

碳酸根离子对离子色谱分析的干扰研究

何咏, 张雁, 朱缨, 王莹

(北京市环境保护科学研究院 国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100037)

摘要:采用离子色谱法测定水中 6 种常规阴离子(F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-})具有快速、便捷和多组分同时测定的优势,但在氢氧根淋洗体系下,样品中的碳酸根离子常常会干扰痕量组分的测定.因此,采用 AS11-HC 柱,在不同的淋洗液浓度及流速下,对碳酸根离子与不同待测离子共淋洗现象进行研究,优化了测定方法,并消除碳酸根离子对待测离子的干扰.

关键词:离子色谱;碳酸根离子;共淋洗;消除干扰

中图分类号:0657.75 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2015)06-0052-04

DOI:10.14091/j.cnki.kmxyxb.2015.06.012

Study on Interference of Ion Chromatography Analysis by Carbonate Ion

HE Yong, ZHANG Yan, ZHU Ying, WANG Ying

(Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, National Engineering Techniques Research Center of Urban Environmental Pollution Control, Beijing 100037, China)

Abstract: Simultaneous determination of six kinds of common anions(F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) with Ion Chromatography is fast and convenient, but in the hydroxide eluent system, the carbonate ion in the sample often interfere anions in determining of trace components. Various methods with different eluent concentration and flow rate were studied to solve the interference by AS11-HC column and the determination method was developed to eliminate the carbonate interference.

Key words: ion chromatography; carbonate ion; eluted together; eliminating interference

采用离子色谱法^[1]测定水中 6 种常规阴离子(F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-})具有快速、便捷和多组分同时测定的优势.但由于样品中常常含有碳酸根离子(CO_3^{2-})和碳酸氢根离子(HCO_3^-),当样品进入离子色谱系统的碱性流动相中,样品中的 HCO_3^- 会转变为 CO_3^{2-} ,而在阴离子交换色谱柱中 CO_3^{2-} 的峰形扁平、灵敏度低^[2],且常常与常规阴离子的保留峰重叠,因此, CO_3^{2-} 离子常常会干扰待测组分的准确测定,尤其是在氢氧根淋洗系统下的阴离子交换色谱中.当所分析的样品中含有较高的 CO_3^{2-} 成分或样品中待测离子成分较少时, CO_3^{2-} 离子的干扰就会成为一个严重的问题^[3].

使用戴安带有在线二氧化碳去除装置(CR-ATC)的只加水离子色谱淋洗系统可以去除淋

洗系统中的 CO_3^{2-} 离子,但无法消除样品中带入的 CO_3^{2-} 离子.而使用碳酸根去除装置(Carbonate Removal Device, CRD)可以去除样品中的 CO_3^{2-} 离子,进而去除色谱图中的 CO_3^{2-} 干扰峰^[4],但 CRD 被安装在抑制器和电导池之间, CO_3^{2-} 在色谱柱分离过程中对其他阴离子保留时间的影响没有消除^[5],同时也增加了检测成本.崔鹤等^[6]采用加酸酸化的方法消除 CO_3^{2-} 的基体干扰,在样品溶液中加入硝酸,然后振荡去除二氧化碳,但是加入硝酸太多会影响硫酸根的测定,硝酸根离子也不能同时检测.采用 OnGuard II H 前处理柱可以有效去除样品溶液中的 CO_3^{2-} ,但之后需要用惰气吹扫溶液至少 5 min^[7],前处理柱的活化等步骤都增加了样品测定的难度.

收稿日期:2015-05-20

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(8142020).

作者简介:何咏(1985—),女,湖南涟源人,助理研究员,主要从事环境分析测试研究.

本文采用 AS11-HC 柱,根据 CO_3^{2-} 在此色谱柱中的分离特性,在不同的淋洗液条件下,对 CO_3^{2-} 与 6 种常规阴离子共淋洗现象进行了研究,通过改变淋洗液条件消除了 CO_3^{2-} 对 6 种常规阴离子测定的干扰.

1 材料与方法

1.1 仪器及工作参数

实验中所用仪器为 Dionex ICS-2100 多功能离子色谱仪,配有在线淋洗液自动发生器(淋洗液为 KOH 水溶液)、阴离子保护柱 (IonPac AG11-HC, 4 mm × 50 mm)、阴离子分析柱 (IonPac AS11-HC, 4 mm × 250 mm)、电化学循环再生抑制器 (ASRS300)、电导检测器 (DS6) 以及自动进样器 (AS-DV). 进样体积为 25 μL .

1.2 试剂与标准品

实验中所用溶液均采用去离子水(电阻率 $\rho \geq 18.25 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) 配制. 6 种阴离子分别采用由中国计量科学研究院生产的单个离子标准溶液进行定性分析,以单个离子标准溶液配置的混合标准溶液来进行分离度与定量分析,混合标准溶液中各离子质量浓度分别为 F^- : 5 mg/L, Cl^- : 10 mg/L, NO_2^- : 20 mg/L, SO_4^{2-} : 50 mg/L, NO_3^- : 40 mg/L, HPO_4^{2-} : 50 mg/L. 采用优级纯碳酸钠试剂配置的 1 mg/L Na_2CO_3 溶液来进行碳酸根离子的定性与干扰分析.

1.3 实验方法

实验通过调节淋洗液的流速和浓度对 CO_3^{2-} 与待测组分之间的干扰分离进行研究,具体条件如表 1 所示.

表 1 不同流速和浓度条件

方法	淋洗方式	淋洗液流速	KOH 淋洗液浓度(及时间)	抑制器电流
		$/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$/\text{mA}$
方法 1	等度淋洗	1.5	30 (0 ~ 10 min)	112
方法 2	等度淋洗	1.2	30 (0 ~ 15 min)	96
方法 3	等度淋洗	1.5	20 (0 ~ 30 min)	70
方法 4	等度淋洗	1.5	15 (0 ~ 60 min)	56
方法 5	梯度淋洗	1.5	17 (0 ~ 10 min) ~ 30 (11 ~ 20 min)	112

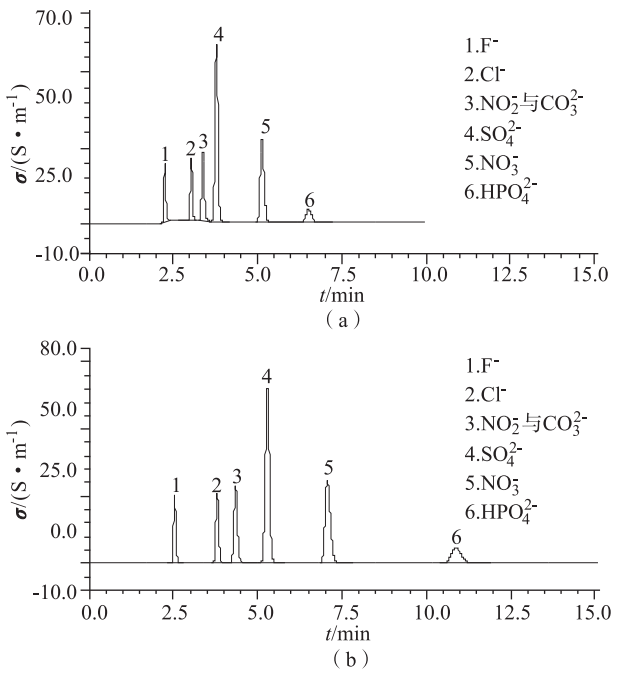
2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

AS11-HC 阴离子色谱柱采用高交联度(55%)、小直径(9 μm) 的乙基乙烯基苯-二乙烯基苯多孔基球,基球表面涂覆直径 70 nm 的 MicroBead™ 阴离子交换涂层^[8],使其具备高柱容量的优势,适用于分析复杂样品中的阴离子和有机酸,能够满足对环境水样中常规阴离子指标的测定要求.

2.2 不同淋洗液流速下的实验结果

实验首先对不同淋洗液流速下的各离子分离情况进行研究. 方法 1 采用 30 mmol/L 的 KOH 淋洗液、1.5 mL/min 流速等度淋洗 10 min,结果如图 1 (a) 所示,6 种常规阴离子出峰顺序依次为: F^- 2.251 min, Cl^- 3.037 min, NO_2^- 3.381 min, SO_4^{2-} 3.784 min, NO_3^- 5.131 min, HPO_4^{2-} 6.511 min, 而 CO_3^{2-} 与 NO_2^- 由于洗脱时间接近,在混和溶液中则与 NO_2^- 发生了共淋洗导致峰重叠.



(a)方法1(等度淋洗, 30 mmol/L, 1.5 mL/min);
(b)方法2(等度淋洗, 30 mmol/L, 1.2 mL/min).
图1 不同淋洗液流速下各阴离子流出色谱

方法2降低了流速,采用30 mmol/L的KOH淋洗液、1.2 mL/min流速等度淋洗,结果如图1(b)所示.降低淋洗液流速后,各离子分离度明显增加、保留时间延长,但 CO_3^{2-} 和 NO_2^- 的共淋洗现象依然存在.因此,以上两个方法条件下,当样品为 NO_2^- 含量较低时,如生活饮用水样品,会导致 NO_2^- 的假阳性结果.

由于淋洗液浓度的改变对保留时间的影响与溶质和淋洗离子的电荷数有关,淋洗离子浓度的降低使多价溶质离子保留时间的增加明显大于一价溶质离子保留时间的增加^[9],所以可以得出在这些离子中 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 与 HPO_4^{2-} 对淋洗液浓度变化的反应会大于其他一价离子,因此,方法3降低了淋洗液浓度,采用20 mmol/L的KOH淋洗液等度淋洗,结果如图2(a)所示.

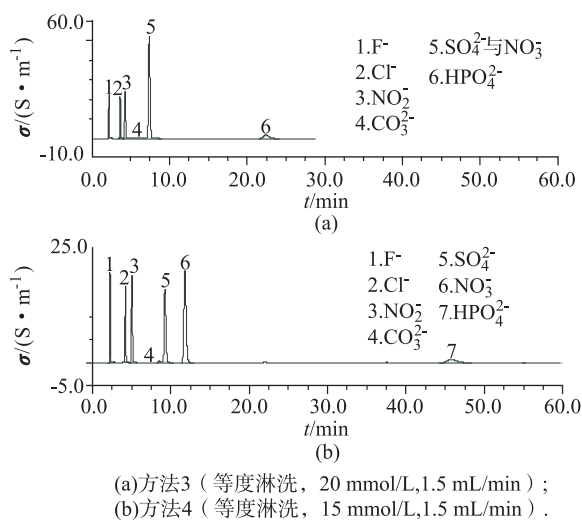


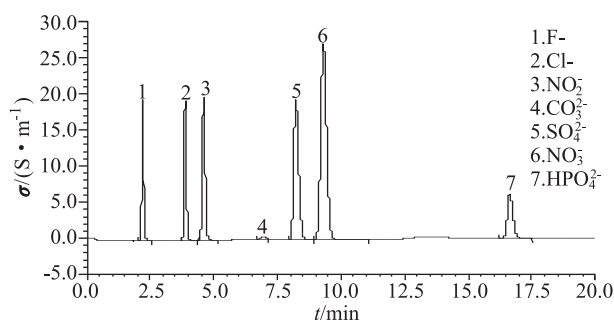
图2 降低淋洗液浓度后各阴离子流出色谱

当方法4中淋洗液浓度降低为15 mmol/L的KOH淋洗液时,多价离子与一价离子对淋洗液浓度变化的差距更加明显,如图2(b)所示.与图2(a)的

方法3相比较, CO_3^{2-} 的洗脱时间从5.564 min增加到8.554 min;与 NO_3^- 的洗脱时间9.224 min接近,使两者得不到良好分离; SO_4^{2-} 的洗脱时间则从7.344 min增加到11.791 min,在 NO_3^- 之后被洗脱.

根据以上方法中各离子的洗脱特性,实验将淋洗液流速调节至15 mmol/L与20 mmol/L之间的17 mmol/L,发现各离子能够得到良好分离,但由于 HPO_4^{2-} 在低浓度洗脱条件下洗脱较慢,因此,方法采用在前5种离子以及 CO_3^{2-} 被洗脱后再增大淋洗液浓度的梯度淋洗方法:17 mmol/L (0 ~ 10 min) ~ 30 mmol/L (11 ~ 20 min),在20 min内完成了 CO_3^{2-} 以及6种被测组分的良好分离,谱图如图3所示.

5种方法中 CO_3^{2-} 与6种常规阴离子的保留时间和分离度分别如下表2和表下3所示.从保留时间和分离度可以得出,当淋洗液浓度增大时,各离子易被洗脱、保留时间较短,改变淋洗浓度对多价离子的影响比一价离子大,导致多价离子与一价离子发生峰顺序交换或峰重叠.方法5即保证了各离子定量的准确性,又提高了分析效率、消除了干扰,为本实验中的最优方法.



方法5 (梯度淋洗, 17 mmol/L, 0~10 mL/min) ~ (30 mmol/L, 11~20 mL/min).

图3 方法5条件下各阴离子流出色谱

表2 不同洗脱程序下6种被测离子与 CO_3^{2-} 的保留时间

min

被测离子	方法1	方法2	方法3	方法4	方法5
F^-	2.251	2.541	2.147	2.261	2.204
Cl^-	3.037	3.804	3.610	4.207	3.884
NO_2^-	3.381	4.351	4.240	5.041	4.611
CO_3^{2-}	3.381	4.351	5.564	8.554	6.917
SO_4^{2-}	3.784	5.291	7.344	11.791	9.311
NO_3^-	5.131	7.067	7.344	9.224	8.224
HPO_4^{2-}	6.511	10.871	22.354	45.707	16.647

表 3 不同洗脱程序下相邻离子间的分离度

淋洗方法	相邻两离子间的分离度(R)					
方法 1	F ⁻ 与 Cl ⁻ :	Cl ⁻ 与 NO ₂ ⁻ :	NO ₂ ⁻ 与 CO ₃ ²⁻ :	NO ₂ ⁻ 与 SO ₄ ²⁻ :	SO ₄ ²⁻ 与 NO ₃ ⁻ :	NO ₃ ⁻ 与 HPO ₄ ²⁻ :
	7. 27	2. 62	0. 00	2. 62	7. 15	5. 14
方法 2	F ⁻ 与 Cl ⁻ :	Cl ⁻ 与 NO ₂ ⁻ :	NO ₂ ⁻ 与 CO ₃ ²⁻ :	NO ₂ ⁻ 与 SO ₄ ²⁻ :	SO ₄ ²⁻ 与 NO ₃ ⁻ :	NO ₃ ⁻ 与 HPO ₄ ²⁻ :
	9. 05	3. 21	0. 00	4. 50	6. 78	9. 20
方法 2	F ⁻ 与 Cl ⁻ :	Cl ⁻ 与 NO ₂ ⁻ :	NO ₂ ⁻ 与 CO ₃ ²⁻ :	CO ₃ ²⁻ 与 SO ₄ ²⁻ :	SO ₄ ²⁻ 与 NO ₃ ⁻ :	NO ₃ ⁻ 与 HPO ₄ ²⁻ :
	11. 17	3. 75	5. 09	5. 01	0. 00	19. 61
方法 4	F ⁻ 与 Cl ⁻ :	Cl ⁻ 与 NO ₂ ⁻ :	NO ₂ ⁻ 与 CO ₃ ²⁻ :	CO ₃ ²⁻ 与 NO ₃ ⁻ :	SO ₄ ²⁻ 与 NO ₃ ⁻ :	SO ₄ ²⁻ 与 HPO ₄ ²⁻ :
	13. 66	4. 34	9. 94	1. 48	5. 45	26. 24
方法 5	F ⁻ 与 Cl ⁻ :	Cl ⁻ 与 NO ₂ ⁻ :	NO ₂ ⁻ 与 CO ₃ ²⁻ :	CO ₃ ²⁻ 与 NO ₃ ⁻ :	SO ₄ ²⁻ 与 NO ₃ ⁻ :	SO ₄ ²⁻ 与 HPO ₄ ²⁻ :
	12. 17	3. 95	7. 75	3. 53	2. 78	17. 75

