

文章编号: 1000-0240(2006)03-0360-04

梯度淋洗法在雪冰样品有机酸测试分析中的应用

崔晓庆, 任贾文, 刘伟刚, 王晓香

(中国科学院 寒区旱区环境与工程研究所 冰冻圈与环境联合重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 离子色谱法是分析有机酸的有效方法之一, 而梯度淋洗可一次分离与固定相亲和力差异较大的多种有机酸和无机阴离子, 改善离子的色谱峰形, 提高分离度和选择性. 雪冰是记录有机酸的良好载体, 对雪冰中有机酸的研究可认识过去大气中相应化合物含量及其变化, 从而恢复过去生态环境和气候变化. 利用 DX-600 离子色谱仪及外加水梯度洗脱程序对南极雪冰样品中的有机酸离子组分进行了测试和分析, 初步探讨雪冰中有机酸离子特征及其对雪冰化学记录的影响.

关键词: 离子色谱; 有机酸; 雪冰; 梯度淋洗

中图分类号: P343.6 **文献标识码:** A

1 引言

离子色谱法是 20 世纪 70 年代中期诞生的一项分析测试技术. 如今已是分析无机阴离子、阳离子的首选方法^[1]. 其中离子排斥色谱法是分析有机酸的有效方法, 但由于低分子有机酸与无机阴离子和常见离子交换色谱柱固定相的亲合力往往有较大的差异, 一般很难找到合适的淋洗液将它们同时分离^[2-4].

有机酸的测试分析, 通常可用离子交换色谱^[5-7], 或离子排斥色谱或反相色谱^[8-9]来完成. 过去常用的是离子排斥色谱方法, 文献报道也较多, 目前已趋于成熟. 但是, 对既具有短链有机酸又有一价和二价无机阴离子的样品, 测试的过程中将它们一次性分离开还存在一定的难度. 近年来, 具有梯度淋洗功能的离子交换色谱的发展, 为解决有机酸与无机阴离子混合样品的测试提供了有利条件. 梯度淋洗可一次分离与固定相亲和力差异较大的多种有机酸和无机阴离子, 改善离子的色谱峰形, 提高分离度和选择性. 因而, 梯度淋洗的离子交换色谱法成为分析这类样品的主要手段之一. 此外, 离子排斥方法与离子交换方法结合使用也是解决上述难题的一种途径: 有机酸根首先从离子交换柱中

淋出, 然后通过排斥柱得以分离, 而极性较强的无机阴离子在离子交换柱中即被分开. 但这种方法相比之下较复杂^[10], 目前试验室的现有条件(仪器设备)和技术之下还达不到这样的要求.

雪冰是记录有机酸信息的良好载体. 对雪冰, 尤其是冰芯中有机酸记录的研究是认识过去大气中相应化合物的含量及其变化, 从而恢复过去生态环境乃至气候变化的良好的途径^[11], 也是目前国际冰川冰芯化学研究的主要内容之一. 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^[12], 但雪冰样品中有机酸离子的测试是离子色谱测试中的难点. 近年来, 具有梯度淋洗功能的离子色谱仪的发展为此类样品的分析提供了条件^[13-15], DX-600 离子色谱仪是测试此类样品的有效仪器之一. 该研究利用 DX-600 的梯度淋洗功能采取了外加水技术, 可在 28.1 min 内同时分离痕量低分子有机酸和无机阴离子, 结合多次的操作和试验, 探索出具有较好的选择性和重复性的一种分离雪冰样品中有机酸的方法, 并对南极冰盖雪冰样品进行了初步分析.

2 试验部分

2.1 主要仪器和试剂

美国 Dionex 公司的 DX-600 型离子色谱仪,

收稿日期: 2006-02-16; 修订日期: 2006-03-29

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-354); 科技部国际合作重点项目(2001CB711003)资助

作者简介: 崔晓庆(1980—), 女, 山东青岛人, 2003 年毕业于聊城大学地理系, 现为中科院寒区旱区环境与工程研究所攻读硕士, 主要从事冰川冰芯雪冰化学研究. E-mail: xiaoping@lzb.ac.cn

CD25A 电导检测器, DS3 检测稳定器, GP50 双柱塞并联梯度泵, LC30 恒温色谱箱, AS50 自动进样器, AG15-4 mm 阴离子保护柱, AS15-4 mm 阴离子分离柱, ATG-1 阴离子捕集柱, ASRS-ULTRA-4 mm 阴离子抑制器(采用外加水模式)和 CHROMELEON 色谱软件。

