

离子色谱-双电导法同时测定水样中 多种阴离子的研究

吕 伟 徐勉安

同济大学测试中心, 上海, 200092

摘要 本文在Dionex 2020i离子色谱仪上, 选用 $0.61 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ NaHCO_3 - $1.61 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ Na_2CO_3 水溶液作淋洗液, 在HPIC-AS4A阴离子分离柱上分离痕量 F^- 、 NO_2^- 、 Br^- 和较高浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ; 选用 $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ TBAOH-6% CH_3CN 水溶液作淋洗液, 在MPIC-NS1分离柱上分离痕量 F^- 、 Br^- 和较高浓度的 Cl^- , 然后用串联双电导检测器的不同输出范围分别同时定量测定。本法特别适用于相邻两种离子浓度相差较大, 前面高含量的离子对后面痕量离子测定有干扰的样品。用本文拟定的HPIC方法测定除铬后的地下水样中多种阴离子的结果与文献值吻合。

关键词: 离子色谱, 电导法, 阴离子。

离子色谱已广泛用于化学、环境、食品和水文地质等领域水溶液中各种离子的分析, 但最有特色的是各种阴离子的测定。目前主要用于痕量离子的分析^[1], 但是在实际应用中, 往往要求同时分析样品中较高浓度和痕量的阴离子。在色谱分离中, 特别是相邻两种离子, 当前面较高浓度的离子对后面痕量离子有干扰时, 采用高倍稀释的方法常使痕量离子无法测出。进行预分离^[2]手续繁琐, 有时也可能使被测定的痕量成分损失。本文研究了离子色谱法中两种分离方式, 即高效离子色谱法(HPIC)和流动相离子色谱法(MPIC)的色谱分离条件。利用Dionex 2020i离子色谱仪配有两台电导检测器的特点, 串联进行检测。当相邻两离子浓度相差1000倍时, 无须进行化学预分离。对于较难分离的离子或一次进样中分离具有较宽范围不同保留时间的离子, 还可用梯度淋洗^[3]和分级淋洗技术^[4]色谱分离后再用双电导法检测。用本文拟定的HPIC法15min内可完成一次(除铬后的)地下水中较高含

量的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和痕量 F^- 、 Br^- 、 NO_2^- 的同时测定, 用MPIC法18min内可完成一次土壤压出液和浸出液中较高含量 Cl^- 和痕量 F^- 、 Br^- 的同时测定。

实验部分

一、仪器

Dionex 2020i离子色谱仪, 配有两台Dionex电导检测器, Dionex HPIC-AG4A($\phi 3\text{mm} \times 50\text{mm}$)阴离子保护柱, HPIC-AS4A($\phi 3\text{mm} \times 250\text{mm}$)阴离子分离柱, MPIC-NS1($\phi 3\text{mm} \times 220\text{mm}$)分离柱, Dionex AMMS阴离子微膜抑制器, D5216-1AB型双笔记录仪。

二、主要试剂

1. 标准溶液 用优级纯NaF, 分析纯NaCl、KBr、 KNO_3 、 NaNO_2 和 K_2SO_4 分别配成含 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 SO_4^{2-} 1mg/ml, 贮于聚乙烯塑料瓶中冷藏备用, 使用时稀释至所需浓度。

2. 淋洗液和再生液 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、

四丁基氢氧化铵 (TBAOH)、 CH_3CN 、 CH_3OH 和 H_2SO_4 均为分析纯试剂。所用去离子水电导值小于 $1.0\ \mu\text{S}$ 。

三、色谱条件

1. 高效离子色谱法 淋洗液 $0.61 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ NaHCO_3 - $1.61 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ Na_2CO_3 , 流速 $1.0\ \text{ml/min}$ 。再生液 $2.5 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ H_2SO_4 , 流速 $1.4\ \text{ml/min}$ 。电导检测器量程一台为 $3\ \mu\text{S}$, 另一台为 $100\ \mu\text{S}$ 。双笔记录仪量程 1V , 纸速 $0.5\ \text{cm/min}$ 。

2. 流动相离子色谱法 淋洗液 $2.0 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ TBAOH-6% CH_3CN , 流速 $0.6\ \text{ml/min}$ 。再生液 $1.25 \times 10^{-2}\ \text{mol/L}$ H_2SO_4 , 流速 $0.6\ \text{ml/min}$ 。电导检测器量程一台为 $10\ \mu\text{S}$, 另一台为 $300\ \mu\text{S}$ 。双笔记录仪量程 1V , 纸速 $0.25\ \text{cm/min}$ 。进样量均为 $50\ \mu\text{l}$, 温度补偿设置 1.7 , 外标法峰高定量。

