

离子色谱在环境分析中的应用

牟世芬

叶维邦

(中国科学院环境化学研究所) (美国DIONEX公司)

近十年来,随着环境科学研究的迅速发展,环境分析测试技术的应用日益广泛,要求分析测试的对象不断增加。但由于环境样品具有种类繁多、成分复杂、非均匀性和不稳定等特点,常用的经典分析方法难以快速得到准确的分析结果,尤其对阴离子的测定缺乏理想的分析方法,因此迫切需要建立一种快速、灵敏、准确的测试技术。对于复杂的环境样品能够快速获得可靠的分析结果,从而能够正确的评价环境质量和制定环境对策,适应环境科研工作的需要。七十年代^[1],离子色谱作为一门新的分析技术问世以来发展很快,特别是对阴离子的分析方法是一个突破。它与经典的化学分析方法和其他仪器分析方法比较具有操作简单、快速、选择性好、灵敏度和准确度较高、能同时测定多组分的优点,因而应用范围越来越广,首先在环境分析中得到应用^[2,3]。

近年来,离子色谱技术不断有新发展,研制成高效分离柱、薄膜抑制柱、多种检测器。最近,美国Dionex公司又推出了可做梯度淋洗的4000i型离子色谱仪。目前离子色谱不仅能测定阴离子,而且能测定阳离子、过渡金属、金属络合物、不同价态及有机化合物等,并且可同时进行多组分测定。目前美国、日本、欧洲和其他国家已将离子色谱定为标准分析方法。

本文概括的描述离子色谱技术,侧重举例介绍离子色谱在环境分析中的应用。

1. 离子色谱技术^[4]

离子色谱是新发展的一种液体色谱技术,它用离子交换树脂填充的分离柱和电化学或光学检测器分离和检测阴、阳离子。典型的离子色谱结构示意图如图1所示。其关键部分是两个柱子(分离柱和抑制柱)和电导检测器。

分离柱是离子色谱的核心部分,目前有多种性能的高效柱。不同性质填料的柱决定不同的分离方式。离子色谱根据三种不同分离方式可分为高效离子色谱(简称HPIC);离子排斥色谱(简称HPICE)和流动相离子色谱(简称MPIC)。HPIC是离子色谱的主要分离方式,它用低容量的离子交换树脂作柱填料,分离机理主要是离子交换,适用于亲水性阴、阳离子的分离测定。HPICE采用高容量离子交换树脂,主要基于离子排斥原理,用于有机酸和醇类的分离,以及从有机物中分离无机组分。MPIC用不含离子交换基的中性多孔树脂,主要利用吸附和离子对形成进行分离,用于疏水性阴、阳离子以及金属络合物的分离。

抑制柱有三种类型,早期使用的抑制柱是树脂填充柱,它具有很高的抑制容量,但

耗尽后需要停机再生。改进型是纤维抑制柱，它在工作时可自动连续再生，但抑制容量不大。最新型抑制柱是薄膜抑制柱（简称MMS）^[5]它兼有容量大和可自动连续再生的优点。MMS与梯度淋洗联合，扩大了离子色谱的应用范围。

离子色谱检测器分为电化学和光学检测器两大类。电化学检测器包括电导和安培检测器两种，其中电导检测器是离子色谱中最主要和最常用的检测器。目前，用电导检测器的离子色谱有两种类型，即抑制型与非抑制型。前者在分离柱与检测器之间加入一个抑制柱（见图1），作用是通过抑制柱化学反应将淋洗液转变成低电导组分，将样品离子转变成相应的酸或碱以增加其电导响应值。后者不用抑制柱，使用低浓度的淋洗液以保持淋洗液的本底电导足够低，它适于做离子总浓度不高的样品。安培检测器有两种结构，单电位安培检测器，可测定ppb级的电化学活性组分，如 CN^- 、 S^{2-} 等。另一种是新型的三电位脉冲安培检测器，除工作电极外，增加了较工作电极正的和较工作电极负的两个清洗电极。可测定多种用单电位时使电报中毒的化合物，如糖类和醇类等。光学检测器包括紫外/可见和荧光检测器两种，前者用于过渡金属、重金属等的检测，荧光检测器主要用于氨基酸等的检测。

