

离子色谱使用过程中出现问题的解决案例

陈朝晖 郑文远

(大亚湾核电运营管理有限公司生产部化学环保处 深圳 518124)

E-mail:chenzhaohui@cgnpc.com.cn

摘 要 简要介绍了大亚湾核电站在近十年使用离子色谱仪过程中出现问题及我们的解决情况。

关键词 离子色谱; 问题; 解决

中图分类号 TH833

Solution of Problems During the Using Process of Ion Chromatography

Chen Chaohui, Zheng Wen Yuan

(Manufacture Division of Daya Bay Nuclear Power Station, Shenzhen 518124, China)

Abstract Some problems emerging during the using process of ion chromatography by Dayawan Nuclear Power Plant in the past ten years as well as the relevant solutions which we put forward are reported.

Key words ion chromatography; problem; solution

1 引 言

广东深圳大亚湾核电站 1991 年开始使用戴安公司的 DX-2000I 离子色谱仪至今,已经有 15 年的历史了,目前仍在使用的 DX-2000I、DX-300 两种型号的离子色谱仪。主要用来监测分析核电站一回路硼酸体系中的氟、氯、硫酸根离子,二回路氨体系中的氟、氯、硝酸、磷酸、硫酸、亚硝酸、甲酸、乙酸根离子,辅助系统磷酸盐体系中的氟、氯等阴离子(另有一台 DX-500,主要用来分析阳离子)。离子色谱技术具有快速(没有样品前处理而直接进样,所有待分析离子一次出峰)、准确、灵敏度高(部分离子能准确定量到 0.1ppb)等优点,在大亚湾核电站水质监测中发挥了重要的作用。目前两台仪器都使用了 13 年以上,在近几年的使用过程中出现了一些问题,通过自己的努力,这些问题均得到了解决。下面对这些问题及解决过程进行介绍。

2 仪器配置

DX-300 型离子色谱仪:配有 AS4A-SC 4mm 分离柱及 AG4A-SC 4mm 保护柱、高压四通阀接 AG4A-SC 4mm 浓缩柱、DQP-I 进样泵、MMS 微膜抑制器、CDM-电导检测器、AGP-I 梯度泵(线性连续梯度淋洗,流速 2.0ml/min)、ACI 控制器、AI-450 分析软件。

DX-2000I 型离子色谱仪:配有 AS4A-SC 4mm 分离柱、AG4A-SC 4mm 保护柱、DQP-I 进样泵、MMS 微膜抑制器(有时使用 ASRS 自再生微膜抑制器)、CDM-

电导检测器、AGP-I 梯度泵(线性连续梯度淋洗,流速 2.0ml/min)、CHA 色谱单元、AI-450 分析软件。

3 试剂、标准

阴离子混合标样:由 DIONEX 生产,包括氟、氯、硝酸、磷酸、硫酸根离子;亚硝酸、甲酸、乙酸根离子由分析纯及以上纯度固体在实验室配制。

淋洗液:70mM 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, GR 级 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 配制。

抑制液:23mM 的 H_2SO_4 , GR 级 H_2SO_4 配制。

高纯水:电阻率 > 18M $\cdot\text{cm}$, 配制试剂和标准。

4 曾经出现的问题及解决过程

(1) DX-300 和 DX-2000I 型离子色谱仪都发现硫酸根峰后紧跟一个倒峰(基线下沉),影响硫酸根定量。

这种情况出现在实验室温度低于 22°C 的时候(柱箱没有恒温功能),如图 1 所示:

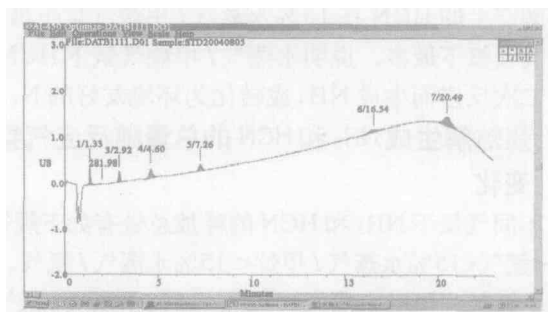


图 1 基线下沉

收稿日期:2005-07-25

作者简介:陈朝晖,工程师,从事水质分析工作。

核电站离子色谱分析人员从多方寻找基线下沉的原因,分别从压缩空气、淋洗液、抑制液、标准、高纯水、分析柱、抑制器逐个排除,没有找到原因。根据上面的原因排查结果,作者认为是实验室温度低于 22℃ 时,电导的温度补偿系数 1.7%/℃ 设置不当,当电导较高且要补偿的电导也较高时(和仪器设定的电导计算温度 35℃ 相差较远),电导补偿不足引起的基线下沉。针对上述原因,可以通过实际测量不同温度下的温度补偿系统并加以修正来避免基线下沉,或通过将温度控制在一段区间内(如 22~28℃)来避免基线下沉;改变淋洗液的配比,即降低淋洗液的淋洗强度,降低硫酸根出峰时的电导(同时减少了电导补偿)也能避免基线下沉。实际工作中,通过控制实验室的温度在 22-25℃ 之间,基本上消除了基线下沉的现象,如图 2 所示:

