

高压离子色谱法快速测定大气中的阴离子和有机酸

姜振邦, 李仁勇, 叶明立
赛默飞世尔科技(中国)有限公司

关键词: IonPac AG18-4 μm 保护柱; IonPac AS18-4 μm 色谱柱; 阴离子; 有机酸; 快速离子色谱

引言

大气中有机酸、氮氧化物和硫氧化物等对人有刺激作用, 当大量存在时导致大气能见度低、增加大气气溶胶和降水的酸性环境问题。常规阴离子中F和Cl是酸雾的组成成分, NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等早已经列入环境空气质量标准的氮氧化物和硫氧化物的测定^[1], 对其监测可以客观的反应大气质量。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^[2], 赛默飞世尔科技报道了同时测定大气颗粒物样品中的8种有机酸和6种常规阴离子的方法^[3]。

然而随着对空气质量报道及时性的日益需求, 以及为了更客观准确评价空气质量而增加监测网点导致的更多分析需求, 一个快速分析的方法显得尤为重要。本方法建立的使用高压离子色谱法快速检测大气采集样品中的无机离子和小分子有机酸满足快速高通量分析需求。

仪器

Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000⁺ Reagent-Free™ HPIC™ system including:

- ICS5000⁺ SP Pump
- ICS5000⁺ EG Eluent Generator
- ICS5000⁺ DC Detector/Chromatography module

Thermo Scientific Dionex AS-DV Autosampler

High-Pressure Inline Filter(P/N 046801)

Thermo Scientific Dionex Potassium Hydroxide Eluent Generator Cartridge, EGC 500 KOH (P/N 075778)

试剂与标准品

去离子水, 电导率18.2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$

水中氯根离子标准溶液 (Cl^-) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080268)



水中硝酸根离子标准溶液 (NO_3^-) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080264)

水中硫酸根离子标准溶液 (SO_4^{2-}) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080266)

水中氟根离子标准溶液 (F^-) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080549)

水中亚硝酸根离子标准溶液 (NO_2^- -N) (国家标准物质研究中心 GBW (E) 080223)

水中溴根离子标准溶液 (Br^-) (国家标准物质研究中心 BW3063)

乙酸钠 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) (Sigma 71183)

甲酸钠 (CHO_2Na) (上海丽臣生物科技有限公司 Q0442)

甲基磺酸 ($\text{CH}_3\text{O}_3\text{S}$) (ACROS)

标准溶液的制备

标准储备液

分别准确移取0.5 mL硫酸根、氯离子、硝酸根标准溶液（1g/L）至同一50 mL容量瓶，用去离子水稀释定容至刻度，得到10 mg/L混合溶液，即混合标准储备液1。

分别准确移取0.04 mL氟离子、0.4 mL溴离子（1 g/L）、及1.5 mL亚硝酸根（0.1 g/L）标准溶液至同一100 mL容量瓶，用去离子水稀释定容至刻度，得到含氟离子0.4 mg/L、溴离子4 mg/L和亚硝酸根1.5 mg/L混合溶液，即混合标准储备液2。

准确称量并配制甲酸、乙酸和甲基磺酸标准储备液100 mg/L，分别准确移取适当体积上述各有机酸标准储备液至同一100 mL容量瓶，用去离子水稀释定容至刻度，得到含甲酸3 mg/L、乙酸2 mg/L、甲基磺酸12 mg/L的混合溶液，即混合标准储备液3。

工作曲线系列标准溶液

从各混合标准储备液配制得到系列标准溶液，如表1。

样品前处理

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

实验条件

色谱柱： IonPacAG18-4 μ m 保护柱，30 \times 4 mm，（P/N：076035）；

IonPac AS18-4 μ m分离柱，250 \times 4 mm，（P/N：076034）；

流动相： 30 mmol/L KOH等度淋洗；

进样体积： 25 μ L

流速： 1.4 mL/min

柱温： 30 $^{\circ}$ C

检测方式： 抑制型电导， Thermo Scientific Dionex AERS 500 Electrolytically Regenerated Suppressor, 4 mm (P/N 082540) 自循环模式， 104 mA