2. 在环境分析中的应用

2.1 水质分析

水质分析是环境分析中的一个重要部分，目前各国对各类水质都有明确的水质标准，其中几乎全部无机阴、阳离子和有机酸都可用离子色谱法测定。近年来IC法已广泛地应用于饮用水、地面水、工业废水、生活用水和海水等样品的分析。美国公共卫生协会等编写的《水和废水标准检验方法》一书，已将IC法作为测定水和废水中 Br^- 、 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 等的标准方法^[6]。测定上述阴离子，经典的湿化学分析法只能用不同的方法单个的测定，灵敏度低、干扰多、步骤冗长，采用IC法在一台仪器上，一次进样可同时测定上述离子，而且不用有毒试剂，不会对环境造成二次污染。样品一般只需过滤和稀释的简单前处理步骤。方法的最低检出限对 Br^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 为0.1ppm，对 F^- 为0.05ppm，15个不同实验室对同一个水样中上述七个阴离子的测定结果误差均小于5%。其色谱条件见表1。

上述水样中IC法能测定的阳离子有 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等。对碱金属和碱土金属的测定，一般可直接进样，某些重金属含量较低的样品，用浓缩柱可测ppt级，其色谱条件见表1。饮用水中一些痕量金属离子的测定见图2。对于有机物含量较高的工业废水或

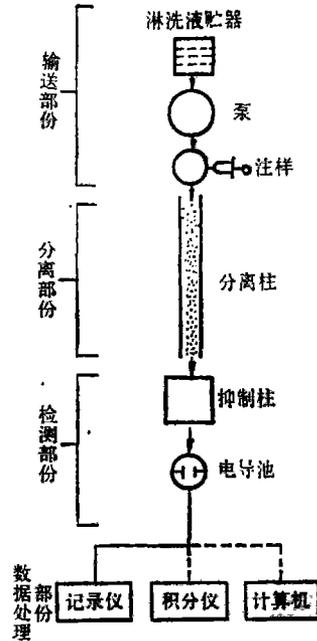


图1 典型离子色谱结构示意图

表 1 离子色谱测定环境样品的典型例子

样品种类	测定离子 (按洗脱顺序排列)	色 谱 条 件			参考文献
		分离柱	淋 洗 液	检测方式	
饮用水	F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}	HPIC-AS 3 或 AS 4 A	2.8mM $NaHCO_3$ + 2.2mM Na_2CO_3 0.75mM $NaHCO_3$ + 2.2mM Na_2CO_3	电 导	2, 6
	Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+	HPIC-CS 1	5 mM HCl	电 导	2
	Mg^{2+} 、 Ca^{2+}	HPIC-CS 1 或 CS 2	1.5mM 间苯二胺·2 HCl	电 导	2
	Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+}	HPIC-CS 5	6 mM 吡啶2,6-二羧酸 (用LiOH调pH至4.5) 柱后反应试剂: $2 \times 10^{-4}M$ PAR + 3 M NH_4OH + 1 M 醋酸	可见分光 520nm	22
地面水	F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 HPO_4^{2-}	HPIC-AS 2	3 mM Na_2CO_3 + 2 mM NaOH	电 导	2, 6
	NO_3^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	HPIC-AS 3	3.0mM $NaHCO_3$ + 2.4mM Na_2CO_3	电 导	25, 46, 6
	F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 HPO_4^{2-} 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}	同 上	同 上	电 导	34
	AsO_2^- 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SeO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 $HA_3O_4^{2-}$	HPIC-AS 4 A	1.0mM Na_2CO_3 + 0.75mM $NaHCO_3$	电化学-电导	48
盐碱水	Mg^{2+} 、 Ca^{2+}	HPIC-CS 2	25mM HCl + 2 mM 组氨酸, 或1.5mM 间苯二胺·2 HCl	电 导	35
工业废水 和生活废水	Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等	HPIC-CS 5	50mM 草酸 (用LiOH调pH至4.8) 柱后反应试剂: $2 \times 10^{-4}M$ PAR + 3 M NH_4OH + 1 M 醋酸	可见分光 520nm	49, 22
	氮三乙酸、焦磷酸、EDTA、三聚磷酸	HPIC-AS 7	30mM \rightarrow 70mM HNO_3 (线性梯度) 柱后反应试剂: 1 g/L $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ + 2% (V/V) $HClO_4$	可见分光 330nm	36
	Cr^{3+} 、 Cr^{6+}	HPIC-CS 5	2.0mM 吡啶2,6-二羧酸 + 2.0mM Na_2HPO_4 + 1.0mM NaI + 50.0mM 醋酸, 2.8mM LiOH 柱后反应试剂: 2.0mM 二苯硫脲二胍 + 10% (V/V) 甲醇 + 0.5M H_2SO_4	可见分光 520nm	7, 37
	As^{3+} 、 As^{5+}	HPIC-AS 5	3.5mM Na_2CO_3 + 1.0mM NaOH	电 导	38
	UO_2^{2+} 、 Zn^{2+}	HPIC-CS 2	0.01M $(NH_4)_2SO_4$ + 0.05M H_2SO_4 柱后反应试剂: $2 \times 10^{-4}M$ PAR + 3 M NH_4OH + 1 M 醋酸	可见分光 520nm	31
	乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺	MPIC	5 mM 辛酸磺酸	电 导	40
	I^- 、 SCN^- 、 $S_2O_3^{2-}$	HPIC-AS 5	4.3mM $NaHCO_3$ + 3.4mM Na_2CO_3 + 0.8mM 对氯酚	电 导	
F^- 、乳酸、醋酸、羧基乙酸、甲酸、丙酮酸	HPIC-AS 6	20mM $Na_2B_4O_7$	电 导	41	

