

# 离子色谱分析样品的预处理

陈胜炜

(福建省环境监测中心站, 福建 福州 350003)

**摘要:** 首先讨论了离子色谱的常见预处理技术, 阐述了其在环境监测分析工作中的具体应用及相应的预处理方法, 通过预处理技术来扩展离子色谱在环境监测中的应用

**关键词:** 离子色谱 预处理 环境监测

## 1 前言

离子色谱技术的出现, 第一次为我们提供了同时测定多种并存的痕量阴离子的分析方法<sup>[1]</sup>。此后相关的大量研究极大地丰富和发展了离子色谱的应用范围, 运用不同的预处理方法、分离柱和检测器, 离子色谱已经可以测定低分子量有机酸、有机碱、重金属以及其他常见阳离子。这其中, 对复杂样品的预处理是一个非常重要的研究领域。基于目前环境监测工作中的实际情况, 本文主要讨论使用电导检测器测定无机离子时遇到的主要干扰及相应的样品预处理方法。

## 2 有机物和重金属离子的去除

### 2.1 对含大量有机物样品的预处理

大量有机物的存在将导致分离柱性能的下降乃至报废, 所以, 用活性炭或者树脂先行吸附有机物是常见的选择。也有报道用三氯甲烷、乙丙醚或石油醚等有机溶剂萃取, 弃去有机相, 水相经滤膜过滤后测定。对于有机污染较轻的样品, 可以用活性炭或树脂以甲醇或乙醇浸泡后装柱, 用适当溶剂淋洗后制成前处理柱, 进行在线分析, 但由于未知样品的不确定性, 前处理柱的吸附效率问题, 更广泛采用的是非在线方式。特别是对于严重污染的样品, 由于前处理柱的在线吸附容量有限, 必须使用非在线方式, 即先与处理后的活性炭及树脂混合振荡, 吸附分离, 或者以有机溶剂萃取等方式除去有机物后, 经滤膜过滤、

定容后方可进行 IC 分析。适当地萃取方法甚至可以测定有机样品中的无机离子, 熊启勇<sup>[2]</sup>等曾经报道用二甲苯溶解原油样品后加入甲醇-水溶液萃取, 取下清液过滤、定容后测定原油中无机盐含量。氧瓶、氧弹燃烧-IC 法也可测定有机物中无机物含量, 一般以水或碳酸钠溶液吸收, 加入适量过氧化氢后测定, 测定范围包括油类、塑料、脂肪、有机氯化物、食品等。

### 2.2 含重金属离子样品的前处理

重金属离子会使分离柱中毒以至报废, 因此研究者发展了许多传统化学分析所使用的方法如沉淀分离、活性炭吸附等, 但最常用也是最有效的方法还是使用装填经乙醇、稀盐酸等溶剂处理后的强酸性阳离子交换树脂和螯合型树脂的前处理柱, 另外, 使用能吸附特定目标离子的树脂柱, 对目标离子进行预浓缩后解吸也可达到这一目的, 下文将具体述及。

### 2.3 混合柱的使用

大部分成品前处理柱均为由吸附树脂或活性炭(除去溶解性有机物)和阳离子交换树脂(除去重金属离子)分层湿式装填法混合装柱, 将一定量样品经混合柱后取流出液与用水或稀淋洗液的洗出液合并后定容。混合前处理柱也该能在处理水样时不存在互相干扰和记忆效应的问题, 对所分析的目标离子不发生吸附, 回收率应达到定量分析的要求。

### 3 干扰离子影响的排除

### 3.1 高离子强度体系的测定

在离子色谱分析中, 最难处理的情况是在高离子强度的溶液体系中或强酸性、强碱性的条件下, 测定痕量被测离子。前者如海水、卤水样, 大量离子的存在经常导致离子交换的替代反应, 使出峰变宽, 分离效果变差。解决前者的常用方法是减少进样量或者稀释样品, 使被测离子的基体离子不再干扰分离效果, 但这同时也减少了被测离子的含量, 此时受限于检测器的灵敏度, 便可能无法检出。因此有必要寻找其他预处理方式。

预浓缩是最经常使用的方式之一。一种常见的选择是使用和分离柱相同的树脂装填预浓缩柱, 样品先经预浓缩柱富集后再行测定。这对于分析低离子强度的溶液相当有效。当样品存在大量其他干扰离子时, 预浓缩柱将会过饱和乃至中毒, 被测离子的回收率大大降低。最典型的例子是在含大量氯离子、溴离子的样品中测定痕量其他阴离子, 研究者做了大量相关工作, 常用的方法是将样品顺序通过银型阳离子交换树脂和金属吸附柱(除去残余银离子)后测定, 有报道开发出可以实现在线去除氯离子的产品, 但在过高的干扰离子浓度条件下, 只能选择非在线的处理方式。郭磊等<sup>[3]</sup>通过电解银电极法降低海水样中的氯离子浓度, 实现了不用稀释海水样品测定海水中其他阴离子浓度。环境监测样品中常见的还有含高浓度  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  干扰的问题, 前者一般加入氢氧化

