

PILS-离子色谱-伏安极谱联用同时测量空气中阴阳离子、重金属含量

孙焕, 孙郑冬, 陶玲, 李涛

(瑞士万通中国有限公司中心实验室, 北京 100192)

摘要: 空气通过空气样品液化器中的真空泵的作用, 转化为液体。空气样品液化器能持续提供样品流, 以供离子色谱仪和伏安极谱仪检测。本文阐述了将空气样品液化器与伏安极谱仪、离子色谱仪联机分析空气中气溶胶的方法。其中伏安极谱仪可以分析空气中的 Zn, Cd, Pb, Cu 等重金属的含量, 离子色谱仪可以分析空气中的 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阴、阳离子的含量。

关键词: 离子色谱法、伏安极谱法、空气样品液化器、大气

Determination of heavy metals, anions and cations in ambient air with Voltammetry and Ion chromatography using PILS

SUN Huan, SUN Zhengdong, TAO Ling, LI Tao

(Metrohm China Ltd. Beijing 100192, China)

Abstract: The air to be analyzed is provided to the «Particle Into Liquid Sampler» by a vacuum pump. The PILS continuously provides a sample stream which can be used in the Professional IC and the VA Computrace for the determination. This document describes the possibility of coupling an aerosol sampling setup with a voltammetry and an ion chromatography analysis system. With the VA part of the measuring system Zn, Cd, Pb and Cu are analyzed. The IC part determines with an anions and cations analysis the concentration of chloride, nitrite, nitrate, sulfate, lithium, sodium, ammonium, potassium, calcium and magnesium.

Key Words: ion chromatography, VA, PILS, ambient air

随着经济的快速发展, 以及机动车拥有量的急剧扩张, 大气环境遭遇越来越大的压力。各种颗粒物污染(PM10、PM2.5、PM1.0)也将日趋严重。如何有效地对这些污染进行监测和研究将是一个越来越重要的课题, PILS-IC-VA将是不错的选择。根据任务的不同要求, 不同的采样周期进行监测。更换切割头, 可以测量PM10、PM2.5或PM1.0不同颗粒物。本系统也适合不同场合的监测: 室内空气质量监测、大气质量监测、烟气监测等^[1]。

离子色谱是近年来发展起来的一种分离技术, 分析时其突出的特点是有机物的干扰小, 因此可以简化样品的前处理, 且可以同时分析多种离子, 提高了分析的效率; 伏安极谱分析是电化学分析领域中的一个重要分支, 是元素测量领域必不可少的方法^[2]。由于极谱分析具有简便、快速、准确、元素不同价态分析、多元素同时分析、较高的灵敏度和分辨率、干扰少等特点, 它逐步取代了有色金属化学分析方法, 因此引起世界分析工作者的重视^[3]; PILS(空气样品液化器)可以在短时间内高效率地将大气中的粒子采集并溶解到少量的去离子水内, 然后手动或全自动将水样送至离子色谱、伏安极谱等分析仪进行测量。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

850双通道离子色谱仪(瑞士Metrohm公司, 配备电导检测器、英蓝超滤系统、两套高压泵模块、MagIC Net 工作站); 797 VA Computrace伏安极谱仪(瑞士Metrohm公司); ADI 2081 PILS 飘视™空气样品液化器(荷兰Applikon公司); 色谱柱: METROSEP A Supp 5-150阴离子色谱柱(150 mm×4.0 mm×5μm); METROSEP C 4-150阴离子色谱柱(150 mm×4.0

mm×5μ m); Dosino 多思™加液驱动器(配备2mL和50mL加液单元); 淋洗液自动配制液位传感器; BT 224S型电子天平: Sartorius公司; 超纯水仪(英国Elga公司)。