续表 1

样品种类	测定离子 (按保留时间顺序排列)	色 谱 条 件			参考文献
		分离柱	淋 洗 液	检测方式	
工业废水 和生活废水	丙酮酸、 Cl^- 、戊二酸、丁二酸、 羟基丁二酸、顺式丁烯二 酸、 SO_4^{2-} 、酒石酸、草酸	HPIC- AS 6	20mM Na_2CO_3 + 2 mM NaOH	电 导	41
	SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	HPIC- AS 3 或 AS 4 A	4.3mM NaHCO_3 + 3.4mM Na_2CO_3 + 0.8mM 对氧酚	电 导	28
	Cl^- 、 OCl^- 、 ClO_3^- 、 SO_4^{2-}	同 上	2 mM Na_2CO_3	电导- 电化学	27
	酚 类	RPIC- C18-10 μ	H_2O + 1 %HOAc, MeOH + 1 %HOAc 梯度	UV- 285	
空气污染	F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 HPO_4^{2-} 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}	HPIC- AS 3 或 AS 4 A	2.8mM NaHCO_3 + 2.0mM Na_2CO_3 或 0.75mM NaHCO_3 + 2.2mM Na_2CO_3	电 导	2, 6
	$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COO}^-$ 、 Cl^-	HPIC- AS 3 或 AS 4	1.5mM NaHCO_3	电 导	29, 30
	Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+	HPIC- CS 1	5 mM HCl	电 导	2, 15, 33
	SO_2 、 NO_x	HPIC- AS 3 或 AS 4	2.8mM NaHCO_3 + 2.0mM Na_2CO_3 或 1.9mM NaHCO_3 + 1.5mM Na_2CO_3	电 导	2, 11, 12, 47
	CO_2	HPICE- AS 3	H_2O	电 导	12
	Mg^{2+} 、 Ca^{2+}	HPIC- CS 1	2 mM HCl + 4 mM 间苯二胺二盐酸	电 导	15, 33
	F^- 、 Cl^- 、 HPO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}	HPIC- AS 3	3 mM NaHCO_3 + 2.4mM Na_2CO_3 或 4.4mM Na_2CO_3 + 5.6mM NaHCO_3	电 导	2, 50 15, 46
	F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}	HPIC- AS 1	2 mM Na_2CO_3 + 5 mM NaOH	电 导	44, 2
	Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}	HPIC- AS 4 A	0.75mM NaHCO_3 + 2.2mM Na_2CO_3	电 导	43
	NH_2SO_3^- 、 HONHSO_3^-	HPIC- AS 4	1.5mM Na_2HCO_3	电 导	39
$\text{HN}(\text{SO}_3^-)_2$ 、 $\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2$ 、 -ON(NO) SO_3^-	HPIC- AG 4	18mM NaCO_3	电 导	39	
土壤和作物	NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}	HPIC- AS 4 A	2.0mM Na_2CO_3 - 0.75mM NaHCO_3	电 导	17
	AsO_2^- 、 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 、 AsO_4^{2-}	同 上	1.0mM Na_2CO_3 + 0.75mM NaHCO_3	电化学- 电导	17
	Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+	HPIC- CS 1	5 mM HCl	电 导	19, 20

