

离子色谱-电感耦合等离子体质谱法检测纺织品中六价铬

洪锦清¹, 李 敬¹, 程玉龙¹, 陆文伟²

(1. 江苏出入境检验检疫局轻工产品与儿童用品检测中心, 江苏 扬州 225009;

2. 上海交通大学, 上海 200240)

摘要:为破除国际贸易壁垒,保障民众健康,尝试建立具有更高灵敏度的检测纺织品萃取液中六价铬的方法。采用离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(IC-ICP-MS),使用 IonPac AG11 阴离子交换色谱柱、NH₄NO₃ 淋洗液,结合梯度洗脱和碰撞反应池技术(CCT),通过对照实验和同位素丰度比,对色谱图做了较为详细的分析与讨论。实验表明,本方法可以很好地分离溶液中的三价铬[Cr(III)]和六价铬[Cr(VI)]。当进样量为 100 μL 时,对溶液中六价铬的检出限达到 0.02 μg/L。本方法操作简便、灵敏度高,适用于检测纺织品中可萃取的六价铬。

关键词:六价铬;离子色谱;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);纺织品

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2012)05-0290-05

Determination of Chromium (VI) in Textiles by Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

HONG Jin-qing¹, LI Jing¹, CHENG Yu-long¹, LU Wen-wei²

(1. *Inspection Center of Light Industry Products for the Children's Products, Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yangzhou 225009, China;*

2. *Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract: To eliminate the international trade barriers and safeguard the people's health, a method was developed to measure chromium (VI) in the extract of textiles with higher sensitivity. It was based on ion chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS). IonPac AG11 anion-exchange column and NH₄NO₃ mobile phase were used, with gradient elution and collision cell technology (CCT). The chromatograms were analyzed and discussed through control experiments and isotopic abundance ratios. The results show that it can separate chromium (III) and chromium (VI) very well. A limit of detection of 0.02 μg/L for detecting chromium (VI) is obtained with an injection volume of 100 μL. This method can meet the requirements for determination of extractable chromium (VI) in textiles with simple operation and high sensitivity.

收稿日期:2012-04-26;修回日期:2012-08-24

基金项目:国家质检总局科技计划项目(2010IK099)资助

作者简介:洪锦清(1982~),男(汉族),福建漳州人,博士,从事轻工产品中有害物质检测研究。E-mail: hong.jq@126.com

Key words: chromium (VI); ion chromatography; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); textiles

铬具有数种氧化态,包括三价铬[Cr(III)]和六价铬[Cr(VI)],前者被认为是人体必需的物质,而后者却被认为具有致癌性并能诱发机体突变^[1]。纺织品在印染加工过程中,需用到大量的染料及相关助剂。由于含三价铬的金属络合物和无机颜料具有较好的色牢度,常被用来为纺织品染色。虽然人们相信三价铬是安全的,但在一定条件下,它可以氧化成六价铬。另外,含六价铬的重铬酸盐可在染色工艺中用作添加剂,以提高色牢度。由于六价铬的毒性,世界各国对六价铬的限量要求十分严格。在纺织品有害物质的检测中,六价铬的检测已经成为生产厂家和检测机构关注的热点。我国是纺织品生产和出口大国,为破除国际贸易的绿色壁垒,保障民众健康,加强对纺织品中六价铬的检测显得尤为重要。

目前国际纺织品生态研究和检测协会发布的 Oeko-Tex Standard 100 规定了在纺织品中不得检出六价铬($< 0.5 \text{ mg/kg}$),且这个要求有进一步加强的趋势。检测纺织品中可萃取的六价铬所用的标准方法为二苯基碳酰二肼分光光度法(GB/T 17593.3—2006)。它是在酸性条件下用二苯基碳酰二肼将六价铬显色后,在 540 nm 波长处测量吸光度值,检测限为 0.2 mg/kg 。采用二苯基碳酰二肼分光光度法检测会受到纺织品中染料的干扰,存在检测灵敏度低等问题,使测定的准确度和稳定性受到影响。近年来,有研究采用 HPLC 法、离子色谱法(IC)、流动注射(FI)与 ICP 联用法和电化学方法等检测纺织品或其它领域的六价铬^[2-6]。色谱方法与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)联用技术可以结合色谱法的高分离能力和 ICP-MS 的高灵敏度优势,已用于很多领域的六价铬检测,但还未见在纺织品中应用的报道。在一般溶液中,Cr(III)以阳离子(Cr^{3+})及其络合物形式存在;而 Cr(VI)以铬酸根(CrO_4^{2-})或重铬酸根($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)阴离子形式存在。反相离子对色谱方法先用 EDTA 络合 Cr^{3+} 形成阴离子,再用离子对试剂,如四正丁基铵盐(TBA),分别与带负电的 Cr(III)-EDTA 和 Cr(VI)络合,从而在反相色谱柱上实现分

