

doi :10.3969/j.issn.1008-6145.2014.Z1.007

二维离子色谱法测定海水中的铵离子

林奇^{1,2} 林红梅^{1,2} 包洋鸣³

(1. 国家海洋局海洋-大气化学与全球变化重点实验室 福建厦门 361005; 2. 国家海洋局第三海洋研究所 福建厦门 361005;
3. 厦门大学海洋与地球学院 福建厦门 361005)

摘要 研究了二维离子色谱测定海水中铵离子的方法。海水样品经10倍稀释,一维色谱采用高容量的CS-16 5 mm柱,以30 mmol/L甲磺酸溶液等度淋洗,流量为1 mL/min,进样25 μL,CSRS-300 4 mm抑制电导分离Na⁺, NH₄⁺;二维色谱采用CS-12A 4 mm柱,以8 mmol/L甲磺酸溶液等度淋洗,流量为1 mL/min,以1300 μL定量环进样,SC-CSRS-300盐转换器抑制电导检测NH₄⁺。结果表明:色谱峰面积与NH₄⁺质量浓度线性相关,相关系数为0.9999。10 μg/L标准溶液测定结果的相对标准偏差为2.7% (n=7),NH₄⁺的方法检出限和仪器检出限分别为0.42, 0.05 μg/L,海水中NH₄⁺加标回收率为80.8%~105.8%。

关键词 离子色谱;海水;铵离子;二维色谱

中图分类号:O657.7 文献标识码:A 文章编号:1008-6145(2014)Z1-0022-03

Determination of Ammonium in Seawater by Two-Dimensional Ion Chromatography

Lin Qi^{1,2}, Lin Hongmei^{1,2}, Bao Yangming³

(1. Key Lab of Global Change and Marine-Atmospheric Chemistry, SOA, Xiamen 361005, China

2. Third Institute of Oceanography, SOA, Xiamen 361005, China

3. College of Ocean & Earth Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract A two-dimensional ion chromatography was developed for determination of ammonium in seawater samples. Seawater samples was injected using 25 μL sample loop after being diluted 10 times, the first-dimensional approach utilizing was a CS-16 5 mm column and a CSRS-300 4 mm suppressor 30 mmol/L MSA solution isocratic eluent was selected for the separation of Na⁺, NH₄⁺ with 1 mL/min flow rate. The second-dimensional approach utilizing was a CS-12 A 4 mm and a SC-CSRS-300 salt converter 8 mmol/L MSA solution for the isocratic eluent with 1 mL/min, using 1300 μL loop, determination of NH₄⁺ by conductivity detector. The results showed that the peak area was linearly correlated with the mass concentration of NH₄⁺ and the correlation coefficient was 0.9999. The relative standard deviation of 10 μg/L standard solution was 2.7% (n=7). The method detection limit (MDL) was 0.42 μg/L and limit of detection (LOD, S/N=3) was 0.05 μg/L. The recoveries of seawater samples were 80.8%~105.8%.

Keywords ion chromatography; seawater; ammonium ion; two-dimensional chromatography

海洋中的含氮无机离子(NO₃⁻, NH₄⁺和NO₂⁻)是海洋中最为重要的营养盐种类,其中NH₄⁺是开阔大洋三氮中含量第二位的含氮离子,它在生物地球化学循环过程中扮演十分重要的角色。首先, NH₄⁺与NO₃⁻一样,均可被生物直接吸收利用;其次,由于NH₄⁺主要循环过程在上层海洋(约400 m以浅),及其参与生物地球化学循环过程的特殊性, NH₄⁺成为研究区分新生产力和再生生产力的关键形态^[1]。

在近岸区域,由于人为活动的影响, NH₄⁺浓度远远高过开阔大洋,尤其在网箱养殖区等区域,其高浓度的存在将对海洋生物产生毒害作用^[2-3],因此测量海洋中的NH₄⁺具有十分重要的意义。近年来,