续表 1

样品种类	测定离子 (按保留时间顺序排列)	色 谱 条 件			参考文献
		分离柱	淋 洗 液	检测方式	
土壤和作物	Mg ²⁺ 、Ca ²⁺ 、Sr ²⁺ 、Ba ²⁺	HPIC- CS ₂	2.5mM HCl+2.5mM间苯二胺·2 HCl	电 导	19, 20
	Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁺	HPIC- AS ₃	3.0mM NaHCO ₃ +1.8mM Na ₂ CO ₃	电 导	21
工业卫生	F ⁻ 、Cl ⁻ 、NO ₂ ⁻ 、苯甲酸盐、Br ⁻ 、 NO ₃ ⁻ 、CO ₃ ²⁻ 、SeO ₃ ²⁻ 、 SO ₄ ²⁻ 、SeO ₄ ²⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、 邻苯二甲酸盐、I ⁻	HPIC- AS ₄	2 mM对羟基苯基丙氨酸 + 3 mM NaOH	电 导	
	甲醛、甲酸	HPIC- AS ₃	5 mM Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	电 导	23,24,
		HPICE- AS ₁	0.1N H ₂ SO ₄ +0.05M K ₂ SO ₄	脉冲安培	46,45,2,
	甲胺、二甲胺、三甲胺	HPIC- CS ₁	2.5mM HNO ₃	电 导	2, 32
	S ²⁻ 、CN ⁻	HPIC- AS ₂ 或 AS ₃ , AS ₄ ,	14.7mM 乙二醇 + 10.0mM Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O + 1.0mM Na ₂ CO ₃	安 培 或脉冲	8,26,42
		HPIC- AS ₆ 或 AS ₇	0.1M NaOH+0.5M NaAc+0.5% 乙二 胺	安 培	
I ⁻	HPIC- AS ₁	20mM NaNO ₃	安 培	26	
	HPIC- AS ₅	2.8mM NaHCO ₃ +2.3mM Na ₂ CO ₃ + 0.75mM对氟酚			
Br ⁻	HPIC- AS ₃	2 mM Na ₂ CO ₃	安 培	26	

生活用水, 有两种方法可消除有机物的干扰。其一是用常法消解样品, 采用基体消除技术除去样品基体中的高酸含量。另一种方法用有机萃取剂萃取除去大量的有机物或在 IC 系统的前置柱前加一根捕集有机物的柱子。如 MPIC-NG₁ 柱 (Dionex 公司), 它是一个不含离子交换基团的中性疏水柱, 根据相似相溶原理, 疏水性的有机物被柱保留。被污染的 NG₁ 柱可用 90% 乙腈清洗后再生。

几个重要的有害离子的分析, 首先是三价铬和六价铬的检测。铬在水中通常是以三价和六价态同时存在。实验证明, 六价铬的毒性远大于三价铬, 被认为是致癌物质。电镀、制革、纺织、造纸和染料工业废水中都含有铬的化合物, 因此, 必须严格控制六价铬的排放量和随时监测各种水体中六价铬的含量, 常用的原子吸收和发射光谱法, 只能测定铬的总量。IC 法可同时测定三价和六价铬, 方法的灵敏度高, 对 Cr³⁺ 和 Cr⁶⁺ 的检测限分别为 30ppb 和 0.3ppb^[7]。其色谱条件见表 1, 标准色谱图见图 3。

