

# 利用谱睿 (Pre) 在线样品前处理技术检测重金属污水中的阴离子

李冬梅<sup>1</sup> 张夕虎<sup>2</sup> 刘肖<sup>2\*</sup>

(1. 北京市东城区疾病预防控制中心, 北京, 100009 2. 戴安中国有限公司产品部, 北京, 100085)

针对污水样品的离子浓度分析在环境监测和排污控制等方面具有重要的意义. 此类样品基体中存在大量对色谱柱造成伤害的潜在组分, 主要包括颗粒物、疏水性组分和重金属元素. 这些物质的存在, 会造成柱压上升、保留时间提前和色谱峰变形. 因此进行妥善的样品前处理是进行此类样品分析的关键所在.

以往分析污水样品, 往往采用离线过滤或离线固相萃取的方法进行样品预处理, 但离线方法会增加操作步骤, 并可能引入污染, 造成最终分析结果的偏差; 另外使用离线前处理的方法, 耗材成本相对较高; 另有离子色谱分析厂商推荐使用“英兰”超滤技术和渗析技术, 前者只能去除不溶于水的颗粒物, 而后者也只能去除部分分子量在 1000 道尔顿以上的大分子有机物, 无法有效去除小分子疏水性有机物和重金属.

谱睿技术, 是戴安公司在线样品前处理技术的统称. 主要可实现在线浓缩、在线除氯、在线去除脂肪、在线去除蛋白、在线中和、在线标准加入、在线过滤、在线去除碳酸盐、在线去除重金属、在线去除疏水性有机物、在线自动制作标准曲线和在线二维离子交换-离子排斥色谱等功能. 谱睿技术主要基于阀切换和在线固相萃取原理, 可对不同类型的样品进行在线前处理, 提高系统的可操作性和重复性, 在一定程度上可以协助解决实验室中因繁冗的离线前处理而带来的问题. 本实验室及合作实验室已经选用谱睿技术完成了在线样品浓缩、在线中和、在线除氯、在线去除碳酸盐等工作.

本文提出了污水样品直接或稀释后进样的在线样品前处理的概念, 克服了传统离线前处理方法费时费力、容易引入误差的缺点. 可以降低实验室操作成本, 提高实验室效率, 实现了离子色谱的全自动化操作.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

带有 AS-DV 自动进样器和双阀配置的美国 Dionex 公司 ICS-2100 离子色谱仪, 美国 Dionex 公司 Ultimate U3000 液相色谱泵, Chromleon 6.8 中文版色谱工作站. 阴离子标准储备液 ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) 购自国家标准物质中心. 本实验室样品由中国科学院生态环境研究中心离子色谱组提供. 实验室所有用水均为 Millipore 公司纯水仪产生的电阻率  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的去离子水.

### 1.2 色谱条件

分离柱: Dionex IonPac AS1-FHC 分离柱和 IonPac AG1-FHC 保护柱, 淋洗液自动发生装置在线产生  $5-30 \text{ mmol L}^{-1}$  梯度淋洗, ASRS 300 阴离子抑制器, InGuard HRP/Na 型疏水性有机物/阳离子捕获柱, 在线高压过滤器, 淋洗液流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 上样泵流速为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 定量环体积为  $25 \mu\text{L}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 污水样品对分离系统的损害

如果将污水样品直接进样到离子色谱系统, 其中的重金属 (或过渡金属) 及疏水性有机物可能会对色谱分离系统造成可逆或不可逆的损伤. 大量重金属进入色谱柱中, 会导致峰型拖尾, 尤其是多价阴离子. 而且还会在碳酸盐淋洗液或氢氧化物淋洗液中产生沉淀物, 造成色谱柱压力上升; 大量疏水性有机物进入到色谱柱中, 会被聚合物树脂长期吸附, 造成柱压上升. 一些有机物还会大量占据离子交换位点, 导致被测组分保留时间提前、分离度下降.

### 2.2 “英兰”技术解决方案

瑞士万通公司的 MIS<sup>®</sup>“英兰”技术, 分别对去除重金属和颗粒物有相应解决方案. “英兰”超滤技术可在进样前, 利用超滤原理, 将样品中半径较大的颗粒物阻隔在超滤池右侧通道, 而液体和绝大多数离子可透过超滤膜进入到右侧的样品通道. 该方法可比较有效地去除样品中的颗粒物, 实现与过滤类似的功能. 但是“英兰”超滤技术的购入成本和使用成本较高, 维护比较复杂, 另外本实验室测试结果表明, 经过“英兰”超滤装置后, 会损失 3.5%—6.4% 的硫酸盐、硝酸盐和亚硝酸盐, 在一定程度上影响检测结果的准确性. 离子残留实验发现, 加装“英兰”超滤单元,  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  溴离子的残留量为 0.3%—0.6%, 其抗污染能力未能得到证实.

