

两性化合物与离子对试剂的混合物作流动相的流动相离子色谱法 测定气溶胶中水溶性阴离子

朱 岩* 凌艳艳

陈建芳

(浙江大学西溪校区化学系, 杭州 310028) (国家海洋局海洋二所海化室, 杭州 310012)

摘 要 用流动相离子色谱法(MPIC),以两性化合物与离子对试剂的混合溶液为流动相,在 C_{18} 柱上抑制电导检测分析气溶胶中常规无机阴离子和有机酸。实验采用氢氧化四丁基铵(TBAOH)为离子对试剂,与两性化合物 3-(N-吗啉)-1-丙磺酸(MOPS)混合,加入 Na_2CO_3 无机添加剂作流动相,其浓度为 1 mmol/L TBAOH/5 mmol/L MOPS/0.5 mmol/L Na_2CO_3 。分离柱采用硅质 C_{18} 柱,抑制电导检测。可以较好地分离和检测常见的无机和有机阴离子。该方法具有较好的重现性和线性关系, F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 $C_3H_3O_3^-$ 、 NO_3^- 的回收率分别为 102.0%、104.6%、102.4%、97.8%、97.75%和 102.5%;检出限分别为 0.017、0.014、0.0048、0.036、0.16 和 0.017 mg/L。

关键词 两性化合物,离子对试剂,流动相离子色谱(MPIC),抑制电导检测

1 引 言

大气气溶胶对气候、太阳辐射有重要影响,其中可溶于水的部分化合物(主要包括常规无机阴离子和部分有机酸)在此过程中起着重要作用^[1,2]。因此,定性定量测定气溶胶中水溶部分物质对气溶胶研究有重要的意义。

对于阴离子和有机酸^[2~6],经典的分析方法为离子交换色谱法。但商品化的阴离子交换柱多以合成高分子聚合物为载体,其价格远比硅质 C_{18} 柱昂贵,且分离的理论塔板数低于 C_{18} 柱。

在流动相中加入季铵盐或磺酸盐等离子对试剂,在反相柱上分离与之带相反电荷离子的色谱分离方法与抑制电导检测相结合被称为流动相离子色谱(MPIC),这种方法的优点在于:可解决反相固定相分阶段离子态物质的问题,采用 MPIC 分析阴离子常用的离子对试剂多为烷基季铵盐或季铵碱^[7,8],由于流动相为较强的酸或碱,MPIC 一般均采用聚合物固定相。采用两性离子作淋洗液,不仅能够使抑制后可得到低的背景电导值,而且可以使流动相接近于中性^[9,10]。本实验采用 MPIC,结合两性离子抑制后背景电导低和 pH 接近于 7 的特点,将两性化合物与离子对试剂混合作流动相,在硅质 C_{18} 柱上分离,抑制电导检测,分析无机阴离子及有机酸,并将此方法用于气溶胶中可溶性阴离子的测定。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

KB-120 型空气采集泵、Dionex 4000i 离子色谱仪(美国戴安公司),Dionex 分析泵配以 Dionex 电导检测和 Dionex ASRS-ULTRA 4-mm 自再生抑制器(美国安戴公司);Symmetry C_{18} 分离柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μ m, Waters 公司);Rheodyne-7125 进样阀。N2000 和 Peaknet 5.2 色谱数据工作站进行数据处理。

实验所用试剂均为分析纯,所需溶液都采用去离子水配制而成。

2.2 样品处理

2.2.1 样品的采集 使用 KB-120 型空气采集泵,直径为 47 mm 微孔玻璃纤维膜(0.7 μ m)。陆地采样点:杭州市海洋二所新大楼顶 2 个样品(编号为 1 和 2 号),浙江大学华家池校区 3 个样品(编号为 3 至 5 号);海洋上空:太平洋上空 3 个样品(编号为 6 至 8 号)。

2002-12-17 收稿;2003-03-28 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20375035)、浙江省自然科学基金、分析测试基金及国家海洋局海底科学开放实验室资助项目

2.2.2 样品的保存及处理 用直径 1.65 cm 的打孔器将一张滤膜均分 4 份,取其中 1 份(占总面积的 15.3 %),分别用 2 mL 去离子水浸取,超声 40 min 使可溶部分完全溶解,然后过滤,保留清液于 - 20 ,直至色谱分析。

2.3 色谱条件

流动相:1 mmol/L TBAOH/5 mmol/L/LMOPS/0.5 mmol/L Na₂CO₃;检测方式:自再生抑制电导检测(Dionex ASRS-ULTRA 4 mm),循环再生模式,抑制电流为 50 mA;流速:1 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 流动相组成的优化