氰离子的检测, 微量 CN⁻ 和 S²⁻ 用惯常方法测定, 通常需要预分离以消除卤离子、SCN⁻、S₂O₃²⁻ 等以及 CN⁻ 和 S²⁻ 的相互干扰, 操作步骤冗长。IC 法用安培或脉冲安培检测器可灵敏而快速地同时测定 CN⁻ 和 S²⁻, 用 14.7mM 乙二醇/10mM NaH₂BO₃、

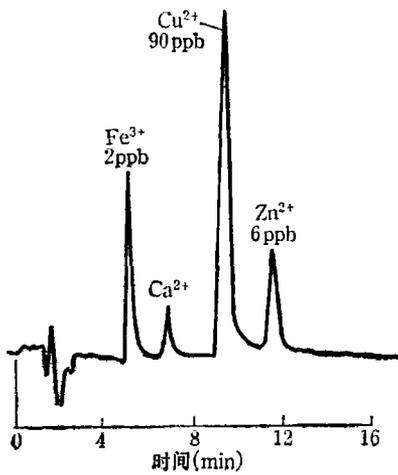


图2 饮用水中痕量金属离子的测定
分离柱: HPIC-CS 5
淋洗液: 6 mM 吡啶2,6-二羧酸
200 mM 乙酸钠
pH_{4.5} (用LiOH调)
柱后反应试剂: 2×10^{-4} M PAR / 3 M
NH₄OH / 1 M 乙酸、
检测器: VIS, 520nm,

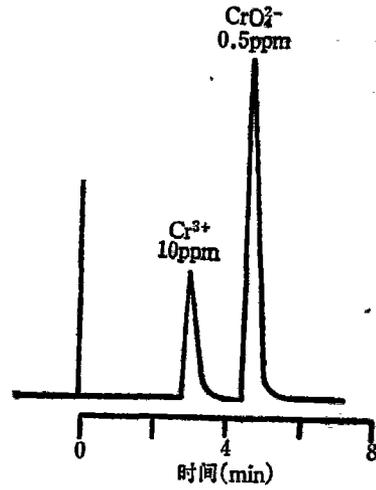


图3 Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)的同时测定
分离柱: HPIC-CS 5,
淋洗液: 2.0 mM 吡啶2,6-二羧酸
2.0 mM Na₂HPO₄
10.0 mM NaI
50.0 mM NH₄OAc
2.8 mM LiOH
柱后反应试剂: 2.0 mM 二苯碳酰二肼
10% 甲醇 0.5 M 硫酸
检测器: VIS, 0.05 Au

1.0 mM Na₂CO₃作淋洗液^[8], 对CN⁻和S²⁻的检测限分别为0.5和10 ppb。测水中总氰时, 一般是将在酸性消解液中蒸馏出的HCN吸收在强碱性溶液中, 若用这种pH高达14的样液直接进样, 应改变淋洗液^[9], 其标准色谱图如图4所示。

2.2 大气污染物分析

在大气污染物分析中, IC法检测的离子主要有F⁻、Cl⁻、Br⁻、SO₂、CO₂、NO_x、PO₄³⁻、CN⁻、S²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、(NH₄)₂SO₄、(NH₄)HSO₄、甲胺、乙胺、二甲胺、甲醛、HN(SO₃)₂、HON(SO₃)₂、-ON(NO)SO₃、NH₂SO₃⁻、HONHSO₃⁻等。其中SO₂和NO_x是研究大气污染最重要也是最常见的组分。如美国环保局要求发电厂每天24小时连续监测排放的SO₂和NO_x的含量^[10]。我国以煤为主要燃料, 排放的SO₂和NO_x亦是大气污染物的重要组分。IC法不仅可同时测定SO₂和NO_x, 而且准确。因为通常的分析方法首先将NO₂捕获在碱性溶液中再作进一步处理, 理论上NO₂的水解反应按下式进行:

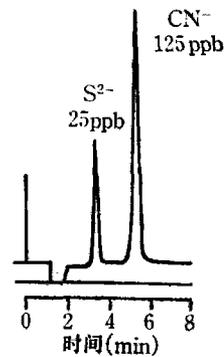
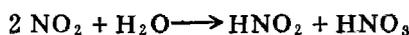


