

文章编号:1672-058X(2013)05-0081-05

离子色谱技术在环境监测中的应用探讨

鲁 蕴 甜

(重庆市九龙坡区 环境监测站,重庆 401329)

摘 要:介绍了离子色谱的方法原理、仪器基本构造,比较了离子色谱分析技术在环境监测方面与其他分析技术的优势,详细阐述了离子色谱分析技术在环境监测诸如大气、水质、土壤等领域的具体运用,讨论了实际使用过程中遇到的问题,表明离子色谱已成为一种成熟的分析技术,能够运用于环境监测的诸多领域。

关键词:离子色谱;环境监测;应用;常见问题

中图分类号:TP289

文献标志码:A

1 离子色谱方法原理

离子色谱(Ion Chromatography)是以离子性物质为分析对象的液相色谱,在四大色谱中,离子色谱列第三位,是高效液相色谱的一个重要分支,是分析离子的一种液相色谱方法,20 世纪 70 年代中期由 Small 等发明。它通常使用离子交换固定相作为分离柱,使用抑制器降低背景电导,检测器通常为电导检测器。

离子色谱法基于以下 3 种分离机理:

(1) 高效离子交换色谱法(HPIC):分离是基于发生在流动相和键合在基质上的离子交换基团之间的离子交换过程,也包括部分非离子的相互作用。这种分离方式可用于有机和无机阴离子和阳离子的分离。

(2) 高效离子排斥色谱(HPICE):分离是基于固定相和被分析物之间 3 种不同的作用-Donnan 排斥、空间排斥和吸附作用。这种分离方式主要用于弱的有机和无机酸的分离。

(3) 流动相离子色谱法(MPIC):分离是基于被分析物在分析柱上的吸附作用。分析柱的选择性主要取决于可动相的组成和浓度。流动相除了加入有机改进剂之外,还需加入离子对试剂。这种分离方式可用于表面活性阴离子和阳离子以及过渡金属络和物的分离。

2 离子色谱的优点

在对阴阳离子的分析中,离子色谱的优势是传统化学分析方法无法媲美的。如阳离子的分析,传统化学分析方法一般采用原子吸收分光光度法,方法一次只能测定一个元素,若测定不同元素,则涉及要更换和预热空心阴极灯。阴离子的分析方法一般采用光度法,重量法和容量法,这些方法操作

收稿日期:2013-02-21;修回日期:2013-03-28.

作者简介:鲁蕴甜(1981-),女,广西兴安人,工程师,从事环境监测研究.

繁琐,耗时长,需要的药品较多,且经常需要做复杂的前处理。与这些方法相比,离子色谱具备以下几个优点:

- (1) 多组分同时测定:选择合适的仪器条件可实现多组分的同时检测。
- (2) 检测速度快:10 min 左右即可完成常规阴、阳离子的分析。
- (3) 选择性好:多种成熟的固定相,以及具备选择性的检测器。
- (4) 样品用量少:一般只需进样 10 ~ 50 μL 。
- (5) 灵敏度高:直接进样可达 ppb 级,用浓缩柱可达 ppt 级。
- (6) 检测线性好:在一定的检验浓度范围内线性关系良好。
- (7) 运行成本低:流动相为去离子水,淋洗液无须特殊试剂,日常维护成本低。

3 离子色谱技术在环境监测中的应用

3.1 离子色谱在大气监测中的应用

在大气监测中,离子色谱法可检测的离子或分子有: F^- , Cl^- , Br^- , SO_2 , CO_2 , NO_x , CN^- , S^{2-} , NH_4^+ , 甲醛等,其中 SO_2 和 NO_x 是最常规的检测项目。离子色谱法的操作方法是先俘获样品于碱性溶液中,再作进一步的处理^[1]。离子色谱在测定气体污染物含量的应用也非常广泛,杜卫莉等^[2]利用 DX-120 离子色谱仪,测定磷肥生产过程中大气污染物中的氟化氢。张恒和贾丽等人^[3]利用离子色谱测定危险固体废物飞灰中的氯离子,杨晓忠等人^[4]建立了利用离子色谱测定工作场所空气中的磷酸的方法,而牟雅仙和邵雪阳^[5]则建立了利用离子色谱测定工作场所空气中硫酸的方法。此外离子色谱目前正广泛用于大气颗粒物中离子的分析。图 1-图 4 显示了离子色谱在大气监测中的具体应用。

