



应用离子色谱仪分析水中阴离子的实验设计

云 慧

(哈尔滨工业大学(深圳) 实验与创新实践教育中心, 深圳 518055)

摘要: 离子色谱法作为一种相对独立的色谱方法已被引入本科生实验教学, 该文应用离子色谱仪分析了 3 种不同水体中的常见阴离子, 包括管道雨水、地表径流和校内景观池塘水。为激发学生的学习兴趣, 采用了对照仪器结构来讲解实验原理的方式, 将理论与实际相结合; 鼓励学生参与水样采集; 进行分组操作实验; 共享实验数据。在仪器运行期间利用课内思考题的方式, 促使学生认真观察离子色谱仪的结构设计、理清样品分析过程, 并完成思考题, 极大地调动了学生的主观能动性, 取得了很好的教学效果。

关键词: 离子色谱仪; 水体; 阴离子; 实验教学设计

中图分类号: X832

文献标志码: A

DOI: [10.12179/1672-4550.20210337](https://doi.org/10.12179/1672-4550.20210337)

An Experimental Design for the Analysis of Anions in Different Water by Ion Chromatograph

YUN Hui

(Education Center of Experiments and Innovations, Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, China)

Abstract: As a relatively independent chromatography method, ion chromatography has been introduced into undergraduate experimental teaching. In this experimental teaching design, ion chromatography was applied to analyze common anions in three different water bodies, including rainwater collected in pipeline, surface runoff and pond water in the campus. In order to stimulate students' interest in learning, several teaching methods were applied. The experimental principle was explained according to the structure of the instrument, which combined theory with practice. The students were encouraged to participate in water sample collection and were divided into several small groups to operate the instrument during the experiment. The experimental data were shared for adequate analysis. During the operation of the instrument, the students were required to answer several questions by carefully observing the structure of the ion chromatograph and the process of sample analysis, which greatly motivated their initiative. This experimental achieved good teaching results.

Key words: ion chromatograph; water; anion; experimental teaching design

随着科学技术的进步, 现代仪器分析方法在环境、材料、化工、食品安全等领域的应用越来越广泛, 各大高校对于仪器分析方法在实验教学中的应用也越来越重视^[1-4], 一些以往面向研究生开设的仪器分析类实验项目也逐渐倾向于面向本科生开设^[5-7]。色谱法是利用不同物质在流动相和固定相的选择性分配不同而进行物质分离和分析的一种常见的现代仪器分析方法, 主要包括气相色谱法和液相色谱法, 气相色谱法是以气体作为流动相, 而液相色谱法是以液体作为流动相, 两

种方法主要用于分析有机化合物^[8]。离子色谱法是液相色谱法的一种, 但主要用于分析无机离子和一些小分子有机酸, 在仪器的结构上也有一定的独特性, 可以视为一个独立的色谱方法。气相色谱法和液相色谱法在实验教学中的应用较为常见, 而离子色谱法的实验教学相对较少^[9-10]。

环境科学与工程专业是哈尔滨工业大学的 A+ 学科, 以哈尔滨工业大学深圳校区招收本科生为契机, 现代仪器分析方法在环境专业本科生实验教学中的应用受到了高度重视, 离子色谱方法

收稿日期: 2021-07-15; 修回日期: 2021-12-17

基金项目: 广东省高等教育高水平大学建设计划(AZ11000068)。

作者简介: 云慧(1988-), 女, 博士, 实验师, 主要从事环境监测、大气污染控制方面的研究和教学工作。E-mail: yun-hui-1988@163.com