图4 强碱性介质中CN⁻的测定
分离柱: HPIC-AS 6或AS 7
淋洗液: 0.1 M NaOH / 0.5 M NaAC / 0.5% 乙二胺
检测器: 电化学、银工作电极

即 1 摩尔的 NO_2 水解之后生成 0.5 摩尔的 NO_2^- 和 0.5 摩尔的 NO_3^- 。实际上，上述反应中， NO_2^- 和 NO_3^- 的比变化很大，很难保持和重复完全相同的反应条件，使 NO_2^- 和 NO_3^- 之比保持恒定。因此采用分别测定 NO_2^- 和 NO_3^- 含量，然后由其总和计算 NO_2 含量的方法往往得不到正确的结果。而 IC 法，在一次进样中同时测定出 NO_2^- 和 NO_3^- 含量，由其总和求得的 NO_2 量不受 NO_2^- 和 NO_3^- 比例变化的影响^[11]，因此测定结果比前法准确。最近，Margeson^[12] 报导用碱性高锰酸钾作吸收液，将大气中的 SO_2 、 NO_2 和 CO_2 分别氧化成 $\text{SO}_4^{2-} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} ，再用 IC 法测定。方法对 SO_2 、 NO_2 和 CO_2 的回收率均达 100%。相对标准偏差分别为 0.2—8%、3—6% 和 2—8%。色谱条件详见表 1。

酸雨是大气污染的一例子，其危害越来越引起人们的重视。国内外都以较大规模进行普查和研究，从发表的许多论文看出，尽管许多作者对酸雨的形成机理及其对人类环境的危害持有不同观点，然而结论都依赖于分析测试结果，因此准确地测定酸雨成分是非常重要的。大量分析结果证明，酸雨的主要化学成分为： H^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等阴阳离子。IC 法可快速、灵敏、准确地同时测定上述离子。目前，IC 测试技术已广泛应用于研究酸雨。美国环保局并已规定 IC 法为测定干湿沉降样品中 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的标准方法^[13]。近年来，我国开展大面积的酸雨普查工作亦主要借助于 IC 法^[14]。采用 HPIC-AS4A 高效分离柱测定酸雨中上述阴离子只需 6 min，方法检出下限为 10—50 ppb^[15]。 SO_4^{2-} 不稳定，容易被氧化成 SO_3^{2-} ，所以在酸雨中通常检不出 SO_3^{2-} 。这可能是被大气中的过氧化氢氧化化的缘故。美国地质调查局详细地讨论了酸雨分析中 IC 法与其他分析方法的比较^[16]。IC 法样品前处理方法很简单，测定干湿沉降样品中阴、阳离子时，将收集在滤膜上的样品置于适量淋洗液中，用超声波处理 10—20 min，过滤后即可进样。图 5 为大气颗粒物中阴离子的测定，表 1 列有典型的色谱条件。

2.3 土壤和作物分析

为监测工业排放水（气）对农田污染、农作物生长的影响，研究酸雨对植物生长和土壤化学成分的作用，以及研究痕量元素在生物链中的转移规律等，要求测定土壤和作物中的化学成分。IC 法可迅速而可靠地直接测定土壤提取液和作物消解液中下述组分，土壤中 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ；肥料中 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ；作物中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、有机酸；防腐剂中 Br^- 、 SO_2 ；营养素等。对阴离子 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 测定，其土壤提取液一般用 10 mM 的 KCl 溶液^[17]；测定 F^- 和 Cl^- 的提取液用 0.01 M NaOH 溶液^[18]。用于阳离子测定的土壤提取液为 1 M NH_4Ac 。IC

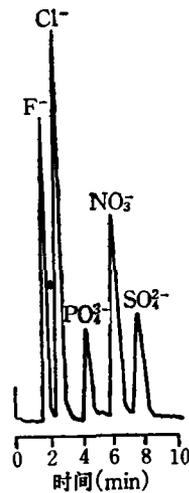


图 5 大气颗粒物中阴离子的测定
分离柱：HPIC-AS 3
淋洗液：0.0028 M NaHCO_3 ，
0.0022 M Na_2CO_3
检测器：电导

法测定土壤中碱金属和碱土金属时,溶液中的可溶盐的浓度不宜太高, 1M NH_4Ac 提取液不能直接进样, 要将提取液转移到瓷蒸发皿中, 在电热板上蒸至干, 再于 400°C 灼烧半小时。残渣溶于 5mM HCl 中定容测定。方法的精密度与原子吸收和火焰光度法相当^[19]。

