

离子色谱法同时测定降水中的常见阴离子

刘 怡^{1,2}, 唐 燕², 许 涛¹, 宋之光¹

(1 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2 华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要:利用离子色谱仪同时测定降水中的3种有机酸根离子和4种无机阴离子,通过对分析条件的优化,确定了最佳的色谱条件:以4.0 mmol/L Na₂CO₃与1.0 mmol/L NaHCO₃为流动相,流速0.8 mL/min作等度洗脱,在10 min内实现基线分离并完成电导检测。7种组分的检测限在0.5~20.0 nmol/L之间,线性范围跨越2个数量级以上。该方法用于雨水样品的分析,结果表明:平均加标回收率为92.1%~106.2%,相对标准偏差0.30%~4.03%。

关键词:离子色谱;降水;阴离子

中图分类号:O657.75

文献标识码:A

文章编号:1001-411X(2006)04-0106-03

Simultaneous Determination of Anions in Rainwater by Ion Chromatography

LIU Yi^{1,2}, TANG Yan², XU Tao¹, SONG Zhi-guang¹

(1 State Key Lab of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2 College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: A method for simultaneous separation and determination of 3 organic acids and 4 anions in rainfall samples by ion chromatography coupled with conductimetric detection was proposed. The 7 analytes were separated by isocratic elution with the mobile phase of 4.0 mmol/L Na₂CO₃ and 1.0 mmol/L NaHCO₃ at a flow rate of 0.8 mL/min, and were detected directly by conductimetric detector. Under the optimized conditions, the detection limits for 7 analytes were 0.5–20.0 nmol/L. The linear ranges were beyond two orders of magnitude. The analytical method had been applied to the determination of 7 anions in rainfall samples. The recovery (92.1%–106.2%) and RSD (0.30%–4.03%) results were obtained.

Key words: ion chromatograph; rainfall; anions

大气降水中的硫酸盐、硝酸盐、氯化物以及少量的有机酸是大气的主要污染物和对流层化学转化的重要产物,这些水溶性的阴离子因其吸湿性影响云凝结核的数量,从而对大气的质量、辐射平衡、降水酸度和人体健康,甚至对全球气候都会产生影响。因此,分析降水中的水溶性阴离子组分,有助于研究大气的质量状况与区域环境的污染特征,为了解水溶性离子对气候变化的直接和间接影响提供科学依据。离子色谱法已广泛应用于大气气溶胶和降水中的离子测定,等度洗脱多见于无机阴离子的分析,梯度洗脱同时测定有机酸和无机阴离子已有报道。本文采用离子色谱的等度洗脱方式,选择最佳的测定

条件,同时测定降水中常见的3种有机酸根离子和4种无机酸阴离子,该方法操作简便、快速、准确、灵敏度高,能满足降水样品的分析测定,为探明大气中水溶性离子的来源、传输和转化奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

Metrohm761型便携式离子色谱仪配电导检测器和离子色谱交换柱 Metrosep Anion Supp 5(6.1006.510); Millipore 纯水系统;万分之一电子天平; Auto ScienceAL系列溶剂过滤器;以顶端加滤芯(0.45 μm)的国产一次性医用注射器(2 mL)作为进样器。

收稿日期:2005-09-07

作者简介:刘 怡(1966—),女,副教授,博士研究生,E-mail:liuyilucia@scau.edu.cn

基金项目:国家“863”项目(2002AA649020)

以7种大气中常见的水溶性阴离子(HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)作为研究对象,选取优级纯的二水合甲酸钠、三水合乙酸钠、氯化钠、亚硝酸钠、硝酸锂、硫酸铵、草酸钠和18.2 M Ω 超纯水先配制0.1 mol/L的储备液(4℃下长期保存),然后稀释成1 mmol/L的标准溶液(4℃下最多保存1个月),临用前配成不同浓度的混合标准溶液。

1.2 色谱条件

流动相为4.0 mmol/L Na_2CO_3 与1.0 mmol/L NaHCO_3 的混合溶液,真空抽滤(0.45 μm);流速为0.8 mL/min,等度洗脱;阴离子抑制液为50 mmol/L硫酸溶液和去离子水;进样量为100 μL ;柱温为室温;电导检测;外标法以峰高或峰面积定量。

1.3 样品的采集与保存

在中国科学院广州地球化学研究所内无遮蔽处设3个采样点,用塑料漏斗和塑料瓶组成采样器,采样时间以一场降雨的全过程为限,采集的样品立即过滤(0.45 μm),放入冰箱冷冻保存,测定时待融化、摇匀、升至室温后进样。

1.4 方法

启动色谱仪,待基线平稳后方可进样,先用纯水和样品依次冲洗注射器、滤芯及仪器进样的流路,然后再进样。在最佳的实验条件下,10 min内完成7种水溶性阴离子的分离与测定过程。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 流动相的组成 选择适当的流动相是改善