离^[7-10]。在离子色谱中,Cr(III)与 Cr(VI)的带电性质不同,可以在离子交换柱(一般为阴离子交换柱)分离^[11-16]。这两种色谱方法与电感耦合等离子体质谱联用后,可达到很高的灵敏度,检测限一般为 $\mu\text{g/L}$ 级。离子色谱法与液相色谱法相比,无需预先络合,而且采用 PEEK 材料的管道和泵体,流动相不经过金属材质,避免了铬的沾污。

本研究采用离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用方法,结合梯度洗脱和碰撞反应池(CCT)技术,分离检测纺织品萃取液中的六价铬。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Dionex ICS-3000 离子色谱仪;美国 Dionex 公司产品;IonPac AG11 阴离子交换保护柱($4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$);美国 Dionex 公司产品;Thermo X Series 2 电感耦合等离子体质谱仪;美国 Thermo 公司产品。

HNO_3 : UP 级;氨水: HPLC 级;高纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$): 由 Milli-Q 纯水器制得;Cr(III)与 Cr(VI)标准溶液;美国 Inorganic Ventures 公司产品;淋洗液(NH_4NO_3 溶液): 由 HNO_3 和氨水混合所配。

1.2 实验方法

纺织品样品的前处理方法依据《纺织品重金属的测定 第3部分:六价铬 分光光度法》(GB/T 17593.3—2006)。将样品剪成碎片后,称取 4 g 试样,置于具塞三角烧瓶中,加入 80 mL 酸性汗液,在 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中恒温振荡 1 h。取出后,静置冷却至室温,过滤后作为样液待测。

其中,酸性汗液参照《纺织品耐汗渍色牢度试验方法》(GB/T 3922—1995)配制。每升酸性汗液(pH 5.5)含 0.5 g L-组氨酸盐酸盐一水合物($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、5 g 氯化钠(NaCl)、2.2 g 磷酸二氢钠二水合物($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

Cr(III)和 Cr(VI)的标准工作溶液也用酸性汗液配制,现用现配。

实验主要仪器参数列于表 1 和表 2, 离子色谱与 ICP-MS 之间由 PEEK 管连接。

表 1 离子色谱仪工作参数
Table 1 The operation parameters for ion chromatography system

条件	工作参数
离子色谱柱	IonPac AG11
淋洗液	A: 0.05 mol/L NH ₄ NO ₃ , pH 7.5 B: 1 mol/L NH ₄ NO ₃ , pH 7.5
淋洗程序	A: 0~5.5 min B: 5.5~8 min
流速/(mL/min)	0.8
进样体积/ μ L	100

表 2 ICP-MS 主要工作参数
Table 2 The main operation parameters for ICP-MS

条件	工作参数
正向功率/W	1 300
冷却气流量/(L/min)	13
辅助气流量/(L/min)	0.8
雾化气流量/(L/min)	0.8
碰撞气	7% H ₂ / He
碰撞气流量/(mL/min)	6
驻留时间/ms	500

2 结果与讨论

2.1 谱峰的确认与六价铬的分离

Cr(VI) 以阴离子形式存在, 可以在阴离子交换柱保留。由于 ICP-MS 本身具备按质荷比检测金属元素的功能, 只要离子色谱能够分离 Cr(III) 与 Cr(VI), 就有望达到检测目标。Cr(III) 与 Cr(VI) 的带电性质差异较大, 因此选用 Dionex IonPac AG11 阴离子交换保护柱作为分离检测 Cr(VI) 的离子色谱柱。