四、样品制备

1. 除Cr的地下水^[5] 赋存于西北黄土塬区上部含水层系 ($<150\ \text{m}$) 羊厰井水, 其中含Cr量超过国家饮用水标准, 每吨地下水需加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $15\ \text{g}$ 处理锰砂过滤。其分析水样再经4号砂芯漏斗过滤, 稀释5倍即可直接进样测定。

2. 土壤压出液^[6] 上海梅陇宾馆工程深 22.00 — $22.30\ \text{m}$ 处的灰色粉砂土样, 用压榨机榨取土样孔隙中溶液, 稀释50倍, 再经4号砂芯漏斗过滤后作为分析样品。

3. 土壤浸出液 上海梅陇宾馆工程深 30.00 — $30.30\ \text{m}$ 处的灰色轻亚粘土, 经烘干过筛后称取土样 $100.0\ \text{g}$, 加 $500\ \text{ml}$ 去离子水搅拌后静置 $24\ \text{h}$, 过滤后取其滤液作为分析样品。

结果与讨论

一、色谱分离方式和淋洗液组成

分别用HPIC-AS-3、AS-4A和AS-5阴离子分离柱的标准色谱条件分离痕量 F^- 、

Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 时, 效果均较理想。但当试样中 Cl^- 含量较高时, 其拖尾峰就严重影响后面痕量 NO_2^- 和 Br^- 的定量。为使较高含量的 Cl^- 峰与微小的 NO_2^- 峰和 Br^- 峰完全分开, 又要最后被洗脱的 SO_4^{2-} 峰保留时间尽量短, 本文在AS-4A分离柱上, 固定淋洗液流速为 $1.0\ \text{ml/min}$, 用不同浓度比的 NaHCO_3 - Na_2CO_3 水溶液进行色谱分离试验 (见表1)。

表1 淋洗液浓度不同时六种阴离子的保留时间 (min)

测定离子 (ppm)	淋洗液 (NaHCO_3 - Na_2CO_3) 浓度 ($\times 10^{-3}\ \text{mol/L}$)				
	2.82- 2.2	2.3- 1.76	0.61- 1.61	1.69- 1.34	1.56- 1.23
F^- (1.0)	1.80	1.80	1.87	1.90	1.98
Cl^- (20.0)	3.06	3.10	3.12	3.57	3.77
NO_2^- (0.02)	3.46	3.79	3.84	4.05	4.20
Br^- (0.02)	5.40	5.60	5.90	5.90	6.81
NO_3^- (20.0)	6.27	6.70	6.82	7.80	7.84
SO_4^{2-} (100.0)	10.68	13.57	14.40	17.97	19.47

从表1中数据可知, 用 $0.61 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ NaHCO_3 - $1.61 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ Na_2CO_3 浓度作淋洗液时, Cl^- 与 NO_2^- 浓度相差1000倍, 其保留时间相差 $0.72\ \text{min}$, 不受干扰, 最后被洗脱的 SO_4^{2-} 的保留时间也在 $15\ \text{min}$ 内。由于Dionex出售的阴离子分离柱交换容量都较低, 在工作中为延长柱寿命, 较高浓度的离子控制在几十个ppm内为宜。在此条件下, 上述除Cr后的地下水稀释5倍进样, 即可达到同时快速测定各阴离子的目的。

对于土壤压出液, 因样品中 Cl^- 含量比地下水中高, F^- 和 Br^- 含量比地下水中低, 用HPIC分离方式欲同时测定有困难。采用MPIC分离方式, 通过调节有机改进剂的用量可以改变形成的离子对在固定相的保留时间, 达到使 Cl^- 与 Br^- 完全分开的目的。MPIC法中常用的有机改进剂有 CH_3CN 、 CH_3OH

等。通过实验发现 CH_3OH 用量大, 但效果不如 CH_3CN 。而在含有 $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ TBAOH 溶液中, CH_3CN 用量在 6—11% 之间能较好地调节 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 的保留时间。选用 CH_3CN 用量为 6%, 流速为 0.6ml/min 时, F^- 、 Cl^- 和 Br^- 的保留时间分别为 8、10.8、和 17.6 (min)。 Cl^- (100ppm) 出完大的平头峰需要 4min 左右, 而 Cl^- 与 Br^- 峰的保留时间相差约 7min, 可直接测定 Cl^- 离子浓度在 100ppm 内, 痕量 F^- 为 27ppb、 Br^- 为 314ppb 的土壤压出液, Cl^- 与 Br^- 浓度相差近 300 倍。图 1 是 MPIC 法分离-双电导检测的色谱图。

