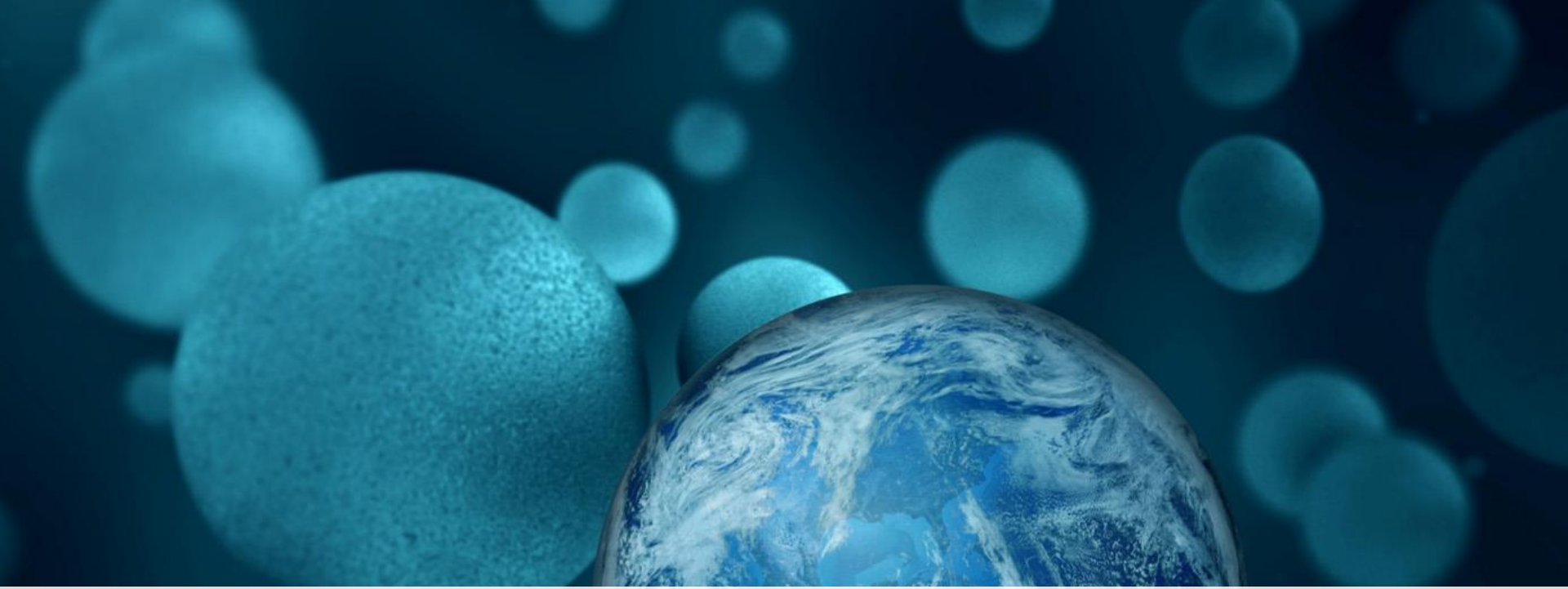


ThermoFisher SCIENTIFIC

赛默飞离子色谱在环境行业中的应用

刘菊
Thermo Fisher Scientific
应用中心上海实验室
2018.6.25

环境污染问题







ThermoFisher SCIENTIFIC

主要内容

- 赛默飞离子色谱特点及优势介绍
- 赛默飞离子色谱在环境领域的典型应用实例

ThermoFisher SCIENTIFIC

离子色谱的应用范围

用于分析离子型化合物的色谱技术，属于液相色谱的一种。

1. 阴离子:　首推和首选的方法

   F^-、Cl^-、NO_3^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、Br^-、PO_4^{3-}、$P_20_7^{4-}$、$P_3O_{10}^{5-}$ ……

