

六价铬检测方法解读及解决方案

SHINE 盛瀚

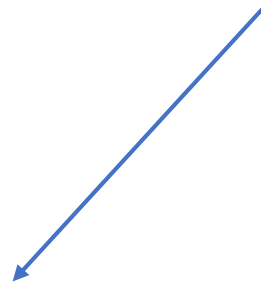
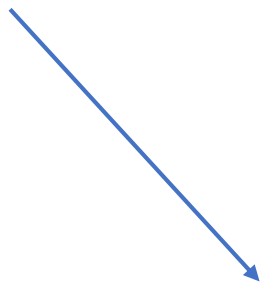
— 离子色谱方案专家 —

青岛盛瀚色谱技术有限公司

Qingdao ShengHan Chromatograph Technology Co.,LTD

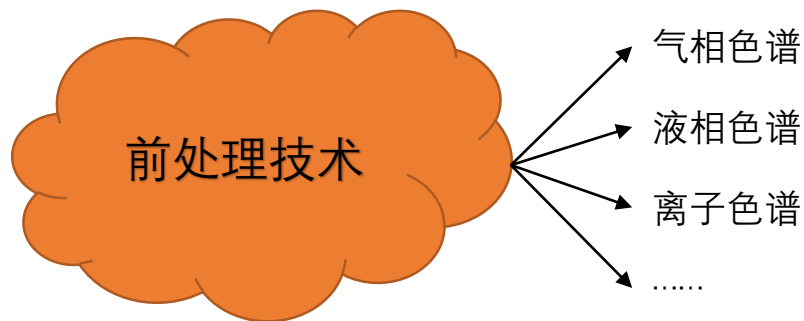
宁鹏 产品经理

ningpeng@qdsrd.com



定性定量分析方法

- 色谱技术，即**色谱分离技术**，又称层析分离技术或色层分离技术，是一种分离复杂混合物中各个组分的有效方法。
- 它是利用**不同物质**在由固定相和流动相构成的体系中具有不同的**分配系数**，当两相作相对运动时，这些物质随流动相一起运动，并在两相间进行反复多次的分配，从而使各物质达到**分离**。



- **电导检测器**：检测具有电导性化合物的通用型检测器，离子色谱最常用的检测器
- 电化学检测器（安培法）：在特定的条件下可对某些化合物直接进行氧化还原反应
- 紫外-可见光检测器：紫外直接吸收或可见光光度法测定选择性强；可进行柱后衍生
- 荧光检测器：HPLC
- **质谱检测器**
- FID（氢火焰离子化检测器）、FPD（火焰光度检测器）、TCD（热导池检测器）、ECD（电子捕获检测器）等

- 离子色谱法：利用色谱技术测定 **离子态物质** 的方法。



在**水溶液**中电离，具有“+”或“-”**电荷**的元素

- 检测物质特点：**可水溶**、**可电离**

阴离子：F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等；

阳离子：Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等；

有机化合物：有机酸、有机碱等；

其他：糖、醛、醇、脂肪胺。

- 可单独测定某种离子（通常同时分析多种离子）；
- 快速、方便，30min内可以完成常规的7种阴离子或5种阳离子；
- 不同价态和形态的离子（ NO_2^- & NO_3^- ， Cr^{3+} & Cr^{6+} etc.）；
- 灵敏度高，分析浓度为 $\mu\text{g/L}$ ~ mg/L ，最低可达 10^{-12}g/L ；
- 智能操作，不同人员均可得到良好的数据重现性。

- 水中痕量 BrO_3^- 及 Br^-
- 饮用水中的三价铬和六价铬
- 尿样中的三价铬和六价铬
- 西湖水中的痕量 Sb(V) 和 Sb(III)
- 保健品中无机锗和锗-132
- 测定不同形态碘元素
- 大米中无机砷
- 水中碘酸根和碘离子
- 饮料中的溴形态
- 纺织品中六价铬

- 水中**丙烯酰胺**的检测
- 超纯水中**尿素**的检测
- 常规**阳离子**及**有机胺**的检测
- 常规**阴离子**及**有机酸**的检测
- **农药**分析，如草甘膦、草藻灭、环草索、氨甲基膦酸等
- **高氯酸盐**的分析，如水中、食品中、奶粉中、牛奶中、爆炸物中
- **溴酸盐**的分析，小麦粉、矿泉水等
- 水质中**卤代乙酸**的分析

背景介绍

- **Cr (III)** 是人体必需微量元素。人体每天需要Cr (III) 的量约为0.06 ~ 0.36 mg。
- **Cr (VI)** 的毒性比Cr (III) 大100倍。人口服Cr (VI) 化合物致死剂量约为1.5 ~ 1.6g。
- **欧盟EN71-3** 2012版中对六价铬的限量极低，对最严格的第二类液体材料，限量值仅为5 μ g/kg。

铬超标胶囊事件首批抽检结果公布 42个批次中23个批次不合格

国家食品药品监督管理局4月19日公布了药用空心胶囊铬超标事件的第一批抽检结果

第一批检验主要针对媒体曝光的9家药品生产企业

- 长春海外制药集团有限公司
- 青海格拉丹东药业有限公司
- 丹东市通远药业有限公司
- 吉林省辉南天宇药业股份有限公司
- 四川蜀中制药有限公司
- 修正药业集团股份有限公司
- 通化金马药业集团股份有限公司
- 通化盛和药业股份有限公司
- 通化颐生药业股份有限公司

