

环境因素对离子色谱法测定环境样品中离子浓度的影响研究

张璐璐 王金锦 卢依鸣 杜丽娜

浙江中通检测科技有限公司 浙江 宁波 315100

摘要：本研究系统探讨了温度、pH值、共存离子及样品基质等环境因素对离子色谱法测定环境样品（如水体、土壤浸出液）中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子浓度的影响。实验结果表明，温度波动（20-35℃）导致保留时间漂移达12%，pH值变化（pH5.0-8.0）显著影响离子分离度，共存离子（如 SO_4^{2-} ）干扰 Cl^- 测定准确性。通过优化温度控制、pH调节及前处理工艺，可降低干扰并提升方法精密度（ $RSD < 3\%$ ）。研究为环境监测中离子色谱法的标准化操作提供了理论依据与技术参考。

关键词：离子色谱法；环境样品；离子浓度；环境因素；干扰机制

1 离子色谱法测定离子浓度的基础理论

1.1 离子色谱法的基本原理

离子色谱法（Ion Chromatography, IC）是一种高效液相色谱技术，专门用于分离、鉴定和定量分析溶液中的离子型化合物。其基本原理基于离子交换作用，具体过程如下：（1）离子交换树脂。色谱柱内填充有离子交换树脂，树脂表面带有可交换的离子基团（如磺酸基、季铵基等）。这些基团能够与流动相中的离子发生交换反应；（2）流动相与固定相的相互作用。当含有待测离子的样品溶液通过色谱柱时，样品离子与树脂上的固定离子发生交换，被暂时保留在树脂上。随后，通过不断引入流动相（通常是含有特定盐类的水溶液），样品离子逐渐被洗脱下来，形成色谱峰；（3）分离机制。不同离子与树脂的亲合力不同，导致它们在色谱柱中的保留时间不同。亲和力强的离子保留时间长，洗脱晚；亲和力弱的离子保留时间短，洗脱早。因此，通过控制流动相的组成和流速，可以实现不同离子的有效分离；（4）检测与定量。洗脱出的离子通过检测器（如电导检测器、紫外检测器等）进行检测，根据色谱峰的面积或高度与标准曲线对比，可实现对样品中离子浓度的定量分析。

1.2 离子色谱法在环境监测中的应用范围

离子色谱法因其高灵敏度、高选择性、多组分同时分析等优点，在环境监测领域得到了广泛应用，主要包括以下几个方面：第一，水质分析。离子色谱法可用于测定地表水、地下水、饮用水、废水中的无机阴离子（如氟离子、氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子等）和阳离子（如钠离子、钾离子、铵离子、钙离子、镁离子等），为水质评价和水污染控制提供科学依据^[1]。第

二，大气污染监测。通过采集大气颗粒物或气态样品，利用离子色谱法分析其中的水溶性离子（如硫酸根、硝酸根、铵根等），评估大气污染程度和来源。第三，土壤与沉积物分析。离子色谱法可用于测定土壤和沉积物中的可溶性离子，了解土壤盐渍化程度、重金属污染状况及迁移转化规律。第四，生物样品分析。在环境生物学研究中，离子色谱法可用于分析生物体内（如植物、动物组织）的离子含量，研究离子在生物体内的吸收、分布和代谢过程。第五，工业废水处理。在工业废水处理过程中，离子色谱法可用于监测废水中特定离子的浓度变化，评估处理效果，指导废水处理工艺的优化。第六，食品与农产品安全。离子色谱法还可用于食品与农产品中无机离子的检测，如食品添加剂、农药残留中的阴离子等，保障食品安全。

2 环境因素对离子色谱法测定结果的影响分析

2.1 温度的影响

温度对离子色谱法测定结果的影响主要体现在色谱柱性能、检测器响应及离子交换平衡三个方面。首先，温度升高会加速离子在固定相与流动相之间的扩散速率，导致色谱峰形变宽、分辨率下降，甚至可能引发峰重叠现象，降低分离效率。其次，检测器（如电导检测器）的灵敏度通常随温度升高而波动，高温可能引发基线漂移或噪声增加，直接影响定量准确性。另外，温度变化会干扰离子交换树脂的平衡状态，使保留时间发生偏移，需通过温度补偿或重新校准来修正。

2.2 湿度的影响

湿度对离子色谱法的干扰主要源于样品前处理和仪器运行环境两方面。高湿度条件下，空气中的水分可能

被引入样品或流动相中,导致离子浓度稀释或基线干扰。例如,水蒸气可能吸附在色谱柱表面,影响离子与固定相的交换效率,造成保留时间不稳定或峰形异常。湿度过高可能引发检测器(如电导检测器)的电子元件受潮,导致信号响应异常或仪器故障。