2. 阳离子:　碱金属、碱土金属，过渡金属，铵

   Li^+、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+} ……

3. 有机化合物：水溶性和极性有机化合物

   甲、乙、丙、丁酸、苹果酸、草酸、柠檬酸等有机酸；

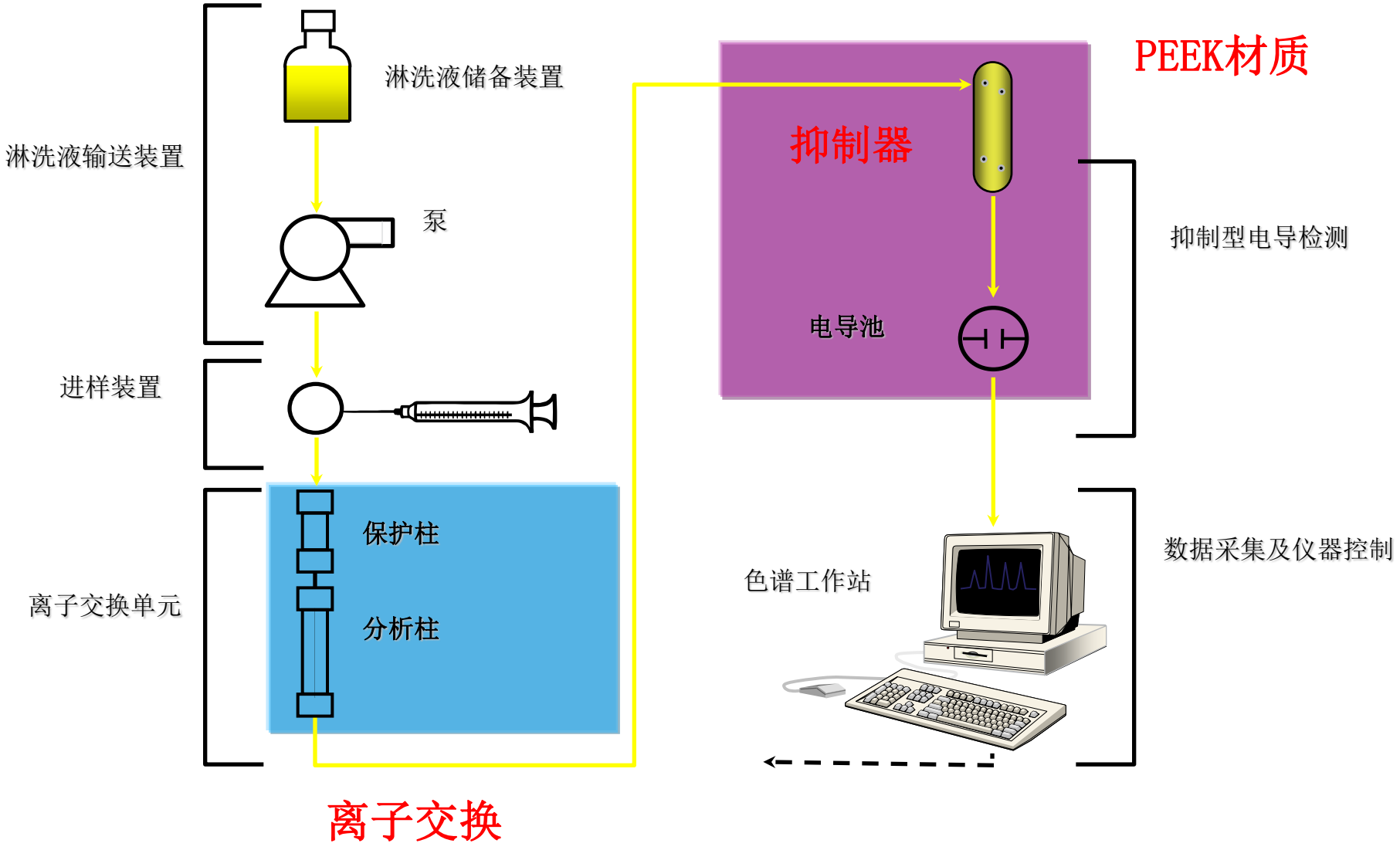
   甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、羟胺等有机胺；

