

离子色谱法测定酸雨中阴离子的含量

文 / 李正瑞

利用离子色谱法测定不同时段酸雨中阴离子的含量。用0.012 mol/L碳酸钠-0.005 mol/L碳酸氢钠溶液作为淋洗液，分别对酸雨中的氟离子(F⁻)、氯离子(Cl⁻)、硝酸根离子(NO₃⁻)和硫酸根离子(SO₄²⁻)进行检测，实验结果表明：酸雨样品中的这些阴离子浓度均在一定范围内与其峰面积成线性关系，方法的检出限在0.5 ~ 10.2 μg/L。

不断恶化的空气质量日益困扰着世界各国人民，雾霾天气也引起了中国政府的高度重视，相继出台各种措施来治理大气污染。兰州市位于甘肃省中部的河谷盆地，三面环山，兰州上游的河西走廊分布有较多的戈壁、沙地和退化的耕地，是我国三大沙尘暴高频区之一。同时，我国北方地区在冬季取暖采用燃煤，燃煤燃烧产生的废气是导致产生酸雨的主要原因。这两方面的原因都导致兰州市的空气质量不断恶化。因此，分析其降水中阴离子浓度的变化，不仅可以了解酸雨的污染程度，还可以了解大气的污染水平，以利于能及时采取措施将大气污染降到最低。

降水(降雨、降雪等)能对空气起到良好的净化作用，可有效去除大气中的气溶胶、悬浮物，但在有效去除的同时在一定条件下也形成了酸雨(通常是指pH小于5.6的降水)，酸雨的形成机制较复杂，是大气污染物与空气中水和氧之间反应的产物，是一种复杂的化学和物理反应过程。酸雨中不但含有大量的氢离子，而且还含有高浓度的具有酸化作用的硫酸根离子和硝酸根离子，酸雨不仅对建筑物，而且对身体健康、水生态系统、农作物，甚至是土壤等都会造成很大的危害。酸雨中的阴离子有氟离子

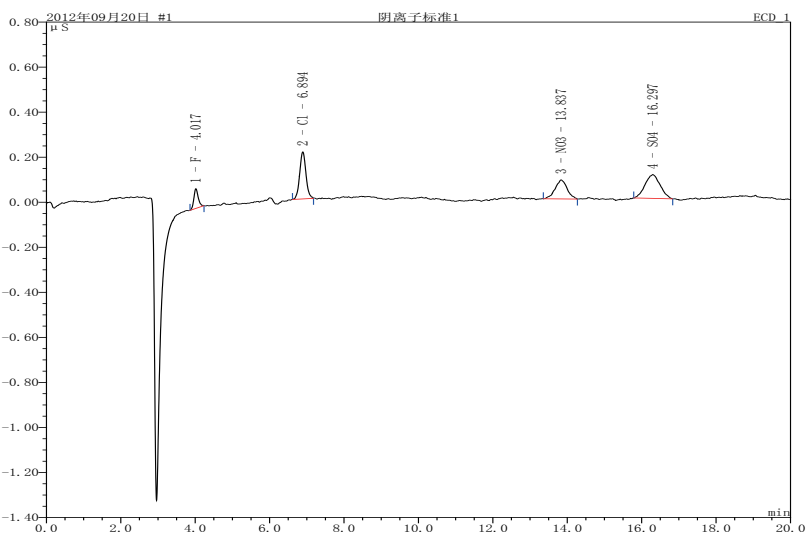


图1 阴离子色谱图

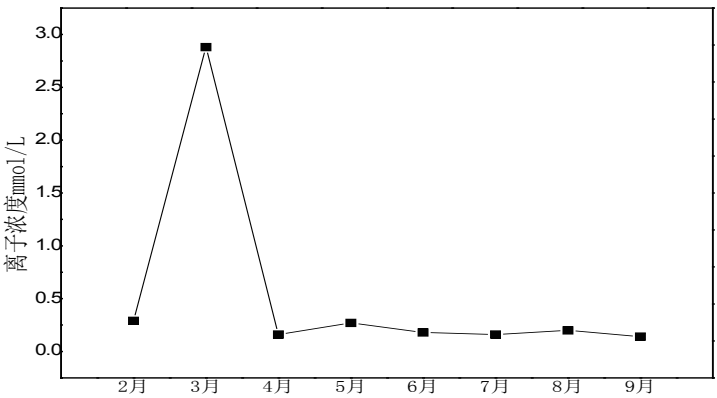


图2 氟离子浓度

(F⁻)、氯离子(Cl⁻)、亚硝酸根离子(NO₂⁻)、硝酸根离子(NO₃⁻)和硫酸根离子(SO₄²⁻)，研究主要测定F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、和SO₄²⁻的含量。其测定方法有等离子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法和离子色谱法。我国卫生、环保等部门对酸雨中的这些离子都采用离子色谱法，结果



