

文章编号: 0254-5357(2010)04-0341-04

利用谱睿(Pre)技术超大体积进样抑制型电导离子色谱法检测超纯水中 ng/L 级阴离子

戴 珏¹, 王 炯¹, 杨 静¹, 张夕虎², 刘 肖^{2*}

(1. 上海市计量测试技术研究院, 上海 201203; 2. 戴安中国有限公司产品部, 北京 100085)

摘要: 利用谱睿(Pre)自动样品前处理技术, 10 mL 超大体积进样, 对超纯水样品进行在线预浓缩, 检测了电厂水中 ng/L 级的超痕量阴离子。选择的离子色谱条件为: 高容量氢氧化物选择性 IonPac AS18 阴离子交换色谱柱, 淋洗液发生装置在线产生氢氧化钾进行梯度淋洗, 抑制型电导检测。该方法选用的自动在线水纯化装置 CIRA 可以将电导池流出的“废液”进行在线纯化, 纯化后的高纯去离子水作为载体将十通阀上大定量环中的样品冲入到六通阀上的超低压浓缩柱上, 最后运用阀切换技术实现进样。在提供稳定的系统空白的同时, 该方法还具备自动化程度高、操作简单、重现性好、灵敏度高、系统稳定、节约时间、成本低廉等多方面特点。方法参数为: 对于电厂水样品, 常见阴离子的检出限($s/N=3$)均低于 2 ng/L, 线性相关系数均大于 0.999, 方法精密度(RSD, $n=10$)为 1.151% ~ 3.347%。经中、日、韩、泰、美等多个实验室共同验证, 该方法可靠实用, 可以应用于火电厂和核电厂超纯水中阴离子的检测。

关键词: 抑制型电导离子色谱法; 谱睿(Pre)在线样品处理技术; 超纯水; ng/L 级阴离子

中图分类号: O657.75; P641

文献标识码: A

Determination of Trace Anions in Ultrapure Waters by Suppressed Conductivity Ion Chromatography with Pre On-line Sample Preparation Technique

DAI Jue¹, WANG Jiong¹, YANG Jing¹, ZHANG Xi-hu², LIU Xiao^{2*}

(1. Shanghai Institute of Measurement and Testing Technology, Shanghai 201203, China;

2. CABU Product Management, Dionex China Corp., Beijing 100085, China)

Abstract: An ion chromatographic method with the automatic sample pretreatment (on-line pre-concentration) technique combined with ultra-large volume sample injection (10 mL) for the determination of trace anions (ng/L level) in ultra pure waters from power plants was established. The high capacity hydroxide-selectivity IonPac AS18 anion exchange column, Eluent Generator (EG) which automatically and on-line produce gradient KOH eluent, and suppressed conductivity detector were used for the separation and detection of anions. A new on-line water purification technique and equipment, CIRA device, was introduced to ion chromatographic system, which on-line purified the “waste solution” from conductance cell. The purified high grade de-ionized water flushed the sample from large loop in ten-port valve to the low pressure concentrator in six-port valve and then the sample injections were achieved through the valve-switching technique. The new method coupled with

收稿日期: 2009-12-28; 修订日期: 2010-03-09

基金项目: 国家重点基础研究计划(973)项目资助(2003CB415001); 国家自然科学基金项目资助(20577058); 中国科学院优秀博士论文科研基金项目资助

作者简介: 戴珏(1981-), 女, 上海市人, 助理工程师, 从事分析化学研究。E-mail: stesamsharon@hotmail.com。

通讯作者: 刘肖(1980-), 男, 北京市人, 硕士, 从事离子色谱及联用技术研究。E-mail: liuxiao@dionex.com.cn。

CIRA technique can provide the advantages of stable system blank, high automation, easy operation, excellent reproducibility, high sensitivity, good stability, time saving and low cost. The detection limits of the method for anions are lower than 2 ng/L with linear coefficient of higher than 0.999 and precision of 1.151% RSD to 3.347% RSD ($n = 10$). The method has been applied to the determination of trace anions in ultrapure waters from power plants and nuclear power plants.

