

• 研究报告 •

高效离子色谱法检测 F⁻、CH₃COO⁻、HCOO⁻、Cl⁻ 的方法研究

代希林

(云南省环境监测中心站, 云南 昆明 650034)

摘要: 在对离子色谱分析的研究过程中, 建立了以 0.12 mmol/L Na₂CO₃ 和 0.15 mmol/L NaHCO₃ 为淋洗液, 12.5 mmol/L H₂SO₄ 为微膜抑制器的再生液, 用 HPIC-AS3 串联 HPIC-AG3 的色谱系统, 一次进样 50 mL 可在 8 min 内检测出 μg/L 级的 F⁻、CH₃COO⁻、HCOO⁻、Cl⁻, 方法简便、经济快捷。经实验, 甲酸、乙酸的检出限分别为 2.56 μg/L 和 17.4 μg/L, F⁻、Cl⁻ 为 1.87 μg/L 和 8.82 μg/L; 方法精密度的相对标准差在 0.4%~2.0% 范围, 样品加标回收率在 97.7%~103.5% 之间, 完全能够满足降水样品和大气样品中 F⁻、Cl⁻ 和低碳有机酸(甲酸、乙酸)的分析要求。在同一系统中只需要增加淋洗液浓度, 采用一级梯度淋洗亦可完成对同一样品中其他阴离子(NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻) 的检测。

关键词: 高效离子色谱法; 阴离子; 有机弱酸; 方法研究

中图分类号: X 830.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2000)05-0019-03

The Method Research to Determine F⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻ and Cl⁻ with High-effective Chromatography of Ions

DAI Xi+lin

(Yunnan Provincial Environmental Monitoring Center, Kunming, Yunnan 650034, China)

Abstract: In the analysis with high-effective chromatography of ions, the drip wash liquid was 0.12 mmol/L Na₂CO₃ and 0.15 mmol/L NaHCO₃, the regenerative liquid was 12.5 mmol/L H₂SO₄, and the system was series chromatography of HPIC-AS3 and HPIC-AG3. For 50 mL sample, within no more than 8 minutes, F⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻ and Cl⁻ upon μg/L level can be detected. In experiments, the detection limit of methanoic acid and ethanoic acid were 2.56 μg/L and 17.4 μg/L, the detection limit of F⁻ and Cl⁻ were 1.87 μg/L and 8.82 μg/L. Its relative standard deviation was within 0.4% and 2.0%, and the recovery was within 97.7% and 103.5%. All these satisfied the need of analysis of F⁻, Cl⁻ and low-carbon organic acid (such as methanoic acid, ethanoic acid). The other negative ions (NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻) could be also detected after only increase the concentration of drip wash liquid.

Key words: High effective chromatography of ions; Negative ions; Organic weak acid; Method research

目前, 国内外分析工作者在对低碳有机酸(主要为甲酸、乙酸)的样品分析过程中大都采用离子排斥色谱法(HPICE)。虽该法较为完善, 但有些行业, 特别是环境监测部门, 对样品的检测项目除甲酸、乙酸外, 还需检测其他的常规阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻等), 因此, 在对同一样品的检测过程中需用 HPICE 法和 HPIC 法分别测定, 给测试工作带来了不便且需大量的资金投入。对大多数 Dionex Co(戴安公司)的客户而言, 设备

基本配置是 HPIC 系统。最常见的阴离子分离柱大多是选用 HPIC-AS3 或 AS4 类型的配置来满足常规分析任务。也有用 2 mmol/L~20 mmol/L Na₂B₄O₇ 作为淋洗剂的 HPIC(AS3)法进行 CH₃COO⁻、HCOO⁻ 的分析报道^[2], 但方法灵敏度低(只能在 mg/L 级)、分析重现性差、Cl⁻ 定量较

收稿日期: 2000-04-27; 修订日期: 2000-07-03

作者简介: 代希林(1963-), 男, 云南通海人, 工程师, 学士, 曾发表论文 12 篇。

为困难, 分析时间较长(一个样品的分析需要 20 min~ 34 min 才能完成)。

在多年的离子色谱分析研究过程中^[1], 建立了以 0.12 mmol/L Na_2CO_3 和 0.15 mmol/L $NaHCO_3$ 为淋洗液, 12.5 mmol/L H_2SO_4 为 AMMS(微膜抑制器)的再生液, 用 HPIC-AS3 串联 HPIC-AG3 的色谱系统, 一次进样 50 μ L 可在 8 min 内检测出 μ g/L 级的 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 、 Cl^- , 方法简便、经济、快捷。经实验, 甲酸、乙酸的检出限分别为 2.56 μ g/L 和 17.4 μ g/L, F^- 、 Cl^- 的检出限分别为 1.87 μ g/L 和 8.82 μ g/L; 方法精密度的相对标准差在 0.4%~ 2.0% 范围; 样品加标回收率在 97.7%~ 103.5% 之间, 完全能够满足降水样品和大气样品中 F^- 、 Cl^- 和低碳有机酸(甲酸、乙酸)的分析要求。在同一系统中只需要增加淋洗液浓度, 采用一级梯度淋洗亦可完成对一样品中其他阴离子(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})的检测, 大大缩短了分析时间, 减少了系统配置, 节约了资金。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器: 美国 Dionex 公司 2010i 离子色谱仪;