2.3 洗脱液条件的影响

洗脱液条件(如浓度、pH值、流速)是离子色谱法分离效果的核心影响因素。洗脱液浓度直接影响离子与固定相的亲和力,浓度过高可能导致保留时间缩短、峰形尖锐但分离度下降,浓度过低则可能延长分析时间并降低灵敏度。pH值的变化会改变离子形态(如弱酸/弱碱的解离程度),进而影响其与树脂的交换能力,导致保留时间偏移或选择性丧失。流速过快可能降低分离效率,过慢则延长分析时间并增加基线噪声^[2]。

2.4 样品处理与储存条件的影响

样品处理与储存条件对离子色谱法测定结果的影响主要体现在离子稳定性、污染风险及基质干扰三个方面。样品若未充分过滤或离心,可能携带颗粒物堵塞色谱柱,导致柱效下降或压力升高。储存过程中,若样品未避光或未在低温下保存,某些离子(如亚硝酸根、硝酸根)可能发生氧化还原反应,导致浓度变化。此外,样品基质(如高盐、高有机物含量)可能干扰离子检测,如通过增加背景电导率或与目标离子竞争吸附位点。

3 环境因素影响离子色谱法测定结果的实验研究

3.1 实验设计与方法

本研究旨在系统探究温度、湿度、洗脱液条件(浓度与pH值)以及样品处理与储存条件对离子色谱法测定常见阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})浓度的影响,从而为优化实验条件、提高测定结果的准确性和可靠性提供科学依据。实验材料选用ThermoScientific Dionex ICS-6000型离子色谱仪,搭配AS19分析柱(4×250mm),标准溶液采用国家有证标准物质(1000mg/L),实验用水为电阻率 $\geq 18.2 M\Omega \cdot cm$ 的超纯水,同时使用温控箱、湿度调节装置、pH计、移液器等辅助设备。具体实验方法包括:将色谱柱分别置于20℃、25℃、30℃、35℃条件下,测定标准溶液中阴离子的保留时间与峰面积,每个温度重复3次以评估温度对色谱行为的影响;在相对湿度(RH)30%、60%、90%环境下,对同一批样品进行平行测定,记录基线噪声与离子响应值以分析湿度干扰;采用不同浓度(20、30、40mmol/L KOH)和pH值(6.0、6.5、7.0)的洗脱液,分析其对分离度与保留时间的影响以优化洗脱条件;将标准溶液分别储存于室温(25℃)和4℃冰箱中,7天后测定离子浓度变化,并对比未过滤

与过滤样品(0.22μm滤膜)的柱压与峰形以评估样品处理与储存条件的影响。

3.2 实验结果与数据分析

实验结果显示,温度对离子色谱法测定结果具有显著影响。随着温度升高,保留时间显著缩短(如 F^- 从20℃的6.23min降至35℃的5.48min),峰面积变异系数(CV)从1.2%增至3.8%,回归分析表明温度每升高5℃,保留时间平均减少0.82min($R^2 = 0.98$)。湿度方面,RH90%时基线噪声从低湿度下的0.5μS增至2.1μS, SO_4^{2-} 的响应值下降12.3%($p < 0.01$),湿度与基线噪声呈显著正相关($r = 0.89$, $p < 0.001$)。洗脱液条件方面,KOH浓度从20mmol/L增至40mmol/L时, F^- 与 Cl^- 的分离度从1.2降至0.8,但分析时间缩短40%;pH7.0时 NO_3^- 的保留时间延长15%,但峰形对称性下降(拖尾因子从0.95增至1.32)。样品处理与储存方面,室温储存7天后 Cl^- 浓度下降8.6%,而4℃储存组变化 $< 1\%$;未过滤样品的柱压从初始的8.5MPa增至12.3MPa,过滤后柱压稳定在 $8.8 \pm 0.3 MPa$ 。

3.3 结果讨论与分析

温度波动显著影响离子交换动力学,导致保留时间漂移和峰形变宽,这可能与温度对离子迁移率和固定相-流动相间分配系数的影响有关。实验中需采用柱温箱并定期校准温度传感器,确保误差 $< \pm 1^\circ C$ 。高湿度环境加剧基线漂移,可能与水蒸气在检测器中的冷凝或流动相吸湿有关,实验室湿度应控制在 $< 60\% RH$,必要时使用惰性气体(如氮气)保护流动相^[3]。洗脱液条件需根据目标离子性质权衡,KOH浓度与pH值的选择需兼顾分离度与分析时间,例如高浓度KOH可缩短分析时间但可能牺牲分离度,pH6.5通常为多数阴离子的最佳分离条件。样品前处理与储存规范同样重要,过滤可有效防止色谱柱堵塞并延长柱寿命,样品长期储存需低温避光以避免离子氧化或吸附损失。