被加入到了实验教学体系中, 如何运用 2 学时的时间让学生学习离子色谱法的基本原理、离子色谱仪的结构、操作方法及应用成为了一个重要问题。传统的仪器分析实验教学受限于设备台套数和教学时间, 通常分为教师讲解、设备操作演示和学生分组实验 3 个教学步骤, 这种教学模式存在学生参与度较低、主观能动性的发挥较少、学习积极性不高、重结果而轻过程等问题^[11-12]。因此, 我们设计了应用离子色谱仪分析管道雨水、地表径流和校内景观池塘水中常见阴离子的实验教学案例, 鼓励学生参与到 3 种不同水体的采样过程中, 通过分组实验和数据共享的方法要求学生分析 3 种水体中常见阴离子的异同及其原因, 特别考虑到样品的分析时间较长, 在样品分析期间加入课内思考题, 注重让学生观察离子色谱仪的结构设计以及样品分析过程中试样的流动分析过程, 通过在课内解决实际问题从而极大地激发了学生的学习热情。

1 实验目的及原理

本实验要求学生掌握离子色谱法的基本原理, 学习离子色谱仪的结构和基本操作方法, 掌握定性和定量分析方法。

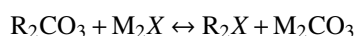
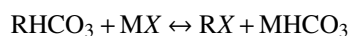
离子色谱仪主要用于分析无机离子和一些小分子有机酸, 通常包括输液、进样、分离、检测 and 数据处理 5 大系统, 色谱柱的固定相使用离子交换树脂, 流动相使用电解质溶液, 利用待测离子与离子交换树脂的相对亲和力不同进行分离, 使用电导检测器对流出物的电导变化进行连续检测^[13]。

2 实验仪器和设备

本实验使用的仪器主要是离子色谱仪, 型号为瑞士万通的 Metrohm 930 Compact IC Flex, 配有自动进样器。样品从自动进样器进入六通阀上的定量环, 淋洗液在高压泵的驱动下经过排气泵、脉冲阻尼器、六通阀、保护柱进入色谱柱, 后经过抑制器到达电导检测器, 数据被电脑软件自动收集和记录, 可以实时看到色谱图。色谱柱和抑制器是离子色谱仪的关键组件。

色谱柱固定相的离子交换树脂通常以苯乙烯-二乙烯基苯树脂为基体, 阴离子分析以季铵基 $(-NR_3^+)$ 为离子交换树脂的功能基团, 以 $NaHCO_3$

和 Na_2CO_3 溶液为淋洗液, 采用抑制器降低背景电导, 用电导检测器进行检测。而阳离子分析以磺酸基 $(-SO_3^-)$ 为离子交换树脂的功能基团, 以 HNO_3 溶液为淋洗液, 可以不经抑制器直接用电导检测器进行检测。在阴离子交换树脂上发生的离子交换过程如图 1 所示, 化学反应方程式为:



式中, R 表示离子交换树脂, X 表示待测离子。

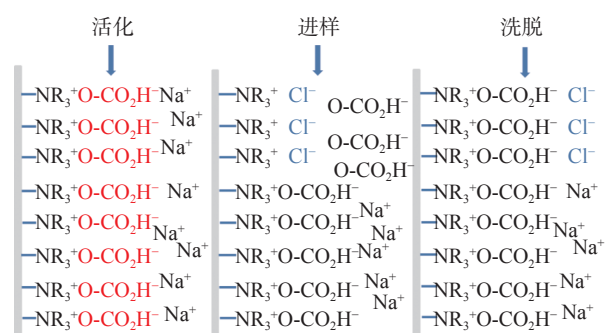
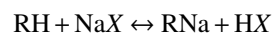
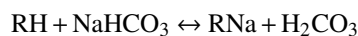


图 1 阴离子交换树脂上发生的离子交换过程(HCO_3^-)

随着淋洗液流经色谱柱, 阴离子交换树脂上的季铵基率先与淋洗液中的阴离子结合完成色谱柱的活化, 在待测样品进入色谱柱时, 待测离子会首先与色谱柱头部固定相上的阴离子完成离子交换, 再随着淋洗液不断流过色谱柱, 淋洗液中的阴离子又与待测离子发生离子交换从而将待测离子洗脱出来, 待测离子按照与阴离子树脂相对亲和力的从小到大顺序依次流出分离柱。