   糖类、氨基酸、抗生素

4. 元素价态分析……

ThermoFisher SCIENTIFIC

离子色谱系统流程图



ThermoFisher SCIENTIFIC

多元化的检测方式

电导检测器

- 检测具有电导性化合物的通用型检测器
- 离子色谱最常用的检测器
- 一般需要抑制器

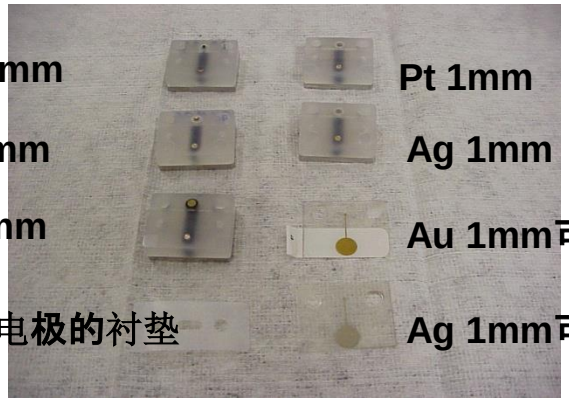


安培检测器

在特定的条件下可对某些化合物直接进行氧化还原反应

需要工作电极和参比电极





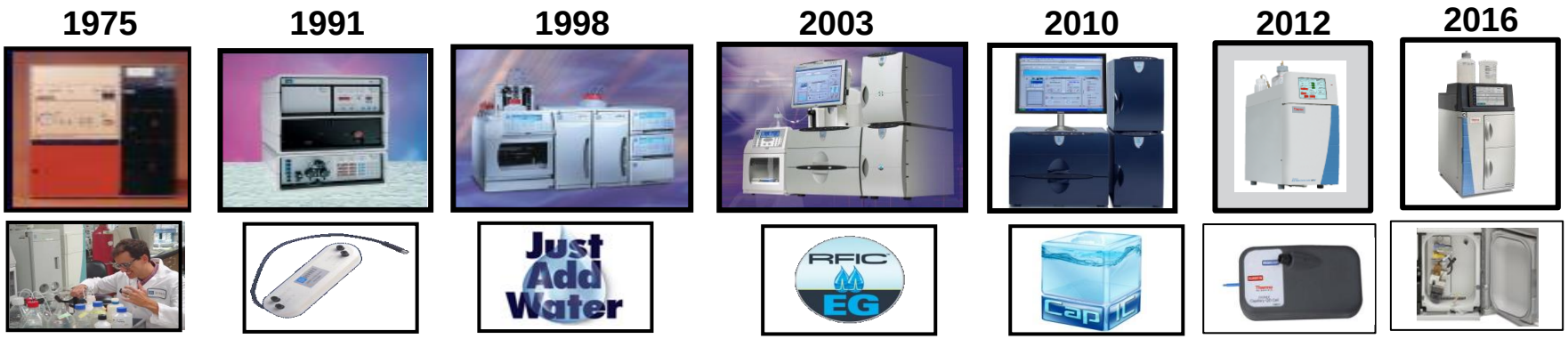
ThermoFisher SCIENTIFIC

离子色谱发展史

- 1975年：H Small先生发表了第一篇抑制型离子色谱的文章

  Dionex corporation(Dow Ion Exchange)戴安公司正式成立
- 1991年：电解再生抑制器
- 1998年：RFIC-EG技术诞生
- 2010年：第一台毛细管离子色谱仪诞生
- 2011年：Dionex加入ThermoFisher Scientific
- 2012年：QD电荷检测器的诞生