标准储备液: 甲酸、乙酸、草酸、甲基磺酸, 氢氧化钠是瑞士 Fluka 公司的优级纯试剂, 其余标准物是国家标准物质中心的一级标准物。

2.2 色谱条件

淋洗液: NaOH。由于 OH^- 为强亲水性离子, 使有机酸离解以负离子形式存在, 能分离对亲水性树脂亲和力不同的有机酸, 且其柱后抑制产物本底电导低, 在增加淋洗液浓度后仍基本不变。故用 NaOH 梯度淋洗, 可以同时分析有机酸和无机阴离子, 灵敏度高, 方法操作简便, 试剂易得, 检出限低, 线性、准确度和重复性都好。

运行时间: 28.1 min。

淋洗液流量: $1.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。淋洗液流速对分离组分的谱带、保留时间及输液泵压力操作有较大影响。流速加快, 各离子的保留时间会缩短, 同时会造成基线不稳定, 待测组分的分离度呈下降趋势, 因此选择流速为 $1.6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

进样量: 800 μL 。

2.3 梯度淋洗条件

淋洗液的选择: 梯度淋洗技术是通过在分析过程中改变淋洗液的浓度来改变淋洗强度, 从而在一次进样中完成对树脂亲和力有较大差异的不同离子的同时分离^[1]。因此, 淋洗液的选择尤为重要, 其基本要求为: 淋洗液经过抑制后背景电导低且浓度改变后波动小; 在梯度程序转换时系统平衡时间短^[10]。为了使背景电导更低, 在实验了多次后在 ASRS-ULTRA-4 mm 阴离子抑制器上采用了外加水技术。与此同时, 为消除测定中淋洗液杂质组分积累所形成的碳酸根的峰和随机谱峰, 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 ATG-1 阴离子捕集柱。

试验表明, 淋洗液浓度较高时, 被测阴离子的保留时间有所延长, 同时淋洗液的背景电导会增大, 导致测定灵敏度降低, 而降低其浓度时, 会产生很大的水负峰, 将影响 F^- 和 Cl^- 的测定。经过多次试验, 我们对梯度程序进行了优化, 在 0~8 min 内使淋洗液浓度维持在 $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 然后是 NaOH

淋洗液的浓度逐渐上升到 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 并且在 8.5~12 min 时流速保持在 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上, 这样既有效地分离出了弱保留部分又相对地缩短了强保留离子的出峰时间。具体梯度过程见表 1。

表 1 梯度过程时间表

Table 1 The time-table of gradient elution

时间 /min	流速 /($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	超纯水 /(18.2 M Ω)	100 mmol NaOH
0.000	1.6	94	6
8.000	1.6	94	6
8.500	1.6	90	10
12.000	1.6	90	10
16.500	1.6	64	36
20.000	1.6	60	40
28.100	1.6	93	7

3 结果与讨论

3.1 样品的前处理

样品的前处理和分析均是在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈与环境联合重点实验室进行。

装样的容器用蒸馏水浸泡 72 h(有时需加酸或洗涤剂), 24 h 换一次水。浸泡过后再用蒸馏水冲 10 次以上, 再用超纯水冲 15 次以上, 以 100 级超净工作台风干后, 用保鲜袋独立包装待用。盛装有机酸的样品, 用的是玻璃瓶, 而不是塑料瓶, 以免有机酸污染^[16]。

有机酸雪冰样品则需在玻璃板上用手术刀把四周刮去 1 cm 厚, 只把中心部分存放于玻璃瓶中, 在 100 级超净工作台上自然溶化, 边溶化边测试, 尽量缩短样品溶化后的放置时间。

3.2 样品色谱图

利用外加水梯度淋洗法测定的标准样品阴离子色谱图见图 1。

3.3 数据处理

在本实验中, 我们对数据处理流程进行了优化, 具体的数据处理流程见图 2。

3.4 讨论

对南极雪冰样品的 30 次重复试验表明, 采用 NaOH 梯度淋洗的离子色谱法快速有效地分离测定了雪冰样品中的无机阴离子和有机酸离子, 测得的样品含量的相对标准偏差 RSD 绝大部分在 5% 以下, 该方法的精度优于常规色谱给定的 RSD 值

