

离子色谱法测定大气中的阳离子和有机胺

姜振邦 叶明立 梁立娜
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

IonPac CG17 保护柱； IonPac CS17 色谱柱； 阳离子； 有机胺； 离子色谱

目标

建立快速灵敏的离子色谱法检测大气颗粒物中的阳离子和有机胺

- 使用高压在线过滤装置，简化前处理程序，适用于高通量分析

引言

有机胺是大气中氮化物的主要形态，也是大气污染物的一种，虽对人体健康不直接构成危害，但影响大气环境，可与大气中硫酸、盐酸结合形成细颗粒物，即 PM2.5，是二次气溶胶的前体物，对大气中的有机胺测定对研究气溶胶和颗粒物的生成有贡献意义。配合常规阳离子的测定，可以客观的反应大气质量。本方法开发使用离子色谱法同时检测大气采集样品中的无机离子和小分子有机胺。

国内已将离子色谱法应用于测定大气颗粒物样品中的 8 种无机阴离子和 5 种阳离子^[1]，然而仅用常规无机阴阳离子评价大气质量显然不够全面。

仪器

Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-2100* Integrated Reagent-Free™ Ion Chromatography (RFIC™) system, including:

- Isocratic Pump
- Vacuum Degasser
- Eluent Generator
- Column Heater Enclosure
- High-Pressure, 6-Port Injector
- Conductivity Cell and Detector

Thermo Scientific Dionex AS-DV Autosampler

High-Pressure Inline Filter Membrane (P/N 046801)

Thermo Scientific Dionex Potassium Hydroxide Eluent Generator Cartridge, EGC III MSA (P/N 074535)



耗材

- High-Pressure Inline Filter (P/N 044105)

试剂与标准品

去离子水，电导率 18.2 MΩ-cm

水中钠离子标准溶液 (Na⁺) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080127)

水中钾离子标准溶液 (K⁺) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080125)

水中铵根离子标准溶液 (NH₄⁺) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080525)

水中镁离子标准溶液 (Mg²⁺) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080126)

水中钙离子标准溶液 (Ca²⁺) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080118)

丙胺 (C₃H₉N) (上海谱振生物科技有限公司)

二甲胺 (C₂H₇N) (上海诺泰化工有限公司)

盐酸三甲胺 (C₃H₁₀NCl) (上海士锋生物科技有限公司)

标准溶液的制备

标准储备液

分别准确移取 1 mL 钠离子、钾离子、钙离子、铵离子标准溶液 (1000mg/L)、0.1 mL 镁离子标准溶液 (1000mg/L) 至同一 100 mL 容量瓶, 用去离子水稀释定容至刻度, 即混合标准储备液 1。

准确称量并配制二甲胺和三甲胺标准储备液 10 mg/L, 分别准确移取 5mL 上述两种有机胺标准储备液至同一 50 mL 容量瓶, 用去离子水稀释定容至刻度, 得到 1 mg/L 混合溶液, 即混合标准储备液 2。

准确称量并配制丙胺标准储备液 2 mg/L, 即标准储备液 3。

工作曲线系列标准溶液

从上述各标准储备液配制得到系列标准溶液, 如表 1。

表 1. 系列标准溶液浓度

	Na ⁺ 、K ⁺ 、NH ₄ ⁺ 和 Ca ²⁺ μg/L	Mg ²⁺ μg/L	丙胺 μg/L	二甲胺、三甲胺 μg/L
1	5	0.5	0.2	0.2
2	50	5	2	2
3	100	10	4	4
4	250	25	10	10
5	500	50	20	20
6	1000	100	40	40
7	2500	250	100	100
8	5000	500	不添加	不添加

样品前处理

样品: 将气体采集膜裁取 1/4 置于 15mL 离心管中, 加入去离子水 8mL, 超声提取 15min, 定容至 10mL, 转移至进样瓶中, 静置 4 小时后进样分析。

实验条件

色谱柱: IonPacCG17 保护柱, 50 × 4 mm, (P/N: 062960);
IonPac CS17 分离柱, 250 × 4 mm, (P/N: 062962);

流动相: MSA 梯度淋洗;