等企业有的批次产品使用的胶囊铬含量超过国家药典限量标准
上述企业未按药品生产质量管理规范组织生产，使用了不符合国家药典标准的胶囊，产品质量不合格

国家食品药品监督管理局表示
经查处

- 浙江省新昌县卓康胶囊有限公司
- 浙江省新昌县华星胶囊厂
- 浙江新大中山胶囊有限公司

存在严重违法违规行为

© 新华社记者 陈琛 陈耀刚 编制



应用行业

- **电子产品**：六价铬常在电化学工业中作为铬酸。
- **纺织行业**：含三价铬络合物用来为纺织品染色。铬鞣剂应用到六价铬（重铬酸盐）。
- **冷却水循环系统**：吸热泵浦、工业用冷冻库中的防腐蚀剂（重铬酸钠）。
- **冰箱热交换器**：防腐蚀剂（重铬酸钠）。
- **带钢镀锌行业**：六价铬被用于镀锌板的镀后钝化处理。
- **玩具材料**：可迁移三价铬和六价铬
- **水质监测**：地下水、生活饮用水等
- **污水检测**：印染厂、电镀厂等企业污水排放
- **电子电气产品**：限量物质
- **油漆行业**：色漆和清漆
- **皮革行业**：皮革、毛皮产品及其制品
- **化妆品行业**：《化妆品卫生标准》规定，化妆品中不能含有铬
- **保健品行业**
- **空气检测**：大气中六价铬
- **奶粉行业**

检测标准

	标准号	标准名称	适用范围
1	GBT 15555.4-1995	固体废物 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	固体废物
2	GBT 23943-2009	无机化工产品中六价铬含量测定的通用方法 二苯碳酰二肼分光光度法	无机化工产品
3	GBT 28019-2011	饰品 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	饰品
4	GBT 31931-2015	钢板及钢带 锌及锌合金镀层中六价铬含量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	钢板及钢带 锌及锌合金镀层
5	GB 7467-87	水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法	地面水和工业废水
6	GBT 17593.3-2006	纺织品 重金属的测定 第3部分：六价铬 分光光度法	适用于纺织材料及其产品。
7	GBT 33999-2017	玻璃纤维中铅、汞、镉、砷及六价铬的限量指标与测定方法	玻璃纤维
8	GBT 26125-2011	电子电气产品 六种限用物质（铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚）的测定	
9	MTT 742.2-2011	煤矿水中六价铬的测定方法	煤矿水
10	YBT 4217.1-2010	热镀锌（铝锌）钢板涂镀层 六价铬含量的测定 分光光度法	镀锌（铝锌）钢板涂镀层
11	HJ 908-2017	水质 六价铬的测定 流动注射-二苯碳酰二肼光度法	地表水、地下水和生活污水
12	GBT 32178-2015	分光法测定 含铬耐火材料中六价铬分析方法	含铬耐火材料中
13	GB 9758.5-1988	色漆和清漆 可溶性金属含量的测定 第五部分：液体色漆的颜料部分或粉末状色漆中六价铬含量的测定 二苯卡巴肼分光光度法	色漆和清漆“可溶性”六价铬

续前表

续	标准号	标准名称	适用范围
14	GBT 22807-2008	皮革和毛皮 化学试验 六价铬含量的测定	皮革、毛皮产品及其制品
15	GBT 19940-2005	粉状铬鞣剂 六价铬离子测定方法	以重铬酸钠为原料的粉状铬鞣剂。
16	S/T 0704-2015	进出口皮革及皮革制品中六价铬含量测定分光光度法	进出口皮革及制品
17	HJ 779-2015	环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法	环境空气颗粒物
18	SNT 2210-2008	保健食品中六价铬的测定 离子色谱-电感耦合等离子体质谱法	降糖奶粉、营养冲剂、保健饮品
19	GBT 33093-2016	纺织染整助剂产品中六价铬含量的测定	二苯卡巴肼，紫外或二极管阵列检测器
20	GBT 34435-2017	玩具材料中可迁移六价铬的测定 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法	
21	SNT 3821-2014	出口化妆品中六价铬的测定 液相色谱-电感耦合等离子体质谱法	化妆品
22	GBT 29783-2013	电子电气产品中六价铬的测定 原子荧光光谱法	
23	HJ 687-2014	固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法	固体废物
24	GBT 15555.7-1995	固体废物 六价铬的测定 硫酸亚铁铵滴定法	固体废物
25	DZT 0064.18-1993	地下水水质检验方法 催化极谱法测定总铬和六价铬	地下水

1、分光光度法

2、离子色谱法/液相色谱法

3、IC-ICP-MS联用/ LC-ICP-MS联用

4、原子荧光光谱法 (AFS)

5、碱消解/火焰原子吸收光度法 (AAS)

6、极谱法

7、滴定法

离子色谱法优势

- 离子色谱法可以将六价铬经色谱柱的分离和其他干扰物质分离，使其单独进入检测器，**有效排除样品基体的干扰**
- 紫外检测器（UV/VIS）具有专属性强、抗干扰的优势，特别适合复杂基体的检测。
- 离子色谱仪相较于AFS、AAS、ICP-MS等设备，**采购及使用成本低，性价比强**。
- 离子色谱仪还可以和其他设备及检测器展开**联用**，如AFS、AAS、ICP-MS等。