IC 法测定作物样品中的阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等, 样品的前处理非常重要, 通常的湿法消解不适于 IC 法, 因为消解需要加入大量强酸, 因此推荐使用干法^[20], 先将作物样品灰化, 向灰分中加几滴乙醇与硫酸混合液 (硫酸 + 乙醇 = 5 + 95) 加热至干, 于 550°C 灼烧 3 小时, 残渣用 5mM HCl 提取。测定作物中总硫、磷、氮和氯时, 样品处理采用经典的氧气瓶燃烧法^[21]。对新鲜的蔬菜中阴、阳离子的测定, 可直接提取样品原汁液。图 6 为新鲜菠菜中阴离子的测定, 有关典型例子见表 1。

此外 IC 法在工业卫生领域中也应用, 由于本文篇幅所限, 这里只把一些典型的色谱条件列于表 1 中。

参 考 文 献

- [1] Small H, Stevens T S, Bauman W C, 1975. *Anal. Chem.*, 47:181
- [2] Sawichi E, Mulik S D, Wittgenstein E, 1978, 1979. *Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, Vols, 1, 2
- [3] 牟世芬, 陈乐恬, 刘克纳, 1980. 环境科学丛刊, (8):58
- [4] 牟世芬, 刘开录, 1986. 离子色谱, 科学出版社
- [5] Stillian J, Slingsby R, Pohl C, 1985. A Revolutionary New Suppressor for Ion Chromatography. Paper 111A, 36th Pittsburgh Conference and Exposition, New Orleans
- [6] APHA, AWWA and APCF, 1984. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, Washington, DC 20005, 16th Edition, P 483, Method 249
- [7] Dionex, Application not No.26, Dionex Corp, Sunnyvale, CA, May, 1986
- [8] 牟世芬, 韩艳等, 1985. 分析化学, 13(6):417
- [9] Dionex, Application update Au107, Dionex Corp, Sunnyvale CA, April 1986
- [10] Code of Federal Regulations, July 1, 1983. Title 40, Part 60, pp 270-275
- [11] 牟世芬, 刘克纳, 1984. 环境化学, 3(3):46
- [12] Mergeson J H, Knoll J E, Midgett M Rodney, 1985. *Anal. Chem.*, 57:1986
- [13] Operation and Maintenance Manual for Precipitation Chemistry Measurement Systems, Rockwell International, Newbury Park, Calif., and Quality Assurance Handbook for Precipitation Chemistry Measurement Systems, EPA 600/4-82-042a+b, Contract NO. 86-02-3262, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Environmental Protection Agency, Research Triangle Park,