Cr(VI) 在酸性条件下容易被还原, 因此使用偏中性的淋洗液。为了得到更好的分离效果和分离速度, 采用梯度洗脱, 并且优化了洗脱条件。从图 1 各标准溶液的谱图对比可以看出, Cr(VI) 在 240~310 s 的低淋洗液浓度下出峰; Cr(III) 分成两部分流出, 分别在 150 s 之前和提高淋洗液的盐浓度后 (>380 s)。Cr(VI) 可以通过离子色谱与 Cr(III) 很好地分离。从图上可以

看出, 阴离子交换柱 AG11 也有阳离子保留能力, 这可能是阴离子交换柱基质上剩余的磺酸基团所起的作用。很多文献注意到了阴离子交换柱的这种双重功能现象^[13-14, 17-18]。在金属离子的流出过程中, 保留时间较短的部分是金属离子的络合物, 保留时间较长的则是自由的金属离子^[13, 17-18]。而且, 阴离子交换柱 AG11 对自由的铬离子保留能力很强, 在 Cr(VI) 流出后, 转换了高浓度的淋洗液, 缩短了自由的铬离子流出时间。

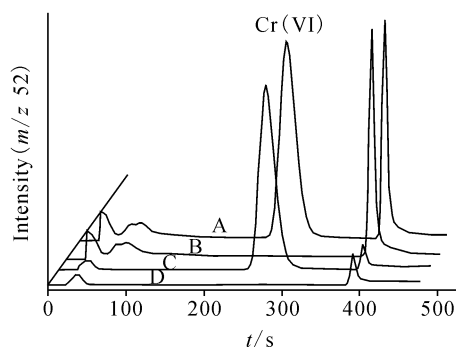


图 1 不同溶液的色谱图

A. Cr(III) 和 Cr(VI) 混合溶液; B. Cr(III) 溶液;
C. Cr(VI) 溶液; D. 空白酸性汗液

Fig. 1 Chromatogram of different solutions

A. mixed solution of Cr(III) and Cr(VI);
B. Cr(III) solution; C. Cr(VI) solution; D. blank

本实验比较了不同溶液在不同质荷比下的质谱强度, 结果示于图 2。Cr(III) 与 Cr(VI) 混合溶液在 50~150 s (图中第 2 个峰)、240~310 s (第 3 个峰)、380~450 s (第 4 个峰) 3 个峰, 质荷比为 52 与 53 的峰面积比例接近⁵²Cr 和⁵³Cr 的丰度比 (约 8.8 倍), 进一步验证了 Cr(III) 与 Cr(VI) 的存在。空白酸性汗液在 25~50 s 有个显著的出峰 (图 1 的 D 线), 质荷比为 52 与 54 的峰面积比例与质荷比为 51 与 53 的峰面积比例都接近 3:1 (图 2 插图), 是特征的氯元素同位素丰度比例。因此, 氯离子在 25~50 s 范围内出峰, 质荷比为 51~54 的正离子分别为 ³⁵Cl¹⁶O⁺、³⁵Cl¹⁶O¹H⁺、³⁷Cl¹⁶O⁺ 和 ³⁷Cl¹⁶O¹H⁺。显然, 双原子离子比三原子离子稳定。含有 Cr(III) 的溶液在 25~50 s 范围内 (第 1 个峰), 质荷比为 52 与 54 的峰强度比例比 3:1 大得多, 这是因为此处的质荷比为 52 的质谱强度还叠加了⁵²Cr 的强度 (即 Cr³⁺ 络合物)。

本实验采用碰撞反应池模式(CCT),以7% H₂/He 作为碰撞反应气。实验证明,利用碰撞池技术可以显著降低多原子离子基底和氯基多原子离子的信号强度,但对铬元素的信号强度影响却不大,示于图 3。因此,采用碰撞池技术可

以提高检测 Cr(VI)的灵敏度。另外,空白酸性汗液也不可避免地检测出低浓度的铬离子(图 1),可能来源于酸性汗液或淋洗液,但是这不影响对 Cr(VI)的测定。

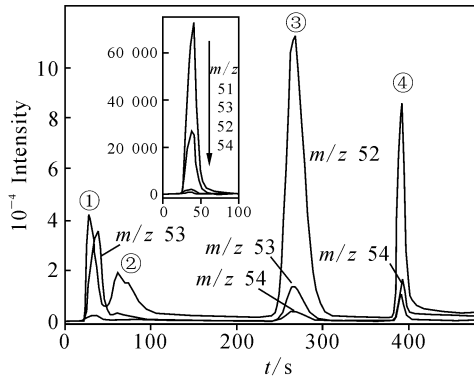


图 2 Cr(III)和 Cr(VI)混合溶液在不同质荷比下的色谱图

插图为空白酸性汗液在不同质荷比下的部分色谱图

Fig. 2 Chromatogram of mixed solution of Cr(III) and Cr(VI) at different m/z ratio