“英兰”阳离子/过渡金属去除技术: 采用 3 支氢型磷酸盐抑制柱, 预先使用 LDH 进行处理, 从而形成磷酸锂盐, 而后

2010 年 2 月 24 日收稿.

\* 通讯联系人.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

3支小柱切换使用,从而起到去除过渡金属阳离子的目的.该装置被推荐放置在自动进样器与样品定量环之间,可比较有效地去除样品中的重金属和其它阳离子.但3支小柱切换使用导致其重现性无法得到保证,目前并未见成功的案例报道.

根据“英兰”渗析原理,只能去除约90%分子量1000道尔顿以上的大分子有机物.污水中大量存在的对离子色谱柱有损伤有机物组分,分子量多在300—800道尔顿之间,因此使用“英兰”渗析技术,无法去除这些有机物.

### 2.3 谱睿技术解决方案

选用的谱睿固相萃取小柱,为美国戴安公司生产的顺序装填有HRP聚合物型反相填料和钠型阳离子交换固相萃取填料的在线萃取小柱.即将InGuardHRP小柱和InGuardNa柱合二为一.其中Na型填料部分,采用苯乙烯-二乙烯基苯的聚合物填料,磺酸钠盐作为交换基团.半径大于钠离子的阳离子,如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等重金属、过渡金属、碱土金属均与交换基团发生离子交换反应,被钠离子所取代.

而HRP型填料部分,采用了含有疏水性反相树脂的二乙烯基苯聚合物填料.该填料具有很强的水可湿性,因此水溶性被测组分不会有任何损失.其去除机理为填料对疏水性组分的吸附,对于芳香烃类物质、长碳链有机物、脂肪等有机物的去除效率均在99.998%以上.

在InGuardHRP/Na固相萃取小柱前加装InGuard在线高压过滤器,可有效去除样品中的颗粒物.

谱睿样品前处理技术,基于双阀切换技术.所有前处理过程全部发生在两个六通阀之间,泵将去离子水推过第二个六通阀,进样到定量环中的样品被去离子水顺序推过高压过滤器、HRP树脂和Na型阳离子交换树脂.最后进入第一个六通阀的大定量环中.通过计算阀前进样死体积,调整阀切换时间,可保证小定量环中样品完全进入大定量环中.每次进样只有25 $\mu\text{L}$ 样品经过过滤器和SPE小柱,因此每个过滤器及小柱的寿命均相比离线方法大大延长.另外,过滤器及InGuard小柱一直处于去离子水冲洗状态,因此离子残留值极低.

经InGuardHRP/Na固相萃取小柱在线处理过的样品,适于进样离子色谱.

### 2.4 重现性、回收率及线性实验

在选定的方法条件和色谱条件下,对不同类型的污水样品分别进行了测试.每种样品连续进样10针,并对标准加入甲酸离子、氯离子和硫酸离子的样品溶液进行重现性和回收率的考察.实验结果表明,3种离子重复进样峰高相对标准偏差均小于2.5%,加标回收率均在88%—100%范围内.通过标准曲线进行校准,计算出实际污水样品中阴离子及有机酸的浓度.甲酸盐、氯离子、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐和磷酸盐的标准曲线均可跨越2个数量级,线性相关系数均大于0.998.

### 2.6 方法长期试验测试

选用不同类型的污水样品,包括含Ni污水、含Fe(III)污水、含Cr(III)污水、含Cu污水等连续进样500次,色谱柱柱压、各离子峰保留时间、峰高、峰面积,各组分峰间分离度,峰型均未见变化.因此建议每500次进样,离线再生或更换InGuardHRP/Na小柱.

## 3 结论

选用谱睿技术进行在线样品前处理,可以对不同类型含金属的污水样品直接进样.在线样品前处理技术,除了可以去除污水样品中的金属外,还可有效去除疏水性有机物和颗粒物,最大程度上避免了样品基体对色谱系统的污染.减小了人为操作带来的误差.对于不同类型的污水样品进行分析的结果表明,该方法具有较强的可操作性,具备一定的可靠性.长期试验结果表明该技术成本较低,可用于长期操作和实验室推广.