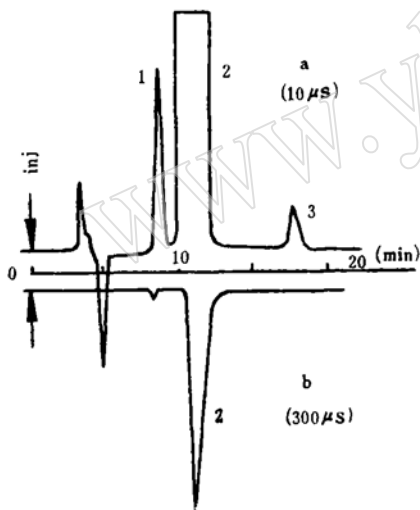


图 1 MPIC 法分离-双电导检测色谱图
1— F^- (2.0ppm) 2— Cl^- (100ppm)
3— Br^- (1.0ppm)

二、串联双电导输出范围的选择

在上述两种色谱分离条件下, 将试样中较高浓度的 Cl^- 峰与痕量 NO_2^- 、 Br^- 峰分开后, 需要解决同时检测问题。一般离子色谱仪只配有一台电导检测器, 仅可以检测同一数量级的离子, 而对于色谱图中 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等高量离子出现的平头峰则难以定量。如用高倍稀释的方法, 其痕量组分则难于定量。文献^[7]报道过用电导检测器与电化学检

测器串联检测卤离子的方法。我们在实验中发现, 在设定电位下 Cl^- 与 Br^- 峰均有相同的增减趋势。Dionex 2020i 离子色谱仪配有两台性能相似的电导检测器, 本文利用两台电导检测器的不同输出范围, 分别定量较高含量和痕量离子, 达到同时快速测定的目的。在上述 HPIC 法条件下, 用一台电导检测器较高灵敏度的 $3-10 \mu\text{S}$ 档定量痕量 F^- 、 NO_2^- 和 Br^- , 用另一台电导检测器较低灵敏度的 $100-300 \mu\text{S}$ 档定量较高含量的 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。除 Cr 后的地下水样品稀释 5 倍后, 均落在各自线性范围内。同样在 MPIC 法条件下, 一台电导检测器置于低灵敏度档 $300 \mu\text{S}$ 处, 使 Cl^- 峰变小可测高达 100ppm 的 Cl^- , 串联的另一台电导检测器置于较高灵敏度档 $10 \mu\text{S}$ 处, 可同时定量痕量 F^- 、 Br^- 。土壤压出液样品直接进样, 均落在各自线性范围内。串联后双电导检测器的输出信号分别输入双笔记录仪中, 可在一次进样后分别同时记录不同含量组分的两个色谱图 (图 2)。

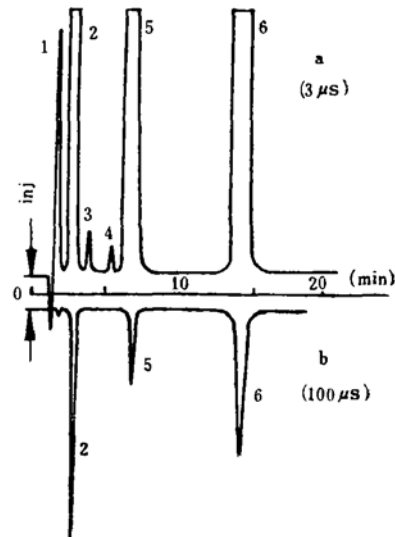


图 2 HPIC 法分离-双电导检测色谱图
1— F^- (400ppb) 2— Cl^- (15ppm) 3— NO_2^-
(100ppb) 4— Br^- (100ppb) 5— NO_3^- (12ppm)
6— SO_4^{2-} (52ppm)

三、工作曲线和线性关系

按上述HPIC的色谱分离条件,痕量 F^- 、 NO_2^- 和 Br^- 的检测限分别为0.3、0.7和1.5(ppb,基线噪声的二倍),线性范围从检测限分别到400ppb(F^-)和100ppb(NO_2^- 、 Br^-), Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 分别在20、20和100ppm范围内线性关系良好。

在MPIC的色谱分离条件下,痕量 F^- 和 Br^- 的检测限分别为20和50ppb, F^- 、 Cl^- 和 Br^- 混合标准溶液检测的各自线性范围分别在0.02—2.0,0—100.0,0.05—1.0(ppm)线性关系良好。