  第一台集成型毛细管离子色谱仪诞生
- 2016年：第一台集成型高压离子色谱仪诞生



ThermoFisher SCIENTIFIC

Dionex 离子色谱产品线

离子色谱

高压离子色谱











戴安 ICS-600	戴安 Aquion	戴安 Integrion &Integrion RFIC	戴安 ICS-4000	戴安 ICS-6000

ThermoFisher SCIENTIFIC

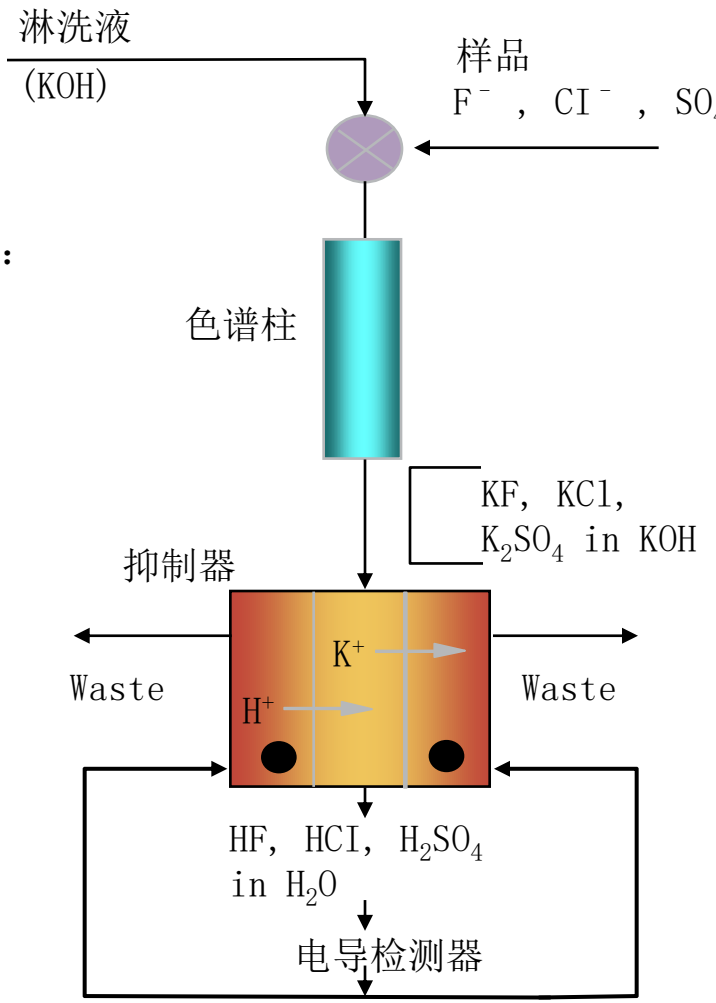
赛默飞离子色谱的特色技术

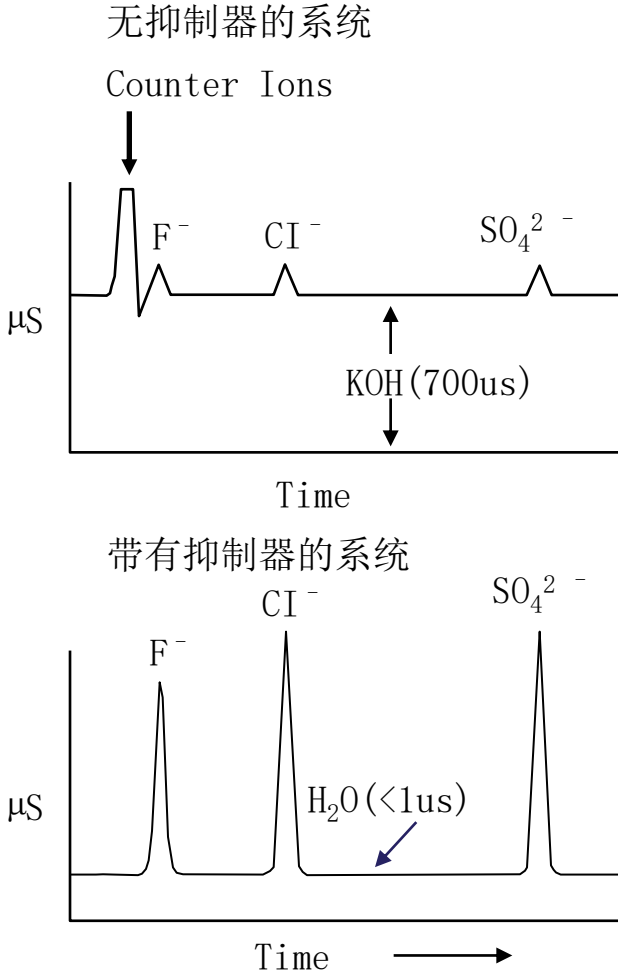
- 特色的抑制器技术
- 特色的色谱柱技术
- 特色的淋洗液发生器技术
- 特色的高压快速离子色谱技术
- 特色的变色龙软件
- 特色的色谱-质谱联用技术

ThermoFisher SCIENTIFIC

抑制器的作用（KOH淋洗液）

抑制器的作用：
降低基线背景
提高响应值
降低系统噪音





ThermoFisher SCIENTIFIC

抑制前后电导值对比

	Flow Rate (ml/min)	Conductivity - µS	
Eluent	Eluent	Without suppression	With Suppression
Anions			
Sodium Carbonate/sodium bicarbonate (1.8/1.7mM)	2	500	14 - 18
Sodium Hydroxide (1mM)	2	250	<2
Sodium Hydroxide (100mM)	0.5	25000	<10
Sodium Tetraborate (28mM)	2	500	<14
Cations			
Methane Sulphonic acid (20mM)	1	1600	<2
Sulphuric Acid (20mM)	1	9000	<5
Sulphuric Acid (40mM)	1	18000	<10
ICE			
Octane Sulphonic Acid (1mM)	1	1000	40 - 45
HCl (1mM)	1	450	90 - 100

