

ICS-90 离子色谱测定雪冰中低分子有机酸和无机阴离子

丁文慈^{1,2}, 李心清², 黄荣生², 徐刚²

(1. 琼州学院化学系, 海南, 五指山 572200;

2. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要:建立了一种利用 Dionex ICS-90 型离子色谱仪同时测定雪冰中低分子有机酸和无机阴离子的新方法. 采用 Ion Pac AS11-HC 4mm 高容量阴离子分离柱, 进样量为 800 μ L, RFC-30 型试剂控制器控制 EGC 淋洗液发生器在线产生不同浓度的 KOH 淋洗液作梯度淋洗, 在 31min 内可同时分离检测出 F⁻、CH₃CH(OH)COO⁻、CH₃COO⁻、HCOO⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、(COO)₂²⁻、PO₄³⁻ 等十余种组分. 对低分子有机酸的检测限为 0.7-22.8 ng g⁻¹, 对无机阴离子的检测限为 0.2-22.4 ng g⁻¹. 应用此方法对天山雪冰样品中低分子有机酸和无机阴离子进行了测定.

关键词:离子色谱; 大体积直接进样; 甲酸; 乙酸; 草酸; 阴离子

中图分类号: O 621.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-6722(2009)02-0045-03

雪冰是记录大气信息的理想载体, 对雪冰中低分子有机酸和无机阴离子的研究是认识环境乃至气候变化的有效途径^[1]. 有机酸和无机阴离子的测试分析, 通常可用离子色谱来完成^[2-4].

美国 Dionex 公司的 ICS-90 睿智型离子色谱仪是一款低端离子色谱, 经常采用小体积直接进样, 等浓度淋洗的方法分析常量的阴阳离子. 要用 ICS-90 型离子色谱仪分析雪冰中痕量的低分子有机酸和无机阴离子, 需要在常量阴离子的分析方法上进行改进. 本文采用 RFC-30 试剂控制器控制 EGC 淋洗液发生器, 只用水即可自动连续产生不同浓度的高纯度 KOH 淋洗液, 实现梯度淋洗. 选用 Ion Pac AS11-HC 4mm 高容量阴离子分离柱, ASRS 型自动再生抑制器结合 800 μ L 大体积进样的方法^[5,6]测定样品中低分子有机酸和无机阴离子.

1. 测试分析方法

1.1 色谱条件 分析柱: Ion Pac AS11-HC 4mm 高容量阴离子分离柱, Ion Pac AG11-HC 4mm 高容量阴离子保护柱.

淋洗液: KOH, 流速为 1.5 mL \cdot min⁻¹. 由于 OH⁻ 为强亲水性离子, 使有机酸离解以负离子形式存在, 能分离对亲水性树脂亲和力不同的有机酸, 且 OH⁻ 型淋洗液经过抑制器抑制后转变成水, 这样背景电导低, 在增加淋洗液浓度后仍基本不变, 水负峰小, 灵敏度高, 在大体积进样时不会影响弱保留组分的分离及定量. 故用 KOH 梯度淋洗, 可以分析同时具有弱保留组分和强保留组分的有机酸和无机阴离子.

梯度淋洗条件: 其浓度梯度为: 0-6 min 内 KOH 的浓度为 1 mmol \cdot L⁻¹, 从 6 min 开始到 31 min, KOH 的浓度从 1 mmol \cdot L⁻¹ 逐渐升至 30 mmol \cdot L⁻¹ (图 1). 由于 OH⁻ 型淋洗液易吸收空气中的 CO₂, 使其淋洗强度改变, 引起基

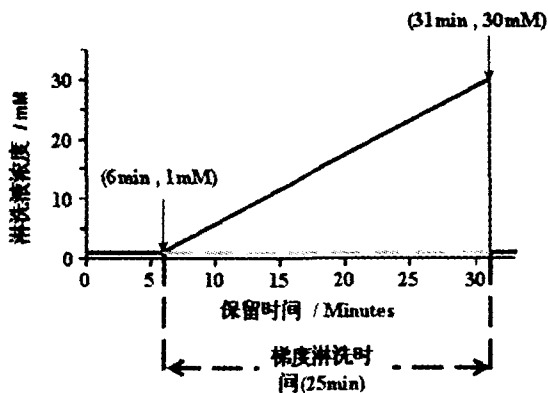


图 1 KOH 梯度淋洗的工作条件

收稿日期: 2009-03-05

作者简介: 丁文慈 (1980-), 女, 河北辛集人, 琼州学院化学系教师, 硕士, 主要从事环境学方面的教学与研究工作.