人们不断开发新的分析方法用于海洋中NH₄⁺的检测^[4-9]。

海水样品中的阳离子种类很多,且彼此间的浓度差异非常大。笔者曾对海水中阳离子采用大容量柱IonPac CS16进行等度淋洗分离,抑制电导法测定,建立了海水阳离子精密分析方法^[10],样品经稀释后进样,可在30 min内同时检测Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ 6种阳离子,但无法同时测定海水中的NH₄⁺。笔者尝试采用二维色谱法测量海水

联系人:林奇;E-mail: Limkey@sina.com

收稿日期:2014-12-15

中的 NH_4^+ 取得了较满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

离子色谱仪 :ICS-90A 型 ,配 IonPac CS16 分离柱 /CG16 5 mm 保护柱、CSRS-300 4 mm 阳抑制器、RFC-30 淋洗液发生器(EGC-MSA)、PC10 PCR 加压器 ,美国戴安公司 ;

离子色谱仪 :ICS-2500 型 ,配 GP50 梯度泵、EG50 淋洗液发生器(EGC-MSA)、CD25A 电导检测器、IonPac CS12A 分离柱 /CG12A-4 mm 保护柱、SC-CSRS-300 4 mm 盐转换器、Chromeleon 色谱工作站、LC25 色谱单元(用于 40 °C 恒温) ,美国戴安公司 ;

电子分析天平 :CP224S 型 ,感量为 0.1 mg ,瑞士赛多利斯公司 ;

甲基磺酸(MSA)淋洗液 :由 EGC MSA 试剂包自动生成 ,美国戴安公司 ;

Na^+ 标准溶液 :1 000 mg/L ,编号为 GBW(E) 080127 ,国家标准物质研究中心 ;

NH_4^+ 标准溶液 :1 000 mg/L ,编号为 GBW(E) 080525 ,中国兵器工业集团第五三研究所 ;

实验用水为超纯水(电阻率 18.2 M \cdot cm)。

1.2 色谱条件

1.2.1 一维色谱

色谱柱 :IonPac CS16 分离柱 /CG16 5 mm 保护柱 ;CSRS-300 4 mm 抑制器 :外加水模式 ,112 mA ;淋洗液 :30 mmol/L MSA 溶液 ,等度淋洗 ;流量 :1 mL/min ;色谱柱和抑制器温度 :40 °C ;进样体积 :25 μ L。

1.2.2 二维色谱

色谱柱 :IonPac CS12A /CG12A 4 mm 柱 ;SC-CSRS-300 4 mm 抑制器 :自循环模式 ,抑制电流为 32 mA ;淋洗液 :8 mmol/L MSA 溶液 ,等度淋洗 ;流量 :1 mL/min ;色谱柱和电导池温度 :40 °C ;进样体积 :1 300 μ L。

2 结果与讨论

2.1 样品的前处理

IonPac CS-16 色谱柱具有 8 000 μ eq/柱的高容量柱 ,可分离 10 000 :1 以上比例的 Na^+ 与 NH_4^+ ,但仍不能用来直接进样分离海水中的 Na^+ 和 NH_4^+ ,需要将海水适度稀释才能有效分离。分别选择 10%、20%、50% 的海水样品 ,以 30 mmol/L MSA 溶液等度淋洗 ,取 25 μ L 进样 ,观察分离效果。结果

只有 10% 和 20% 的海水样品可以将 Na^+ 与 NH_4^+ 分开 ,50% 的海水样品色谱图中 Na^+ 的色谱峰已经将 NH_4^+ 色谱峰掩盖。选择经 10 倍稀释的海水进样 ,样品中的 Na^+ 、 NH_4^+ 保留时间与标准溶液的保留时间基本一致。