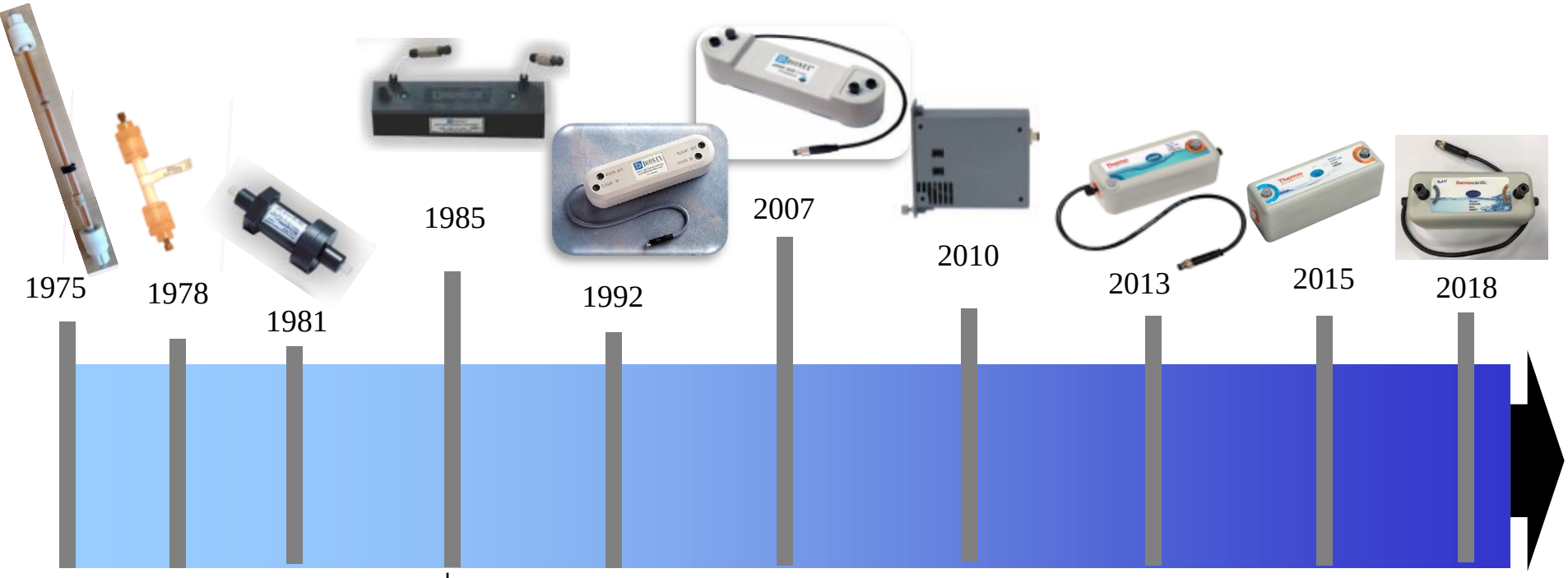
ThermoFisher SCIENTIFIC

离子的当量电导

Anions		Cations	
Ion	Λ (μS cm^{-1})	Ion	Λ (μS cm^{1})
OH^-	198,6	H^+	349,8
Cl^-	76,4	Na^+	50,1
SO_4^{2-}	80,0	K^+	73,5
NO_3^-	71,5		
MSA^-*	48,8		