注:当峰形满足正态分布,分离度(R)大于 1. 5 时可认为两峰完全分离.

2. 3 方法线性、检出限、精密度和样品回收率

实验以市政自来水为样品对方法 5 进行了方法线性、检出限、精密度和样品回收率实验,

实验结果如下表 4 所示. 结果表明,该方法能够在较短时间内满足对 6 种常规阴离子的准确分析.

表 4 方法 5 测定 6 种阴离子的相关系数、精密度、检出限与样品回收率

被测离子	相关系数	精密度(n=6)/%	检出限(n=11)/(μg·L ⁻¹)	样品回收率(n=6)/%
F ⁻	0. 999 6	3. 30	16	90. 10 ~ 107. 36
Cl ⁻	0. 999 5	3. 68	10	92. 00 ~ 110. 60
NO ₂ ⁻	0. 999 2	3. 23	12	81. 06 ~ 87. 44
NO ₃ ⁻	0. 999 4	3. 77	21	95. 86 ~ 101. 74
SO ₄ ²⁻	0. 999 6	3. 26	45	90. 74 ~ 110. 76
HPO ₄ ²⁻	0. 999 2	3. 58	83	82. 06 ~ 92. 19

3 结语

当离子色谱用氢氧根淋洗系统以及 AS11-HC 离子交换色谱柱时,采用梯度淋洗方法:17 mmol/L (0 ~ 10 min) ~ 30 mmol/L (11 ~ 20 min) 对环境样品中 6 种常规阴离子(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻)进行检测,能够消除 CO₃²⁻ 对检测的干扰,使各离子得到良好分离、样品能够被准确测定.

[参考文献]

[1] 环境保护部. HJ/T 84—2001 水质无机阴离子的测定:离子色谱法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[2] 牟世芬,王峥. 离子色谱中一个常常提出的问题:碳酸根的测定和干扰[J]. 环境化学,2001,20(6):622—623.

[3] SATO S, TADA Y, TSUDA T, et al. Prevention of interferences of carbonate ion in ion chromatographic analysis [C]//The 2nd China-Japan-Korea Joint Symposium on Ion

Chromatography. 2006:28—34.

[4] 戴安(中国)有限公司. 使用碳酸根去除装置(CRD)减小阴离子测定中碳酸根的干扰[J]. 环境化学,2008,27(1):134—136.

[5] 刘肖,邢志,张夕虎,等. 利用谱睿(Pre)在线样品前处理技术检测高碳酸盐基体中阴离子[J]. 盐矿测试,2010,29(3):263—266.

[6] 崔鹤,牟志春,毛旭斌,等. 离子色谱法测定碳酸盐的无机阴离子[J]. 分析化学,2002,30(8):1020—1020.

[7] JOYCE R J, DHILLON H S. Trace level determination of bromate in ozonated drinking water using ion chromatography [J]. Internationals Ion Chromatography Symposium, 1994, 671(2):165—171.

[8] 戴安(中国)有限公司. 离子色谱家族的新成员:AS11-HC 阴离子分离柱[J]. 环境化学,1998,17(3):306—307.

[9] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2012.