

离子色谱法测定大气降雪及降雨中的五种阴离子

李艳丽

(河南省环境保护科学研究院 河南郑州 450004)

摘要:该文利用离子色谱法对大气降水中的阴离子进行测定,结果表明相关系数均 >0.999 ,检出限在均 $<0.0011 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;相对标准偏差在 $0.352 \sim 0.921\%$ 之间,加标回收率在 $96.89 \sim 100.91\%$ 之间,标准样品分析均在保证值范围内。该方法快速、灵敏、准确、操作简便易推广。

关键词:离子色谱 降雪 降雨 阴离子

中图分类号:F205

文献标识码:A

文章编号:1674-098X(2013)01(a)-0027-02

降水监测的目的是准确、及时地了解全国或某一个区域的酸雨污染现状和发展趋势,确定酸雨污染的范围和程度。掌握其主要污染组分和特征,为控制酸雨污染提供科学依据。降水监测项目中阴离子主要有 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等^[1],通常用重量法、比色法、电极法和离子交换色谱法测定,以上方法操作繁琐,干扰消除困难,准确度不高^[2]。

离子色谱目前已成为分析化学领域中发展最快的分析方法之一,具有操作简单、快速、选择性好、以及灵敏度高,能同时测定多组分的优点,被广泛用于食品安全,大气监测,水质控制,药物分析等方面。

离子色谱目前已成为阴离子的首选方法^[3]。该文采用ICS-2000离子色谱/电导检测器方式,对降雪和降雨中的阴离子进行研究,建立了用离子色谱仪对降雪和降雨中五种无机阴离子检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料

仪器:Dionex公司ICS-2000离子色谱仪,配EG40电导检测器和Chromeleon色谱工作站,AS自动进样器,KOH自动淋洗液装置(EGC-KOH);梅特勒-托利多XS分析天平;060 mm 0.2 μm 水性滤膜;ELGA超纯水机;干燥箱,聚乙烯塑料桶,聚乙烯塑料容器。试剂:氟化钠(优级纯),氯化钠(优级纯),亚硝酸钠(优级纯),硝酸钠(优级纯),硫酸钾(优级纯);分析和测定用水均为超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M} \cdot \text{cm}$);标准样品: F^- 保证值为 $0.524 \pm 0.051 \text{ mg/L}$, Cl^- 保证

值为 $5.02 \pm 0.27 \text{ mg/L}$, NO_2^- 保证值为 $0.307 \pm 0.020 \text{ mg/L}$, NO_3^- 保证值为 $9.0 \pm 0.31 \text{ mg/L}$ 。

1.2 离子色谱分析条件

分析条件:Dionex IonPac AS19分析柱+AG19保护柱;抑制器ASRS 300,4 mm;抑制器电流50 mA;抑制模式:自循环再生;流速:1 ml/min;样品进样体积(定量环):100 μl ;检测器:Dionex电导检测器;柱温:30 $^\circ\text{C}$;电导池温度:35 $^\circ\text{C}$,淋洗液:氢氧化钾自动淋洗液,梯度淋洗程序为0~11 min,氢氧化钾浓度为4 mmol/L;11.1~20 min,氢氧化钾浓度为10 mmol/L;20.1~42 min,氢氧化钾浓度为20 mmol/L;分析时间:42 min。用外标法以峰面积定量。

1.3 样品实验

按照国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会编制的《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)中的采样点布置、降水采样及保存与处理,对本市的冬季和夏季的降水中采集降雪和降雨样品,每个样品测定2次平行进样,取平均值计算。

1.4 样品的采集与前处理^[1]

样品的采集,降水样品采用手工方法采集,采点设在四楼楼顶,雨水样品采集使用聚乙烯塑料桶,上口直径30 cm,高度30 cm,雪水样品采集使用聚乙烯塑料容器,上口直径 $>50 \text{ cm}$,高度50 cm。

雪水样品采集后放置实验室内待其自然融化完全后,样品过060 mm 0.2 μm 水性滤膜过滤,除去降水中尘埃颗粒物、微生物体。雨水样品采集后直接过060 mm 0.2 μm 水性滤膜过滤,除

去降水中尘埃颗粒物、微生物体。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

分别称取氟化钠(105 $^\circ\text{C}$ 烘2 h) 2.2100 g、氯化钠(105 $^\circ\text{C}$ 烘2 h) 1.6485 g、亚硝酸钠(干燥2h) 1.4997 g、硝酸钠(105 $^\circ\text{C}$ 烘2 h) 1.3780 g、硫酸钾(105 $^\circ\text{C}$ 烘2 h) 1.8142,用高纯水定容至1000 mL,配置浓度为1000 mg/L的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 单个溶液标准储备液^[1]。最终配置 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 含量分别为0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.5、1.0、2.0、5.0、8.0、10.0、20、25 mg/L混合标准溶液系列,进行色谱分析,以浓度(y)对峰面积(x)绘制标准曲线,得出线性回归方程及相关系数^[4];分别取浓度为0.1 mg/L、5.0 mg/L的标准溶液,连续测定11次,得出相对标准偏差;以2倍信噪比计算的最小检出浓度^[5]。线性方程、相关系数、线性范围、相对标准偏差见表1。

结果表明,各离子标准曲线的线性回归方程相关系数 r 均 >0.999 ,检出限均 $<0.0011 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差为 $0.352\% \sim 0.921\%$ 之间。说明该方法灵敏度高,精密性好。

2.2 标准样品分析

通过分析 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 标准样品,分析准确度。标准样品中 F^- 测定值为 0.5125 mg/L ; Cl^- 5.1007 mg/L; NO_2^- 测定值为 0.2998 mg/L ; NO_3^- 测定值为 9.1989 mg/L 。标准样品的测定值均在保证值范围内,表明分析的准确度高。

表1 线性回归方程、相关系数、检出限及相对标准偏差

| 离子 | 保留时间/Min | 线性回归方程 | 相关系数/% | 相对标准偏差/%,低浓度 | 相对标准偏差/%,高浓度 | 检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|--------------------|----------|------------------|---------|--------------|--------------|--------------------------------------|
| F^- | 9.050 | $Y=1.491X+0.386$ | 99.9760 | 0.921 | 0.656 | 0.0006 |
| Cl^- | 15.763 | $Y=1.140X-0.022$ | 99.9979 | 0.502 | 0.369 | 0.0004 |
| NO_2^- | 18.073 | $Y=0.833X-0.004$ | 99.9886 | 0.713 | 0.591 | 0.0003 |
| NO_3^- | 23.167 | $Y=0.630X-0.038$ | 99.9947 | 0.677 | 0.384 | 0.0005 |
| SO_4^{2-} | 29.167 | $Y=0.845X+0.018$ | 99.9912 | 0.480 | 0.352 | 0.0011 |

2.3 回收率^[6]

为了验证方法的准确性,测定降雪和降雨原样及加标样的五种离子含量,抽取原样加标样按1.4处理后对五种阴离子含量进行测定,并计算测定结果的平均值和平均回收率,大气降雪和降雨五种阴离子加标回收实验结果见表2。由表2知实样加标回收率为96.89~100.91%,结果表明方法的准确度较高。

3 结语

采用ICS-2000离子色谱/电导检测器方式,同时检测降雨和降雪中F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻五种阴离子

含量。该方法各离子标准曲线的线性回归方程相关系数r均>0.999,检出限均0.0011 mg·L⁻¹,相对标准偏差为0.352%~0.921%之间;标准样品的测定值均在保证值范围内,说明该方法快速、灵敏、准确,操作简便易推广。

参考文献

[1] 空气和废气监测分析方法.4版(增补版).国家环境保护总局空气和废气监测分析方法编委会,中国环境科学出版社,284-295.
[2] 谢显珍,黄兰芳,谢建伟,等.离子色谱法测定大气降雨中的阴离子[J],光谱实

验室,2011,28(3):1272-1275.

[3] 张宁.离子色谱法对气溶胶中水溶性离子的分析和应用研究进展[M].首届中国中西部地区色谱学术交流会,2006.
[4] 袁英贤,张岩.离子色谱法测定降水中钾、钠、铵[J].平顶山工学院学报,2002,11(4):44-45.
[5] 屠锦河.离子色谱法测定大气降水中的阴离子[J].仪器仪表与分析监测,2003(3):27-28.
[6] 袁挺侠.离子色谱法测定显示降水中的阴、阳离子[M].现代科学仪器,2002:23-24.

表2 方法的回收率结果

| 离子 | 加标量 | 样品名称 | 本低值 | 测定值 | 回收率 | 样品名称 | 本低值 | 测定值 | 回收率 |
|-------------------------------|------|------|--------------------|--------------------|--------|------|--------------------|--------------------|-------|
| | Mg/L | | mg·L ⁻¹ | mg·L ⁻¹ | % | | mg·L ⁻¹ | mg·L ⁻¹ | % |
| F ⁻ | 1.0 | 降雪 | 0.5566 | 1.5657 | 100.91 | 降雨 | 0.4102 | 1.3791 | 96.89 |
| Cl ⁻ | 1.0 | | 4.3406 | 5.3127 | 97.21 | | 1.9602 | 2.9427 | 98.25 |
| NO ₂ ⁻ | 1.0 | | 0.2888 | 1.2674 | 97.86 | | 0.201 | 1.1746 | 97.36 |
| NO ₃ ⁻ | 5.0 | | 10.6066 | 15.4826 | 97.52 | | 2.1256 | 7.1081 | 99.65 |
| SO ₄ ²⁻ | 5.0 | | 17.5897 | 22.5207 | 98.62 | | 11.2561 | 16.1326 | 97.53 |

(上接26页)

的,相同的减速率下,推力增大,飞机的失速速度减小,失速后飞机的滚转角变化增加,失速特性变差。

表1 某型飞机失速试飞数据

| 减速率(knot/s) | 推力 | 失速速度(knots) | 滚转角变化 / ° |
|-------------|--------------------|-------------|-----------|
| 1 | 慢车 | 86 | +15 |
| 1 | | 86 | +10 |
| 3 | | 77 | +25 |
| 3 | | 77 | +20 |
| 1 | 1.5V _{SR} | 82 | +25 |
| 1 | | 82 | +35 |
| 3 | | 75 | +22 |
| 3 | | 76 | +30 |

4 结语

现代高性能民用飞机为了追求巡航效率,失速特性都不太好,但普遍采用失速告警系统,能够保障飞行安全。在进行民航试飞时,需要综合考虑影响飞机失速特性的设计特点,制定符合机型特征的试飞方案。

参考文献

[1] Anderson, John D., Jr., Fundamentals of Aerodynamics, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1991.
[2] Perkins, C.D., and Hage, R.E., Airplane Performance, Stability and Control, John Wiley & Sons, New York, 1949.
[3] 徐华航.空气动力学基础[M].北京:国防工业出版社,1980.
[4] 方振平,陈万春,张曙光.航空飞行器飞行动力学[M].北京:北京航空航天大学出版社,2005.
[5] 施永毅.民用飞机的失速预防和失速深失速特性的改善[M].北京:国防工业出版社,2001.

中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊 中国学术期刊(光盘版)收录期刊 万方数据数字化期刊群收录期刊

《科技创新导报》杂志欢迎投稿

电话: 010-87382766 传真: 010-67343626 E-mail: chinakjzxdb@163.com