检测器: 电导检测器;

数据处理: Dionex 4290 积分仪;

分离柱: HPIC-AG3、HPIC-AS3 分离柱;

抑制器: HPIC-AMMS 抑制器;

淋洗液: 0.12 mmol/L Na_2CO_3 和

0.15 mmol/L $NaHCO_3$;

再生液: 12.5 mmol/L H_2SO_4 ;

实验用水: 去离子水(电导率小于

0.3 μ S \cdot cm⁻¹)。

1.2 色谱条件

淋洗流速: 2.8 mL/min;

再生液流速: 3.0 mL/min;

背景电导: 4.85 μ S \cdot cm⁻¹~ 4.90 μ S \cdot cm⁻¹;

电导输入 1 μ S \cdot cm⁻¹;

记录仪纸速: 0.25 cm/min;

样品进样量: 50 μ L(定量环)。

1.3 标液分析

用含有 0.1 mg/L F^- 、0.5 mg/L $HCOO^-$ 、0.5 mg/L CH_3COO^- 和 0.5 mg/L Cl^- 混合溶液进样 50 μ L 进行分析。其色谱分离图见图 1。

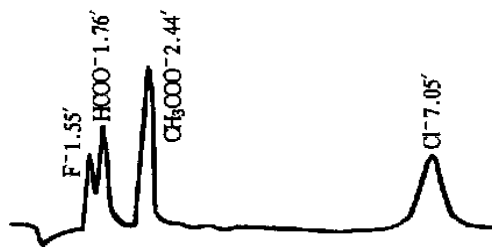


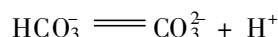
图 1 4 种离子混合标液色谱峰

2 结果与讨论

2.1 淋洗液的选择及色谱分离度

选择适当的淋洗液是改善待测离子分离度的有效方法。在标准条件下, Cl^- 之前洗脱的离子是弱的保留离子, 包括一价无机阴离子、单功能基的羧酸和一些弱离解的组分。用弱淋洗离子可以很好地分离这些弱的保留离子, 其中 HCO_3^- 、 OH^- 和 $B_4O_7^{2-}$ 即是很有用的弱淋洗离子。但由于 Cl^- 对树脂的亲合力大于 OH^- 和 $B_4O_7^{2-}$, 因此 Cl^- 的保留时间逾 20 min, 峰形变宽, 影响方法精密度的。国内大多数分析工作者用 HPIC 法分离甲酸、乙酸时均采用上述方法^[2]。尽管甲酸、乙酸离子之间分离度较好, 但甲酸、乙酸分析重现性差, 不能满足微量分析的需要; F^- 峰受水负峰影响较大, 无法准确定量, 且 Cl^- 保留时间太长, 重现性差。

通过对各种淋洗液的筛选与实验, 选用 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 为混合淋洗液。该混合淋洗液具有较强的缓冲能力, 可同时淋洗一价和多价离子。通过改变 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 之间的比例, 可改变淋洗液的 pH 值和选择性; 通过改变两者的浓度, 可改变淋洗速度而不改变被分离离子的洗脱顺序。实验部分所列浓度配比的淋洗体系可较好地分离 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 和 Cl^- , 且 F^- 的出峰时间向后拖延, 以避开水负峰的影响, Cl^- 的出峰时间缩短至 8 min, 而且峰形大大改善。当 Cl^- 峰出现后切换至 Dionex 标准淋洗液 2.8 mmol/L HCO_3^- 和 2.2 mmol/L CO_3^{2-} 便可实现对样品中其他强保留离子的淋洗(NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})。且两种淋洗液切换时, 流动相的 pH 值基本不变。以下是理论计算。根据离子平衡:



$$pK_2 = 10.31$$

(1) 标准淋洗液 2.8 mmol/L HCO_3^- 和 2.2 mmol/L CO_3^{2-} 的 pH 值为:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{2+} + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \\ &= 10.31 + \log \frac{2.2 \times 10^{-3}}{2.8 \times 10^{-3}} = 10.20 \end{aligned}$$