3.1.1 pH 值的变化与保留时间、分辨率塔板数的关系 a. 无机添加剂 Na₂CO₃ 除了本身为碱性物质,可改变淋洗液的 pH 值外,CO₃²⁻ 的存在可改善峰形,降低保留。固定 TBAOH 与 MOPS 的浓度分别为 1 mmol/L 和 5 mmol/L,Na₂CO₃ 的浓度分别为 0、0.3 和 0.5 mmol/L 作流动相得到的实验结果表明:随着 Na₂CO₃ 的浓度增加,流动相 pH 值增加,各分析离子的保留时间缩短,且分离效率增加。在 Na₂CO₃ 的浓度为 0.5 mmol/L 时,6 种离子达到基线分离。因此,0.5 mmol/L 的 Na₂CO₃ 适合分离的要求;b. 两性化合物 MOPS 为酸性物质,MOPS 可改变流动相的 pH 值,且它被抑制后背景电导值低。固定 TBAOH 与 Na₂CO₃ 的浓度分别为 1mmol/L 和 0.5 mmol/L,改变 MOPS 的浓度分别为 2、3、4、5 mmol/L,结果表明:随着 MOPS 浓度的增加,流动相 pH 值减少,各阴离子的保留时间缩短,在 MOPS 的浓度为 5 mmol/L 时,各阴离子达到基线分离。图 1 为标准样品色谱图。

3.1.2 不同总浓度时各阴离子保留特性 根据 3.1.1 得流动相组分 TBAOH、MOPS 和 Na₂CO₃ 三者比为 150.5(pH 约 6.88),浓度分别采用 0.5 mmol/L/2.5 mmol/L/0.25 mmol/L、1 mmol/L/5 mmol/L/0.5 mmol/L,及 2 mmol/L/10 mmol/L/1 mmol/L,分析这 6 种阴离子。实验结果表明:随着流动相总浓度的增加,各阴离子的保留时间均有所缩短,但不同离子保留时间的变化是不同的。当流动相为 0.5 mmol/L/2.5 mmol/L/0.25 mmol/L 时,C₃H₃O₃⁻ 与 NO₃⁻ 无法分离,而 NO₂⁻ 和 Br⁻ 的分离度低于 1.5;而流动相为 2 mmol/L/10 mmol/L/1 mmol/L 时,C₃H₃O₃⁻ 与 Br⁻ 无法分离;只有流动相为 1 mmol/L/5 mmol/L/0.5 mmol/L 时分离效果最佳。因此,选择此淋洗条件为最佳分离条件。

3.2 工作曲线、检出限与重现性

对各阴离子进行线性关系实验并测定其检出限。其回归方程与检出限列于表 1。

对这 6 种阴离子标准混合溶液连续测定 10 次,测得它们保留时间的 RSD 在 0.9 %~1.9 %,峰面积的 RSD 在 0.8 %~3.0 %,峰高的 RSD 在 0.6 %~2.8 %,重现性较好。

表 1 各阴离子的工作曲线与检出限

Table 1 Linear relationship and detection limits of all kinds of anions

阴离子 Anions (S/ N = 3)	工作曲线 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient (r ²)	检出限 Detection limit (mg/L)
F ⁻	Y ₁ = 304875 x - 130971 Y ₂ = 6770.7 x - 1353.6	0.9982 0.9997	0.017
Cl ⁻	Y ₁ = 193582 x - 65487 Y ₂ = 8769.9 x - 2656.2	0.9964 0.9909	0.014
NO ₂ ⁻	Y ₁ = 138045 x + 48931 Y ₂ = 5030.2 x + 1789	0.9968 0.9977	0.0048
Br ⁻	Y ₁ = 84119 x - 4695.8 Y ₂ = 3343.7 x - 424.65	0.9991 0.9999	0.036
C ₃ H ₃ O ₃ ⁻	Y ₁ = 53428 x - 42340 Y ₂ = 777.3 x - 346.31	0.9984 0.9998	0.16
NO ₃ ⁻	Y ₁ = 209724 x - 110578 Y ₂ = 6690.5 x - 2155.1	0.9968 0.9966	0.017

注(notes): Y₁ 峰面积(peak area (μV)); Y₂ 峰高(peak height (μV s)); x:浓度(concentration)

3.3 回收率实验

将样品 5 号加标 0.5 mg/L F⁻、5 mg/L Cl⁻、5 mg/L NO₂⁻、5 mg/L Br⁻、20 mg/L C₃H₃O₃⁻ 和 2 mg/L NO₃⁻ 进行回收率实验,得各离子回收率分别为 102.0 %、104.6 %、102.4 %、97.8 %、97.75 %及 102.5 % (见表 2)。

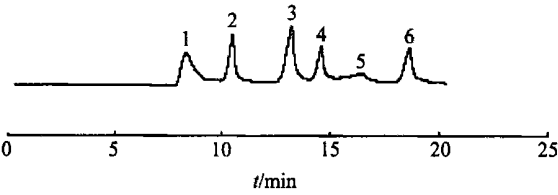


图 1 标准样品峰
Fig. 1 The ion chromatographic peaks of standard sample
1. F⁻; 2. Cl⁻; 3. NO₂⁻; 4. Br⁻; 5. C₃H₃O₃⁻; 6. NO₃⁻。