Key words: suppressed conductivity ion chromatography; Pre on-line sample preparation technique; ultrapure water; trace anion

随着生产工艺的进步以及发电厂对用水要求的提高,很多核电厂甚至部分火电厂已不能满足于使用含有痕量阴离子的高纯水,而仅含有超痕量阴离子的超纯水越来越得到各个电厂的青睐。对于传统意义的离子色谱而言,只能检测到水中痕量阴离子,即 $\mu\text{g/L}$ 级的阴离子,面对现在愈来愈流行使用的超痕量阴离子 (ng/L 级),则很难检出。

对于超痕量阴离子的分析,面临着两个难题,一是灵敏度问题,二是系统空白的问题。由于电导检测器原理的缘故^[1],电导检测器对于一般分析而言很难达到低 ng/L 级,而绝大多数应用都集中在 $\mu\text{g/L}$ 级到 mg/L 级的范围之内^[2],很少见使用电导检测器检测 ng/L 级样品的报道。史亚利等^[3]尝试大体积直接进样法检测了低 $\mu\text{g/L}$ 或高 ng/L 级的痕量阴离子,但是高 ng/L 与低 ng/L 至少相差 1.5 个数量级,常规的大体积进样也无法满足超纯电厂水的分析,而离子色谱的特点又不允许无限量地扩大直接进样的体积,因此预浓缩技术就需要发挥其独特作用了。

常见的预浓缩技术主要分为在线预浓缩和离线预浓缩,对于超痕量离子的分析,离线预浓缩多数存在抗污染能力差等问题,因此不在考虑的范围之内,而在线预浓缩则需要进行巧妙的设计,才能同时顾及效率和准确度这对矛盾。基于这个原因,本文在前人阀切换工作^[4-5]的基础上,推出了自动在线水纯化装置 CIRA,并将其与本实验阀切换的经验相结合^[6-8],设计了一套全新的在线浓缩装备和切换程序,只需在标准配制的离子色谱基础上增加一个十通阀、一个大定量环、一个超低压浓缩柱和一个 CIRA 纯化装置。在谱睿(Pre)技术的基础上,超大体积进样,采用抑制型电导离子色谱法检测超纯水中 ng/L 级阴离子^[9-10],即可在 30 min 内完成对一个样品的分析,在检测出低 ng/L 的阴离子的同时,给出接近纯粹的系统空白。该方法得到了戴安公司美国应用总部、亚太区技术中心总部、韩国某著名电子品牌检测实验室、日本某著名电子品牌检测实验室(应上述两家日韩公司要求,本文

隐去公司名称)及中国科学院生态环境研究中心国家重点实验室的共同验证,认为可以应用于电厂水中超痕量阴离子的检测工作。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Dionex ICS-3000 离子色谱仪及 AS-HV 大体积自动进样器(美国 Dionex 公司)。Chromeleon 6.8 中文版色谱工作站。十通阀购自 Rheodyne 公司,CIRA-11A 装置由美国 Dionex 公司提供。

阴离子标准储备溶液(1000 mg/L)购自国家标准物质研究中心。

本实验室样品由国内某火力发电站提供。

所有用水均为 Millipore 公司纯水仪产生的去离子水(电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 色谱条件

分离柱:Dionex IonPac AS18 分离柱和 IonPac AG18 保护柱,淋洗液自动发生装置在线产生 $1\sim35\text{ mmol/L}$ KOH 梯度淋洗。梯度程序列于表 1。在 $-5.5\sim0\text{ min}$ 时间段,KOH 浓度降低为 1 mmol/L ,可将体系浓度降低并进行平衡,为下一针进样准备。特别说明的是,使用梯度淋洗,可灵活改善目标组分的分离状况,并通过程序后半段高浓度冲洗来缩短总分析时间。

表 1 AS18 色谱柱梯度程序

Table1 The gradient method for AS18 column

淋洗时间 t/min	$c(\text{KOH})/$ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	淋洗时间 t/min	$c(\text{KOH})/$ $(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
-5.5	1	14	35
0	1	18	35
10	12		

ASRS 300 阴离子高压抑制器(可耐受超过 10 MPa 背压),外接水模式,TAC ULP-1 超低压浓缩柱(背压低于 2 MPa),淋洗液流速 1.0 mL/min ,大体积定量环体积 20 mL ,小定量环体积 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。

仪器结构如图 1 所示。

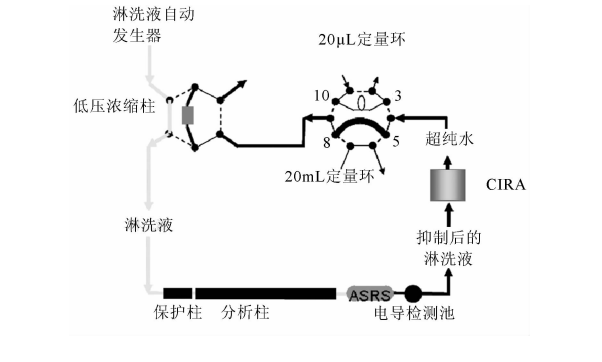


图 1 利用带 CIRA 装置的谱睿(Pre) - 离子色谱系统流程
Fig. 1 The ion chromatography flowchart of Pre on-line sample preparation technique with CIRA

左侧—六通阀中液体走虚线管路时为 Load 状态，
走实线管路时为 Inject 状态；
右侧—十通阀中液体走实线管路时为位置 1，
走虚线管路时为位置 2。

2 结果与讨论

2.1 CIRA 装置概述

在线电解水纯化装置 (CIRA) 为 Dionex 公司最新推出的技术, 将 CIRA 装于电导池之后, 利用电解水的原理将电导池中流出的“废液”进行在线纯化, 以得到为双阀切换上样提供动力的高纯去离子水。该装置相关原理见文献[7]。

本实验在 CIRA 装置后的十通阀上连接一大一小两个定量环, 使用一套系统进行痕量样品分析或常规样品分析的切换, 同时具有系统校准功能 (如 2.3 节讨论)。CIRA 装置纯化后的水, 可以作为系统空白进样, 也可以作为载体, 将大或小定量环中的样品推入到六通阀的浓缩柱上, 完成上样。在 CIRA 被研制出之前, 如果需要完成上述工作, 必须加一个额外的淋洗液泵, 存在成本较高和可能的泵污染问题, 带有 CIRA 装置的谱睿 (Pre) 设备, 具备在线纯化的功能, 很好地解决了上述问题, 可得到近乎纯粹的系统空白谱图 (如图 2 所示)。

2.2 在线进行系统校准

一般情况下, 在配制 ng/L 级的标准溶液时很难保证准确性和重现性。除了对操作者的要求非常高外, 对环境的要求也是非常苛刻的。在本文的实验设计中, 推荐了一种只需手工配制浓度 μg/L 级的标准溶液, 就可完成 ng/L 级标准曲线制作的方法。由于十通阀上安装有 2 个定量环, 体积分别为 20 mL 和 20 μL, 二者的比例应恰好为 1000 : 1, 因此进样

20 μL 20 μg/L 的标准溶液, 相当于进样 20 mL 20 ng/L 的标准溶液。当然 20 μL 和 20 mL 的定量环的体积比还需通过一定手段进行校准。

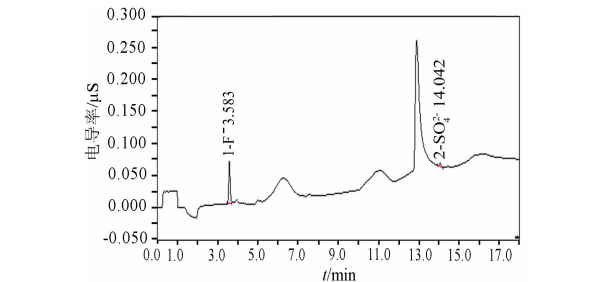


图 2 带有 CIRA 装置的谱睿(Pre)离子色谱系统空白
Fig. 2 Chromatogram of blank by Pre on-line sample preparation technique with CIRA

F⁻ 浓度为 7.1 ng/L, SO₄²⁻ 浓度为 3.7 ng/L, 其余峰为系统峰或碳酸盐的峰。

本文选用的校准方法如下。

准确配制 20 ng/L 阴离子标准溶液, 通过 20 μL 定量环进样分析, 记录峰高, 再将该标准溶液准确稀释 1000 倍后, 通过 20 mL 定量环进样分析, 记录峰高, 最后通过以下公式计算两个定量环的体积比。

$$\frac{\text{大定量环体积}}{\text{小定量环体积}} = \frac{\text{大定量环进样检测峰高} \times 1000}{\text{小定量环进样检测峰高}}$$

根据公式计算, 本实验大或小定量环的体积比为 1005.4 : 1。本文所有系统校正的数据均按照该比例计算。

制作定量所用标准曲线时, 无需配制多种浓度的标准溶液, 而只需要控制小定量环的进样次数即可实现, 如浓度 1 的色谱图, 是将小定量环进样一次所得, 浓度 2 的谱图可以通过程序控制小定量环进样两次, 依此类推。图 3 为不同浓度标准溶液色谱叠加图。阴离子浓度、线性相关系数列于表 2。

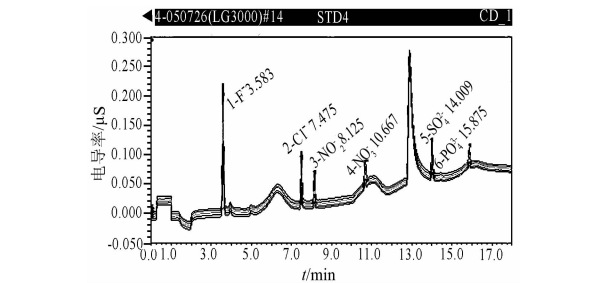


图 3 制作标准曲线不同浓度常见阴离子标准叠加色谱
Fig. 3 Chromatogram of different standards by Pre on-line sample preparation technique with CIRA