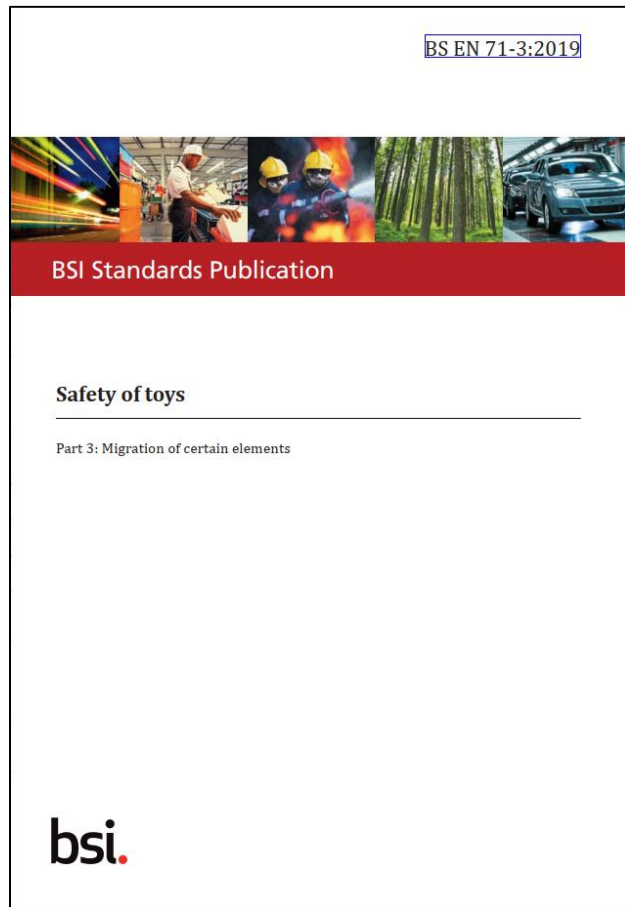
应用案例及解决方案

EN71-3 :

Standards Publication Safety of toys Part 3 : Migration of certain elements

1. 规定了玩具及玩具部件中铝、锑，砷、钡、硼、镉、**铬（III）**、**铬（VI）**、钴、铜、铅、锰、汞、镍、硒、锗、锡、有机锡和锌的要求及测试方法。
2. 不包含包装材料，除非材料本身具有玩耍价值。
3. 材料被分为三类：
 - 类别I：干的，易碎的，粉状的或柔软的材料；
 - 类别II：液体的或粘性的材料；
 - 类别III：刮落的材料。

2019年4月欧洲标准化委员会（CEN）发布了最新的玩具安全标准EN 71第3部分：特定元素的迁移的2019版（EN71-3：2019），用于替代EN 71-3：2013 + A3：2018。该新版本将被赋予欧盟各国国家标准的地位，与其冲突的国家标准将最晚在2019年11月18日前被取代。



六价铬限量调整

表 2 玩具材料的迁移限量

元素	迁移限量		
	第 I 类 mg/kg	第 II 类 mg/kg	第 III 类 mg/kg
铝	5 625	1 406	70 000
铍	45	11.3	560
硼	3.8	0.9	47
钡	1 500	375	18 750
硼	1 200	300	15 000
镉	1.3	0.3	17
三价铬	37.5	9.4	460
六价铬	0.02	0.005	0.2 / 0.053 ^a
钴	10.5	2.6	130
铜	622.5	156	7 700
铅	2.0	0.5	23
锰	1 200	300	15 000
汞	7.5	1.9	94
镍	75	18.8	930
硒	37.5	9.4	460
锶	4 500	1 125	56 000
锡	15 000	3 750	180 000
有机锡	0.9	0.2	12
锌	3 750	938	46 000

^a 第 III 类玩具材料（可刮取玩具材料）的六价铬迁移限量已由委员会指令 EU 2018/725 修订。新限量（0.053 mg/kg）的生效日期为 2019 年 11 月 18 日，在此日期前，适用 0.2 mg/kg 限量。

六价铬检测方法由LC-ICPMS
变更为IC-ICPMS方法，修订后
的方法只关注六价铬，三价铬
可由总铬含量减去六价铬含量
计算得出。

EN 71-3:2019 (E)

附录 F (规范性附录)

六价铬的分析方法

F.1 原理

本方法适用于对迁移溶液（见 8.3，迁移程序）中的六价铬进行定量分析。

为了防止三价铬和六价铬相互转化，迁移步骤完成后须立即中和迁移溶液。试验表明，在 pH 值为 7 ~ 8 的条件下，这两种形态的铬都是稳定的。六价铬通过离子交换柱与其他形态的铬分离，并使用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）进行检测。