Inset: Partial chromatogram of blank solution at different m/z ratio

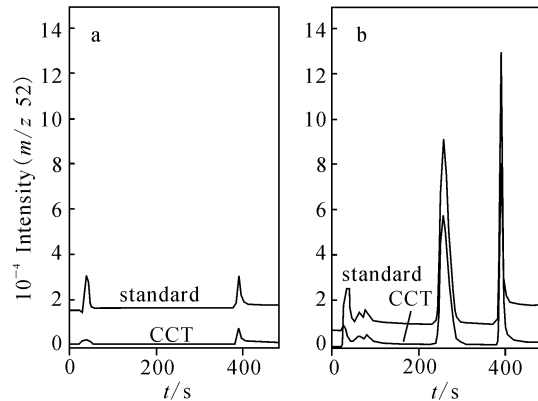


图 3 正常模式与 CCT 模式下的色谱图

a. 空白酸性汗液; b. 20 µg/L Cr(III)和 20 µg/L Cr(VI)混合溶液

Fig. 3 Chromatograms in standard mode and CCT mode

a. blank; b. mixed solution of 20 µg/L of Cr(III) and 20 µg/L Cr(VI)

2.2 线性拟合与检出限

将购买的 Cr(VI)标准溶液用酸性汗液稀释,配成含有 0~50 µg/L Cr(VI)的标准溶液。依次进样,以各溶液 Cr(VI)色谱峰的面积对质量浓度绘制标准工作曲线,拟合直线的线性相关系数为 0.999 7,示于图 4。定义空白溶液信号

在积分区域内面积标准偏差的 3 倍所对应的浓度为检出限,测得此方法对 Cr(VI)的检出限为 0.02 µg/L。实验表明,0.02 µg/L Cr(VI)溶液可以在色谱图上与空白溶液区分(图 4b 插图)。可以看出,用 IC-ICP-MS 方法检测 Cr(VI)具有很低的检出限。

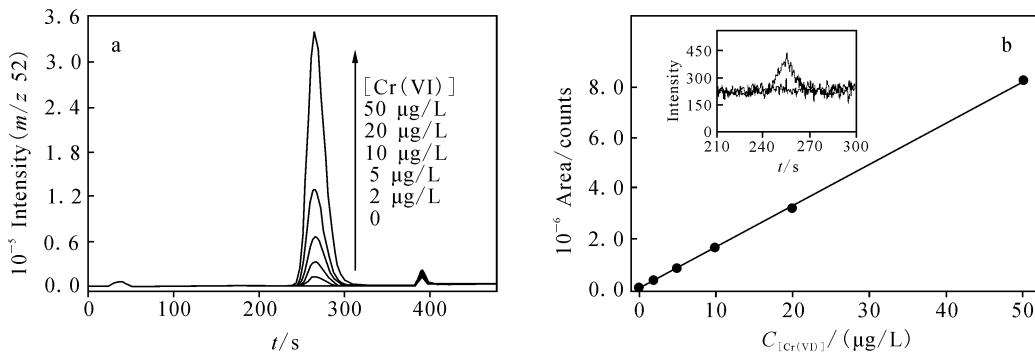


图 4 a. 不同浓度 Cr(VI)标准溶液的色谱图; b. Cr(VI)的色谱峰面积与浓度关系的拟合直线, R=0.999 7

插图:空白溶液与 0.02 µg/L Cr(VI)溶液的色谱图

Fig. 4 a. Chromatogram of Cr(VI) standard solutions of different concentrations; b. Linear correlation of Cr(VI) chromatographic peak area as a function of concentrations, R=0.999 7

Inset: Chromatogram of blank solution and 0.02 µg/L Cr(VI) solution

2.3 回收率实验与样品分析

用本方法分析纺织品中可萃取的 Cr(VI)，样品提取方法参照标准方法(见实验部分)。样品萃取液与加标后的色谱图示于图 5。测定了 3 个样品的 Cr(VI) 含量及回收率，结果列于表 3。3 个样品中的 Cr(VI) 含量均极低，3 份萃取液的平均加标回收率为 92.5%。