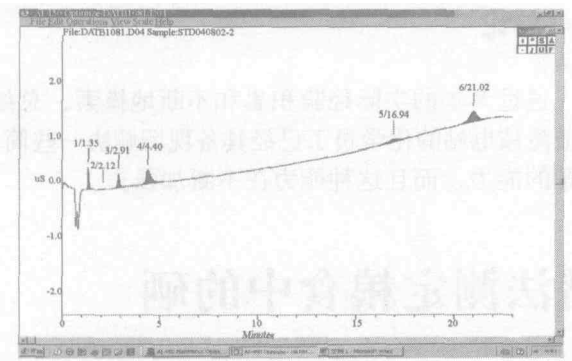


图2 正常基线

(2) DX-2000I型离子色谱仪分析辅助系统磷酸盐体系中的氯离子含量时出现差异

用 DX-2000I 型离子色谱仪分析含 Na_3PO_4 基体样品中的氯离子含量时(RRI/SRI 系统含 Na_3PO_4 100 - 500ppm, pH=11.0 - 11.5; DEG/DEL 系统含 Na_3PO_4 100-1000ppm, pH=11.0 - 11.7)的部分分析数据见表 1(以氯离子为例):

表 1 磷酸盐系统分析数据

系统	稀释倍率	保留时间 (分钟)	氯离子 含量(ppb)	基体 PO_4^{3-} 含量(ppm)	pH
1RRI	1	2.17	31.0*1=31	210	11.04
1RRI	2	2.32	60.8*2=122	105	10.83
1RRI	4	2.35	28.8*4=117	52	10.29
2DEG	1	1.80	30.9*1=31	700	11.81
2DEG	2	2.14	35.6*2=71	350	11.58
2DEG	4	2.22	17.6*4=70	175	11.33
2DEG	6	2.25	15.0*6=90	115	11.17
2DEG	10	2.33	10.3*10=103	70	10.87
2DEG	15	2.37	7.2*15=108	47	10.68

从表 1 可以看出:同一个样品,按不同的稀释倍数稀释后进样分析,结果有差异; Na_3PO_4 基体浓度越高,保留时间提前越多。

查离子色谱谱图,标准中氯离子的保留时间 $R_t=3.48$ 分钟(PO_4^{3-} 为 1.5ppm, pH=5.6)。而 DEG 样品(直接进

样)的 $R_t=1.80$ (PO_4^{3-} 为 700ppm, pH=11.8)分钟,比标准的 R_t 大大提前;当样品稀释后的保留时间接近质控标准的 $R_t=2.31$ 时,分析数据趋于稳定并接近真值;但此时质控标准的 R_t 也已经远远偏离曲线标定时标准的 $R_t=3.48$ 分钟。另外,由于空气中二氧化碳的影响(RRI/SRI 系统和空气相通,取样及分析时样品在空气中暴露时间过长等),引起氯离子峰与跟随的碳酸根峰的分离较差,影响前者定量(1RRI/2DEG 直接进样时氯离子只有 31ppb,谱图显示氯离子峰与碳酸根峰的分离极差)。

根据氯离子 R_t 的大大提前,判断分析柱的性能已经大大下降。更换此分离柱,氯离子与碳酸根离子分离效果良好。质控标准、样品直接进样和稀释进样结果相对误差均 <10%,且保留时间与标准的保留时间之相对误差 <10%;但一段时间后,样品直接进样时保留时间开始提前,直接进样和稀释进样结果的差异开始增大。

从上面的现象,作者认为是分析柱的柱效降低后,磷酸盐系统中的高 PH 值、高碳酸根峰影响了氯离子的准确定量。目前采取的措施:对组分的保留时间加以控制,即样品的保留时间与标准的保留时间误差不得超过 10%,否则将对样品进行稀释,确保样品的保留时间与标准的保留时间相差不超过 10% 以后。采取上述措施后,基本消除了分析磷酸盐体系中的氯离子含量时出现差异的现象。

(3) DX-300离子色谱仪系统被污染后的原因查找及恢复

2000 年 6 月中旬,离子色谱岗位工作人员反映,DX-300 离子色谱仪不可用。主要问题是:基线变陡,标准中硫酸根离子不出峰,高纯水中含氯离子。

查看谱图,发现从 2000 年 5 月中旬开始,DX-300 离子色谱仪的本底电导慢慢上升,基线变陡,高纯水中含 0.4 ~ 0.7ppb 左右的氯离子。6 月中旬时,进样过程中本底电导由 3.5 μS 左右上升到 6 μS 左右;样品分析过程,基线上升速度明显加快,电导由 0--3.5 μS 左右变为 0--8 μS 左右(已扣除 6 μS 左右的本底电导)。