可以使用不同类型的色谱系统（仪器、分离柱、洗脱液、色谱条件），只要满足以下所述条件：

——使用离子交换原理，

——能够实现六价铬与三价铬的完全分离（即基线分离；即使迁移溶液中的三价铬浓度远大于六价铬浓度）。

注：由于六价铬在三价铬之后洗脱，如果三价铬浓度很高，且色谱峰没有基线分离，则三价铬的峰尾可能会显著影响六价铬的 LOQ 和再现性。

——确保在分析过程中六价铬和三价铬没有相互转化，

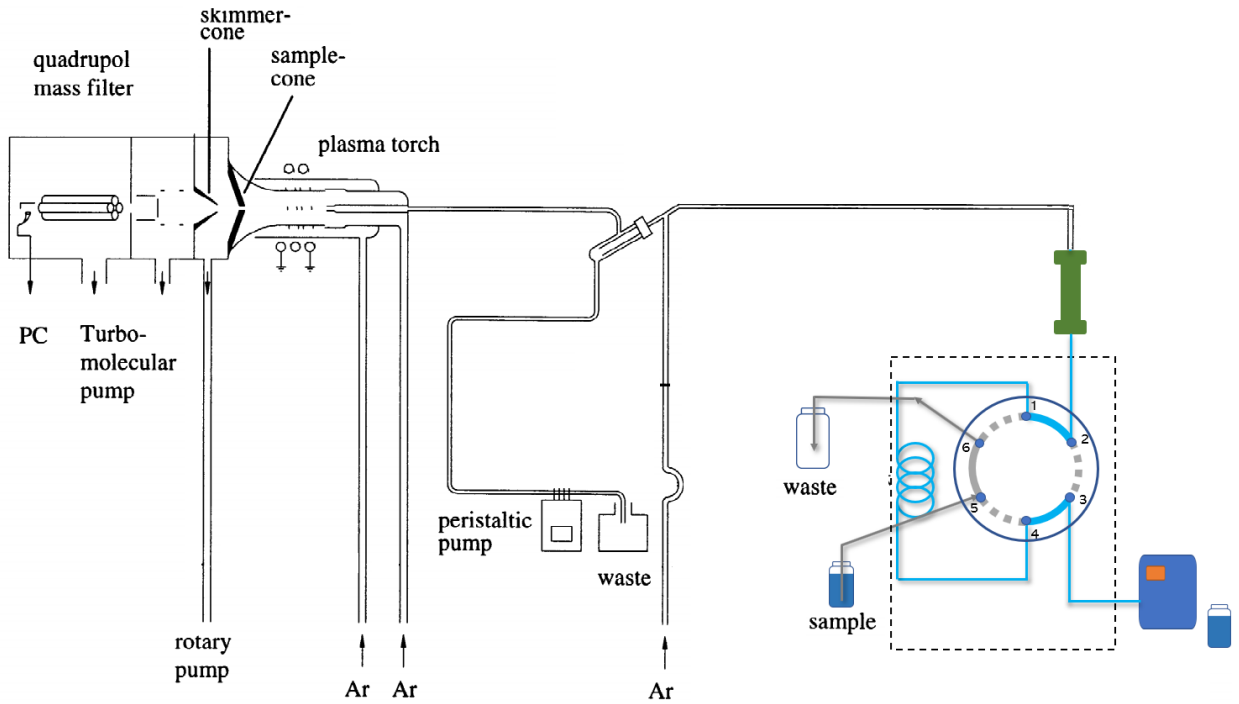
——得到的 LOQ 完全满足本标准规定限量的要求。

由于需要测量的浓度非常低，因此宜特别注意避免所用试剂、溶液或材料含有的六价铬带来的任何假阳性结果。

- 1、普通HPLC受管路材质不锈钢（成份Cr10-20%）影响，背景非常高，无法进行低含量六价铬分析，而**离子色谱管路为PEEK全惰性材质，六价铬几乎无溶出，背景低**，仪器检测限能够同时满足三类材料检测限量；
- 2、流动相方面，旧方法中需要用到EDTA(2Na)、乙酸铵、四丁基氢氧化铵、甲醇等，而**IC-ICPMS方法仅需75mM硝酸铵（pH=7.0）,组成更加简单，方便操作**；
- 3、旧指令中色谱柱采用的是C8柱，而流动相中盐分较多且仅含2%甲醇，不利于色谱柱长期使用，新标准中采用离子色谱柱，流动相为硝酸铵，**色谱柱使用寿命延长，总体成本降低**。