四、样品分析

按实验部分条件,用HPIC法测定除铬

表 2 HPIC 法分析除铬后的地下水
水中阴离子结果 (ppm)

被测离子	文献值 ⁽⁵⁾	本 法 测 定		
		平均值 (n=7)	标准偏差	RSD (%)
F^-	0.86	0.72	0.0091	1.26
Cl^-	64.52	66.46	0.2086	0.314
Br^-	-	0.141	0.00481	3.41
NO_2^-	0.096	0.090	0.0062	6.89
NO_3^-	37.50	38.90	0.8436	2.17
SO_4^{2-}	252.17	261.0	2.865	1.10

后的地下水中6种阴离子结果见表2。用MPIC法测定土壤压出液和浸出液中 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 结果见表3。

表 3 MPIC 法分析土壤浸、压液中阴离子的结果 (ppm)

样品	测定离子	单 次 测 定 结 果	平均值	标准偏差	RSD (%)	标 准 回 收		
						加入量	测得量 (n=3)	回收率 (%)
土壤压出液	F^-	0.028 0.026 0.028 0.028 0.026	0.027	0.0011	4.07	0.800	0.928	112.6
	Cl^-	73.05 72.53 72.75 73.28 73.13	72.95	0.3032	0.416	20.00	92.67	98.6
	Br^-	0.320 0.304 0.336 0.288 0.320	0.314	0.0182	5.80	0.500	0.813	99.9
土壤浸出液	F^-	0.952 0.964 0.950 0.960 0.970	0.959	0.0083	0.865	0.800	1.930	121.4
	Cl^-	70.88 70.13 70.73 70.73 70.73	70.64	0.2924	0.414	25.00	96.15	102.1
	Br^-	0.290 0.304 0.290 0.280 0.310	0.295	0.0121	4.09	0.500	0.901	121.2

参 考 文 献

- [1] 牟世芬,刘开录,《离子色谱》,科学技术出版社,1986。
 [2] 武藤义一,及川纪久雄著,萧凡等译,《离子色谱法》,北京大学出版社,68页,1986。
 [3] 牟世芬,《环境科学丛刊》,8(12),1,1987。
 [4] 吕伟,李通化,吴雄伟,《色谱》,8(3),

190,1990。

- [5] 周振国,徐魁安,《水处理技术》,15(6),359,1989。
 [6] 徐魁安,吕伟,周振国,《第七次全国色谱学术报告会文集》,北京,523页,1989。
 [7] 常业谔,项培英,《分析化学》,14(12),922,1986。

<收稿日期:1990年3月2日>

Simultaneous Determination of Anions in Water by Ion Chromatography Using Two Conductivity Detectors

Liu Wei and Xu Kuian

(Tongji University, Analysis Research Centre, Shanghai, 200092)

Methods for the simultaneous determination of anions by ion chromatography using two conductivity detectors were studied. For the separation of F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- and SO_4^{2-} , a solution containing 0.61 mmol/L $NaHCO_3$ -1.61mmol/L Na_2CO_3 was used as eluate on a Dionex HPIC-AS4A column. The detection limits for trace F^- , NO_2^- and Br^- were 0.3, 0.7, and 1.5 ppb respectively with a conductivity detector of output range $3\mu S$, the linearity ranges of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} were up to 20, 20 and 100 ppm respectively with another conductivity detector of output range $100\mu S$. For the separation of F^- , Cl^- and Br^- , a solution containing 2.0 mmol/L tetrabutylammonium hydroxide (TBA-OH) and 6% (V/V) CH_3CN was used as eluate on a Dionex MPIC-NS1 column. The detection limits of trace F^- and Br^- were 20 and 50 ppb respectively with a conductivity detector of output range $10\mu S$, the linearity range of Cl^- was up to 100ppm with another conductivity detector of output range $300\mu S$. The methods have been applied to the determination of anions in soil and underground water samples with satisfactory results.

Key words: ion chromatography, conductivity detector, anion determination

再版书讯

《岩石矿物分析》及《岩石矿物光谱分析》即将再版

由地矿部科技司组织地矿部各实验单位对1974年地质出版社出版的《岩石矿物分析》及《岩石矿物光谱分析》两书的修编工作已经结束,将在1991年陆续由地质出版社再版。地矿部科技司委托《地质实验室》编辑部办理征订和发行。欲购者请向《地质实验室》索取订单(地址:西安市雁塔路70号 邮政编码 710054)。