2.2 阀切换时间窗口的选择

阀切换时间窗口的确定是关键的一步 ,在第一维色谱中 ,选择抑制器出口与连接第二维色谱相同距离的管线直接接至电导池 ,观察 Na^+ 、 NH_4^+ 的出峰变化 ,10% 海水样品中 Na^+ 的保留时间为 7.34 min ,结束时间为 8.5 min ;而 NH_4^+ 的出峰开始时间为 8.4 min ,保留时间为 8.78 min ,结束时间随浓度的增加而延长。在二维色谱中 ,高浓度 NH_4^+ 的整个出峰时间达到 1.1 min ,因此采用大体积定量环 1 300 μ L 进样 ,二维色谱阀切换装样的时间窗口设为 8.3~9.6 min ,以保证在 IonPac CS16 分离的 NH_4^+ 组分能全部进入二维色谱的定量环中。仪器的淋洗程序列于表 1。

表 1 淋洗程序

t/min	一维色谱阀的状态	二维色谱阀的状态
0	装样	进样
-9.60	进样	进样
-1.30	装样	装样
0.00	装样	进样
15.00	装样	进样

注 :在离子色谱软件中色谱数据采集起始时间设为 0.00 min ,表中 t 的负值表示仪器在装样状态时间 ,不采集数据。

2.3 淋洗液对二维色谱 NH_4^+ 分离的影响

分别采用 4、6、8、12、16、20 mmol/L MSA 溶液作为淋洗液 ,考察使用 IonPac CS12A 柱时 MSA 淋洗液浓度对 NH_4^+ 色谱峰高及其与 Na^+ 分离效果的影响。结果表明淋洗液浓度越低 , Na^+ 与 NH_4^+ 之间的分离度越好 ,但同时 NH_4^+ 的色谱峰高越来越小 ,虽然对峰面积影响不大 ,但对灵敏度却有影响。选择了 8 mmol/L MSA 溶液淋洗 ,抑制电流选择为 32 mA ,色谱分离效果与信噪比都较为理想 ,分析时间与一维色谱的时间同步完成 , Na^+ 与 NH_4^+ 保留时间分别为 8.98 min 和 10.53 min。图 1 为海水样品在 8 mmol/L MSA 淋洗液条件下的二维色谱图。

2.4 标准工作曲线与方法检出限

分别配制质量浓度为 1、10、20、40、60、80、100、500、1 000、5 000、10 000 μ g/L 的系列 NH_4^+ 标准溶液 ,将装有样品的 PP 瓶放于 PC10 PCR 加压器罐中 ,以特氟隆管接触样品加压装样 ,按 1.2 色谱条件及表 1 仪器淋洗程序运行 ,采用 1.0 μ g/L NH_4^+ 标

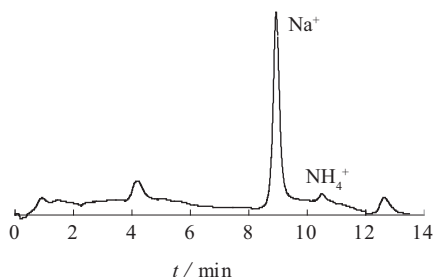


图1 海水样品的二维色谱图

准溶液连续进样7次,计算方法检出限,依据色谱峰3倍信噪比(S/N)确定仪器的检出限(LOD)。线性范围、回归方程、相关系数和检出限如表2。

2.5 方法精密度和加标回收试验

采用 $10 \mu\text{g/L}$ NH_4^+ 标准溶液连续进样7次,

表4 海水样品中 NH_4^+ 的加标回收试验结果

本底值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 / %
0.0	20	16.6, 18.2, 17.7, 17.4, 20.7	82.9, 90.8, 88.4, 87.0, 103.5
0.0	100	80.8, 94.8, 105.8, 102.3, 100.8	80.8, 94.8, 105.8, 102.3, 100.8

2.6 样品测定

海水样品在现场用洁净的PP瓶取样,分析时将样品经重量法稀释10倍后,用经洁净处理的 $0.2 \mu\text{m}$ 水性PTFE微孔滤膜器(Lot Number: 00153196, 美国热电公司)过滤进样,采用该方法对近岸海水样品进行分析,测量结果见表5。