(2) 实验选定的淋洗液 0.15 mmol/L HCO_3^- 0.12 mmol/L CO_3^{2-} 的 pH 值为:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{2+} + \log \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \\ &= 10.31 + \log \frac{0.12 \times 10^{-3}}{0.15 \times 10^{-3}} = 10.21 \end{aligned}$$

上述计算可知,若改变淋洗液的 pH 值,会引起淋洗液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 之间的浓度配比变化,将影响离子的洗脱重现性。实验所选的淋洗液和标准淋洗液具有最小的 pH 变化,缓冲容量充足,可获得较好的分析重现性和准确性,能快捷地分离检测 $\mu\text{g/L}$ 级的 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 和 Cl^- 。为从事甲酸、乙酸检测时,需同时检测其他阴离子样品的分析提供了最佳方法。

2.2 方法的线性和检出限

经实验分析, F^- 在 0 mg/L ~ 0.1 mg/L 浓度范围内, $HCOO^-$ 和 Cl^- 在 0 mg/L ~ 0.5 mg/L 范围内, CH_3COO^- 在 0 mg/L ~ 1.0 mg/L 范围内, 4 种离子的浓度与电导检测响应值 ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$) 均具有较好的线性关系, 相关系数 $r \geq 0.999$ 。

根据对 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 和 Cl^- 4 种离子的混合液可检空白样品的重复测定 ($n=10$)。分析统计电导检测响应值 ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$) 标准偏差 S_b , 各离子线性方程的斜率 S_L , 用下式计算方法检出限 D_L : $D_L = K S_b / S_L$, 其中 K 为离子浓度与电导检测响应值 ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$) X_L 置信度的要求所选择的相应常数, 国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 提倡取 $K=3$ 来计算方法检测限。经实验和计算, 该方法对 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 和 Cl^- 4 种离子的检出限分别为 1.87 $\mu\text{g/L}$ 、17.4 $\mu\text{g/L}$ 、2.56 $\mu\text{g/L}$ 、8.82 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 方法的精密度及准确度

2.3.1 精密度实验及结果

在色谱系统运行稳定的条件下, 对同一种合成样品重复进行 (F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 和 Cl^- 4 种离子的浓度分别为 0.100 mg/L、0.500 mg/L、0.500 mg/L、0.500 mg/L) 测定, 实

验结果表明, 该方法精密度较高, 各离子重复测试的均值与自制混合样品的浓度十分吻合。 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 和 Cl^- 4 种离子的相对标准差在 0.4% ~ 2.0% 范围内。

2.3.2 准确度实验与结果

为了正确评估方法的准确度, 在无标准质控样品的条件下, 采用某地实验酸性降水样品做加标回收率实验来确定方法的可靠性和准确性。亦能客观地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。所选的 4 个待加标样品的 pH 值为 4.44 ~ 5.07, 电导率为 19.2 $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ~ 49.0 $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$, 具有明显的酸性降水特征; 所用标准溶液为 F^- 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 和 Cl^- 4 种离子的高浓度混合物, 浓度分别为 5.0 mg/L、25.0 mg/L、25.0 mg/L、25.0 mg/L; 每 10 mL 样品加入 100 μL 高浓度混合标准液, 可减少由于加标体积过大、加标量不合理等因素的影响。加标回收率实验应注意控制加标物体积与待测物体积比不超过 1%; 加标量应为待加标样品含量的 0.5 倍 ~ 2 倍为宜; 加标后的总含量不应超过所选方法测定上限。实验表明, 该方法样品加标回收率范围分别为 F^- 101.0% ~ 104.0%、 CH_3COO^- 97.6% ~ 98.6%、 $HCOO^-$ 100.0% ~ 101.6%、 Cl^- 97.2% ~ 98.6%; 4 种离子的平均加标回收率均在 95% 的置信区间内。

2.4 影响测试的主要因素

2.4.1 淋洗液的 pH 值和离子强度

在对选用 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 为淋洗液的弱电离子离子的分析过程中, 严格控制 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 之间的比例是十分重要的。由于淋洗液是影响保留时间的重要因素, 当改变 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 之比来改变选择性时, 必须同时考虑淋洗液的离子强度和 pH 值。当淋洗液的浓度提高时, 离子的保留时间缩短, F^- 、 Cl^- 之间的弱离解组分分离度下降, 色谱峰相互重叠; 而当淋洗液的浓度降低时, 各组分保留时间增加、洗脱较慢、峰形变宽拖尾、实验加标回收率较差, 准确度降低; 另外, 淋洗液的 pH 值将影响 $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ 之间的离子平衡。随 pH 值的变化, 淋洗液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的比例发生变化, 影响方法的重现性, 降低精密度。因此, 在实验中应加入适量的硼酸或氢氧化钠来调节淋洗液的 pH 值, 保持淋洗液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的浓度配比。