进一步了解发现:淋洗液已由优级纯的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 更换为分析纯的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (优级纯的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 已用完,3 个月前发出的采购申请,但迟迟未到货),在配好的 70mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 淋洗液中明显可见黑色杂质;1 号机组冷凝器查漏时,曾有含 80 ppb 左右氯离子的样品水进入系统。

从上面的情况,怀疑系统已被污染(主要是淋洗液中的杂质)。但为了排除分析柱失效的原因(因所有峰的保留时间均有所提前),实验室又暂无优级纯的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,无法清洗系统,故先更换分析柱;更换分析柱后,上述现象没有改变,证明分析柱没有失效,系统确实已被污染。6 月 27 日,优级纯的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

到货,按要求配成70mM的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 淋洗液清洗系统,改善不大。6月28日,用1M的NaOH清洗系统一小时(流速0.2ml/min),再用70mM的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 淋洗液平衡系统后,一切恢复正常。

为了防止类似事件的发生,规定:发现仪器异常后必须及早报告;试剂的纯度降低要充分论证、确认,不可随意实施。

2003年1月9日,岗位工作人员反映,DX-300离子色谱仪的本底电导在2.5 - 3.5 μs 的正常本底电导的基础上上升了约1.5 μs ,样品分析完成后总电导能上升到30 μs 以上(一般为10 - 11 μs),所有峰的出峰时间全部前移。

问题发生后,按照抑制液、淋洗液、分离柱、比例阀、抑制器的顺序,采取排除法,确认分离柱、抑制器因为受到外来污染,性能下降,已经无法满足工作的需要。

进一步了解发现,1月2日为了判断常规岛废水中的酸是盐酸,还是硝酸,曾将此废水(此废水中同时含有大量的废油、废洗洁精等有机物)稀释10000倍

后用DX-300离子色谱仪进行分析。

原因明确后,为了尽快地满足工作的需要,将DX-300换上的新的分离柱和抑制器,仪器恢复正常。

为了避免离子色谱仪器由于色谱单元(指分离柱、抑制器、电导池)的污染而影响定期的化学监督,特对离子色谱仪器分析使用范围作如下规定:离子色谱仪器仅适用于化学定期试验所规定的水、汽回路的样品分析;对于化学定期试验之外样品(如临时研究性样品、杂质含量未知样品等)需要分析时,必须经过岗位负责人确认认可、上级领导批准后进行。

通过上面两次事件的发生,以及之后采取的各种管理规定,员工的工作能力和离子色谱仪器防污染的意识提高后,没有再发生类似事件。

5 结 论

通过多年的实际经验积累和不断地摸索、总结,大亚湾核电站的化学员工已经具备现场解决一些简单问题的能力,而且这种能力在不断加强。

应用氢化物原子荧光光谱法测定粮食中的硒

彭钊 郭彦军

(河北石家庄市农产品质量检测中心 石家庄 050021)

E-mail: pengyuechai@126.com

摘 要 应用氢化物原子荧光光谱法测定粮食中的硒,具有操作简单、快速、基本干扰少、灵敏度高等优点,实用性强。方法检出限为0.3 $\mu\text{g/L}$,线性范围为0-360 $\mu\text{g/L}$,方法回收率为84.6-110%。

关键词 原子荧光光谱法;测定;粮食;硒

中图分类号 0657.31

Determination of Trace Selenium in Grain by Atom Fluorescence Spectrometry

Peng Chai, GuoYanJun

(Shijiazhuang Quality Examination Center of Agricultural Products, shijiazhuang 050021, China)

Abstract Atom fluorescence spectrometric method is used to analyze trace selenium in grain this method is simple, rapid and less noise. The detection limit of selenium is 0.3 $\mu\text{g/L}$, Linear range is 0-360 $\mu\text{g/L}$, The recovery rate is 84.6%-110%.

Key words Atom fluorescence spectrometry; measure; grain; selenium

1 引 言

硒是人体必需的微量元素,若摄入过多或过少都会对人体造成危害,为了保障人体健康,我国制定粮食中硒的限量标准 0.3 mg/kg. 目前硒的测定方法有

比色法、电化学方法、荧光测定法等,存在的主要问题是灵敏度低,试剂不稳定,操作复杂等。应用氢化物原子荧光光谱法测定粮食中的硒,操作简单,灵敏度高,具有很好的可行性和适用性。

收稿日期:2005-04-21

作者简介:彭钊(1972-),大学,从事农产品质量检验工作。