抑制器内部是强酸性的阳离子树脂, 淋洗液中的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 经过离子交换后生成 CO_2 和 H_2O , 而待测离子 X 经过离子交换后生成了对应的酸, 发生的反应方程式为:



在电导检测器内, 待测离子流经电导检测电极, 待测离子的电导符合 Kohlrausch 定律, 即:

$$G = \frac{1}{1000} \times \frac{A}{L} \sum c_i \lambda_i$$

式中, G 为电导(S), A 为电极截面积(m^2), L 为两级间距(m), c_i 为离子浓度(mol/L), λ_i 为极限摩尔电导($S \cdot m^2/mol$), 极限摩尔电导对电导率有很大影响, 而 H^+ 的极限摩尔电导值远大于 Na^+ 等带正

电的离子。因此,通过抑制器之后,淋洗液中的阴离子被转化成 CO_2 和 H_2O ,降低了背景电导率,而待测离子转化成对应的高电导的酸性 HX 离子对,提高了待测离子的电导响应,从而提高了检测的灵敏度。

此外,淋洗液和再生液贮存罐均置于仪器顶部。需要的物品还有 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜、 $10\ \text{mL}$ 注射器、样品管和移液枪等。

3 实验试剂及样品采集

实验用水为去离子水,电导率小于 $0.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。样品经过 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后注入样品管,然后进行分析。淋洗液使用 $1.0\ \text{mmol}/\text{L}\ \text{NaHCO}_3 + 3.2\ \text{mmol}/\text{L}\ \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液,该溶液是用 $320\ \text{mmol}/\text{L}\ \text{Na}_2\text{CO}_3 + 100\ \text{mmol}/\text{L}\ \text{NaHCO}_3$ 的储备液进行稀释后得到的。阴离子标准储备液为 $10\ \text{mg}/\text{L}$ 的 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} ,分别取 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1.0 、 $2.0\ \text{mL}$ 定容至 $10\ \text{mL}$,即得到 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1.0 、 $2.0\ \text{mg}/\text{L}$ 标准系列溶液。

深圳夏季长、雨水充沛,通常在上课的月份较容易采集管道雨水和地表径流。采集的水样冷藏于冰箱内,在实验课时使用。样品采集过程中会让学生自愿参与进来,将采样实景进行拍照记录。

4 实验步骤

4.1 色谱条件

淋洗液流速, $0.7\ \text{mL}/\text{min}$; 电导池温度, $35\ ^\circ\text{C}$; 进样量, $20\ \mu\text{L}$ 。

4.2 仪器操作

1) 开机,仪器平衡走基线,大约 $30\ \text{min}$; 基线稳定后,打开方法,新建方法,在组分表内编辑出峰名称和预估出峰时间,在标准表内编辑标准系列溶液的浓度,将方法另存为当日的日期时间+操作人员的名字;

2) 打开工作平台,点击测量序列,新建样品表并编辑标准系列的方法、名称、样品类型等参数,编辑好后点关闭结束编辑;

3) 点击“开始”,开始分析标准样品。分析完成后对照实际的保留时间,在标准系列内更新保留时间,保存方法。分析样品时也可以选择单次测量,选择刚才的新方法和新标准曲线来分析,具体操作与标准样品的分析类似。

4.3 定性与定量

离子的出峰顺序与离子的价数、半径和极化度等有关,三者越大,保留时间越长,一般的出峰顺序依次为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 。一般认为样品出峰的保留时间与标准溶液的保留时间是一致的,可以通过同一测试条件下的保留时间的重合比来定性,也可以在样品中加入适量的单一离子标准溶液,如果出峰的高度增加,则认为是同一种离子。定量是通过标准曲线的绘制,用峰面积为纵坐标,离子浓度(mg/L)为横坐标进行线性拟合,得到 $y=ax+b$ 的方程和相关系数。

4.4 注意事项

在分析样品前后,都要以去离子水为空白样品进样分析,达到清洗色谱柱的目的,从而保护色谱柱。污染严重的水样需要先进行稀释,以防止污染色谱柱。淋洗液使用前要在超声波清洗机中脱气。

5 实验结果与讨论

实验的标准曲线如图 2 所示,6 种离子的标准曲线的线性相关系数 r 均达到 $0.999\ 9$ 。测得的标准曲线及管道雨水、地表径流和池塘水的色谱图如图 3 所示。将样品离子的峰面积带入对应的标准曲线可以得到该样品中的离子浓度,记入表 1 中。

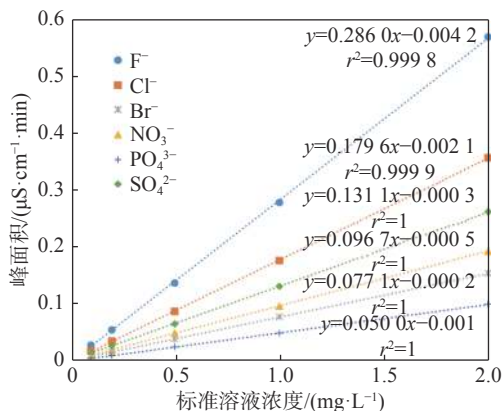


图 2 标准曲线图

分析发现,3 种水体中均没有测到 Br^- 。管道雨水中,含量 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$,对照 GB/T 18920—2020 城市污水再生利用城市杂用水水质标准^[14],城市杂用水选择性控制项目及限值中氯化物不大于 $350\ \text{mg}/\text{L}$,硫酸盐不大于 $500\ \text{mg}/\text{L}$,由此看来管道雨水中的氯离子和硫酸根离子浓度都

远低于限值，可以考虑对其他指标进行检测，从而判断管道雨水是否适合作为城市再生利用水的来源。地表径流中，含量 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{F}^-$ ，相比于管道雨水而言，离子浓度有所降低，可能与地面的冲刷净化有关，而不同点在于地表径流中含有磷酸根离子。池塘水中仅测出 F^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} ，特别是氯离子的浓度为18.698 mg/L，远高

于管道雨水和地表径流中的含量，有可能是取样期间该池塘有人为投加消毒剂，而氯离子和硫酸根离子的含量均低于GB 3838—2002地表水环境质量标准中集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值250 mg/L^[15]。本实验中的无机阴离子浓度与以往的一些研究也较为接近，一定程度上表明实验结果的可靠性^[16-18]。