梯度: 0–17 min, 2mmol/L; 17.1–26.8min, 10mmol/L;
26.9–30 min, 2mmol/L

进样体积: 250 μL

流速: 1.0 mL/min

柱温: 30 °C

检测方式: 抑制型电导, Thermo Scientific Dionex CSRS™ 300,
4 mm (P/N 064556) 自循环模式, 40 mA

系统压力: ~ 1650psi

背景电导: <0.8 μS

噪音: <1.5 nS

运行时间: 30 min

结果与讨论

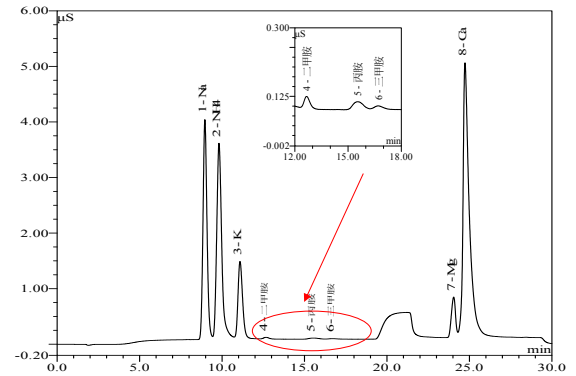


图 1. 三种有机胺和五种常见阳离子混合标准溶液的色谱图

重现性、线性和灵敏度

配制 3 种有机胺和 5 种阴离子混合标准溶液, 重复进样 7 次, 记录色谱图, 各成分的保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差为 0.03%-0.21%、0.72-1.9 % 和 0.41-1.08 %, 各离子重现性较好。

以标样色谱峰面积对浓度做工作曲线, 具有良好线性, 线性相关系数 r^2 大于 0.9951。以 3 倍信噪比计算检出限, 得到该方法最低检出限为 0.02-0.161 μg/L。线性数据及检出限见表 1 所示。

表 1. 三种有机胺和五种常见阳离子的线性范围及检出限

No.	峰名称	线性范围 μg/L	回归系数 r^2	斜率	截距	LOD μg/L
1	钠	5.0-5000	0.9998	0.0024	0.0214	0.007
2	铵	5.0-5000	0.9998	0.0021	0.2020	0.006
3	钾	5.0-5000	0.9991	0.0016	-0.0095	0.022
4	二甲胺	2.0-100	0.9997	0.0034	-0.0023	0.103
5	丙胺	2.0-100	0.9978	0.0013	-0.0028	0.161
6	三甲胺	2.0-100	0.9990	0.0014	-0.0007	0.050
7	镁	0.5-500	0.9983	0.0025	0.0916	0.002
8	钙	5.0-5000	0.9993	0.0032	0.4591	0.002

实际样品分析

取某地区空气采样样品进行测试, 照选定的样品前处理方法进行处理, 按选定的色谱条件进行测定, 外标法定量。典型色谱图见图 2。

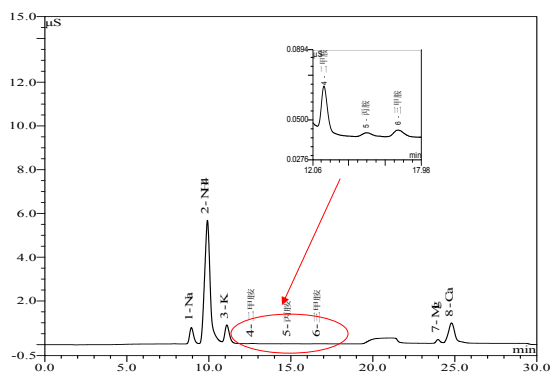


图 2. 实际样品溶液的色谱图

结论

本文建立的离子色谱法同时测定大气中阳离子和有机胺的方法，方法快速，稳定，灵敏度高，应用在线过滤技术，简化样品前处理程序，适应高通量分析检测需要。将本方法应用于评价区域大气质量具有较高的实用价值。

致谢

本文的完成得到了彭绪玲等同仁的倾力协助，作者在此表示衷心感谢！

参考文献

1. 赵中平，李忠勤 离子色谱法测定大气气溶胶中的可溶性离子，现代科学仪器，2004，5

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC