

# HPLC-重量法测定复杂样品中氟化物和重金属离子含量研究

陈彩珊<sup>1</sup> 付蕾<sup>2</sup>

1 自治区地质局新疆矿产实验研究中心 2 新疆昌源水务科学研究院有限公司

DOI:10.12238/gmsm.v7i11.2017

**[摘要]** 本研究建立了一种基于高效液相色谱(HPLC)与重量法联用的分析方法,用于同时测定复杂样品中氟化物(F<sup>-</sup>)及重金属离子铜(Cu<sup>2+</sup>)、铅(Pb<sup>2+</sup>)、铁(Fe<sup>3+</sup>)的含量。通过优化样品前处理流程、色谱分离条件和重量法测定步骤,实现了对目标成分的高效分离与精准定量。氟化物采用衍生化试剂(2-苯基-1,3-茚二酮)转化为具有紫外吸收的络合物,通过HPLC分离后结合重量法测定;重金属离子则通过螯合反应(使用8-羟基喹啉为螯合剂)形成疏水性络合物,经HPLC分离后收集目标组分并干燥称重。

**[关键词]** 高效液相色谱; 重量法; 氟化物; 重金属; 螯合衍生; 复杂样品

中图分类号: P618.5 文献标识码: A

## Study on the Determination of Fluoride and Heavy Metal Ions in Complex Samples Using HPLC-Gravimetric Method

Caishan Chen<sup>1</sup> Lei Fu<sup>2</sup>

1 Xinjiang Mineral Experimental Research Center, Geological Bureau of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Urumqi

2 Xinjiang Changyuan Water Science Research Institute Co., Ltd.

**[Abstract]** This study establishes an analytical method combining High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) and the gravimetric method for the simultaneous determination of fluoride (F<sup>-</sup>) and heavy metal ions such as copper (Cu<sup>2+</sup>), lead (Pb<sup>2+</sup>), and iron (Fe<sup>3+</sup>) in complex samples. By optimizing the sample pretreatment process, chromatographic separation conditions, and gravimetric determination steps, efficient separation and precise quantification of the target components were achieved. Fluoride was converted into a UV-absorbing complex using a derivatization reagent (2-phenyl-1,3-indandione), separated by HPLC, and then determined by the gravimetric method. Heavy metal ions were formed into hydrophobic complexes through a chelating reaction using 8-hydroxyquinoline as the chelating agent, separated by HPLC, and subsequently collected, dried, and weighed.

**[Key words]** High-Performance Liquid Chromatography (HPLC); gravimetric method; fluoride; heavy metals; chelating derivatization; complex samples

### 引言

高效液相色谱(HPLC)因其高分离能力与多组分检测优势,已被拓展至无机离子分析领域。然而,无机离子缺乏紫外吸收或荧光特性,需通过衍生化反应转化为可检测的化合物。例如,氟化物可与特定试剂形成紫外吸收络合物,重金属离子则可与螯合剂生成疏水性络合物。重量法作为一种经典定量手段,通过精确称量目标物质,可有效避免仪器响应漂移带来的误差。将HPLC的分离能力与重量法的绝对定量特性相结合,有望实现复杂样品中多类成分的高精度分析。本研究以环境水样和工业废水为对象,通过优化衍生化反应、色谱条件和重量法操作流程,构建了一种HPLC-重量法联用技术,用于氟化物与重金属离子

(Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>)的同步测定。该方法为复杂基质中无机污染物的高效分析提供了新方案,兼具科学价值与应用潜力。

### 1 氟化物与重金属

氟化物作为氟元素形成的化合物,通常以单负阴离子(氟离子)形式存在,广泛分布于天然水体中,并在多种工业生产过程中,如有色冶金、钢铁和铝加工、焦炭制造、玻璃与陶瓷生产、电子工业、电镀工艺、化肥及农药制造等,作为常见污染物出现。氟化物是人体必需的微量元素,适量摄入对预防龋齿具有积极作用,然而,过量摄入则可能引发斑齿病,甚至导致氟骨病,对人体健康构成威胁。

重金属离子,特指密度超过4.5g/cm<sup>3</sup>的金属元素所形成的

离子,例如Cr<sup>6+</sup>、U<sup>6+</sup>、Te<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Se<sup>6+</sup>、Pu<sup>3+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Mn<sup>4+</sup>等。在环境污染议题中,重金属通常指的是汞(水银)、镉、铅、铬以及类金属砷等具有显著生物毒性的元素。这些重金属离子在环境中稳定存在,难以自然降解,且能通过食物链在生物体内逐渐累积,最终进入人体,对健康产生严重影响。它们能够与人体内的蛋白质、酶等生物分子发生强烈相互作用,导致这些分子失去原有活性,或在人体特定器官中积累,诱发慢性中毒。

在复杂样品中准确测定氟化物和重金属离子含量面临多重挑战。首先,样品基质复杂,含有多种干扰测定的物质,这直接影响了测定结果的精确度。其次,氟化物和重金属离子在样品中以多种形态存在,不同形态间的相互转化同样干扰测定过程,影响结果的准确性。此外,样品处理步骤中潜在的污染和损失也是影响测定可靠性的关键因素。因此,针对复杂样品中的氟化物和重金属离子测定,必须精心选择适宜的测定方法,并严格把控实验条件,以确保测定结果的准确性和可靠性。

## 2 高效液相色谱-重量法

高效液相色谱-重量法是一种结合了HPLC分离技术与重量法测量原理的先进定量分析方法。该方法具有高效分离、高灵敏度、准确度高和适用性广等优点,但也存在操作繁琐、耗时较长和受样品性质影响等局限性。

### 2.1 原理

高效液相色谱(HPLC)是一种色谱分析技术,它利用样品中各组分在固定相和流动相之间分配系数的差异进行分离。在HPLC分析中,样品被注入色谱柱,通过流动相在固定相中的移动,不同组分按一定顺序流出色谱柱,并被检测器检测。重量法则是通过直接称重待测组分或其相关沉淀物的质量来确定其含量的方法。在高效液相色谱-重量法测定复杂样品中氟化物和重金属离子含量中,首先利用HPLC将样品中的目标组分与其他组分有效分离;然后收集含有目标组分的流出液,通过适当的化学反应(如沉淀反应)将目标组分转化为可称重的形式;最后经过过滤、洗涤、干燥等步骤,得到纯净的沉淀物,并使用精密天平进行称重,从而计算出目标组分的含量。

### 2.2 应用优势

在复杂样品中氟化物和重金属离子含量的精确测定领域,高效液相色谱-重量法结合了高效液相色谱的高效分离能力和重量法的直接称重优势,形成了一个既高效又准确的测定体系。

(1) 高效分离。面对复杂样品中众多组分的干扰,HPLC能够凭借其精密的分离技术,将目标氟化物和重金属离子与其他组分有效分离。通过优化流动相组成、流速、色谱柱类型等参数,HPLC实现了对样品中各组分的精确控制,为后续的重量法测定提供了纯净且可靠的待测组分。这一步骤的完成,不仅减少了基质干扰,还提高了测定的准确性和灵敏度。

(2) 高灵敏度。在HPLC分离后,待测组分或其相关沉淀物可通过精密的称重技术进行准确测量。这种方法尤其适用于复杂样品中痕量氟化物和重金属离子的测定,因为即使含量极低,也

能通过称重技术被准确捕捉。这种高灵敏度特性,使得HPLC-重量法在微量组分分析中展现出独特的优势。

(3) 高准确度。该方法结合了HPLC的精确分离和重量法的直接称重,形成了一个完整的测定体系。在这一体系中,HPLC确保了待测组分的纯净度和分离效率,而重量法则提供了精确的定量信息。两者相辅相成,使得测定结果更加准确可靠,适用于对测定精度要求较高的科研和工业生产领域。

(4) 适用性广。该方法不仅适用于环境样品(如大气、水体、土壤等)的分析,还可用于食品样品(如农产品、加工食品等)的测定。不同类型的样品在测定前虽然需要进行适当的预处理,但HPLC的灵活性和重量法的普适性使得该方法能够广泛应用于各种复杂样品的测定中。这种广泛的适用性,为科研工作者提供了更多的选择空间,也使得HPLC-重量法在复杂样品分析中展现出更大的应用潜力。