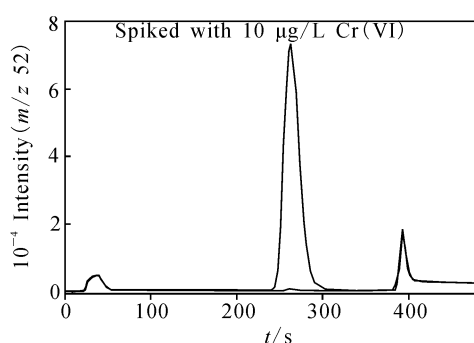


图 5 纺织品样品萃取液(下线)与其加标 10 µg/L Cr(VI)后(上线)的色谱图

Fig. 5 Chromatogram of the extract of textile samples (lower line) and after being spiked with 10 µg/L Cr(VI) (upper line)

表 3 纺织品样品萃取液的分析结果

Table 3 Analytical results of the extract of textile samples

样品	加标前 Cr(VI) 浓度/(µg/L)	加标量/(µg/L)	加标后 Cr(VI) 浓度/(µg/L)	回收率/%
样品 1	0.33	10	9.21	88.8
样品 2	0.34	10	9.45	91.1
样品 3	0.23	10	10.00	97.7

3 结论

本研究采用 IC-ICP-MS 联用技术对纺织品萃取液中的六价铬进行了分离与检测。样品经标准方法提取，选用阴离子交换柱作为分离柱，以中性淋洗液洗脱，采用碰撞池技术降低背景干扰，获得了很好的分离检测效果。当进样量为 100 µL 时，对溶液中 Cr(VI) 的检出限为 0.02 µg/L。本方法操作简便、灵敏度高，适用于纺织品中六价铬的检测，并有望应用于对玩具和食品等其它产品的检测。

参考文献:

[1] 纪 柱. 铬的生理作用[J]. 铬盐工业, 2009, (2):

48-53.

- [2] 郑建国, 施 军, 路远景, 等. 脱色纺织品中铬(VI)的测定[J]. 印染, 2008, 34(18): 39-40.
- [3] 茅文良, 汪 磊, 张克和, 等. HPLC 法测定纺织品中可萃取六价铬[J]. 印染, 2011, 37(14): 37-39.
- [4] 鲁 丹, 鲍晓霞, 阮 毅, 等. FI-ICP-AES 法检测纺织品中痕量 Cr⁶⁺ [J]. 印染, 2007, 33(21): 41-43.
- [5] HIRATA S, KOZAKI D, SAKANISHI K, et al. Simultaneous determinations of Cr(VI) and Cr(III) by ion-exclusion/cation-exchange chromatography with an unmodified silica-gel column[J]. Analytical Sciences, 2010, 26(3): 387-390.
- [6] MICHALSKI R. Trace level determination of Cr(III)/Cr(VI) in water samples using ion chromatography with UV detection[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2005, 28(18): 2 849-2 862.
- [7] WOLF R E, MORRISON J M, GOLDBERGER M B. Simultaneous determination of Cr(III) and Cr(VI) using reversed-phased ion-pairing liquid chromatography with dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22(9): 1 051-1 060.
- [8] 王华建, 黎艳红, 丰伟悦, 等. 反相离子对色谱-电感耦合等离子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.
- [9] WANG H J, DU X M, WANG M, et al. Using ion-pair reversed-phase HPLC ICP-MS to simultaneously determine Cr(III) and Cr(VI) in urine of chromate workers[J]. Talanta, 2010, 81(4/5): 1 856-1 860.
- [10] 庞艳华, 刘名扬, 刘淑艳, 等. 反相离子对色谱-电感耦合等离子体质谱法测定化妆品中不同形态的铬[J]. 色谱, 2011, 29(10): 1 027-1 030.
- [11] 朱 敏, 林少美, 姚 琪, 等. 离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用检测尿样中的三价铬和六价铬[J]. 浙江大学学报:理学版, 2007, 34(3): 326-329.
- [12] HAGENDORFER H, GOESSLER W. Separation of Cr(III) and Cr(VI) by ion chromatography and an inductively coupled plasma mass spectrometer as element-selective detector[J]. Talanta, 2008, 76(3): 656-661.

(下转第 314 页)