

DX-300 离子色谱测定山地冰川雪冰中的有机酸与无机酸阴离子

周 会^{1,2}

(1. 兰州大学资源环境学院地质系, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要 利用 AS4A-SC 分离柱, AG4A-SC 保护柱, ASRS-II 抑制器, TAC-2 阴离子富集柱和 ATC-1 阴离子捕集柱, 以四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 为淋洗液试剂, 25 mmol/L H_2SO_4 为化学抑制的再生液, 采用梯度淋洗方式, 对中国天山乌鲁木齐河源一号冰川雪冰中的生物有机酸和无机酸阴离子进行了测试分析。2 mL 雪冰融水样品可在 16 min 内通过一次进样检测出氟离子、乙酸根离子、甲酸根离子、丙酮酸根离子、一氯乙酸根离子、氯离子、亚硝酸根离子、溴离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子和草酸根离子共 10 多种有机酸和无机酸阴离子。绝大多数阴离子的测试结果相对标准偏差小于 5%。

关键词 离子色谱 梯度淋洗 有机酸 无机酸 阴离子 雪冰

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-871X(2001)04-0353-03

1 前言

离子色谱仪在分析溶液中的阴阳离子方面具有很强的优势^[1], 但雪冰中有机酸与无机酸阴离子混合样品的测试一直是离子色谱测试中的难点。近些年来, 具有梯度淋洗功能的离子交换色谱仪的发展, 为此类样品的分析提供了条件^[2~6]。DIONEX-300 离子交换色谱仪就是其中之一。本项研究利用该仪器的梯度淋洗功能探索出了一种分离雪冰样品中有机酸与无机酸阴离子的方法, 据此对新疆天山乌鲁木齐河源一号冰川雪冰样品进行了分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DIONEX-300 离子交换色谱仪, 配有先进的梯度泵、CDM-2 电导检测器和数据采集处理系统等, 在理论上具有对选择性系数差别较大的多种组分进行分离和对痕量组分进行定量测定的功能。

在雪冰样品的测试中, 所采用的分离柱为 AS4A-SC, 保护柱为 AG4A-SC, 抑制器为 ASRS-II。为实现微量和痕量组分的准确测定, 将一个 TAC-2 阴离子富集柱 (3 mm i. d. \times 35 mm) 安装在通常测试方法中用于安装定量管的位置, 用来进行雪冰样品中阴离子组分的预富集。与此同时, 为消除测定中淋洗液杂质组分积累所形成的随机谱峰, 以及为了减弱淋洗液浓度的增加所造成的基线升高和提高色谱峰保留时间的重现性, 在梯度泵和进样阀之间安装了一支 ATC-1 阴离子捕集柱^[7,8]。所用仪器及

各型号柱均为 Dionex 公司产品。甲酸、乙酸、草酸和甲烷磺酸的标准样品购自 Aldrich 化学公司, 其余标样为国家技术监督局发放的一级标样。

2.2 淋洗液和化学抑制的再生液

为实现氟离子和甲酸、乙酸等选择性系数较小且又相近的阴离子的分离, 采用 2 mmol/L 四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 为淋洗液试剂。而后续选择性系数较大的阴离子组分的洗脱和分离, 则利用增加淋洗液浓度的方法实现。用于梯度淋洗的溶液由 3 种组分组成: 1) 2 mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 2) 70 mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 3) 超纯水。淋洗液中的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 经抑制器的化学抑制后被转换为具有很低电导率的弱酸 ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 可有效地降低背景电导。

采用 25 mmol/L H_2SO_4 作为化学抑制的再生液^[9], 流速控制在 5 mL/min。

2.3 梯度淋洗条件

为在一次进样中能够分离和检测出雪冰样品中的有机酸与无机酸阴离子, 设置梯度淋洗工作条件如表 1 所示, 其中淋洗液流速稳定在 2 mL/s。

整个分析过程分为 6 步: 1) 0 min ~ 2.0 min, 用淋洗液 3 冲洗整个色谱柱系统, 用来缩短后续色谱柱平衡的时间; 2) 2.1 min ~ 5.2 min, 用淋洗液 1 平衡色谱柱。同时注入超纯水以洗去前一次分析在注样系统中可能残存的样品; 3) 5.2 min ~ 7.0 min, 注入 2 mL 雪冰样品; 4) 7.0 min ~ 10.0 min, 用淋洗液 1 洗脱分离氟离子、乙酸根和甲酸根等选择性相近的阴离子; 5) 10.0 min ~ 20.0 min, 逐渐增加淋洗液浓度并使其最终达到 38.5 mmol/L; 6) 20 min ~ 26