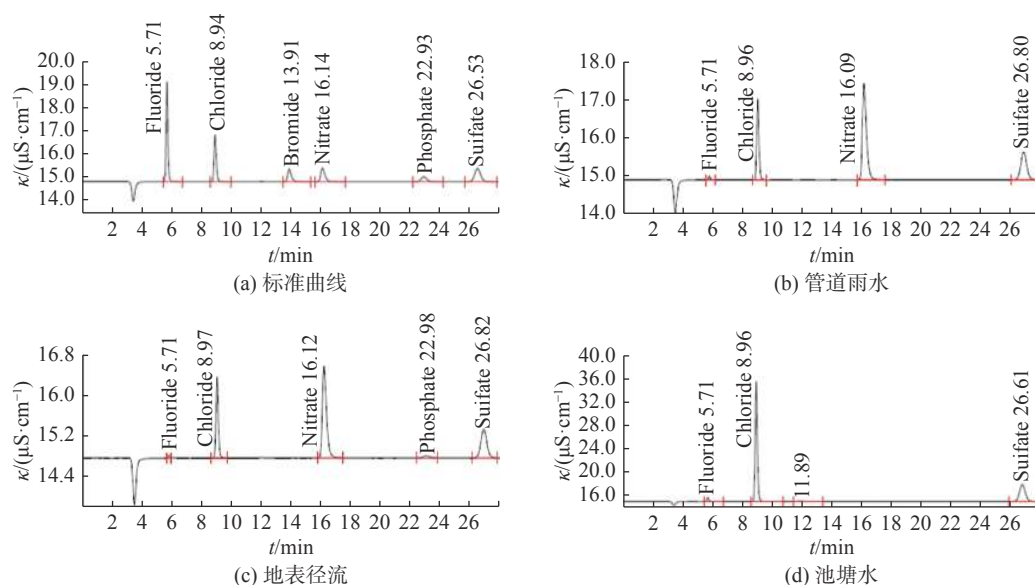


图3 色谱图

表1 水样测定结果

		F^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}
管道雨水	峰面积/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min})$	0.0146	0.3648	/	0.8071	/	0.3421
	浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.069	2.012	/	8.273	/	2.553
地表径流	峰面积/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min})$	0.0066	0.2613	/	0.5451	0.0167	0.2468
	浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.042	1.442	/	5.591	0.365	1.841
池塘水	峰面积/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min})$	0.1060	3.4001	/	/	/	1.3569
	浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.385	18.698	/	/	/	2.973

本次实验中仪器运行状态稳定，各个离子的色谱峰峰形对称且尖锐无拖尾，这与仪器的精心维护是密不可分的。实际上，影响离子色谱仪测定水中阴离子的因素是很多的，主要包括淋洗液的浓度和配比、淋洗液中的气泡、淋洗液的流速、水样的前处理、纯水和试剂、实验室温度等^[19]。淋洗液浓度太大会使得色谱柱超负荷，易污染色谱柱；淋洗液中碳酸钠和碳酸氢钠的比例不同会影响色谱峰的保留时间、峰高、峰面积等，特别是碳酸钠的比例变小，会使二价离子的色谱峰后移，拉长检测时间；淋洗液中若有气泡进入检测

系统，会影响基线的稳定并且干扰离子信号，所以淋洗液在使用前要进行超声脱气；在保证各个离子能够较好的分离的条件下，淋洗液的流速越大，保留时间越短，但是淋洗液流速过大，会使得基线不稳定，系统压力增高，不利于分离。复杂的水样要经过过滤、稀释等前处理步骤再进行检测；否则会造成管路堵塞、分离柱受污染、峰拖尾等。离子色谱仪淋洗液等试剂的配制要使用超纯水，同时化学试剂要在有效的保质期内，以免杂质干扰测定。在整个测定过程中，实验室温度要保持恒定，色谱柱要在恒定的温度下运行。

6 实验课程安排

在学生充分预习的基础上,教师首先通过PPT对实验目的、离子色谱仪的原理和构造、实验步骤及注意事项等进行讲解。特别是实验原理是穿插到离子色谱仪的具体结构中进行讲解,结合设备图片和设备实物,层层剖析,抽丝剥茧,提高了学生的学习兴趣,学习效果很好。在讲解过程中,教师会预留一些伏笔,为课内思考题激发学生主动观察和思考做准备。由于实验学时仅有2学时,共计100 min,而每个样品的分析时间是26 min,实验采取分组实验,每组单独准备样品和进样,最后综合所有小组的数据进行综合分析。学生在操作设备时,参考设备操作规程,教师在一旁指导。

本实验课的创新点在于课内思考题的布置,学生必须在课内完成思考题,下课时由教师签字确认。期间,学生分组依次近距离观察离子色谱仪的各个组件的结构及组件之间的连接,从而完成思考题,并且对于疑惑的内容可以与教师探讨,教师也会给到学生一些提示,这样既充分利用了实验课时的时间,也极大地激发了学生的主动学习兴趣。课内有如下4个思考题:

1) 能否绘制离子色谱仪的运行结构图,需要包含仪器的每一个关键组件,以及流动相、样品、再生液的流路流向;

2) 能否绘制六通阀载样和进样时的流路图;

3) 能否绘制抑制器流路图;

4) 仪器共需要收集几种废液?分别是什么?