表5 海水样品铵离子分析结果

样品号	稀释倍数	检测结果 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
141	10.0	64.0
142	10.0	32.0
143	9.89	未检出
144	10.2	56.1
145	10.1	24.4

3 结语

采用二维色谱电导检测法测定了海水中的铵离子含量,方法较简单,容易实现自动进样分析,每个样品分析时间约25 min,检出限(LOD)可达到 $0.05 \mu\text{g/L}$,采用SC-CSRS-300盐转换器, NH_4^+ 的线性范围可以从 $0.001 \sim 10 \text{ mg/L}$ 。但由于样品需要稀释后进样,方法的灵敏度对于近岸海水勉强够用,不适合大洋表层海水中 NH_4^+ 的检测,有待于继续开发更灵敏的方法并开展海水中多种有机胺同步测定,目前这部分工作正在进行之中。

参考文献

- [1] Cotner J B, Biddanda B A. Small players, large role: microbial influence on biogeochemical processes in pelagic aquatic ecosystems [J]. *Ecosystems* 2002, 5(2): 105-121.
- [2] Wu R, S S. The environmental impact of marine fish culture: towards a sustainable future [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31(4): 159-166.
- [3] Barton J R. Environment, sustainable and regulation in commercial aquaculture: the case of Chilean salmonid production [J]. *Geoforum*, 1997, 28(3-4): 313-328.
- [4] Kuo C T, Wang P Y, Wu C H. Fluorimetric determination of ammonium ion by ion chromatography using postcolumn derivatization with *o*-phthalaldehyde [J]. *J Chromatography A*, 2005, 1085(1): 91-97.
- [5] Meseguer-Lloret S, Molins-Legua C, Campins-Falco P. Selective determination of ammonium in water based on HPLC and chemiluminescence detection [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 536(1-2): 121-127.
- [6] Watson R J, Butler E C V, Clementson L A, et al. Flow-injection analysis with fluorescence detection for the determination of trace levels of ammonium in seawater [J]. *J Environ Monit*, 2005, 7(1): 37-42.
- [7] Wang P Y, Wu J Y, Chen H J, et al. Purge-and-trap ion chromatography for the determination of trace ammonium ion in high-salinity water samples [J]. *J Chromatography A*, 2008, 1188(2): 69-74.
- [8] Takahashi M, Nakamura K, Jin J. Study on the indirect electrochemical detection of ammonium ion with in situ electrogenerated hypobromous acid [J]. *Electroanalysis*, 2008, 20(20): 2205-2211.
- [9] Oliveira S M, Lopes T, Toth I V, et al. Determination of ammonium in marine waters using a gas diffusion multicommutated flow injection system with in-line prevention of metal hydroxides precipitation [J]. *J Environ Monit*, 2009, 11(1): 228-234.
- [10] 林红梅, 林奇, 徐国杰, 等. 离子色谱法测定海水中的阳离子 [J]. *化学分析计量*, 2011, 20(2): 27.

计算方法精密度,见表3。同时采用陈化的海水进行加标回收试验,对稀释10倍的海水样品分别加标 $20 \mu\text{g/L}$ 和 $100 \mu\text{g/L}$ 后连续测定5次,加标回收试验结果见表4。由表3、表4可知,方法的相对标准偏差为2.7%,加标回收率为80.8%~105.8%,表明本法测量精密度和准确度良好。

表2 线性范围、相关系数及检出限

线性范围 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性方程	r	方法检出限 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	仪器检出限 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1~10000	$Y=0.0218X$	0.9999	0.42	0.05

表3 方法精密度试验结果

NH_4^+ 标准溶液浓度 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测量值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD / %
10	10.7, 10.2, 9.8, 10.2, 10.4, 10.2, 10.1	2.7