钡溶液沉淀后离心分离,也有报道使用钡型阳离子交换树脂,后者则通过羟基磷灰石、活性分子筛吸附实现大大降低浓度的目的。

上述方法的一个明显缺陷是难以实现在线处理,可能引进污染。而另外一种方法较好的解决了这个问题,即使用选择能够吸附特定目标离子的预浓缩柱吸附目标离子,弃去流出废液,再用适当淋洗液解吸。如在分析食物中亚硫酸盐时,使用 dionex AS-2 阴离子交换树脂吸附亚硫酸根离子,弃去基体中的其他离子,再用溶剂将其解吸后测定;在测定氯离子、溴离子时使用载银阳离子交换树脂吸附目标离子,再用氢氧化铵溶液洗提,用锌汞齐柱去除银离子而后测定。这种方法的关键在于制备有特定吸附选择性的树脂。当树脂的选择性能够达到分析的特定要求时,利用流路切换装置可以很方便的进行预处理,典型的流程如下:先将样品装入定量管中,切换流路,用去离子水或其他适当溶剂将装在定量管中的样品溶液带人能选择性吸附目标离子的预浓缩柱中,目标离子被保留在预浓缩柱中,而干扰离子则被废液带走。第三步,再切换流路为淋洗液—预浓缩柱—分离柱,将预浓缩柱上的被测离子带到分离柱进行分析。

### 3.2 强酸、强碱性体系的测定

强酸、强碱性体系意味着较高的  $H^+$ 、 $OH^-$  浓度,除了  $H^+$ 、 $OH^-$  本身作为一般离子的干扰效应之外,还对流路系统、分离柱的性能构成威胁,另外高浓度的  $H^+$ 、 $OH^-$  将可能使分离柱过载(如强酸性溶液体系用于分析阴离子时)并可能形成干扰峰(负峰)和造成基线不稳。而简单地加入试剂中和很容易带来其他离子的污染,如在测定强碱性体系中的阴离子时,显然不能加入强酸中和而带入干扰阴离子,使用  $H^+$

型阳离子交换树脂去除大量  $OH^-$  是很自然的选择。利用选择性渗透膜(道南排斥效应),人们设计了一些能够连续在线消除  $OH^-$  的装置,如使强碱性的被测溶液流过浸在适当的酸(通常是有有机酸)中的由选择性阳离子交换膜制成的空心管,被测样品中的阳离子通过渗透膜与交换,或者更进一步,设计用两层阳离子交换膜隔成阴极室(氢氧化钠溶液)、被测样品流路、阳极室(提供  $H^+$  的媒质)的电透析装置,实现了在线消除  $OH^-$  的同时对大多数强酸型离子也有满意的回收率,对  $1\text{mol/L}$  的  $NaOH$  溶液体系约需 10 分钟处理时间,同理,在测定强酸性介质中的阳离子时也可以利用阴离子交换膜在线去除  $H^+$ <sup>[4]</sup>。

### 4 离子色谱预处理技术在环境监测中的应用及前瞻

目前我国环境监测分析方法标准要求或推荐使用离子色谱法的有环境水样及大气降水中的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_2^-$ 、 $PO_4^{3-}$  等阴离子,钾、钠、钙、镁等阳离子及甲酸、乙酸的测定,环境空气和污染源废气中氯化氢、氨、硫酸盐化速率、甲醛的测定<sup>[5][6]</sup>。对于大气降水以及清洁环境水样中的常见阴离子,使用事先用合格的去离子水浸泡 24 小时处理的  $0.25\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤,即可满足分析需要,正常的环境空气采样吸收液也可同上处理;受轻微污染的地表水、地下水等水样可经微孔滤膜过滤后用成品混合柱去除有机物和重金属离子后测定;污染物排放明确的污染源废气采样吸收液则要针对干扰物质采用针对性的预处理柱处理后进行分析,或者在采样流路前加接不影响目标物质吸收效果的净化装置。对于不明污染物种类、干扰物浓度较高的样品,如综合性工业区下游河段的水样,

垃圾焚烧场废气的采样吸收液等,除进行常规预处理外,最好用特殊选择性吸附柱萃取分离后再行测定,并特别注意采取全程加标回收的质量控制措施。

离子色谱在许多分析领域作为一种快速简便、同时分析多种离子的分析技术,得到了越来越大的重视。她的应用领域已经大大超出了当初分析几种常见阴离子的阶段,开始涉足以前看来似乎毫无关系的领域,预处理技术的发展正是分析领域扩展的关键之一。利用各种消解方法(电弧燃烧、光降解、高温热解、燃烧、气化等)、转化反应以及具有特殊性能的树脂、吸附载体,已能测定许多环境监测项目,但相当一部分由于方法的繁琐或回收率不能满足要求(许多研究报道的回收率低于 80%)等原因还难以上升为标准方法。就环境监测领域的离子色谱应用而言,预处理技术的主要研究方向应该是自动化和在线式连续预处理,以适应实验室内大批量快速测定以及无人值守自动监控点的监测需要,同时针对环保工作的要求,研究通过适当的预处理技术拓展离子色谱在环保排放标准和环境质量标准所列污染物监测上的应用。

#### 参考文献:

1. S. 弗里茨等著,陈体清译. 离子色谱. 上海:上海科技文献出版社,1990
2. 熊启勇等. 第六届全国 IC 学术报告会论文集. 1997
3. 郭磊,杨薇,胡荣宗. 离子色谱法检测海水中常见阴离子的前处理法研究——电解银电极法. 电化学,2000,6(4):458~462
4. Paul R. haddad, At al, J Chromatogr A, 856 (1999) 145-177
5. 水和废水监测分析方法 第四版. 北京:中国环境科学出版社,2002
6. 空气和废气监测分析方法 第四版. 北京:中国环境科学出版社,2003