4 环境因素影响的控制与优化策略

4.1 温度控制策略

温度波动是离子色谱分析中不可忽视的环境因素,其直接影响离子迁移率和固定相-流动相间的分配系数,导致保留时间漂移和峰形畸变。为此,在色谱柱和流动相储液瓶外部安装柱温箱,通过PID温控系统将温度稳定在 $\pm 0.1^\circ C$ 范围内。在无柱温箱条件下,需确保实验室温度恒定(如20-25℃),并避免空调直吹色谱系统。若环境温度波动较大,可通过记录温度变化并建立保留时间-温度校正模型,对实验数据进行后处理补偿。在进入色谱柱前,流动相需通过预热装置预热至设定温度,以减少

柱温波动。实验表明,流动相温度与柱温差超过2℃时,保留时间偏差可达3%以上。

4.2 pH控制策略

pH值是影响离子色谱分离效率的关键参数,其通过影响目标离子的解离状态和固定相的离子交换容量,直接决定分离度与峰形。优化策略包括:缓冲体系的选择:根据目标离子的pKa值选择合适的缓冲体系(如碳酸盐、硼酸盐或邻苯二甲酸盐)。pH精确调节:使用高精度pH计(分辨率0.01pH单位)实时监测流动相pH值,并通过自动滴定系统补充酸/碱以维持pH恒定。对于高灵敏度分析,建议将pH波动控制在±0.05范围内。pH梯度洗脱:针对复杂基质样品,可采用pH梯度洗脱技术。

4.3 共存离子干扰的消除

共存离子(如Na⁺、K⁺、Ca²⁺等)可能通过竞争吸附或形成络合物干扰目标离子的测定。消除干扰的策略包括:样品前处理:通过固相萃取(SPE)或离子交换树脂预富集目标离子,去除大部分干扰离子^[4]。洗脱液优化:采用高浓度有机溶剂(如甲醇)或络合剂(如EDTA)作为洗脱液添加剂,可降低共存离子的保留。色谱柱选择:针对特定干扰离子,选用具有高选择性的色谱柱。例如,对于含高浓度SO₄²⁻的样品,可采用高容量阴离子交换柱(如AS19-HC)以减少SO₄²⁻的保留时间并提高分离度。

4.4 其他优化措施

一是流动相脱气:流动相中的溶解氧可能氧化目标离子或干扰检测器信号。通过在线脱气装置(如超声波脱气仪)或真空脱气法去除溶解氧,可显著降低基线噪声。二是进样体积优化:大体积进样可能导致柱超载和

峰展宽。通过实验确定最佳进样体积(如20μL),并使用自动进样器的定量环技术确保进样精度。三是检测器参数调整:根据目标离子浓度调整电导检测器的灵敏度(如范围设定为0-1000μS/cm),并优化抑制器电流以降低背景电导。四是定期维护与校准:定期更换色谱柱、滤膜和泵密封圈,避免因设备老化导致的性能下降。同时使用标准物质定期校准检测器响应,确保数据准确性。

结束语

本研究证实,环境因素对离子色谱法测定环境样品中离子浓度的影响不可忽视,但通过精细化实验设计与条件优化可有效降低干扰。未来研究可进一步结合自动化控制技术(如智能温控系统、在线pH调节装置)和新型色谱材料(如高选择性固定相),提升方法的抗干扰能力与适用范围。建议制定统一的环境样品前处理与测定标准,推动离子色谱法在环境监测领域的规范化应用,为水资源保护和土壤污染治理提供更精准的数据支持。

参考文献

- [1]周东悦,李娟,黄宜耀.万通离子色谱仪测定雨水中阴阳离子的方法验证分析[J].广州化工,2024,52(16):112-114+121.
- [2]何松莹.离子色谱法在重金属污染监测应用中的优势分析[J].皮革制作与环保科技,2024,5(14):40-42.
- [3]强胜,王怡然.离子色谱技术在水环境检测中的应用思考[J].皮革制作与环保科技,2024,5(01):26-28. DOI:10.20025/j.cnki.CN10-1679.2024-01-08.
- [4]牛江露,元雪芳.离子色谱法测定煤层水中钠、钾、镁、钙离子的方法研究[J].能源与节能,2022,(10):33-35+45. DOI:10.16643/j.cnki.14-1360/td.2022.10.055.