1.2 主要材料

1.2.1 样品

环境空气

1.2.2试剂

冰醋酸(分析纯): 国药集团化学试剂有限公司; 氨水(NH3 ≥ 25%): 国药集团化学试剂有限公司; 超纯水(电阻>18.2 MΩ); 硝酸(优级纯): 国药集团化学试剂有限公司; 硫酸(优级纯): 国药集团化学试剂有限公司; 碳酸钠(优级纯): 国药集团化学试剂有限公司; 碳酸氢钠(优级纯): 国药集团化学试剂有限公司; 吡啶二羧酸; LiBr = 0.5 mg/L

pH4.6的醋酸缓冲溶液: 将118.0mL冰醋酸与74.9mL浓氨水混合于600mL纯净水中, 冷却至室温后, 用纯净水定容至1L。

离子色谱检测阴离子淋洗液3.2mmol/L Na₂CO₃+1.0mmol/L NaHCO₃: 称取0.3392g Na₂CO₃、0.0084gNaHCO₃溶于超纯水,定容淋洗液至1 000mL,使用前用0.45μ m微孔滤膜过滤。

离子色谱检测阳离子淋洗液2 mmol/L HNO₃+0.7 mmol/L 吡啶二羧酸: 量取0.13mL硝酸并称取0.117g吡啶二羧酸溶于超纯水,定容淋洗液至1 000mL,使用前用0.45μ m微孔滤膜过滤。

内标物LiBr = 0.5 mg/L; 抑制系统: 100 mmol/L H₂SO₄

极谱用混合标准溶液: Zn = 1.0 mg/L; Cd = 0.1 mg/L; Pb = 1.0 mg/L; Cu = 1.0 mg/L

离子色谱用标准溶液见表1。

表1 离子色谱用标准溶液 (ug/L)

Tab. 1 Calibration solutions for IC (ug/L)

	1	2	3	4	5
Li ⁺	40	40	40	40	40
Na ⁺	1	3	10	30	100
NH ₄ ⁺	10	30	100	300	1000
K ⁺	4	12	40	120	400
Ca ²⁺	2	6	20	60	200
Mg ²⁺	4	12	40	120	400
Cl ⁻	1	3	10	30	100
NO ₂ ⁻	2	6	20	60	200
Br ⁻	460	460	460	460	460
NO ₃ ⁻	10	30	100	300	1000
SO ₄ ²⁻	10	30	100	300	1000

1.3 实验方法

由 PILS 的真空泵将大气样品吸入混合腔, 与由超纯水加热而成的过饱和水蒸气, 饱和水蒸气与空气样品中的颗粒物相遇。颗粒物粒子作为结晶冷核, 与周围的水蒸气相结合, 形成液滴。被收集下来的液体样品, 分别进入与之相连的分析系统。样品被转移至双通道离子色谱仪中, 进行 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、NH₄⁺等阳离子及 Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等阴离子的检测。样品进入伏安极谱仪中, 可分析空气中的 Zn, Cd, Pb, Cu 等重金属的含量。

液化后的样品由蠕动泵, 依次带入阴阳离子色谱的六通取样阀, 取样体积 250uL。样品流路再经过 VA 的六通阀, 其取样体积为 2mL。采样过程、样品流路的输送、VA 的测量调度、阴阳离子色谱测量以及每次测量完成后系统的清洗等都是在强大而灵活的 MagIC Net 软件统一控制下完成, VA 的测量结果也自动送交 MagIC Net 统一处理, 并给统一的报告。这就使得不同仪器组成有机的分析系统, 并不间断地自动运行。如图 1。