表 1 不同时段酸雨中各离子的浓度

月份	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
2	0.29	2.05	3.76	18.45
3	2.88	27.80	51.50	121.40
4	0.16	1.04	4.72	7.94
5	0.27	5.54	8.06	23.80
6	0.18	1.87	8.01	12.32
7	0.16	0.70	8.03	6.24
8	0.20	0.78	9.86	8.81
9	0.14	0.73	5.37	5.88

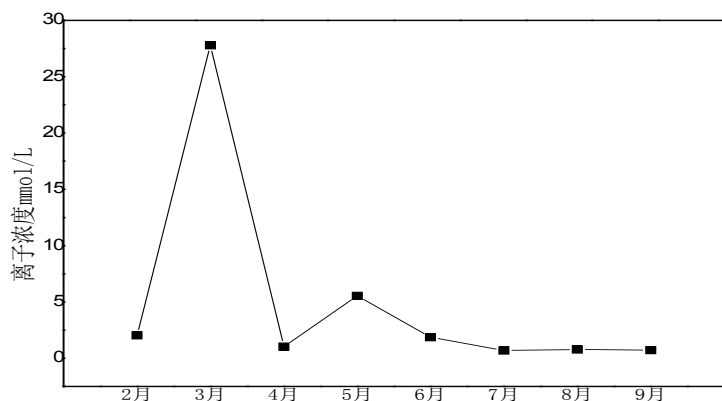


图 3 氯离子浓度

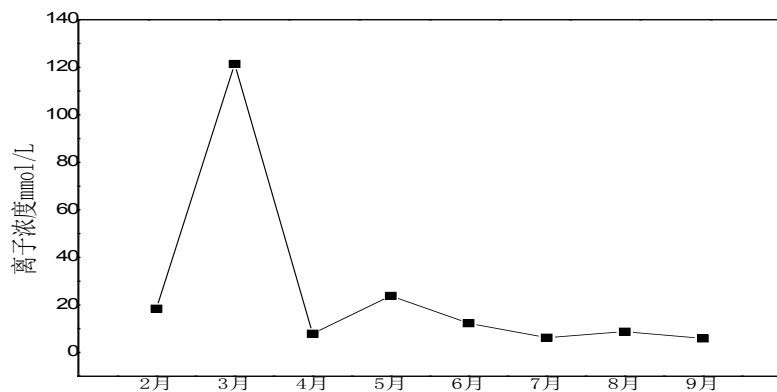


图 4 硝酸根离子浓度

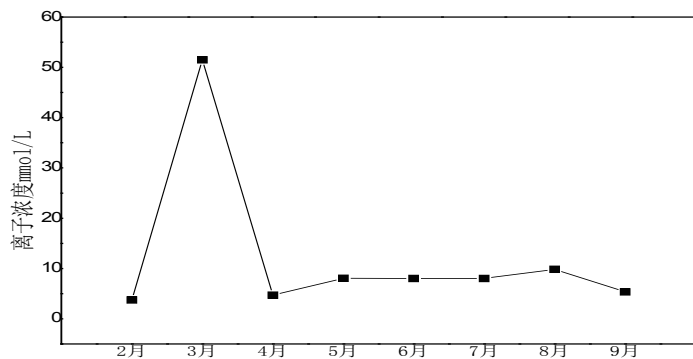


图 5 硫酸根离子浓度

较理想。该实验采用离子色谱法测定酸雨中阴离子的含量,用 0.012 mol/L 碳酸钠-0.005 mol/L 碳酸氢钠溶液作为淋洗液,采用 CS12A 阴离子色谱柱 (4.6 mm×150.0 mm),流量为 1 mL/min,进样量 200 μL,具有操作简便、准确、自动化程度高等优点,适用于酸雨样品中阴离子含量的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器 离子色谱仪:美国戴安 ICS-90。色谱柱:阴离子柱(CS12A)分离柱。微孔滤膜(0.45 μm)过滤器。电子天平 (BS110S,北京赛多利斯天平有限公司)。聚乙烯塑料瓶、容量瓶 (1、2 L)、移液管。

1.2 主要试剂 氯化钠、氯化钾、硝酸钠、硫酸钾、碳酸钠和碳酸氢钠均为优级纯,实验用水均为超纯水。F⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 标准溶液的质量浓度为 1 000 mg/L。