这4个思考题使学生对整个离子色谱仪的测量原理的掌握更加深刻和牢固。课后学生反馈,本实验课的学习效果非常好,是印象最深的实验课之一。

7 结束语

离子色谱法作为一种相对独立的色谱方法已经被引入到本科生实验教学中,本实验应用离子色谱仪分析了3种不同水体中的常见阴离子。在仪器讲解过程中,将实验原理结合实际的设备组件进行剖析,学生更易掌握。为了提高学生在实验过程中的主观能动性,要求学生全流程积极参与。特别是在样品分析等待期间,加入课内思考题,要求学生充分利用有限的课内时间观察离子色谱仪的结构设计、理清样品分析过程,通过课内思考题促进学生主动观察、积极思考,激发了

学生的学习热情,取得了很好的教学效果。

参考文献

- [1] 吕玉光,王旭,江欣,等.大学现代仪器分析课程理论和实验教学的改革思路[J].*分析仪器*,2014(3):100-102.
- [2] 王春英,谷传涛,陈明.环境专业《现代仪器分析与测试》课堂与实验的教学改革与探索[J].*教育教学论坛*,2017(23):144-145.
- [3] 张馨如,黄漫青,王宗义.现代仪器分析实验教学改革在食品科学专业中的重要性[J].*教育教学论坛*,2017(18):118-119.
- [4] 柳玉英,王平,刘青,等.研究生现代仪器分析创新能力的培养模式探索[J].*实验室研究与探索*,2019,38(10):198-201.
- [5] 陈皓,李明利,肖乾芬,等.大型仪器分析技术在环境类专业本科实验教学中的实践与探索[J].*实验技术与管理*,2013,30(10):148-151.
- [6] 张健,王一非,叶琳,等.工程认证与应用型本科融合的食品现代仪器分析课程探讨[J].*教育教学论坛*,2020(27):111-112.
- [7] 赵洪霞.探索研究环境仪器分析本科教学中学生实践创新能力的培养[J].*教育教学论坛*,2017(3):176-177.
- [8] 黄君礼,吴明松.水分析化学[M].4版.北京:中国建筑工业出版社,2013.
- [9] 孔泳,罗士平,王文奎.离子色谱仪在实验教学中的应用[J].*价值工程*,2010,29(8):180-181.
- [10] 罗兰萍.离子色谱法在现代分析测试技术实验教学中的应用[J].*山东化工*,2020,49(1):125-126.
- [11] 覃利琴,陶萍芳,郭胜利,等.混合式教学在仪器分析实验中的应用[J].*广东化工*,2021,48(6):233-234.
- [12] 李承勇,何蕾,廖艳.环境类专业仪器分析教学探索与研究[J].*轻工科技*,2019,35(6):155-156.
- [13] 常业谛.离子色谱法 第一讲 引言及离子交换分离原理[J].*分析测试通报*,1987,6(2):67-70.
- [14] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.GB/T 18920—2020,城市污水再生利用城市杂用水水质标准[S].北京:中国标准出版社,2020.
- [15] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 3838—2002,地表水环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,2002.
- [16] 范华.离子色谱法测定工业污水中的无机阴离子[J].*广州化工*,2020,48(12):80-86.
- [17] 李正瑞.离子色谱法测定酸雨中阴离子的含量[J].*北京农业*,2015(28):173-175.
- [18] 郑思珩,徐正华,吴嘉文,等.离子色谱法测定饮用水中常见4种阴离子[J].*食品安全质量检测学报*,2020,11(1):215-217.
- [19] 汤春艳.离子色谱法测定水中阴离子的影响因素[J].*环境与发展*,2020(10):105-107.

编辑 张俊