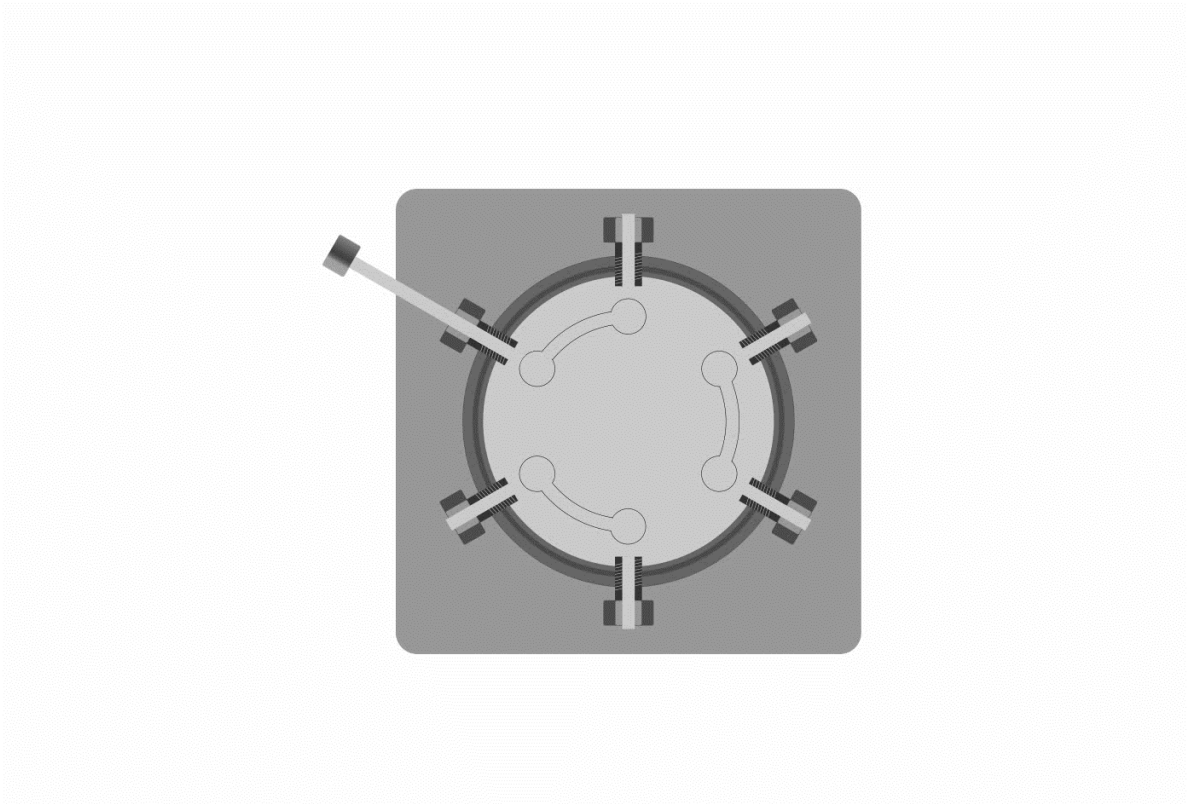
触发联机

管路联机

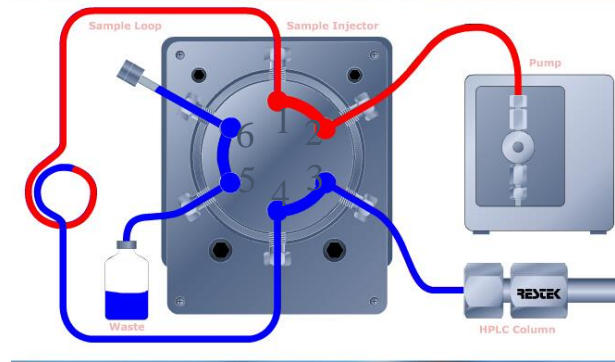
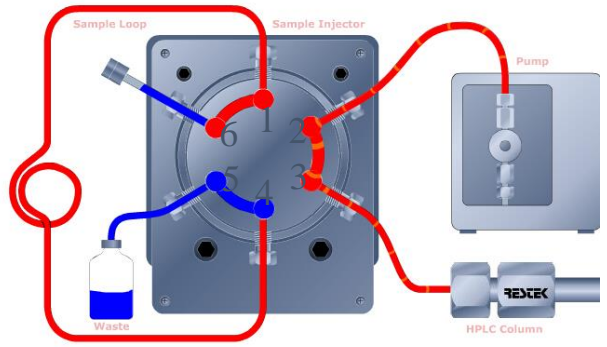
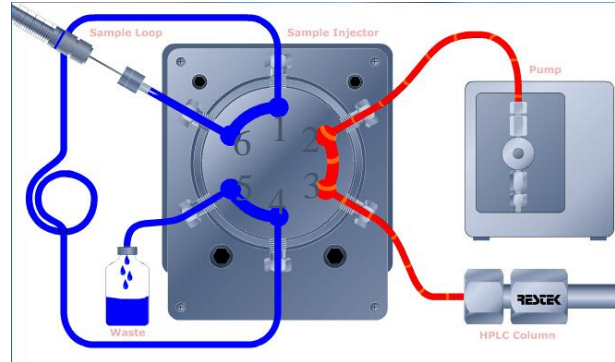
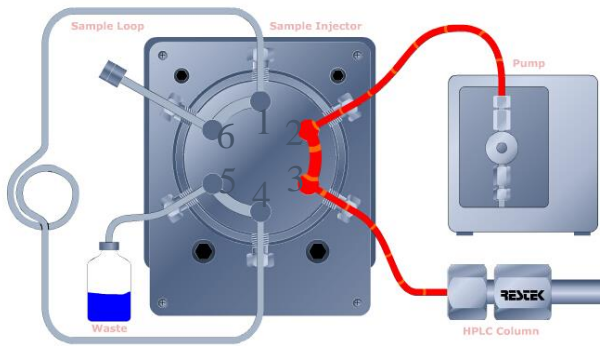


进样系统

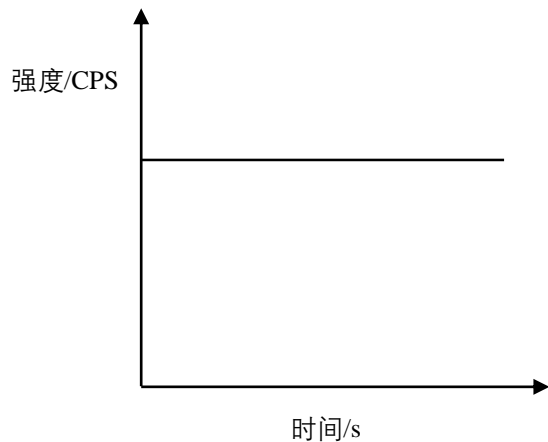
六通阀



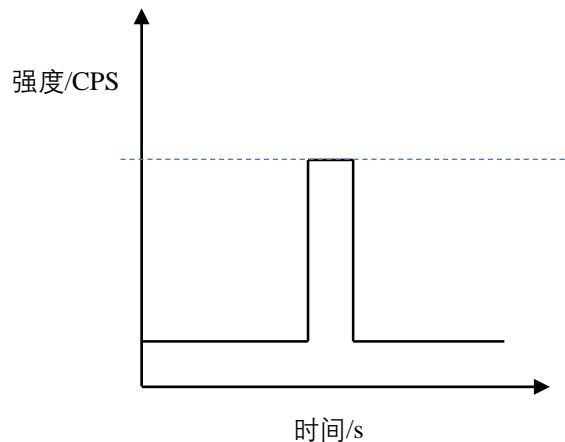
六通阀进样原理



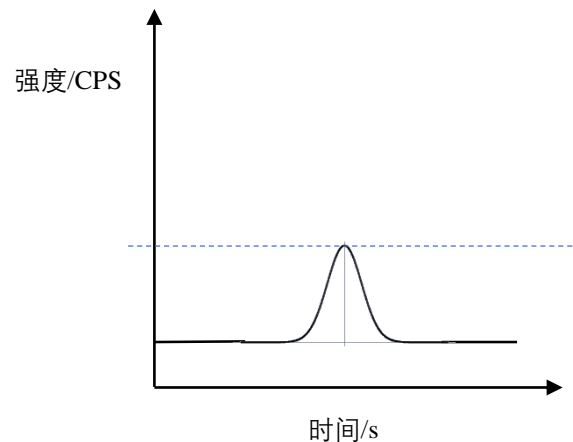
定量环的影响



(A) ICP-MS直接进样



(B) 定量环进样 (假设无交换)