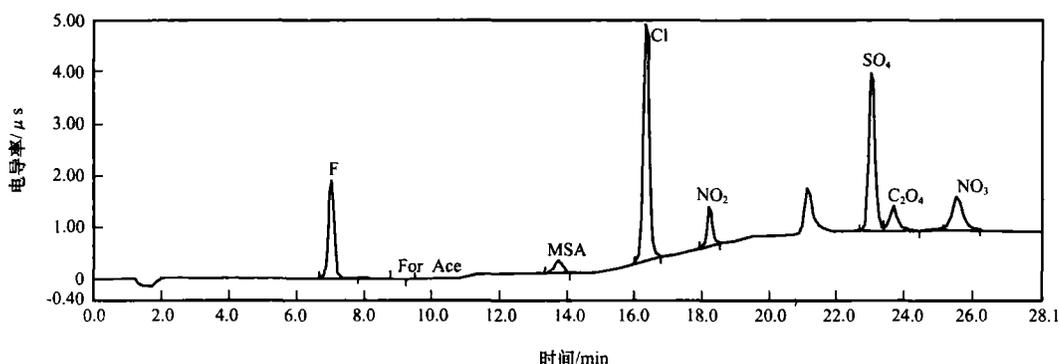


图 1 标准样品阴离子标准色谱图

Fig.1 The standard chromatogram of anions for standard samples

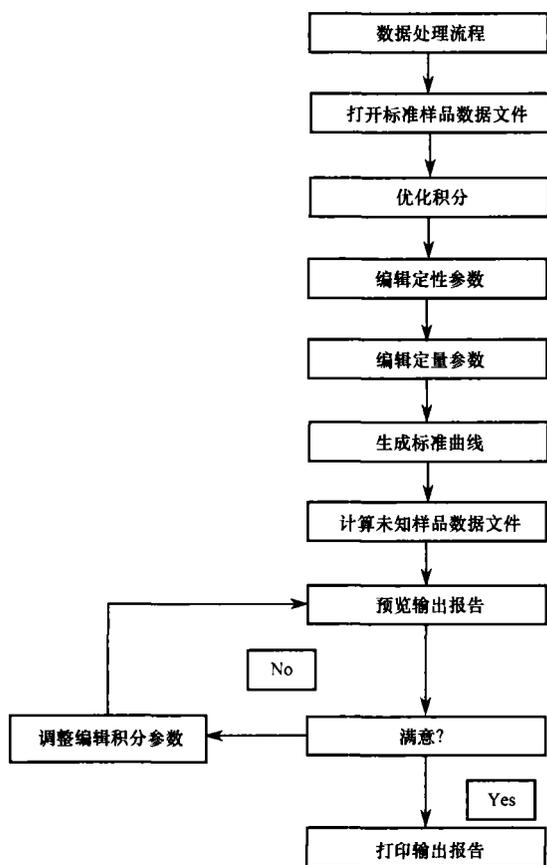


图 2 数据处理流程图

Fig.2 The flow chart of data processing

(10%)。同时与已有的降水和雪冰中有机酸的测试技术相比^[12-13]，本方法的精度达到或超过了其相应值。

通过实验证明,此方法对分析测试雪冰中的基本阳离子和无机阴离子及有机酸离子是切实可行的。但是此方法也存在一定的局限性。首先,由于我们所采集样品地区的不同,有些地区样品中有机酸含量较低,需要多次的观察和试验配置合适的标准溶液和淋洗液以保证各种离子的有效分离。其

次,由于采集的雪冰样品中含有污化层,部分杂质颗粒物物质的存在会污染色谱柱和抑制器,影响色谱柱的柱效,造成色谱柱的分离效果下降。因此,我们采集的一些雪坑样品和冰川末端的湖水、河水样品的有机酸的测试不能直接进样分析。但是对此类样品进行适度的稀释,必要时也可进行有机质和重金属离子的基体消除,并且注意调整进样样品的pH值等一些样品前处理过程之后,在DX-600上利用梯度洗脱进行有机酸分析还是可行的。

通过几个月的测试实践,我们采用梯度淋洗离子色谱法对南极雪冰样品中有机酸的测试分析,获得了满意的分析结果。比原先普通的离子色谱分析方法更具有灵敏度高,重现性好,节省实验消耗,具有较好的选择性和重复性的优点,而且具有结果准确、可靠、稳定等特点。此分析方法为今后开展两极和高海拔地区雪冰化学研究工作提供了一定的技术基础。

参考文献(References):