基金项目: 国家自然科学基金 (40573048); 国家重点基础研究发展计划项目 (2006CB403205)

线漂移,故实验选用 EGC 淋洗液发生器,只需加电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 Milli-Q 超纯水即可在 RFC-30 试剂控制器的控制下在线产生所需的 KOH 浓度。

进样量: $800 \mu\text{L}$, 采用化学惰性 PEEK 即聚醚醚酮管作进样环。大体积直接进样适合 ppb 级检测,无需预浓缩即具有较高的灵敏度,操作简单,但进样时间较长。

柱温: CTS-10 型柱温稳定器使柱温稳定在 39°C 。

抑制器: ASRS 型自动再生抑制器。

检测器: 数字式电导检测器。

数据分析软件: Chromeleon 变色龙色谱工作站。

1.2 标准样品制备 低分子有机酸与无机阴离子的标准样品均采用 Sigma-Aldrich 公司的基准物质,万分之一电子分析天平称量,用 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的 Milli-Q 超纯水配制成浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的标准储备液,在冰箱中冷藏保存。实验用混合标准溶液由标准储备液在测试之前配制。

2 测试分析结果

2.1 标准样品色谱图 利用上述分析方法,在 31min 内可一次性分离检测出 F^- 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ (乳酸根)、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 等十余种组分。混合标准溶液的色谱图如图 2 左图所示。

2.2 测试结果的标准曲线、精密度、检测限和回收率 测试结果的标准曲线、精密度、检测限和回收率见表 1。其计算方法为^[7]:

标准曲线: 配成不同浓度的标准溶液,根据已确定的实验条件,以标准溶液中各组分的峰面积与浓度数据作标准曲线,计算标准的相关系数 R,结果由 Chromeleon 变色龙色谱工作站直接计算得到。结果显示除乳酸根外,各组分的相关系数 R 均大于 0.999,即各种组分均具有良好的线性关系。

精密度: 取标准溶液连续进样 6 次,计算测定结果的精密度即相对标准偏差。除乳酸根外,各组分的精密度均在 0.3% - 3.6% 之间。

检测限: 取低浓度标准工作液(约为检测限的 10 倍)连续测定 6 次,计算标准偏差,以标准偏差的 2 倍计算检测限。从表 1 可以看出,各种组分的检测限均为 ng g^{-1} 级,其中低分子有机酸的检测限为 0.7 - 22.8 ng g^{-1} ,无机阴离子的检测限为 0.2 - 22.4 ng g^{-1} ,可满足雪冰中各组分痕量测定的要求。

回收率: 采用标准加入法测定了本方法的回收率。连续测定同一样品 3 次,以平均值作为样品离子浓度;同时在同样的样品中准确加入不同离子浓度的上述 10 种离子的标样,连续测定 3 次,同样取平均值作为混合后离子浓度,以标样实测值与理论加入值的比值计算回收率。结果显示回收率在 80% - 120% 之间(乳酸根除外)。

以上结果说明该方法用于实际样品的测定是可靠的,只是乳酸根在实际测定过程中很不稳定,所以对乳酸根来说该方法只能定性,不能定量。

表 1 标准曲线、检测限、精密度和回收率

| 离子种类 | 氟离子 | 乳酸根 | 乙酸根 | 甲酸根 | 氯离子 | 亚硝酸根 | 硝酸根 | 硫酸根 | 草酸根 | 磷酸根 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 标准曲线 相关系数 R | 0.9993 | 0.9932 | 0.9999 | 0.9997 | 0.9999 | 0.9999 | 0.9998 | 0.9991 | 0.9999 | 0.9995 |
| 精密度 RSD/ % | 2.68 | 11.13 | 0.32 | 1.66 | 0.80 | 1.28 | 1.54 | 3.58 | 1.08 | 2.04 |
| 检测限 / ng g^{-1} | 0.6 | 22.8 | 0.7 | 1.8 | 13.5 | 0.2 | 22.4 | 11.6 | 1.7 | 0.8 |
| 回收率 / % | 98 | 40 | 99 | 101 | 96 | 96 | 108 | 110 | 109 | 98 |

3 实际雪冰样品测定

3.1 测试分析样品的制备 样品中待测组分污染的防止是测试分析样品制备的关键。雪冰样品在采集过程中会在其外围造成绝大部分阴离子组分的污染^[8];在融化过程中空气的污染会对样品造成显著的影响,实验室条件下,受空气污染影响的组分为 F^- 、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 和 NO_3^- 等,其中污染最大