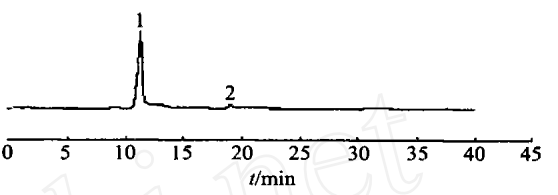


图 2 太平洋上空气溶胶样品谱图
Fig. 2 The ion chromatogram of atmospheric aerosol sample of Pacific Ocean
1. Cl⁻; 2. NO₃⁻。

3.4 样品的测定

陆地上的样品通过大气的体积为 30000 L,海洋上空的气溶胶 6、7、8 号样品通过膜的空气体积分别为 230400、576000 和 67200 L,经纬度分别为(9 52.60N,155 30.93W 到 9 41.5N,164 50.1W)、(10 34.8N,143 04.63E 到 28 04.15N,125 36.43E)、(32 28.41N,123 11.2E 到 35 09.5N,121 20.3E),所得的样品中各离子的含量最终表示成单位体积空气中离子的质量(ng/L),如图 2 太平洋上空气溶胶样品色谱图,表 3 为各气溶胶样品中各离子的含量。

表 2 样品回收率结果

阴离子 Anions	含量 Content (mg/L)	加入标样量 Added (mg/L)	测量值 Found (mg/L, n = 3)	回收率 Recovery (%)
F ⁻	0.26	0.5	0.77	102.0
Cl ⁻	10.65	5	15.88	104.6
NO ₂ ⁻	0	5	5.12	102.4
Br ⁻	0	5	4.89	97.8
C ₃ H ₃ O ₃ ⁻	0	20	19.55	97.75
NO ₃ ⁻	1.53	2	3.58	102.5

表 3 气溶胶样品中各离子的含量(ng/L)

样品 Samples	气溶胶中阴离子含量 Content of anions in aerosol samples (ng/L)			样品 Samples	气溶胶中阴离子含量 Content of anions in aerosol samples (ng/L)		
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
1	0.25	4.07	6.63	6	0	9.38	0
2	0.23	14.78	10.13	7	0	2.80	0.14
3	0	9.18	11.73	8	0	2.80	0.14
4	0	8.93	4.39				

References

1 Varga B, Kiss G, Ganszky I, Galencser A, Kivacsy Z. *Talanta*, **2001**, 55:561 ~ 572
2 Li S M, Winchester J W. *Atm. Environ.*, **1989**, 23(11):2387 ~ 2399
3 Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E. *Atm. Environ.*, **1997**, 31(17):2815 ~ 2826
4 Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E, Mayewski P A, Whitlow S I, Carmichael G R, Fern M. *Atm. Environ.*, **2000**, 34:3349 ~ 3363
5 Prendes P, Andrade J M, López-Mahia P, Prada D. *Talanta*, **1999**, 49:165 ~ 178
6 Rozan T F, Luther III G W. *Marine Chemistry*, **2002**, 77:1 ~ 6

- 7 Miura Y, Saitoh A, Koh T. *J. Chromatogr. A*, **1997**, 770:157 ~ 164
8 Butt S B, Riaz M, Iqbal M Z. *Talanta*, **2001**, 55:789 ~ 797
9 Lrgum K. *Anal. Chem.*, **1987**, 59:358 ~ 362
10 Lrgum K. *Anal. Chem.*, **1987**, 59:363 ~ 366

Determination of Inorganic Anions and Organic Acids in Atmospheric Aerosols by Mobile Phase Ion Chromatography Using Zwitterion as Eluent

Zhu Yan^{*1}, Ling Yanyan¹, Chen Jianfang²

¹ (Department of Chemistry, Xixi Campus, Zhejiang University, Hangzhou 310028)

² (Marine Chemistry Division, Second Institute of Oceanography of State Oceanic Administration, Hangzhou 310012)

Abstract Mixture of ion-pair reagents and zwitterions are used as mobile phase for silica C₁₈ column to separate common anions and organic acids, and detection by suppressed conductivity is investigated. In the study, mixture of 1 mmol/L tetrabutyl-ammonium hydroxide (as ion-pair reagent), 5 mmol/L 3-(N-morpholine)-propane-sulfonic acid (zwitterion) and 0.5 mmol/L Na₂CO₃ (inorganic additive) as eluent, a silica-based C₁₈ separator column, and suppressed conductivity detector for analysis several anions including F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, pyruvate. Good linear relationship, sensitivity and reproducibility were obtained. The detection limits of these anions were 0.017, 0.014, 0.0048, 0.036, 0.16 and 0.017 mg/L respectively. The method has been applied to determine common anions and organic acids, the results are available.

Keywords Zwitterions, ion-pair reagent, mobile-phase ion chromatography, suppressed conductivity detection

(Received 17 December 2002; accepted 28 March 2003)

书 讯

第八届中国化学会分析化学年会暨第八届全国原子光谱学术会议论文集已由广西师范大学正式出版《广西师范大学学报》(自然科学版)论文特刊(共4册,1400页),收集论文756篇。欲购者可与广西师范大学资环系卞文联系(桂林市,邮编541004,电话(0773)5846143或5822874)150元/套(含邮寄费)。