为了便于测量，在转移液中加入已知浓度的内标物，内标物的离子或分子应该是空气中不含有的成分。本实验使用 LiBr 作为内标物。

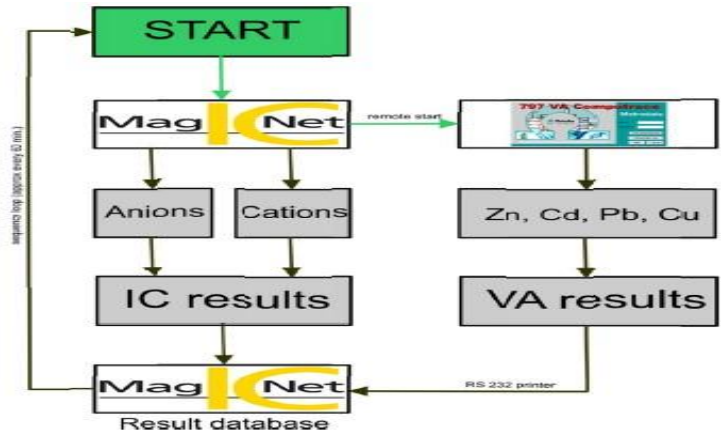


图 1 实验流程图

Fig.1 flow chart of experiment

1.4 仪器参数

1.4.1 离子色谱参数

离子色谱检测阴离子淋洗液 3.2mmol/L Na_2CO_3 +1.0mmol/L NaHCO_3 ，淋洗液流速 0.7mL/min，柱温：室温；检测阳离子淋洗液 2 mmol/L HNO_3 +0.7 mmol/L 吡啶二羧酸，淋洗液流速 0.9mL/min，柱温：室温。

1.4.2 伏安极谱参数

工作电极：MME；辅助电极：Pt 电极；参比电极：Ag/AgCl；工作电极模式：HMDE；搅拌速度：2000rpm；测量模式：DP；富集电位：-1.15V；富集时间：90s；开始电压：-1.15V；终止电压：0.15V；电位扫描速度：0.06V/s

1.4.3 PILS参数

温度：90℃；空气流速：16.7L/min(1m³/h)；蠕动泵转速：4，即液体以 0.23 mL/min 流经离子色谱仪和伏安极谱仪。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

经 PILS 采集的大气样品，经伏安极谱和离子色谱检测，实验结果如下：Cl⁻:413ng/m³ NO₂⁻:828 ng/m³; NO₃⁻: 4.146 ug/m³; SO₄²⁻: 4.144 ug/m³; Na⁺: 551 ng/m³; NH₄⁺: 4.132ug/m³; K⁺: 1.643 ug/m³; Ca²⁺: 822 ng/m³; Mg²⁺: 1.676 ug/m³ Zn=60.789ng/m³,Cd=未检出;Pb=9.857 ng/m³;Cu=36.736 ng/m³