的是 CH_3COO^- 和 HCOO^- ^[9], 塑料容器的使用也会对样品中的 CH_3COO^- 和 HCOO^- 造成更大的污染。

鉴于上述原因, 我们采用称量瓶作为融化样品的容器, 这种玻璃瓶的磨口封闭作用在较短的一段时间内可以有效的防止外部空气对样品的污染。分析前将雪冰样品在洗净的称量瓶中室温下自然融化, 将最初的融水倒出, 继续融化至所需样品量后, 立即进行分析, 尽量缩短样品融化后的放置时间。

3.2 实际样品色谱图 利用上述分析方法测定了采自天山的某雪冰样品中的低分子有机酸和无机阴离子, 同样在 31min 内一次性分离检测出了 F^- 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ (乳酸根)、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 等组分。雪冰样品的色谱图如图 2 右图所示。该雪冰样品中各组分的含量分别为 F^- 4.9 ng g^{-1} 、 CH_3COO^- 63.5 ng g^{-1} 、 HCOO^- 337.2 ng g^{-1} 、 Cl^- 294.9 ng g^{-1} 、 NO_2^- 12.0 ng g^{-1} 、 NO_3^- 343.8 ng g^{-1} 、 SO_4^{2-} 490.9 ng g^{-1} 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 128.4 ng g^{-1} 、 PO_4^{3-} 20.8 ng g^{-1} 。

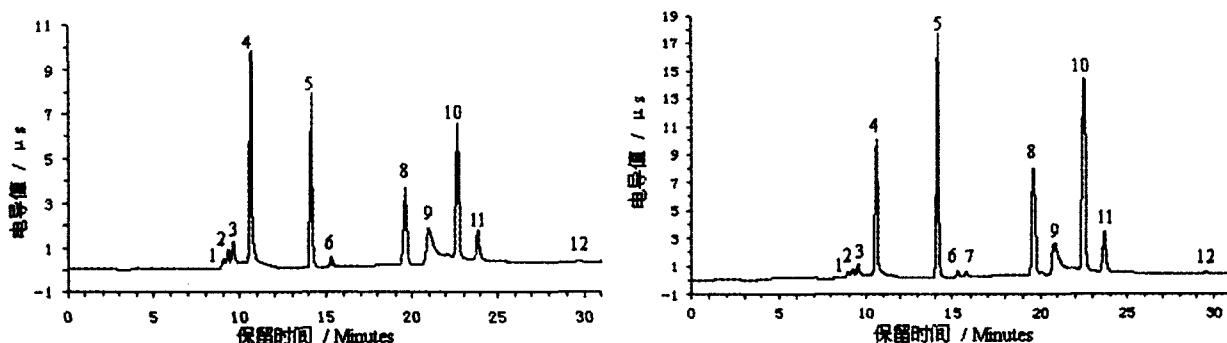


图 2 混合标准溶液和雪冰样品分析色谱图 左图是混合标准溶液的分析色谱图, 右图是雪冰样品的分析色谱图。

1. F^- ; 2. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$; 3. CH_3COO^- ; 4. HCOO^- ; 5. Cl^- ; 6. NO_2^- ; 7. Unknown; 8. NO_3^- ; 9. CO_3^{2-} ; 10. SO_4^{2-} ; 11. $(\text{COO})_2^{2-}$; 12. PO_4^{3-}

4 结论

采用美国 Dionex 公司 ICS-90 型离子色谱仪结合 RFC-30 型试剂控制器、EGC 淋洗液在线发生器对雪冰样品中低分子有机酸和无机阴离子进行测定, $800 \mu\text{L}$ 大体积直接进样, 在 KOH 梯度淋洗的条件下, 31 min 内一次性分离检测出了样品中所有低分子有机酸 CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ 和无机阴离子 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 。

参考文献:

- [1] 李心清, 秦大河, 任贾文. 雪冰中生物有机酸研究的历史与现状[J]. 冰川冻土, 2001, 23(4): 442-449.
- [2] Ammann A A, Ruttimann T B. Simultaneous determination of small organic and inorganic anions in environmental water sample by ion exchange chromatography[J]. Journal of Chromatography, A, 1995, 706: 259-269.
- [3] Daood H G, Biacs P A, Daker M A, et al. Ion pair chromatography and organic acids[J]. Journal of Chromatographic Science, 1994, 32: 481-487.
- [4] Cheam V. Determination of organic and inorganic acids in precipitation samples [J]. Journal of Chromatography A, 1989, 482: 381-392.
- [5] 刘勇建, 牟世芬, 林爱武等. 大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中 9 种卤代乙酸和 6 种阴离子[J]. 色谱, 2003, 21(2): 181-183.
- [6] 杜兵, 崔建华, 林爱武. 大体积直接进样—离子色谱法测定高纯水中痕量阴离子[J]. 现代科学仪器, 2002, 6: 14-16.
- [7] 徐刚, 李心清, 黄荣生等. 贵阳市区大气降水中有机的研究[J]. 地球与环境, 2007, 35(1): 46-50.
- [8] Legrand M., De Angeils M., Maupetit F. Field investigation of major ions along summit (Central Greenland) ice cores by ion chromatography [J]. Journal of Chromatography, 1993, 640(1-2): 251-258.
- [9] 李心清, 秦大河, 任贾文等. 超纯水中甲酸、乙酸污染的实验研究及其对雪冰有机酸测定的意义[J]. 冰川冻土, 2000, 22(1): 36-42.

(下转第 50 页)

监测;另一方面,由于污泥的来源不同,成分复杂,难于判断其污染的风险,所以应严禁省外污泥和污泥复合肥进入我省。污泥经过堆肥制成适合桉树生长的复合肥,既能解决城市污泥的出路,又能给林地提供肥力,同时对环境没有造成大的影响。所以,污泥的林地利用是我省污泥资源化利用的最合理途径之一。

参考文献:

- [1] 彭宗波,张木兰,梁玉斯,等.海南350万亩浆纸林的生态服务功能价值转移研究[J].热带林业,2006,34(2):11-14.
- [2] 茶正早,黎仕聪,林钊沐,等.海南岛桉林土壤肥力的研究[J].热带作物学报,1999,20(2):37-43.
- [3] 钟继洪,李淑仪,蓝佩玲,等.雷州半岛桉树人工林土壤肥力特征及其成因[J].水土保持通报,2005,25(3):44-48.
- [4] 郑在刚,满春华,范高哲.海口市白沙门污水厂污泥处理处置[J].中国给水排水,2004,20(12):42.
- [5] 张天红,薛澄泽.西安市污水污泥林地施用效果的研究[J].西北农业大学学报,1994,22(2):67-71.
- [6] 尹军,谭学军.污水污泥处理处置与资源化利用[M].北京:化学工业出版社,2005:199.
- [7] 周立祥,胡霁堂,戈乃珍.城市生活污水农田利用对土壤肥力性状的影响[J].土壤通报,1994,25(3):126-129.

Sewage Sludge Use in Eucalyptus Planting in Hainan

ZHAN Da-dong¹, LV Neng-biao²

(1. Department of Chemistry, Qiongzhou University, Wuzhishang Hainan 572200, China;

2. Department of Life Science, Qiongzhou University, Wuzhishan Hainan 572200, China)

Abstract: The decline of soil fertility is a popular problem in the soil of Eucalyptus plantation, but sewage sludge can provide nutrient for Eucalyptus growing. Sewage sludge using in Eucalyptus planting is a model of sustainable development that the problem of sewage sludge disposal could be solved, and the nutrient could be brought to soil.

Key words: Sewage sludge; Eucalyptus; Planting

(上接第47页)

Determination of Low Molecular Weight Organic Acids and Inorganic Anions in Snow by ICS-90 Ion Chromatography

DING Wen-ci^{1,2}, LI Xin-qing², HUANG Rong-sheng², XU Gang²

(1. Department of Chemistry, Qiongzhou College, Wuzhishan Hainan 572200; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guizhou Guiyang 550002)

Abstract: A new method was developed for the simultaneous determination of low molecular weight organic acids and inorganic anions in snow samples by DIONEX ICS-90 Ion Chromatography with RFC-30 Reagent-Free Controller. A high capacity anion exchange column, Ion Pac AS11-HC 4mm column was used for the separation. With KOH as gradient eluent, the low molecular weight organic acids as well as $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$, CH_3COO^- , HCOO^- , $(\text{COO})_2^{2-}$ and the inorganic anions as well as F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} could be well separated and determined within 31 min. A 800 μl sample loop was used for injection. The detection limits for the organic acids were between 0.7 and 22.8 ng g^{-1} , while for the inorganic anions were between 0.2 and 22.4 ng g^{-1} . The method was applied for the determination of low molecular weight organic acids and inorganic anions in snow sample from Tianshan Mountains.

Key words: ion chromatography; large volume direct injection; formic acid; acetic acid; oxalic acid; inorganic anions