系统压力： ~ 4100 psi

背景电导： <1.2 μ S

噪音： <1.5 nS

运行时间： 5.0 min

结果与讨论

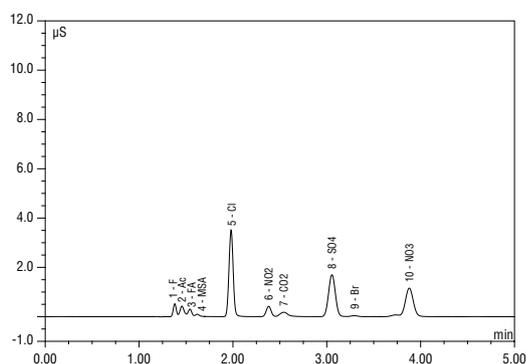


图1. 三种有机酸和六种常见阴离子混合标准溶液的色谱图

表1. 系列标准溶液浓度

	SO ₄ ²⁻ 、Cl ⁻ 和NO ₃ ⁻ μ g/L	F ⁻ μ g/L	Br ⁻ μ g/L	NO ₂ ⁻ 、HCOO ⁻ μ g/L	CH ₃ COO ⁻ μ g/L	MSA μ g/L
1	25	0.4	4.0	1.5	1.0	3.0
2	50	0.8	8.0	3.0	2.0	6.0
3	100	1.6	16	6.0	4.0	12
4	250	4.0	40	15	10	30
5	500	8.0	80	30	20	60
6	1000	16	160	60	40	120
7	2500	40	400	150	100	600
8	5000	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A

表2. 三种有机酸和六种常见阴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	氟	0.4~40.0	0.9995	2.0719	0.0003	0.05
2	乙酸	1.0~100.0	0.9993	0.4043	0.0023	0.04
3	甲酸	1.5~300.0	0.9985	0.1330	0.0022	0.10
4	甲基磺酸	3.0~600.0	0.9997	0.0680	-0.0001	1.00
5	氯	25.0~5000.0	0.9996	0.1508	0.0011	0.50
6	亚硝酸	1.5~150.0	0.9998	0.3462	0.0001	0.30
7	硫酸	25.0~5000.0	0.9998	0.1194	0.0003	1.60
8	溴	4.0~400.0	0.9996	0.0675	0.0000	2.00
9	硝酸	25.0~5000.0	0.9999	0.0928	0.0031	1.80

重现性、线性和灵敏度

配制3种有机酸和6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0.02%~0.15%、0.98~2.12%和0.24~1.18%，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 大于0.9992。以3倍信噪比计算检出限，得到该方法最低检出限为0.05~2.00 μg/L。线性数据及检出限见表2所示。

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。

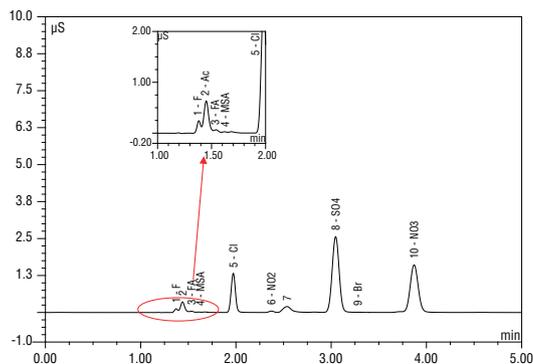


图2. 实际样品溶液的色谱图

结论

本文建立的高压离子色谱法快速测定大气中阴离子和有机酸的方法。方法快速，灵敏度高，配合在线处理技术的使用，简化样品前处理程序，满足高通量分析检测需求。将本方法应用于评价时时区域大气质量具有较高的实用价值。

参考文献

1. 王安群, 欧阳文, 李倦生 离子色谱法同时测定大气中二氧化硫和氮氧化物, 中国环境监测, 2008年4月, 24(2)
2. 王建国, 徐鸣 离子色谱法测定大气颗粒物中的阴离子, 干旱环境监测, 2004, 10
3. 廖冬丽, 黄雄风, 许群 PM2.5中水溶性阴离子的测定, AN_C_IC-077
4. 章剑扬, 刘新, 车进水, 汪琼, 陈艳, 叶明立, 快速溶剂萃取-离子色谱法测定茶叶中的有机酸, 化学分析计量, 2012年1月, 21(1)

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