min 保持 38.5 mmol/L 的淋洗液浓度 ,直至淋洗出 所有离子 ,分析过程结束。

表 1 离子色谱分析雪冰中有机酸和无机酸阴离子的梯度洗脱程序*

Table 1 Gradient elution procedure for separation of organic and inorganic anions in snow and ice by ion chromatography*

Time (min)	α (2 mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)(%)	α (70 mmol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)(%)	α (ultrapure water)(%)	α ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)(mmol/L)	State of injection valve	Description
0.0	0	0	100	0.0	injection	rinsing the columns
2.0	0	0	100	0.0	injection	ending the rinse
2.1	100	0	0	2.0	load	equilibrating the columns
3.1	100	0	0	2.0	injection	injecting 2 mL ultrapure water
5.2	100	0	0	2.0	load	injecting 2 mL sample
7.0	100	0	0	2.0	injection	starting analysis
10.0	100	0	0	2.0	injection	starting gradient elution
20.0	0	55	45	38.5	injection	reaching and keeping the highest concentration
26.0	0	55	45	38.5	injection	ending the analysis

* . The flow rates of eluents were 2 mL/s.

3 分析结果

3.1 样品的制备

在超净室内将野外钻取的冰芯以 2 cm 的间隔切样。为防止钻取过程对冰芯中有机酸组分的污染,仅取中间约 2 cm × 2 cm × 2 cm 的部分作为分析样品之用。将上述待测样品置于 $\phi 50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的称量瓶中放在室温下快速融化后尽快进行有机酸和无机酸阴离子组分的分析。该做法可有效地防止

空气对融水样品中有机酸组分的污染^[10]。

3.2 样品色谱图

雪冰样品中阴离子组分的分离色谱图如图 1 所示,其中图 1-b 是对图 1-a 的放大。从图 1 可见,该方法可通过一次进样在 16 min 内分离、检测出从氟到草酸根离子共 10 多种有机、无机阴离子组分。它们依次是氟离子、乙酸根、甲酸根、丙酮酸根、一氯乙酸根、氯离子、亚硝酸根离子、溴离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子和草酸根离子。

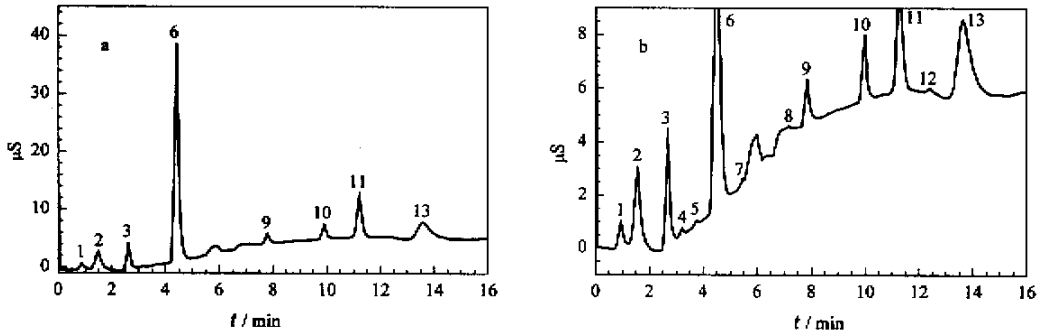


图 1 山地冰川冰芯中的阴离子色谱图

Fig.1 Anion chromatograms of an ice core sample from alpine glacier

b is the enlarged view of a.

1. F^- :7.6 ng/g; 2. acetate :557.7 ng/g; 3. formate :259.1 ng/g; 4. pyruvate :41.2 ng/g; 5. monochloroacetate :31.0 ng/g; 6. Cl^- :481.3 ng/g; 7. NO_2^- :50.0 ng/g; 8. Br^- :1.5 ng/g; 9. NO_3^- :217.5 ng/g; 10. PO_4^{3-} :40.5 ng/g; 11. SO_4^{2-} :187.5 ng/g; 12. oxalate :43.8 ng/g; 13. contaminated ions of eluent.