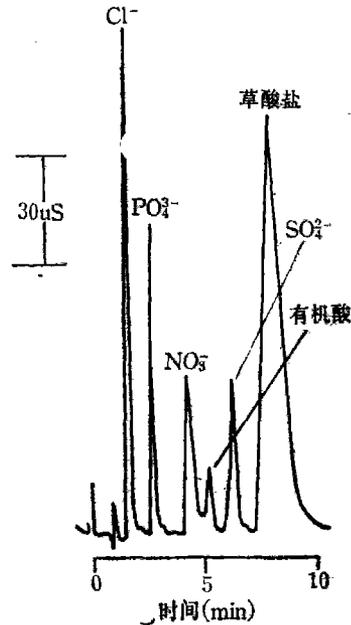


图 6 新鲜菠菜中阴离子的测定
分离柱: HPIC-AS 4 A
淋洗液: 2 mM NaCO_3 /0.75mM NaHCO_3
检测器: 电导

- N.C., 1982
- [14] 赵殿五, 牟世芬等, 1980. 环境科学, 2 (2):50
 - [15] Fitchett A W, 1983. Analysis of Rain by Ion Chromatography. Sampling and Analysis of Rain ASTM STP 823, Campbell S A, Ed., American Society for Testing and Materials, pp.29—40
 - [16] Fishman M J, Pyen G, 1979. Determination of Selected Anions in Water by Ion Chromatography. United States Geological Survey WRI79—101, Denver, Colo, Sept.,
 - [17] Eubanks D R, Joyce R J, 1985. Analysis of Soil and Plant Extracts. Presented at the 26th Rocky Mountain Conference, Paper #301
 - [18] Maketon S, Tarter J G, 1984. *L. C. Mag.*, 2 (2):124
 - [19] Basta N T, Tabatabai M A, 1985. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:84
 - [20] Basta N T, Tabatabai M A, 1985. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49:76
 - [21] Busman L M, Dick R R, Tabatabai M A, 1983. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1167
 - [22] Heberling S S, Slingsby R, Rivello J M, 1985. Comparison of high Performance Chromatographic Methods for the Determination of metals. Paper 1258A, 36th Pittsburgh Conference, New Orleans
 - [23] 牟世芬, 侯小平, 1985. 环境化学, 4 (3):30
 - [24] Rocklin R D, 1985. *Advances in Chemistry Series No.* 210
 - [25] Tabatabai M A, Dick W A, 1983. *J. Environ. Qual.*, 12 (2):209
 - [26] Rocklin R D, Johnson E L, 1983. *Anal. Chem.*, 55 (1):4
 - [27] Dionex, Application note 29R, Dionex Corp. Sunnyvale, CA. August 1984
 - [28] Dionex, Application note 30R, Dionex Corp. Sunnyvale, CA. July 1983
 - [29] McCullough P R, Worley J W, 1979. *Anal. Chem.*, 51 (8):1120
 - [30] Dionex, Application note 23, Dionex Corp. Sunnyvale, CA. August 1979
 - [31] Dionex, Application note 48, Dionex Corp. Sunnyvale, CA. August 1983
 - [32] Fritz J S, Gjerde D T, Pohlandt C, 1982. *Ion Chromatography*. Hüthig, New York, p. 161
 - [33] U.S. EPA. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio 45268, Method 300.7, August 1985
 - [34] Mosko, J A, 1984. *Anal. Chem.*, 56:629
 - [35] Dionex, Application Update AU106, Dionex Corp. Sunnyvale, CA. January 1986
 - [36] Fitchett A W, Woodruff A, 1983. *L.C. Magazine*, 1 (1):48
 - [37] Heberling S S, 1986. Recent Advances in Metals Determination by Ion Chromatography. Paper 586, 37th Pittsburgh Conference, Atlantic City, N.J.
 - [38] Tan L K, Dutrigac J E, 1985. *Anal. Chem.*, 57:1027
 - [39] Littlejohn D, Chang S G, 1986. *Anal. Chem.*, 58 (1):158
 - [40] Dionex, Application note 39, Dionex Corp. Sunnyvale, CA. February 1982
 - [41] Rocklin R D, Slingsby R W, Pohl C A, 1986. *J. of Liquid Chromatogr.*, 9 (4):757
 - [42] Doizine T W, Esposito G G, Rinehart D, 1982. *Anal. Chem.*, 54:470
 - [43] Saitoh H, Oikawa K, 1984. *Bunseki Kagaku*, 33:15
 - [44] Oikawa K, Saito H, 1982. *Chemosphere*, 11 (9):933
 - [45] Walter S K, Charles J G Jr, PH. D, Richard E K, 1980. *Am. Int. Hyg. Assoc. J.*, 41:334
 - [46] Schwabe R, Darinont T, Mohlmann T et al, 1983. *Inter J. Environ. Anal. Chem.*, 14:169
 - [47] Vinjamoori D V, Chaur-Sunling, 1981. *Anal. Chem.*, 53:1689
 - [48] Hoover T B, Yager G D, 1984. *Anal. Chem.*, 56:221
 - [49] Sevenich G J, Fritz J S, 1983. *Anal. Chem.*, 55:12
 - [50] U.S. EPA. Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio 45268, Method 300.6, August 1985.

1986年8月14日收到。