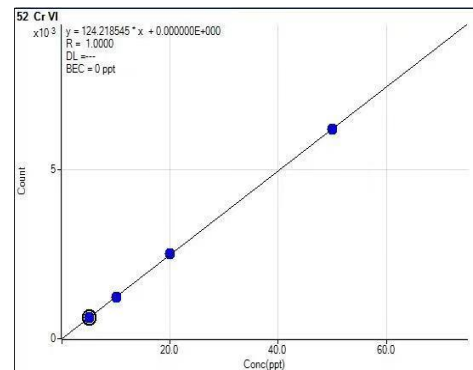
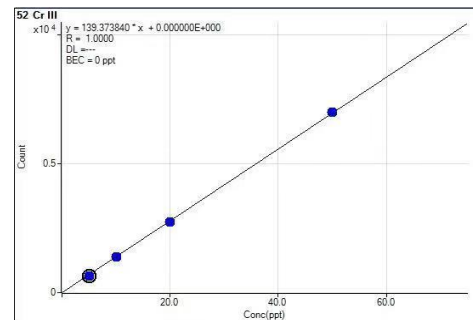
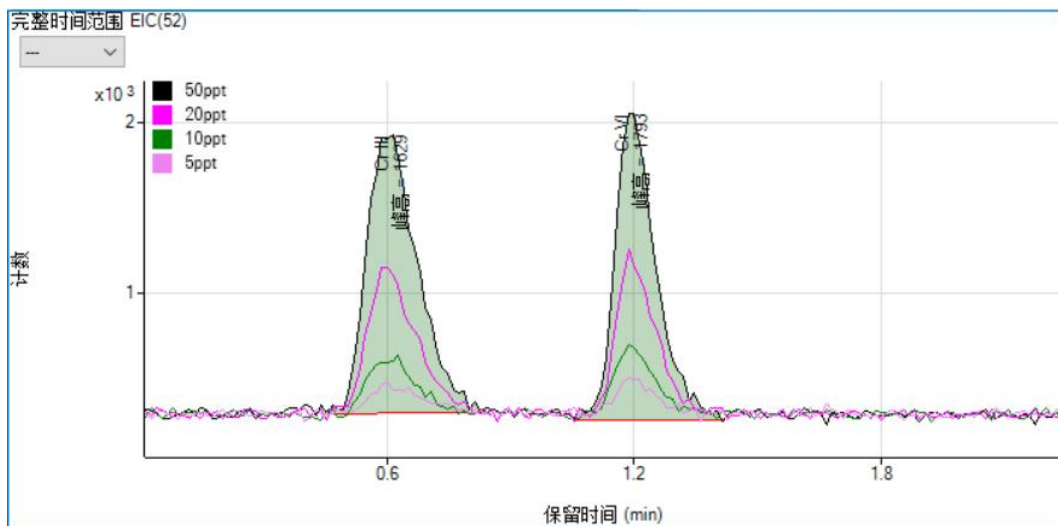


(C) 定量环进样 (实际情况)

离子色谱条件		ICP-MS条件	
流动相	75 mM NH ₄ NO ₃ , pH为7.1左右	RF功率 (W)	1380
洗脱方式	等度洗脱	载气 (L/min)	0.97
流速 (mL/min)	1.0	碰撞反应池 (mL/min)	He 1.4
进样量 (μL)	200	分析质量数	⁵² Cr
色谱柱	六价铬分析专用柱	持续时间 (s)	150

Cr(III)与Cr(VI)分离测试

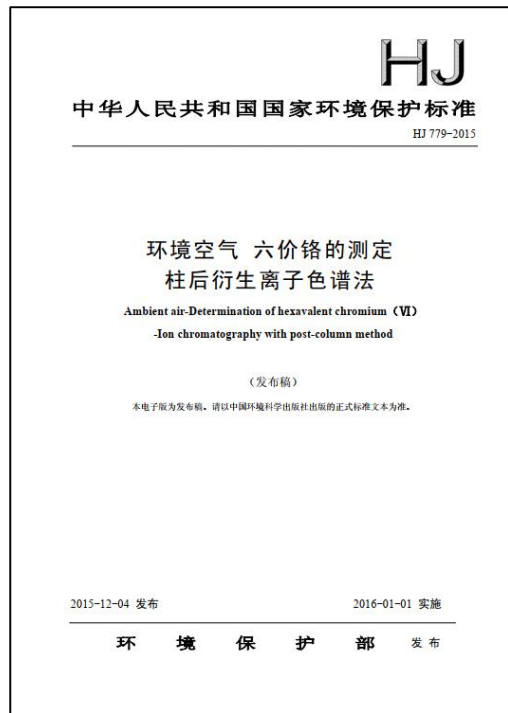
工作曲线范围：5ppt、10ppt、20ppt、50ppt，Cr(III)与Cr(VI)在工作曲线范围内线性良好， R^2 均大于0.999。



重复性实验

以10ppt Cr(III)和Cr(VI)的混合溶液进样，重复进样11次获得的样品测试数据，可以看出三价铬和六价铬的分析重现性均非常理想，相对标准偏差（RSD）均小于1.5%。

Sample	52 Cr III	52 Cr VI
Sample Name	Conc. [ppt]	Conc. [ppt]
10ppt	9.982	9.959
10ppt	10.06	9.92
10ppt	10.103	9.92
10ppt	10.203	9.874
10ppt	9.967	9.821
10ppt	10.003	9.736
10ppt	9.96	9.514
10ppt	10.032	9.982
10ppt	10.182	9.813
10ppt	10.039	9.913
10ppt	10.289	9.805
Average	10.075	9.842
SD	0.108	0.132
RSD	1.071%	1.336%