1.3 色谱条件 阴离子测定条件:CS12A 阴离子色谱柱 (4.6 mm×150.0 mm),柱温为 35 ℃;流动相为 0.012 mol/L 碳酸钠-0.005 mol/L 碳酸氢钠溶液,流量为 1 mL/min,进样量 200 μL。

1.4 实验过程

1.4.1 样品采集预处理 实验采集兰州市榆中县降雨为样品,做实验前,样品需经 0.45 μm 过滤器过滤,除去样品中的尘埃颗粒物、微生物体。滤液收集到洁净的聚乙烯塑料瓶中,加盖后,贴上标签并编号,并置于 4 ℃ 下保存。

1.4.2 标准贮备液的配制

1.4.2.1 淋洗贮备液 称取 2.544 0 g 碳酸钠 (优级纯,105 ℃ 烘干 2 h) 和 0.860 0 g 碳酸氢钠 (优级纯,105 ℃ 烘干 2 h) 溶解于纯水中,置于 2 000 mL 的容量瓶中,用水稀释至刻度线,摇匀。

1.4.2.2 氟化钠标准贮备液 称取



2.210 0 g 氟化钠 (优级纯, 105 °C 烘干 2 h), 溶解于纯水中, 移入 1 000 mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度线, 摇匀。此溶液中每升含氟离子 1.000 0 g。

1.4.2.3 氯化钠标准储备液 称取 1.648 5 g 氯化钠 (优级纯, 105 °C 烘干 2 h), 溶解于纯水中, 移入 1 000 mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度线, 摇匀。此溶液中每升含钠离子 1.000 0 g。

1.4.2.4 硝酸盐标准储备液 称取 1.499 7 g 硝酸钠 (优级纯, 105 °C 烘干 2 h), 溶解于纯水中, 移入 1 000 mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度线, 摇匀。此溶液中每升含钠离子 1.000 0 g。

1.4.2.5 硫酸盐标准储备液 称取 1.814 2 g 硫酸钾 (0.165 8 g 优级纯, 105 °C 烘干 2 h), 溶解于纯水中, 移入 1 000 mL 的容量瓶中, 用水稀释至刻度线, 摇匀。此溶液中每升含钠离子 1.000 0 g。

1.4.3 阴离子测定

1.4.3.1 4 种阴离子标准溶液 以氟化钠标准储备液配制氟离子标准溶液, 分别将其配制成浓度为 0.10、0.50、1.00、10.00、20.00、40.00 mmol/L/

L 的标准溶液进行测定; 其他离子同上。

1.4.3.2 标准曲线的绘制 氟离子标准曲线为 $A=0.076 C+0.001$, $R=0.999$, $N=6$; 氯离子标准曲线为 $A=0.117 C+0.015$, $R=0.999$, $N=6$; 硝酸根离子标准曲线为 $A=0.117 C+0.001$, $R=0.999$, $N=6$; 硫酸根离子标准曲线为 $A=0.223 C-0.004$, $R=0.999$, $N=6$ 。

1.4.3.3 样品测定 进样前将样品与淋洗液以 99 : 1 的体积比混合后进样, 分别测定在不同月份采集到的样品。样品进样后将得到不同样品的色谱图 (见图 1)。

1.4.3.4 离子浓度测定 通过样品色谱图测得离子的峰面积, 根据标准曲线得到离子的浓度见表 1。

以月份为横坐标、离子浓度为纵坐标作图, 分别见图 2、图 3、图 4 和图 5。

2 结果分析与讨论

综合以上各图可以看出, 兰州市榆中县的降水情况; 可以看出 3 月份的降水中各离子的含量都比其他 7 个

月的高, 其中硫酸根离子含量较其他离子较高, 氟离子的含量在每个月都相对较少。

兰州市是甘肃省污染比较严重的城市之一, 总体上属于典型的煤烟型污染。兰州市的首要污染物是 PM_{2.5}、二氧化硫, 其中 PM_{2.5}、二氧化硫污染浓度呈显季节性变化, 在春季污染严重, 再加上春季多风沙天气, 使得在春季空气中的颗粒污染物比较多, 在夏季却相对较少。这主要可能是由于在冬季采用煤取暖, 排在空气中的颗粒物、粉尘较多。

3 结论

以 0.012 mol/L 碳酸钠 -0.005 mol/L 碳酸氢钠为淋洗液测定了酸雨样品中阴离子的含量。结果表明, 该方法可同时测定多种离子, 能对样品中各离子进行定量分析, 具有操作简便、准确、自动化程度高等优点, 对样品的分析测定具有实际应用价值。

(作者单位: 甘肃省兰州市环境监测站 730000)