待测离子分离度的有效方法,强保留组分对离子色谱固定相有较强的亲和作用,必须用对固定相亲和力强的淋洗离子(CO_3^{2-})才能将其洗脱下来,但使用强淋洗液容易造成弱保留离子色谱峰的重叠,减低分离度;而弱淋洗离子 HCO_3^- 则能有效地调整强弱保留组分。因此,选用 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 为淋洗液,具有较强的缓冲能力,可同时淋洗一价和多价阴离子。通过改变 HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 的比例,可改变流动相的pH和选择性;改变二者的浓度,可改变淋洗速度而不改变被分离离子的洗脱顺序,达到良好的分离效果,出峰时间也可以避开水负峰的影响且峰形大大改善。

2.1.2 Na_2CO_3 浓度 在其他色谱条件不变的情况下,流动相中 Na_2CO_3 浓度的增大,各组分的保留时间会缩短,尤其是强保留组分(SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)比弱保留组分(HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^-)的变化更为显著。流动相中 Na_2CO_3 浓度的降低有利于相邻峰(HCOO^- 与 CH_3COO^- 、 SO_4^{2-} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)的分离,但随着保留时间的延长,强保留组分呈现出峰高变低、峰形变宽的趋势。为达到保留时间最短和峰形的最佳效果,选择流动相中 Na_2CO_3 的浓度为4.0 mmol/L(图1a、1b)。

2.1.3 NaHCO_3 浓度 流动相中 NaHCO_3 浓度的增大也能使各组分的保留时间缩短,虽然不如流动相中 Na_2CO_3 浓度的影响那样显著,但 NO_2^- 后面的系统峰会随 NaHCO_3 浓度增大而逐渐消失,因此选择 NaHCO_3 浓度为1 mmol/L(图1c、1d)。

2.1.4 流速 流动相的流速对分离组分的谱带、保

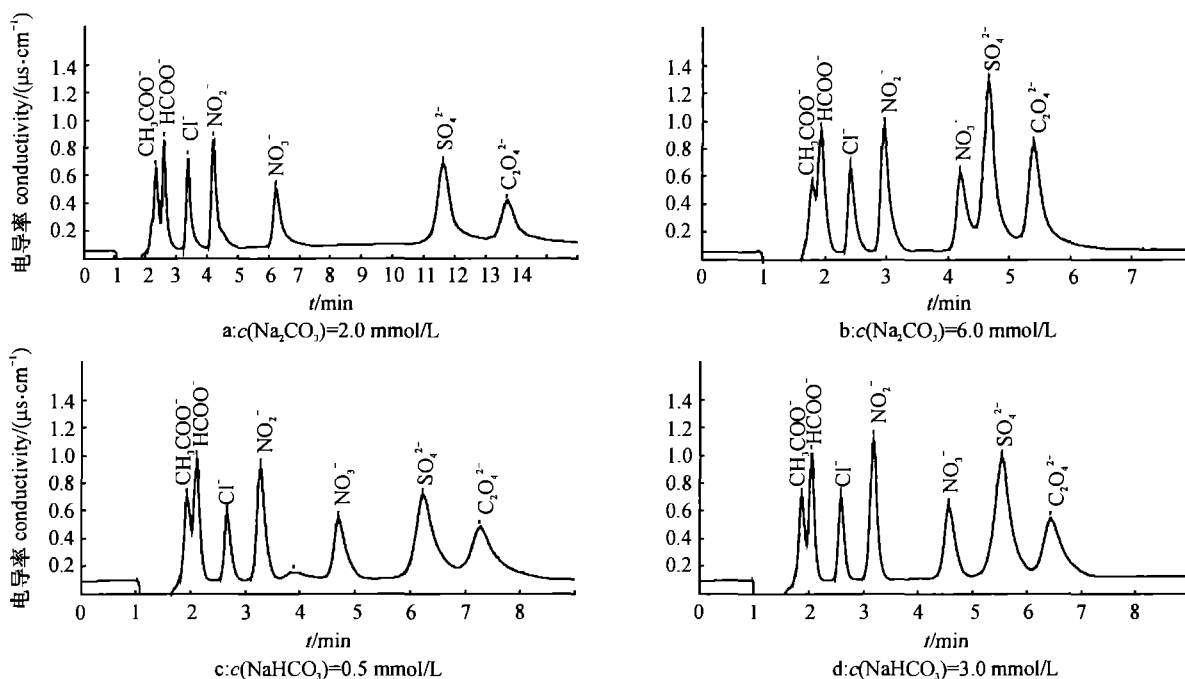


图1 流动相中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 浓度对各组分保留时间和分离度的影响

Fig. 1 Effects of Na_2CO_3 and NaHCO_3 content on retention time and resolution of different components