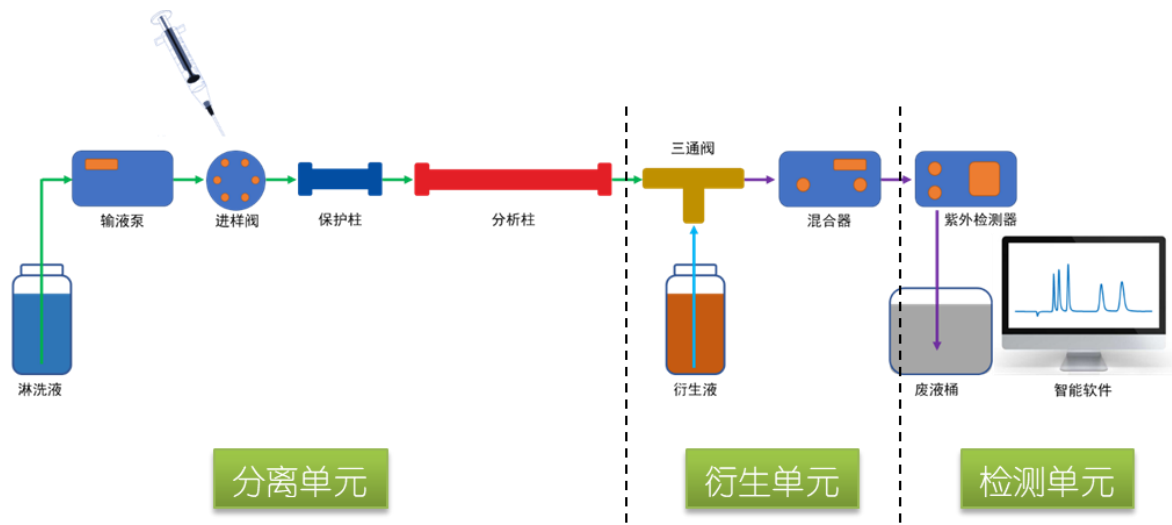
3 方法原理

环境空气颗粒物中,以铬酸盐及重铬酸盐形式存在的六价铬被采集到经碱性处理的纤维素滤膜上,在碱性条件下经超声提取、阴离子色谱柱分离后,与显色剂二苯碳酰二肼形成化合物,用紫外可见检测器于 530 nm 处测定该化合物的吸光度,吸光度与样品中六价铬的浓度成正比。

4 干扰及消除

当环境空气中二价铁、亚硝酸盐、硫代硫酸盐等强还原性离子浓度较高时,可与六价铬发生氧化还原反应,从而产生负干扰。可溶性三价铁离子含量较高也会对测定产生负干扰。采用在碱性环境下的提取与测定可抑制六价铬的转化,且可避免三价铁离子的干扰。

IC-紫外柱后衍生法



紫外检测器 (UV/VIS) 具有专属性强、抗干扰的优势，特别适合复杂基体的检测。

- ❑ 大多数滤膜上Cr(VI)本底较高，而大气颗粒物上Cr(VI)含量较低，因此需要对采样滤膜进行预处理，降低本底。
- ❑ 由于Cr(VI)在碱性溶液中稳定，对滤膜进行碱性浸泡后再进行采样，会更好地捕获Cr(VI)并使已采集到的Cr(VI)更加稳定，利于样品保存。

降低滤膜本底及滤膜的碱化尤为重要

- ① 通过采用与前处理相同的提取液，对空白滤膜进行样品处理同等时间的超声提取，可将空白滤膜中的六价铬洗脱到溶液中，再经过纯水清洗可降低本底值。
- ② 滤膜的碱化，采取碳酸氢钠溶液的浸泡晾干，使滤膜在采样过程及采样后保持碱性环境，能实现采样过程及保存过程的碱性环境。

由于三价铬与六价铬存在相互转化，样品前处理超声**提取液pH值的影响**尤为重要。

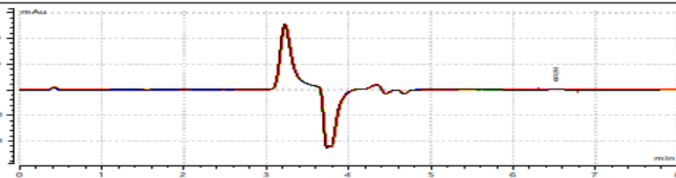
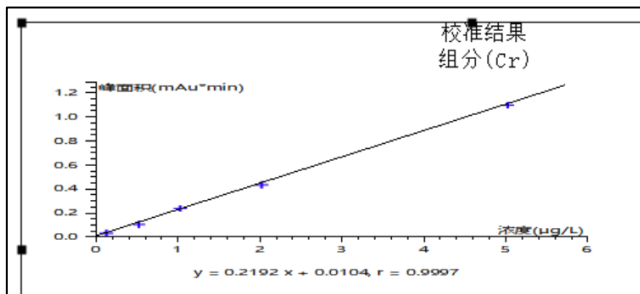
- 酸性环境下，Cr(III)稳定存在；
- 随着pH值的升高，Cr(III)稳定性降低，而Cr(VI)的稳定性增强；
- 在pH 8~9的范围内，Cr(VI)回收率最高，Cr(III)则会产生沉淀析出。

因此，样品前处理溶液中提取液的pH的选择尤为重要。对于六价铬的提取，国外标准方法均为**弱碱性环境**下超声提取。

- ◆ 标准中使用**碳酸氢钠**属于缓冲盐，在测试过程中的滤膜前处理及样品提取过程中使用，由于六价铬在弱碱性环境下稳定存在，因此，在样品采集及提取过程需使用碳酸氢钠调节出适宜的pH值。
- ◆ **硫酸铵及浓氨水**用于淋洗液的配制，主要作用为分离六价铬离子，由于阴离子色谱柱对铵根离子有一定的保留能力，而六价铬的保留能力强于铵根离子，当六价铬离子通过色谱柱时，将替换色谱柱上附着的铵根离子，从而实现将六价铬离子与其他离子分离的效果。