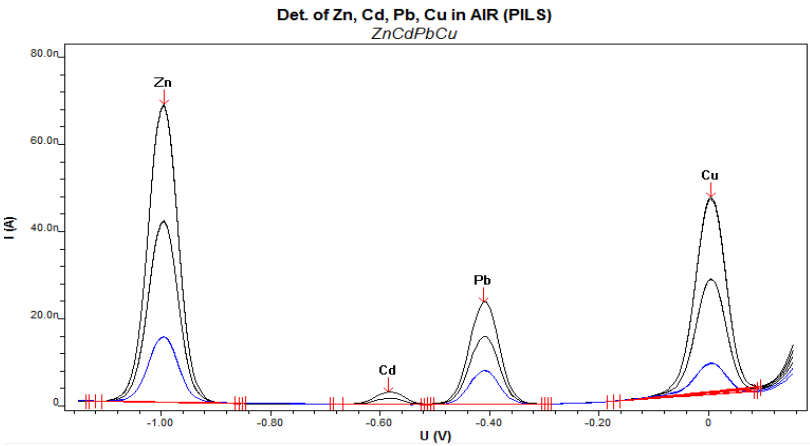


图2 伏安极谱的检测结果

Fig.2 Determination result of VA

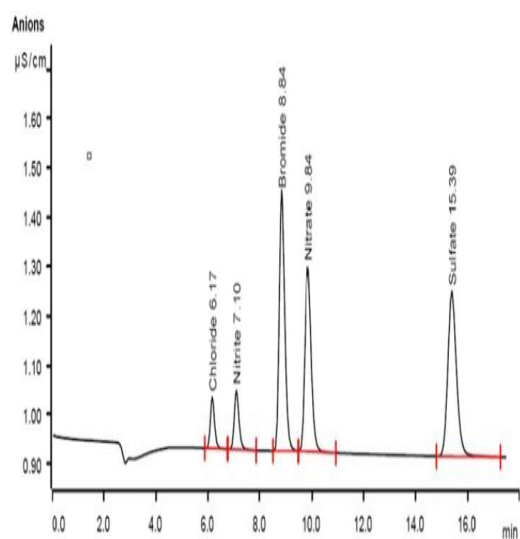


图3 离子色谱检测阴离子标准图

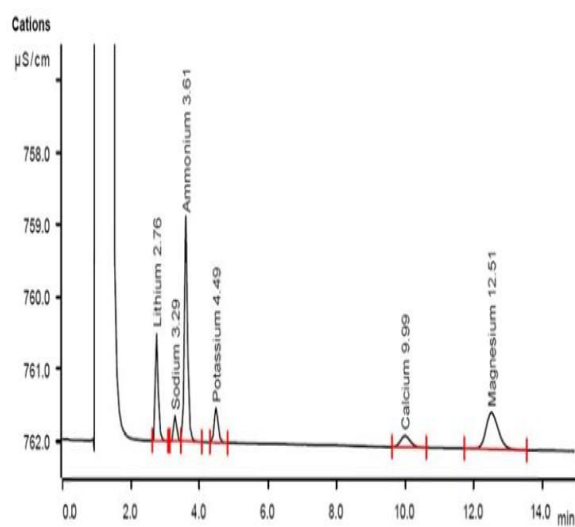


图4 离子色谱检测阳离子标准图

Fig.3 Anion chromatograms of standard solution Fig.4 Cation chromatograms of standard solution

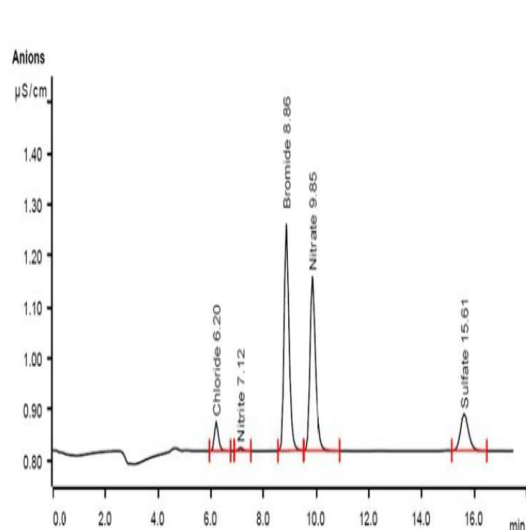


图5 离子色谱检测阴离子样品图

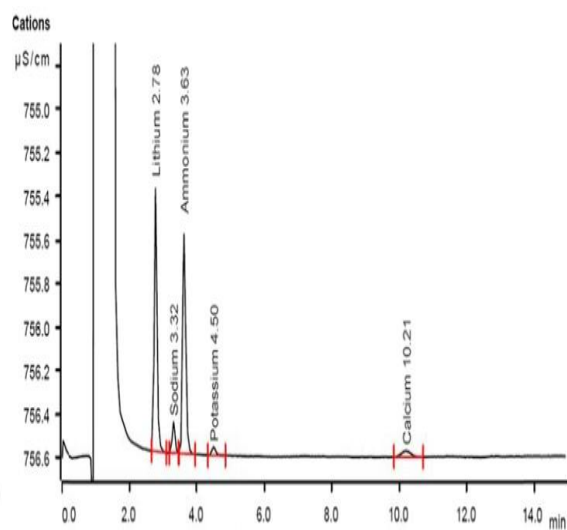


图6 离子色谱检测阳离子样品图

Fig.5 Anion chromatograms of ambient air

Fig.6 Cation chromatograms of ambient air

2.2 结论

采用PILS-IC-VA法联用, 可以实现对室内空气质量监测、大气质量监测、烟气监测等的实时监测, 提高了分析的效率。本研究可以在气象、环保等领域推广使用。

参考文献

- [1]Kramer H L.J Assoc Off Anal Chem,2005,67(6):368
- [2] B. Lange,F.Scholz,Fresenius J. Anal. Chem.,358,1997,736-740
- [3]陈秋生, 孟兆芳.水中铅的测定方法研究进展[J].微量元素与健康研究, 2008, 25(3): 66-68.