留时间及输液泵操作压力有较大影响。色谱分析测得各组分的保留时间随流动相流速和压力的增加而逐渐减少,会造成基线不稳定,但待测组分的分离度也呈下降趋势,输液泵操作压力也显著提高。为提高各组分的分离度,降低输液泵操作压力,还是选择流动相流速为 0.8 mL/min 更为合适。

2.2 方法的线性范围、检出限与精密度

据 EPA 记载,当标准曲线跨度超过 2 个数量级

时很难达到良好的线性,因而有必要作 2 条标准曲线,分别在低浓度和高浓度时应用。在最佳的色谱条件下对混合标准溶液连续 5 次进样,考察方法的精密度,以峰高或峰面积定量,结果(表 1)可以看出该方法采用的标准曲线不仅具有良好的线性,而且具有较高的精密度和灵敏度(RSD 和检测限都较低)。

2.3 回收率

为了正确评估方法的准确度,作者采用降水样

表 1 方法的灵敏度、精密度与准确度

Tab. 1 Sensitivity, precision and accuracy of the method

阴离子 anions	线性范围 linear ranges /($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	检测限 ¹⁾ detection limits /($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对标准偏差 ²⁾ RSD/%	回收率 recovery/%
CH_3COO^-	0.10 ~ 50.00	10.0	1.12 ~ 2.67	95.8 ~ 102.7
HCOO^-	0.01 ~ 50.00	0.5	0.30 ~ 1.92	97.4 ~ 104.3
Cl^-	0.05 ~ 100.00	5.0	0.83 ~ 3.26	94.7 ~ 103.6
NO_2^-	0.20 ~ 50.00	15.0	2.06 ~ 4.03	93.6 ~ 100.9
NO_3^-	0.10 ~ 50.00	8.0	1.35 ~ 2.85	96.5 ~ 101.4
SO_4^{2-}	0.01 ~ 100.00	1.0	0.51 ~ 1.78	98.3 ~ 106.2
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.20 ~ 50.00	20.0	1.64 ~ 3.49	92.1 ~ 105.8

1) S/N=3; 2) n=5

品做加标回收率实验来确定方法的可靠性,同时客观反映实际样品中复杂的基体效应和化学干扰对测试方法的影响。加标回收率实验应注意控制加标物体积与待加物体积不超过 1%;加标量应为待加样品含量的 0.5 ~ 2.0 倍为宜;加标后的总含量不应超过所选方法测定上限。在已知浓度的样品中加入高、中、低 3 个浓度范围的混合标准溶液,测定混合溶液的各离子浓度,计算各离子的回收率。

2.4 样品测定

将采集到的雨水样品经过滤后直接进样,测定样品中的 3 种有机酸根离子和 4 种无机酸根离子(图 2)。

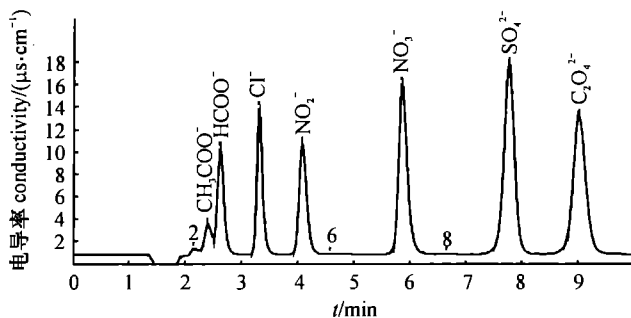


图 2 雨水样品的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of rain samples with Na_2CO_3 - NaHCO_3 elution system

3 结论

本文采用等度洗脱的离子色谱法,在最佳的色谱条件下,对降水中常见的 3 种有机酸根离子和 4 种无机酸阴离子进行测定,具有简便、快速、准确、分离效果好等特点,该方法是大 气 中 水 溶 性 离 子 的 理 想 分 析 方 法,为 研 究 大 气 环 境 的 质 量 变 化 规 律 和 探 求 大 气 环 境 的 质 量 演 变 与 气 候 变 化 的 相 互 关 系 提 供 理 论 依 据。

参考文献:

- [1] 余学春,贺克斌,马永亮,等. 气溶胶水溶性无机物及有机物的离子色谱测定[J]. 环境化学, 2004, 23(2): 218-222.
- [2] 客绍英,刘冬莲,马作东,等. 离子色谱法测定大气降尘四种阴离子[J]. 理化检验:化学分册, 2003, 39(11): 650-652.
- [3] 袁蕙,王瑛,庄国顺. 气溶胶、降水中的有机酸、甲磺酸及无机阴离子的离子色谱同时快速测定法[J]. 分析测试学报, 2003, 22(6): 11-14.
- [4] 林燕春. 用离子色谱法测定环境样品中甲酸、乙酸、草酸[J]. 分析测试学报, 2000, 19(2): 83-85.

【责任编辑 周志红】