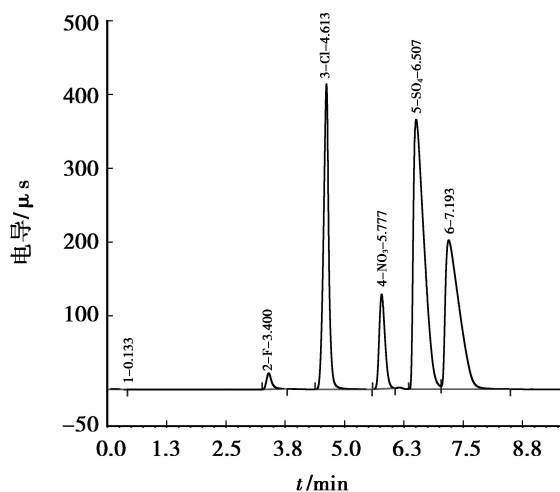


图 1 酸雨样品中常规阴离子的离子色谱

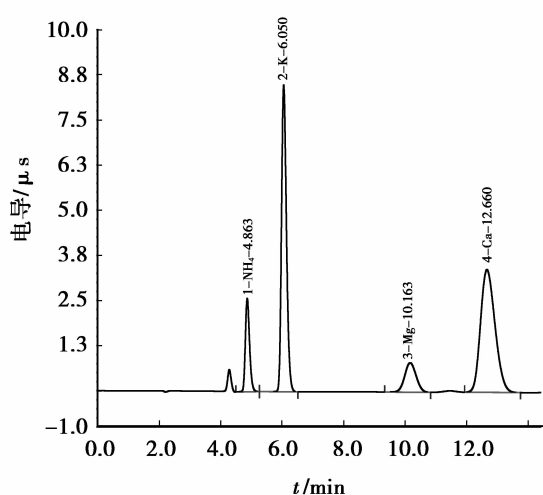


图 2 酸雨样品中无机阳离子的离子色谱

3.2 离子色谱在水质监测中的应用

近年来,离子色谱法已广泛应用于地下水、地面水、工业废水、生活用水和海水等样品的分析。离子色谱法与传统的湿化学法相比,测试分析中样品只需经过滤和稀释等简单前处理,一次进样可同时测定

多种阴离子或阳离子,而且不用有毒试剂,不会对环境造成二次污染。方法的最低检出限一般为 mg/L,若采取富集方法可达到 $\mu\text{g/L}$,并且有较高的准确度,相对误差均小于 5%^[6]。氟化物、氯化物、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、硫酸盐等均为水质常规检测项目,通过配制多个项目的混合使用液,绘制标准曲线,一般可在 10~20 min 内完成对多个离子的定量分析,在分析地表水项目时极大的提高了效率。此外离子色谱还用于工业废水中的氰化物、重金属离子、多聚磷酸盐等的监测。图 5-图 10 显示了离子色谱在水质监测中的具体应用。

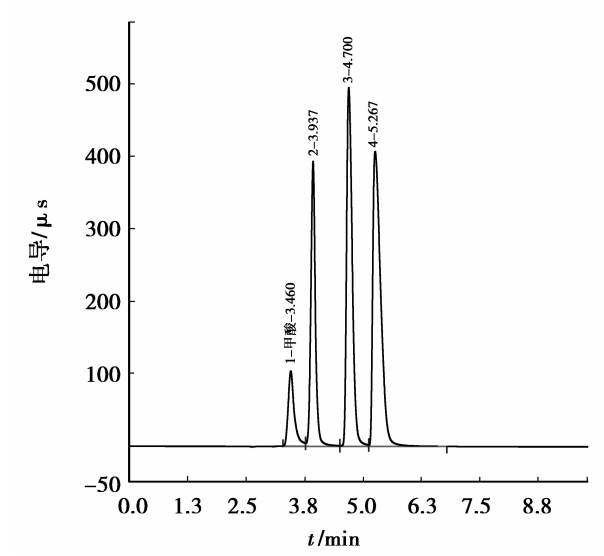


图 3 空气中甲醛的离子色谱(甲醛需氧化成甲酸)