3.3 分析误差

标准样品的 12 次重复实验表明,采用上述方法测得的样品含量的相对标准偏差 RSD 绝大部分在 5% 以下(见表 2),由于采用了样品富集技术,该方法的精度优于常规色谱给定的 RSD 值(10%)。同时与已有的降水或雪冰中有机酸的测试技术相比^[1,11],本方法的精度达到或超过了其相应值。

4 结论

采用 DX-300 离子色谱仪及梯度洗脱程序对山地冰川雪冰中有机酸和无机酸阴离子组分进行了分离和定量,获得了满意的分析结果。此分析方法为今后开展山地冰川雪冰地球化学研究工作提供了一定的技术基础。

表 2 标准品测定的精度和误差($n = 12$)Table 2 The accuracy and relative errors of the determination of standards($n = 12$)

Species	Added (ng/g)	Found (ng/g)	SD	RSD (%)	Species	Added (ng/g)	Found (ng/g)	SD	RSD (%)
F ⁻	7.6	7.8	0.2	2.6	Cl ⁻	385	387	12	3
Acetate	400	379	17	4	NO ₂ ⁻	20	22	0.9	4
Formate	200	207	4	2	Br ⁻	8.2	8.9	0.4	4.5
Methane-sulfonate	14.3	18.5	3.1	16.8	NO ₃ ⁻	217.5	224.8	5	2
Oxalate	10.9	10.4	0.6	5.8	SO ₄ ²⁻	375	398	10	2

参考文献 :

- [1] MOU Shi-fen, LIU Kai-lu. Ion chromatography. Beijing Science Press, 1986. 100-103
牟世芬, 刘开录. 离子色谱. 北京: 科学出版社, 1986. 100-103
- [2] Saigne C, Kirchner S, Legrand M. Anal Chim Acta, 1987, 203(1): 11-21
- [3] Legrand M, De Angelis M, Maupetit F. J Chromatogr, 1993, 640(1-2): 251-258
- [4] Legrand M, De Angelis M. J Geophys Res, 1995, 100(D1): 1445-1462
- [5] Legrand M, De Anglis M. J Geophys Res, 1996, 101(D2): 129-145
- [6] Udisti R, Becagli S, Traversi R, et al. Ann Glaciol, 1998, 27: 391-397
- [7] Rocklin R D, Pohl C A, Schibler J A. J Chromatogr, 1987, 411: 107-119
- [8] Cheam V. J Chromatogr, 1989, 482(2): 381-392
- [9] Ammann A A, Ruettimann T B. J Chromatogr A, 1995, 706: 259-269
- [10] LI Xin-qing, QIN Da-he, ZHOU Hui. Journal of Glaciology and Geocryology, 2000, 22(1): 36-42
李心清, 秦大河, 周 会. 冰川冻土, 2000, 22(1): 36-42
- [11] Legrand M, Feniet-Saigne C. Atmospheric Environment, 1988, 22: 1011-1017

Determination of Organic and Inorganic Anions in Snow and Ice from Alpine Glaciers with DX-300 Ion Chromatograph

ZHOU Hui^{1, 2}

(1. Department of Geology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, Cold and Arid Regions' Environmental and Engineering Research Institute, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Organic and inorganic anions in snow and ice from Glacier 1 at Urumqi river head, Tianshan Mountain, Xinjiang, Northwest China, were determined using DIONEX-300 ion chromatograph with a lot of columns. AS4A-SC was selected as the separation column, AG4A-SC as the guard column, TAC-2 as the anion enrichment column, ATC-1 as the anion trap column and ASRS-II as the suppresser. It was conducted under gradient elution with sodium tetraborate($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) as eluent and 25 mmol/L H_2SO_4 as regeneration solution for chemical suppression. By preconcentration, 2 mL melted water of snow or ice can be analyzed for separation and quantitation of more than 10 anions, which were fluoride, acetate, formate, pyruvate, monochloroacetate, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate, sulfate and oxalate. The relative standard deviations for most of the anions were below 5%.

Key words: ion chromatography; gradient elution; organic acid; inorganic acid; anion; snow and ice