测试结果

- 色谱柱：SH-AC-11
- 流速：1.0 mL/min
- 淋洗液（1L）：250mmol/L硫酸铵+7mL氨水
- 衍生液（1L）：0.7g二苯卡巴肼+100ml甲醇+28ml硫酸
- 氮气：0.45MPa
- 定量环：500 μ L

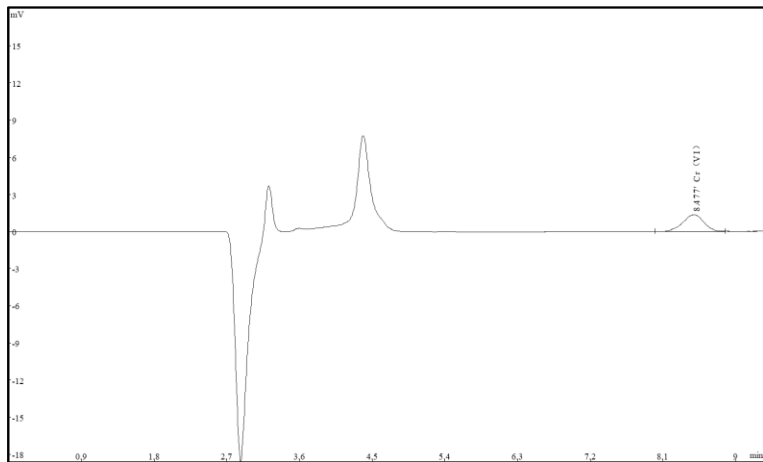


组分(Cr)

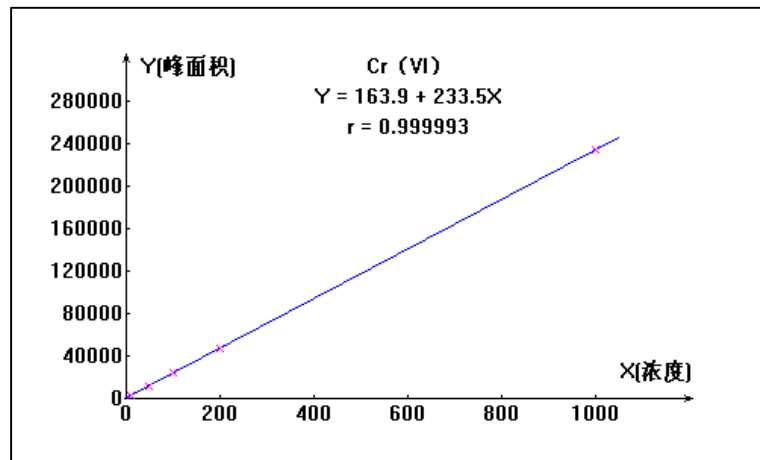
样品名称	保留时间 (min)	峰面积 (mAu*s)	峰高 (mAu)	峰宽 (min)	含量 (μ g/L)
0.1ppb1-(UV-oh1-540)	6.528	2.48773	0.214	0.266	0.142
0.1ppb2-(UV-oh1-540)	6.564	2.39071	0.206	0.257	0.134
0.1ppb4-(UV-oh1-540)	6.519	2.61406	0.210	0.260	0.151
0.1ppb3-(UV-oh1-540)	6.548	2.68564	0.216	0.296	0.157
0.1ppb5-(UV-oh1-540)	6.535	2.73782	0.199	0.284	0.161
0.1ppb6-(UV-oh1-540)	6.547	2.69250	0.212	0.283	0.226
0.1ppb7-(UV-oh1-540)	6.553	2.55797	0.214	0.279	0.147
AVG	6.542	2.59521	0.210	0.275	0.160
RSD (%)	0.24	4.80	2.79	5.16	19.05

Cr (VI) 主要以铬酸盐 (CrO_4^{2-}) 和重铬酸盐 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 的形式存在, 不同的pH值条件下两种离子可以相互转换, 碱性时为铬酸盐, 酸性时为重铬酸盐。

测试结果

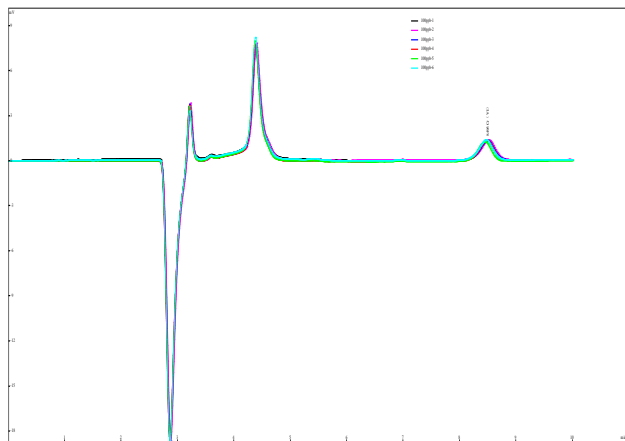


0.100ppm (8.5min)



10ppb-1000ppb

重复性



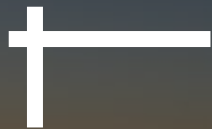
序号	保留时间	峰面积	峰高
1	8.496	23939	1312
2	8.505	24468	1330
3	8.488	24294	1320
4	8.477	24189	1352
5	8.444	23996	1324
6	8.473	24929	1348
平均值	8.481	24303	1331
标准偏差	0.021	363	16
相对标准偏差/%	0.25	1.49	1.19

最小检出浓度

以3倍信号噪声比计算最小检出浓度，以10倍信号噪声比计算最小定量浓度。

基线噪声：5 μ V

物质	最小检出浓度 (μ g/L)	最小定量浓度 (μ g/L)	进样量
Cr (VI)	1.127	3.756	25 μ L
Cr (VI)	0.258	0.861	200 μ L



Q&A