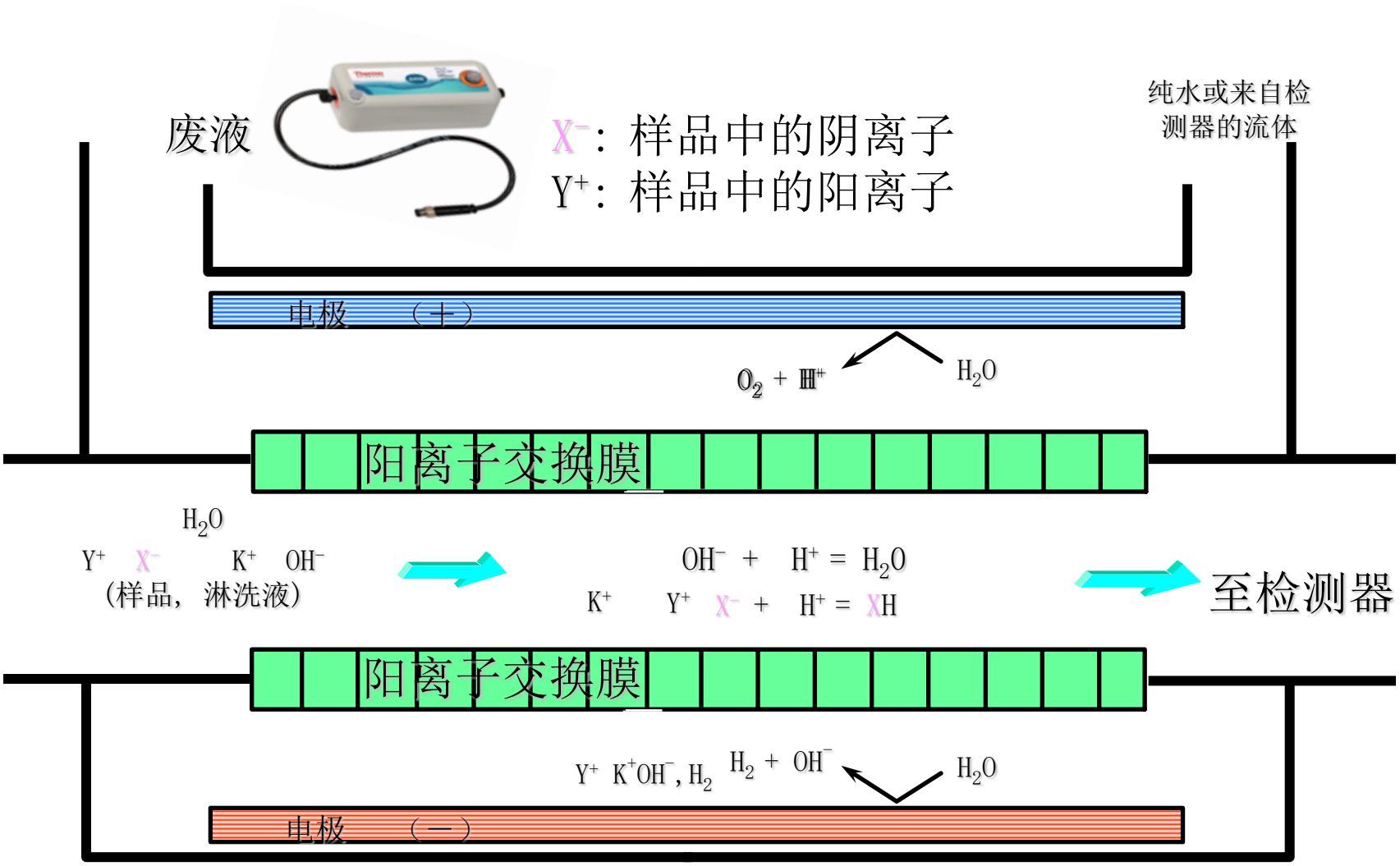
ThermoFisher SCIENTIFIC

抑制器发展历程



ThermoFisher SCIENTIFIC

电解连续自动再生微膜抑制器的工作原理 (阴离子)