- [1] Cao Shunan, Xie Xuejun, Xu Jinying, *et al.* The application and progress of ion chromatography used for pure- high water and steam monitoring in thermal power plant [J]. *Central China Electric Power*, 2001, **14**(2): 29- 32. [曹顺安, 谢学军, 许金莹, 等. 离子色谱测试技术在火电厂水化学监督中应用进展[J]. *华中电力*, 2001, **14**(2): 29- 32.]
- [2] Liu Zhe, Liu Kena, Shen Dongqing, *et al.* Gradient ion chromatography research on the organic acid and the inorganic acid [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1997, **15**(4): 334- 337. [刘喆, 刘克纳, 沈冬青, 等. 有机酸与无机酸阴离子的梯度离子色谱法分析研究[J]. *色谱*, 1997, **15**(4): 334- 337.]
- [3] Zhou Hui. Determination of organic and inorganic anions in snow and ice from alpine glaciers with DX- 300 ion chromatograph [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2001, **19**(4): 353- 355. [周会. 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[J]. *色谱*, 2001, **19**(4): 353-

- 355.]
- [4] Li Xinqing, Qin Dahe, Zhou Hui. Determination of organic acids in snow and ice from mountain glaciers [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2001, **23**(1): 85–91. [李心清, 秦大河, 周会. 雪冰中生物有机酸的测试分析方法研究. [J]. *冰川冻土*, 2001, **23**(1): 85–91.]
- [5] Ammann A A, Ruttimann T B. Simultaneous determination of small organic and inorganic anions in environmental water sample by ion-exchange chromatography [J]. *Journal of Chromatography, A*, 1995, **706**: 259–269.
- [6] Rocklin R D, Pohl C A, Schibler J A. Gradient elution in ion chromatography [J]. *Journal of Chromatography*, 1987, **411**: 107–119.
- [7] Jenke D R. Prediction of retention characteristics of multiprotic anions in ion Chromatography [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, **66**: 4 466–4 470.
- [8] Tanak K, Fritz J S. Separation of aliphatic carboxylic acids by ion-exclusion Chromatography, 1986, **361**: 151–160.
- [9] Daood H G, Biacs P A, Daker M A, *et al.* Ion-pair chromatography and organic acids [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1994, **32**: 481–487.
- [10] Joens W R, Jandik P, Swartz M T. Automated dual column coupled system for simultaneous determination of carboxylic acids and inorganic anions [J]. *Journal of Chromatography*, 1989, **473**: 171–188.
- [11] Legrand M, De Angelis M. Light carboxylic acids in Greenland ice: a record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**(D2): 4 129–4 145.
- [12] Mou Shifen, Liu Kailu. *Ion Chromatography* [M]. Beijing: Science Press, 1986: 100–103. [牟世芬, 刘开录. *离子色谱* [M]. 北京: 科学出版社, 1986: 100–103.]
- [13] Saigne C, Kirchner S, Legrand M. Ion-chromatographic measurements of ammonium, fluoride, acetate, formate and methane-sulphonate ions at very low levels in Antarctic ice [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1987, **203**(1): 11–21.
- [14] Legrand M, De Angelis M. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100**(D1): 1 445–1 462.
- [15] DIONEX. Dionex Technical Note 19, Gradient elution in ion chromatography: Anion exchange with conductivity detection [R]. Pittsburgh, Pennsylvania, USA: Dionex Corporation, 1987: 1–3.
- [16] Li Xinqing, Qin Dahe, Ren Jiawen, *et al.* Contamination of acetic and formic acids in water and its implications for the study of carboxylic acids in snow and ice [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2000, **22**(1): 36–42. [李心清, 秦大河, 任贾文, 等. 超纯水中甲酸、乙酸污染的实验研究及其对雪冰有机酸测定的意义[J]. *冰川冻土*, 2000, **22**(1): 36–42.]

Organic Acid in Snow and Ice Determined with Gradient Elution

CUI Xiaqing, REN Jiawen, LIU Weigang, WANG Xiaoxiang

(Key Laboratory of Cryosphere and environment, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: The Ion-chromatography method is a widely used analytical method for organic acids. Gradient elution can separate at once the organic acids and inorganic anions, improve the ion's kurtosis and raise the separation degree and selectivity. Records of organic acids are saved in snow and ice very well. Research of organic acids in snow and ice enables us to learn the changes of paleoat-

mosphere components and then to recover the paleoenvironment and paleoecosystem. Using of D_X-600 Ion-chromatography and gradient elution, the organic acid ion of snow and ice samples collected from Antarctica is determined and analyzed, and the characteristics of the organic acid ion and its influence on snow ice chemistry record are discussed.

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