(下转第 34 页)

2.2 酸度影响

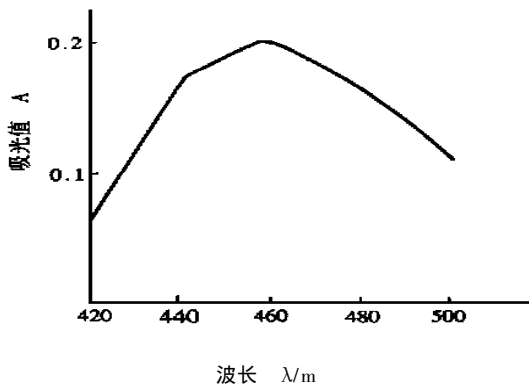


图1 5.0 μg 苯酚吸收曲线

用氨水控制 pH 在 9.8~10.2 范围,当 pH 在 10.2 以上时, pH 值稍有改变就会出现很大差异。

2.3 显色时间与稳定时间

放置 10 min~15 min 显色完全,显色后萃取液可稳定 4 h,超过 4 h 吸光值偏高。

2.4 精密度

将地表水样加入一定量标准溶液,取 6 个平行样进行蒸馏测定,均值为 0.031 mg/L,相对标准偏差为 5%,精密度较好,符合国家环境水质测定质量要求。

2.5 加标回收率

对 6 个水样(苯酚含量在 2.5 μg~4.0 μg)各加标 1.0 μg,测得加标回收率在 90%~97% 之间。

2.6 线性范围与检测限

试验中,测得苯酚含量在 0 μg/250 mL~15 μg/250 mL 之间符合比尔定律,4 次校准曲线的相关系数为 0.999 8~0.999 4。检测限为 0.002 mg/L,与国家标准方法相同。

2.7 两种氧化剂测定同一标准系列的比较

分别用铁氰化钾和过硫酸钾为氧化剂对同一系列苯酚标准溶液进行测定,绘制校准曲线。回归方程:

铁氰化钾为 $y = 0.048x - 0.002$, $r = 0.999 8$;

过硫酸钾为 $y = 0.047x - 0.001$, $r = 0.999 9$ 。

两条曲线基本一致,其斜率和截距经 t 检验,均无显著性差异。

从上述试验表明,以过硫酸钾代替铁氰化钾作氧化剂测定水中挥发酚,其方法灵敏度、稳定性、精密度和加标回收率均较好,且避免了铁氰化钾对环境的污染。

本栏目责任编辑 李延嗣

(上接第 21 页)

2.4.2 HCOO^- 、 CH_3COO^- 的不稳定性

由于受实验环境中光化学作用和溶液中微生物、细菌的影响, HCOO^- 、 CH_3COO^- 在溶液介质中稳定性较差^[3]。因此,在配制标准液时应及时换用新配制的低浓度使用液。研究结果^[4,5]表明,在 F^- 、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 和 Cl^- 的混合标准溶液中,当 HCOO^- 、 CH_3COO^- 浓度低于 1.0 mg/L 时,标准溶液仅仅稳定 2h 左右。另外,实验室空气中的甲酸、乙酸也将影响样品中痕量 HCOO^- 、 CH_3COO^- 的测定。样品容器的材质、样品暴露时间、暴露面积等因素对测定结果也有一定的影响。使用高洁净度实验室,减少待测溶液在空气中的暴露时间可提高分析的准确度和重现性。

[参考文献]

- [1] 代希林. HPIC-AS3 柱在降水有机酸分析中的应用[A]. 第五届全国离子色谱学术报告论文集[C]. 青岛:中国仪器仪表学会分析仪器学会,1995. 50.
- [2] 牟世芬、刘开录. 离子色谱[M]. 北京:科学出版社,1986. 74~76.
- [3] Linda Jolley Herlihy. Bacterial Utilization of Formic and Acetic Acid in Rainwater [J]. Atmospheric Environment, 1983, 21 (11): 2397~2402.
- [4] M. Legrand and C. Saigne. Formate, Acetate and Methanesulfonate Measurements in Antarctic Ice [J]. Atmospheric Environment, 1988, 22 (5): 1011~1017.
- [5] Alan D. Hewitt. Contamination of Aqueous Samples with Formate and Acetate from Ambient Air [J]. Atmospheric Environment, 1991, 25A (2): 453~457.

敬告读者

本刊 2001 年征订工作正在进行中,全年定价 30.00 元,欢迎新老订户踊跃订阅。