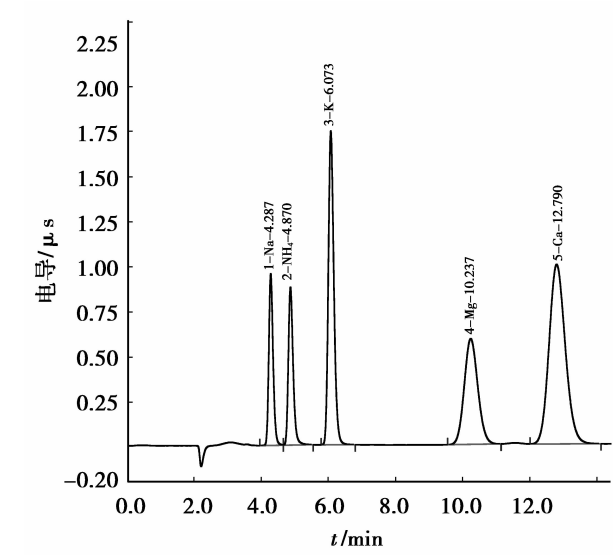


图 4 大气颗粒物中常规阳离子的离子色谱

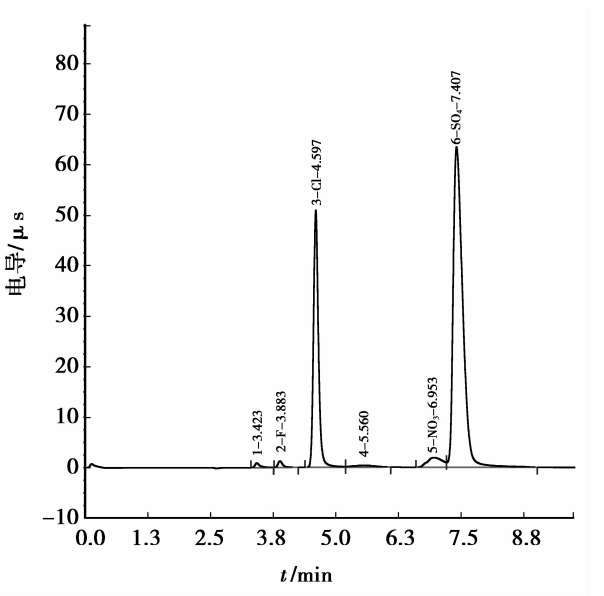


图 5 地表水中常见无机阴离子的离子色谱

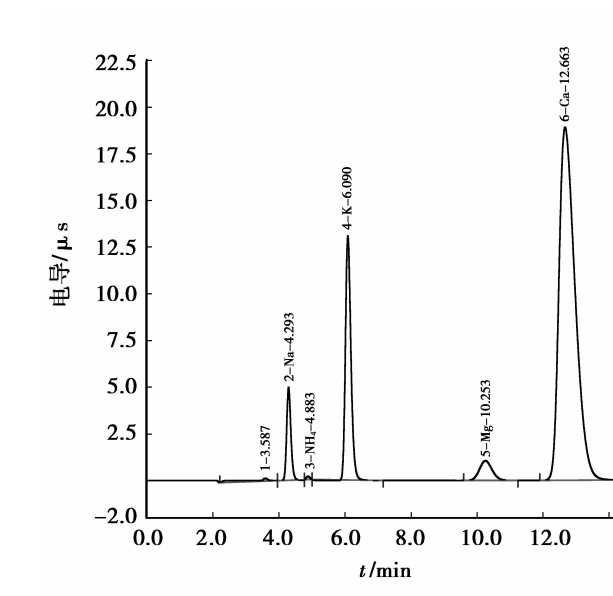


图 6 泉水中无机阳离子的离子色谱

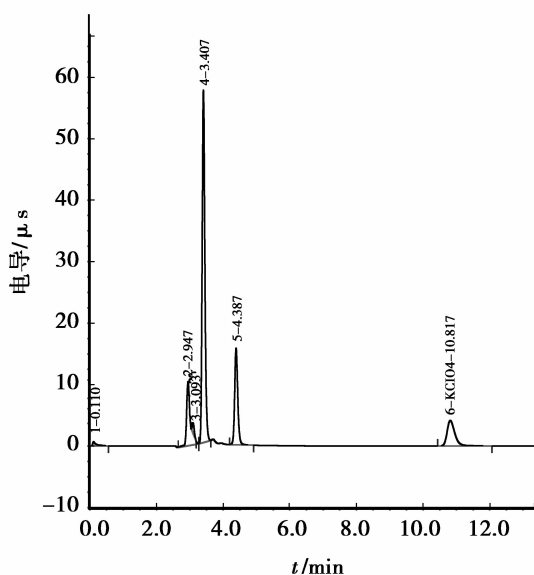


图7 工业废水中高氯酸盐的离子色谱

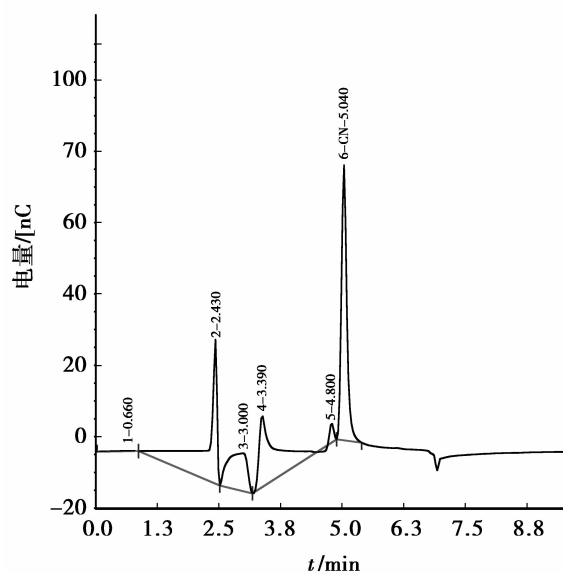


图8 电镀废水中氰化物的离子色谱

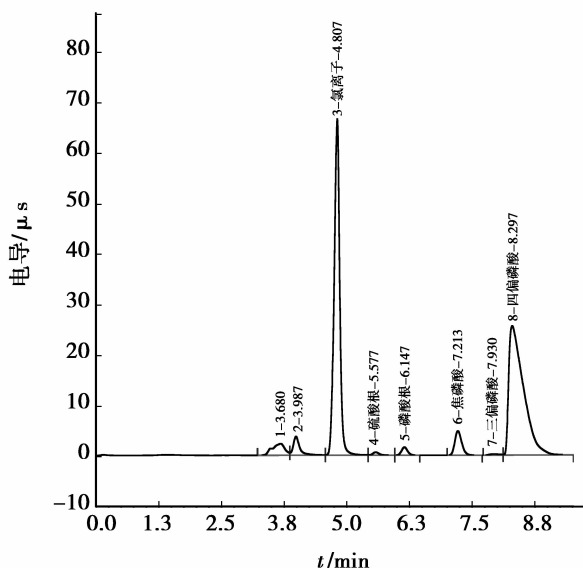


图9 生活废水中多聚磷酸盐的离子色谱

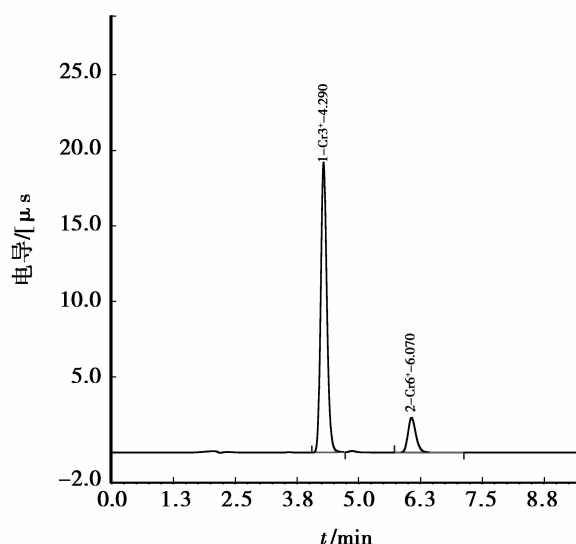


图10 工业废水中三价铬离子的离子色谱

3.3 离子色谱在土壤和生物体污染物监测中的应用

离子色谱可对土壤提取液和生物体的消解液测定。土壤中包括: NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 。生物体中包括: F^- , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} 等。林丽钦^[7]利用离子色谱测定了土壤中水溶性氟化物的含量。离子色谱的最新应用主要是以解决传统 GC 和 HPLC 所无法解决的分析难题为主,其特征是可电离、无(或弱)紫外吸收的化合物。图 11 显示了土壤样品中无机阴离子的离子色谱图。

