 环境化学,1996,15(5): 446–450.
- [3] 张家相,吴丽萍,喻娟. ICP-AES 同时测定矿石中 Cr、Ni 含量[J]. 冶金标准化与质量,2007,44(3): 12–14.
- [4] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第四分册)[M]. 北京:地质出版社,2011: 616–617.
- [5] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京:地质出版社: 85–91.
- [6] 王华建,黎艳红,丰伟悦,王萌,贾光,汪冰,朱墨桃,王云,柴之芳. 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,2009,37(3): 433–436.
- [7] 赵志飞,储涛,方金东. 电感耦合等离子体质谱法测定湖泊水中痕量溴、碘[J]. 资源环境与工程,2009,23(3): 324–326.
- [8] 李月芳,姚檀栋,李真,李忠勤,刘亚平,段建平. 高分辨率电感耦合等离子体质谱仪测定中亚山地冰川雪冰中超痕量元素[J]. 分析化学,2007,35(1): 37–42.
- [9] 李冰,尹明. 电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中超痕量稀土时氧化物干扰的研究[J]. 岩矿测试,2000,19(2): 101–105.
- [10] 于兆水,孙晓玲,张勤. 电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中砷的干扰校正方法[J]. 分析化学,2008,36(11): 1571–1574.
- [11] 伍娟,龚琦,杨黄,潘雪珍. 铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)的离子交换纤维柱分离和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定[J]. 冶金分析,2010,30(2): 23–29.
- [12] 梁沛,李春香,秦永超,胡斌,江祖成. 纳米二氧化钛分离富集和 ICP-AES 测定水样中 Cr(Ⅵ)/Cr(Ⅲ)[J]. 分析科学学报,2000,16(4): 300–303.
- [13] 马红梅,朱良志,张荣华,赵建夫. 弱碱性阴离子交换树脂富集 ICP-AES 测定环境水体中 Cr(Ⅵ)和有机态 Cr(Ⅲ)的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(1): 165–168.

Quantification of Cr in Natural Sparkling Mineral Waters by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

ZHANG Bao-ke, WANG Lei, MA Sheng-feng

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: Natural sparkling mineral water contains high concentrations of HCO_3^- (about 1500 mg/L) and CO_2 (about 400 mg/L) and the concentration of Cr is equal to or lower than the detection limit of Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). Moreover, it is easy to form the polyatomic ion $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, which interferes with the determination of ^{52}Cr in the water by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). Therefore, it is not possible to accurately quantify Cr in natural sparkling mineral water by ICP-MS. In this paper, a new method is described to quantify Cr in natural sparkling mineral water. The water is heated to 100°C for 2 minutes, cooled to room temperature, and the acidity of the samples is adjusted to 5% (volume ratio) with nitric acid, which promotes HCO_3^- and H^+ reactions to generate CO_2 gas, thus being rapidly released. The interference of $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ on ^{52}Cr is eliminated by this pretreatment of the natural sparkling mineral water, and the accurate determination of Cr in the water was conducted by ICP-MS. The detection limit of this method is 0.23 ng/mL. The results were satisfactory with the recoveries from 92.3% to 93.7%. This method is not only simple and practical, but can also be used to simultaneously and accurately quantify Ni, Cu, As, Cd and Pb in the water samples by ICP-MS. Its precision and accuracy meet the requirements of natural mineral water analysis.

Key words: natural sparkling mineral waters; Cr; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry; $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$