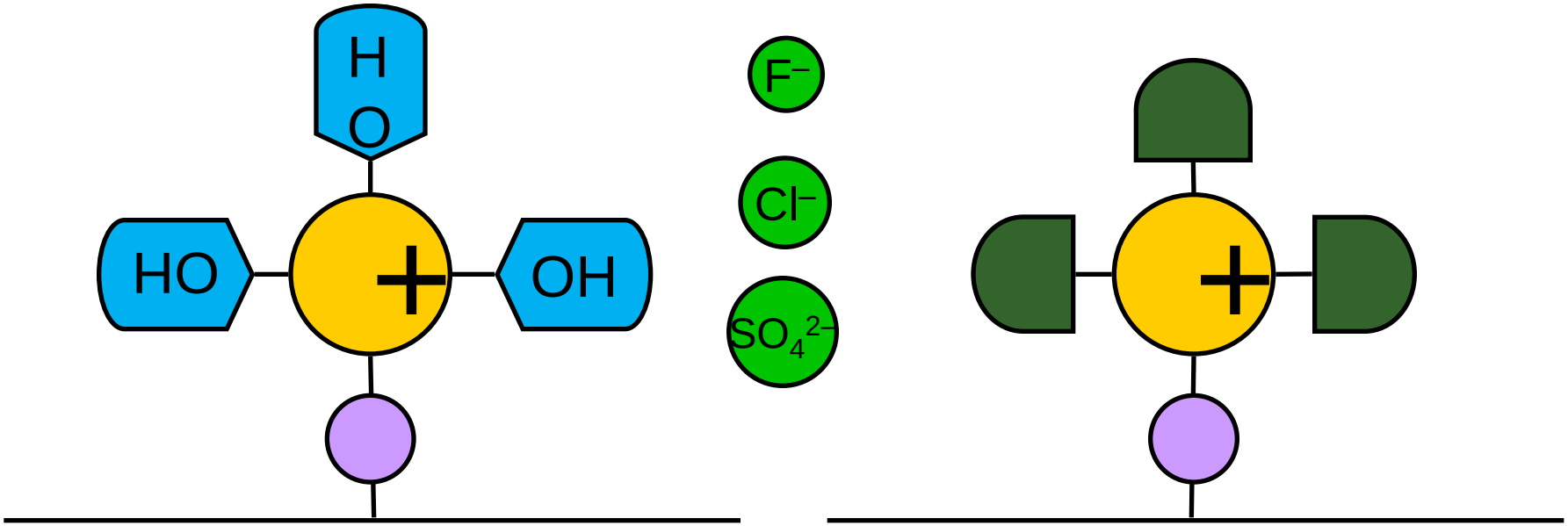


ThermoFisher SCIENTIFIC

色谱柱的发展

氢氧根体系色谱柱
—烷醇季铵基团

碳酸盐体系色谱柱
—烷基季铵基团



S/DVB Resin Bead

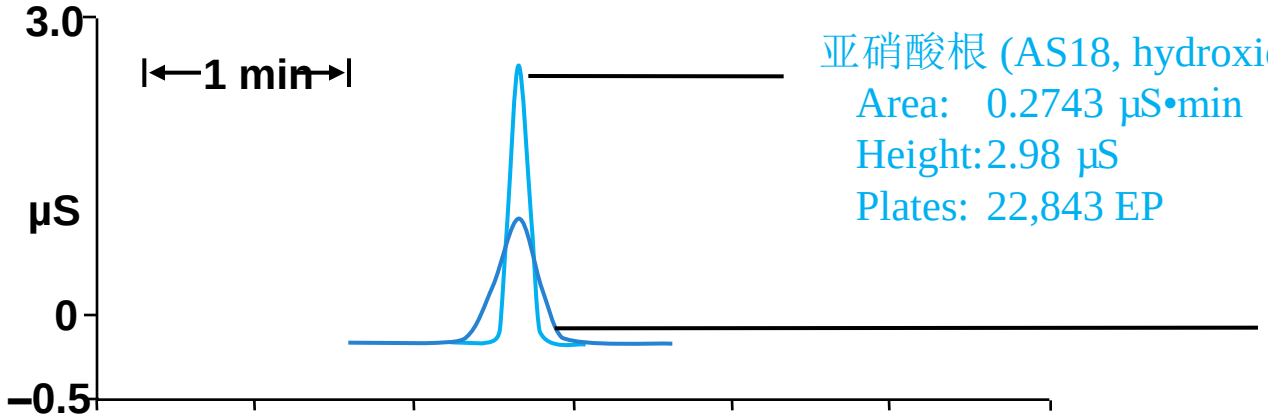
- Resin linking group
- Quaternary nitrogen group