4 使用中常见问题

离子色谱凭借其特有的优势,已成为环境监测分析中的必不可少的分析手段,但在使用过程中,常遇到

很多影响实验准确度的情况,通过归纳总结将常遇到的问题 and 解决办法总结如下。

4.1 亚硝酸盐氮不易准确测定

往往用离子色谱很难准确实现地表水中亚硝酸盐氮的检测,要解决这一问题,要采用大体积进样方法,或将样品富集后再进样。根据情况也可选择利用峰高定量。

4.2 氟离子不易准确测定,重复性差

氟离子受水负峰及甲酸、乙酸峰的影响,它的浓度常常不容易准确测定。另外,本底电导对氟离子的影响非常大,尤其是地表水中的低浓度氟离子,在背景电导仅差 0.02 μS 的情况下,两次测定的氟离子浓度相差近一倍。要解决这一问题,首先用高纯度的去离子水作为流动相,其次,在实验过程中,尽量降低背景电导,保持每次实验时背景电导基本一致,尤其是做标准曲线与做待测样品时背景电导要一致,第三,在标准曲线的绘制过程中,做好氟离子的峰面积积分,消除骑峰的影响。

4.3 抑制器的工作状态影响监测结果

抑制器长时间不用时,抑制器内水分挥发往往使微膜脱水破裂,导致抑制器漏液、抑制能力下降、背景电导升高等现象,从而造成峰面积和峰高的变化,影响定量结果的准确性。另外抑制器容易被重金属离子、有机大分子等污染,污染后的抑制器抑制容量降低,也会造成峰面积和峰高的变化,此时采用相近浓度的标准物质做单点校正比用校准曲线校准更准确可靠。

4.4 死体积增大,分离度降低,保留时间偏移

柱子的分析性能会随使用时间的改变而改变,造成峰面积和峰高的改变,影响待测组分定量的准确性。在平时实验的过程中要注意柱子的维护,定期使用高浓度淋洗液冲洗柱子,提高柱效。

5 结 语

离子色谱作为经典的液相色谱的一个分支,已成为一种比较成熟的分析技术,在环境监测领域得到了广泛的应用,地位日渐突出。在监测分析工作中,对离子色谱的日常维护及操作,样品的前处理应严格按照规范进行,对得到的数据进行合理分析,为我国环境监测及保护提供真实、及时有效的监测数据。

参考文献:

- [1] 李亚男,王宇新. 离子色谱技术在环境监测中的应用及预处理技术[J]. 环境科学与管理,2005,30(4):105-106
- [2] 杜卫莉. 离子色谱测定磷肥生产过程中大气污染物中的氟化氢[J]. 广州工艺,2009(2):159-161
- [3] 张恒,贾丽,谷学新,等. 离子色谱测定危险固体飞灰中的氯离子[J]. 现代科学仪器,2008(4):118-119
- [4] 杨晓忠,吴邦华,阮小林,等. 工作场所空气中磷酸的离子色谱测定法[J]. 中国职业医学,2007(1):51-58
- [5] 牟雅仙,邵雪阳. 作业场所空气中硫酸的离子色谱测定法[J]. 职业与健康,2009(9):703-704
- [6] 袁英贤. 离子色谱技术在环境监测中的应用[J]. 环境监测管理与技术,1997(6):14-17
- [7] 林丽钦. 土壤中水溶性氟化物离子色谱测定方法研究[J]. 海峡科学,2007(6):106-108

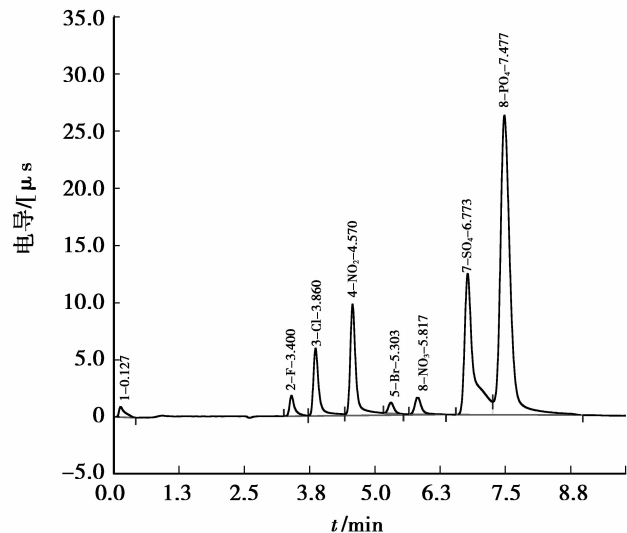


图 11 土壤样品中无机阴离子的离子色谱