表2 被测阴离子标准曲线相关参数^①

Table 2 Parameters of standard curves of analyzed anions

被测物	$\rho_B/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$					线性相关系数
	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	
F^-	9.95	19.89	29.84	39.79	49.73	0.9998
Cl^-	9.95	19.89	29.84	39.79	49.73	0.9990
NO_2^-	9.95	19.89	29.84	39.79	49.73	0.9996
NO_3^-	9.95	19.89	29.84	39.79	49.73	0.9991
SO_4^{2-}	9.95	19.89	29.84	39.79	49.73	0.9991
PO_4^{3-}	9.95	19.89	29.84	39.79	49.73	0.9997

① 所有浓度点均通过在小定量环进样1~5次10 μg/L混合标准溶液实现。

2.3 重现性和检出限

在选定的色谱条件下,10 ng/L混合标准溶液连续10次进样分析,计算相对标准偏差(RSD),结果列于表3。根据 $s/N=3$ 计算检出限,结果列于表3。连续10次进样叠加色谱图如图4所示。

表3 方法重现性和检出限

Table 3 Reproducibility and detection limits of the method for anions

被测物	10 ng/L 标准溶液重现性 RSD/%	检出限 $L_D/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	被测物	10 ng/L 标准溶液重现性 RSD/%	检出限 $L_D/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$
F^-	2.734	0.26	NO_3^-	2.286	0.93
Cl^-	1.173	0.36	SO_4^{2-}	1.151	1.11
NO_2^-	3.347	0.61	PO_4^{3-}	2.868	1.38

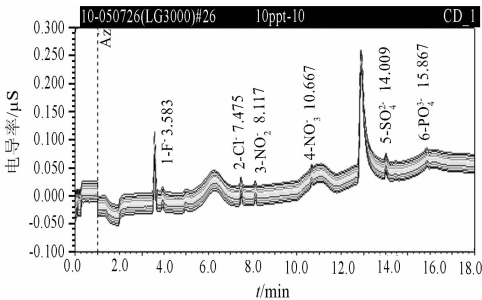


图4 10 ng/L标准溶液连续10次进样叠加色谱

Fig.4 Chromatogram of standards (10 ng/L) by Pre on-line sample preparation technique with CIRA (10 times)

3 结语

本文创新性开发出一种使用谱睿(Pre)技术对电厂超纯水中的阴离子进行检测的离子色谱技

术。核心为在线电解水纯化装置(CIRA),即可以利用废液生成上样和富集所需的高纯水,在实现最大自动化的情况下,完成ng/L甚至pg/L级阴离子的分析,将传统意义离子色谱的灵敏度提高了数百倍。与此同时,由于最低限度地降低了系统空白,为超痕量阴离子的分析提供最大的保障。

超痕量分析的过程中,保证了系统空白,无疑会对系统性能产生质的提高。本研究进行的一系列标准品和痕量样品分析测试过程中,得到了很好的线性和重现性结果,充分说明该系统的稳定性和精确性完全可以满足超痕量分析的要求。该系统以传统离子色谱系统为框架,进行简单的升级即可。便于推广,操作简便。

4 参考文献

[1] 牟世芬,刘克纳,丁晓静.离子色谱方法及应用[M]. 2版.北京:化学工业出版社,2005:135-137.

[2] 贾丽,刘肖.全新离子色谱柱-抑制型电导法检测饮用水中痕量溴酸盐[J].环境化学,2006,25(6):793-795.

[3] 史亚利,蔡亚岐,刘京生,牟世芬,温美娟.大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐[J].分析化学,2005,33(8):1077-1080.

[4] 吕海涛,牟世芬,童沈阳.整合离子色谱法分析复杂基体中痕量金属离子的研究[J].色谱,1998,16(2):100-105.

[5] 牟世芬,Archava Siriraks, Rivie J M.整合离子色谱法分析复杂基体中痕量镧系元素的研究[J].色谱,1994,12(3):166-170.

[6] 刘肖,王碗,蔡亚岐,牟世芬.利用谱睿(Pre)离子色谱技术实现对复杂基体中过渡金属和镧系元素的分离和制备[J].岩矿测试,2007,26(3):176-182.

[7] 刘肖,史亚利, Archava Siriraks, Mike Kinderman.利用谱睿(Pre)技术抑制型电导离子色谱法检测土壤中的碘[J].岩矿测试,2007,26(6):446-450.

[8] 刘肖,邢志,张夕虎,牟世芬,黄秀.利用谱睿(Pre)在线样品前处理技术检测高碳酸盐基体中阴离子[J].岩矿测试,2010,29(3):263-266.

[9] 贾丽,刘肖.全新离子色谱柱-抑制型电导法检测饮用水中痕量溴酸盐[J].环境化学,2006,25(6):793-795.

[10] 张振清,阮金秀.微柱高效液相色谱大体积进样技术[J].色谱,1993,11(4):255-256.