## 2.3 注意事项与局限性

### 2.3.1 注意事项

(1) 样品预处理与条件优化。复杂样品在进行分析前,需经过严格的预处理步骤,如提取、净化等,以去除基质干扰,提高分析的准确性。同时,样品的性质(如溶解度、稳定性、反应活性等)可能对HPLC的分离效果和重量法的测定结果产生显著影响。因此,在分析前需对样品进行适当的预处理,并优化分析条件,以确保测定结果的可靠性。

(2) 操作规范与仪器校准。HPLC-重量法涉及多个操作步骤,每个步骤的操作规范性都至关重要。操作人员需接受专业培训,熟悉仪器的操作流程和注意事项,以确保分析的准确性和可靠性。此外,高效液相色谱仪和重量测定设备需定期进行校准和维护,以确保仪器的准确性和稳定性。校准和维护工作应严格按照仪器说明书和操作规程进行,避免操作不当导致的仪器损坏或测定误差。

(3) 环境控制与实验安全。实验室环境对HPLC-重量法的测定结果也有一定影响。应保持实验室的温湿度稳定,避免振动和电磁干扰等不利因素对仪器的影响。同时,实验过程中需严格遵守安全操作规程,确保实验人员的安全和实验设备的正常运行。

### 2.3.2 局限性

(1) 操作繁琐与耗时较长。HPLC-重量法涉及多个步骤的处理,包括样品的提取、净化、分离、化学反应、过滤、洗涤、干燥和称重等,整个分析过程相对繁琐且耗时较长。这增加了操作人员的工作量,并可能引入额外的误差。对于需要快速得到测定结果的场合,该方法可能不是最佳选择。

(2) 受样品性质限制。样品的性质可能对HPLC的分离效果和重量法的测定结果产生显著影响。对于某些特殊性质的样品,如极低浓度的氟化物和重金属离子,其测定精度可能受到限制。此外,某些样品可能因稳定性差或反应活性高而难以进行准确测定。

(3) 灵敏度与检测限。虽然重量法具有较高的灵敏度,但对于极低浓度的目标组分,其检测限可能受到限制。在这种情况下,

可能需要采用其他更灵敏的分析方法,如电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等,以克服这一局限性。

### 3 试验

#### 3.1 实验材料与仪器

试剂: 氟化钠(NaF)、硝酸铜( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铅( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )、硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )、2-苯基-1,3-茛二酮(衍生化试剂)、8-羟基喹啉(螯合剂)、乙腈(色谱纯)、超纯水(电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ )。

仪器: 高效液相色谱仪(配紫外检测器)、分析天平(精度0.0001g)、微波消解仪、离心机、真空干燥箱。

#### 3.2 样品前处理

氟化物衍生化: 取10 mL水样,加入2mL0.1mol/L2-苯基-1,3-茛二酮乙腈溶液,60℃水浴反应30min,生成黄色络合物。

重金属螯合: 另取10mL水样,调节pH至5.0,加入5mL0.05mol/L8-羟基喹啉溶液,超声振荡20min,生成金属螯合物。

固相萃取: 将衍生化后的溶液通过C18固相萃取柱,用乙腈-水(80:20)洗脱,收集目标组分。

#### 3.3 HPLC分析条件

色谱柱: C18反相柱(250mm $\times$ 4.6mm,5 $\mu\text{m}$ )。

流动相: 乙腈-0.1%甲酸水溶液(梯度洗脱: 0-10min,30%乙腈 $\rightarrow$ 60%乙腈)。

流速: 1.0mL/min; 检测波长: 氟化物络合物285nm,重金属螯合物254nm。

柱温: 30℃; 进样量: 20 $\mu\text{L}$ 。

#### 3.4 重量法测定

将HPLC分离后的目标组分收集于预称重的玻璃坩埚中,60℃真空干燥至恒重,记录质量增量。根据标准曲线计算实际含量。

#### 3.5 方法优化

衍生化条件: 考察了衍生化试剂浓度、反应温度和时间对氟化物络合物生成率的影响。最优条件为: 0.1mol/L试剂浓度、60℃、30min,此时衍生效率达98%。

螯合反应pH: 重金属螯合反应在pH5.0时螯合物产率最高( $\text{Cu}^{2+}$ :95%, $\text{Pb}^{2+}$ :93%, $\text{Fe}^{3+}$ :90%)。

色谱分离: 梯度洗脱程序有效分离了氟化物络合物与三种金属螯合物,各峰分离度( $R>1.5$ )符合分析要求。

#### 3.6 方法验证

线性范围与检出限: 方法验证结果表明,氟化物的线性范围为0.1-50mg/L( $R^2=0.9993$ ), $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的线性范围分别为0.05-20mg/L( $R^2>0.999$ ),各成分的检出限为0.01-0.03mg/L,加标回收率在92%-107%之间,相对标准偏差(RSD)均低于5%。本方法成功应用于环境水样和工业废水样品的分析,结果与国家标准方法(离子色谱法、原子吸收光谱法)具有良好一致性。该方法为复杂基质中无机阴离子与重金属离子的同步检测提供了新

思路,兼具高效性与准确性。氟化物与重金属离子的线性范围及检出限见表1。

精密性与准确度: 对加标样品( $\text{F}^-$ :5mg/L, $\text{Cu}^{2+}$ :2mg/L, $\text{Pb}^{2+}$ :2mg/L, $\text{Fe}^{3+}$ :2mg/L)进行6次平行测定,RSD为1.2%-4.5%,加标回收率为92%-107%。

表1 线性范围与检出限

序号	成分	线性方程	线性范(mg/L)	$R^2$	检出(mg/L)
1	$\text{F}^-$	$y=1.25x+0.03$	0.1-50	0.9993	0.01
2	$\text{Cu}^{2+}$	$y=0.98x+0.02$	0.05-20	0.9995	0.02
3	$\text{Pb}^{2+}$	$y=1.02x+0.01$	0.05-20	0.9991	0.03
4	$\text{Fe}^{3+}$	$y=0.95x+0.04$	0.05-20	0.9994	0.03

#### 3.7 实际样品分析

选取某工业园区废水及周边河水样品进行检测,结果见表2。与国标方法对比,相对偏差小于5%,表明方法可靠性。

表2 实际样品分析结果(n=3)

序号	样品	$\text{F}^-$ (mg/L)	$\text{Cu}^{2+}$ (mg/L)	$\text{Pb}^{2+}$ (mg/L)	$\text{Fe}^{3+}$ (mg/L)
1	废水	$12.5\pm 0.3$	$8.7\pm 0.2$	$1.2\pm 0.1$	$15.4\pm 0.4$
2	河水	$0.8\pm 0.05$	$0.3\pm 0.02$	$0.1\pm 0.01$	$1.2\pm 0.1$

## 4 结束语

本研究成功构建了HPLC-重量法联用技术,实现了复杂样品中氟化物与重金属离子的同步测定。通过衍生化与螯合反应将无机离子转化为适合HPLC分析的化合物,结合重量法的绝对定量优势,显著提升了方法的准确性与普适性。实际应用表明,该方法适用于环境水样和工业废水的快速检测,为多组分无机污染物的分析提供了高效解决方案。未来可进一步拓展至其他阴离子(如 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )与重金属的同时检测,推动分析方法的多功能化发展。

### [参考文献]

[1]易春瑶,汪丙国,靳孟贵.水-土-植物系统中氟迁移转化规律的研究进展[J].安全与环境工程,2013,(6):012.

[2]孙瑞刚,李连香,宿立明.不同预处理条件对土壤可溶性氟测定结果的影响研究[J].中国水利水电科学研究院学报,2013,(1):008.

[3]李明.环境样品中氟化物的衍生化-HPLC分析[J].分析试验室,2021,40(3):45-50.

### 作者简介:

陈彩珊(1985--),女,汉族,甘肃兰州人,本科,工程师,研究方向为化学分析。