S/DVB Resin Bead

- Alkyl group 烷基
- Alkanol group 烷醇基

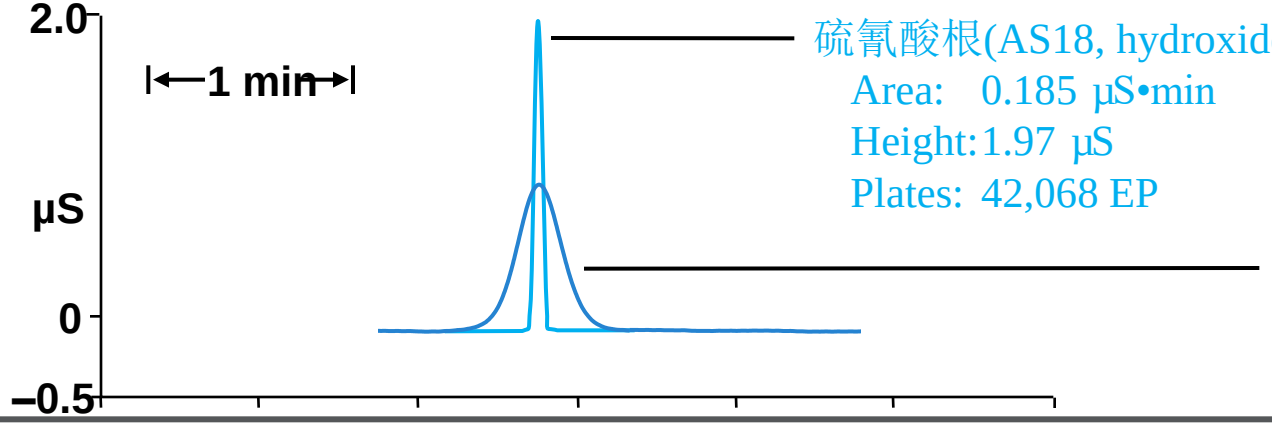
ThermoFisher SCIENTIFIC

烷基季铵型色谱柱与烷醇季铵型色谱柱比较



亚硝酸根 (AS18, hydroxide)
Area: 0.2743 µS•min
Height: 2.98 µS
Plates: 22,843 EP

亚硝酸根 (AS14, carbonate)
Area: 0.1767 µS•min
Height: 1.35 µS
Plates: 5,172 EP



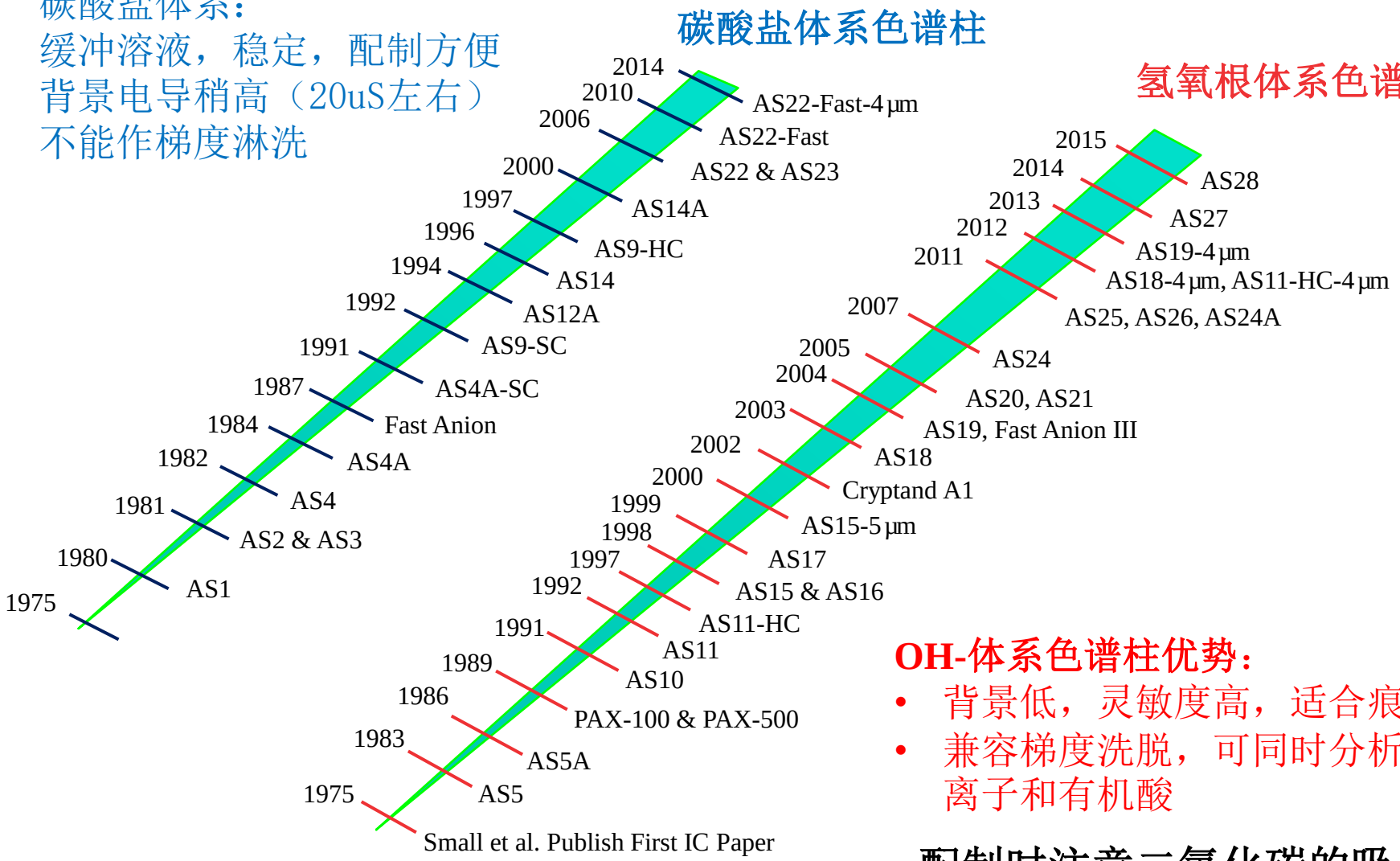
硫氰酸根(AS18, hydroxide)
Area: 0.185 µS•min
Height: 1.97 µS
Plates: 42,068 EP

硫氰酸根(AS14, carbonate)
Area: 0.1301 µS•min
Height: 0.35 µS
Plates: 4,644 EP

ThermoFisher SCIENTIFIC

阴离子交换色谱柱

碳酸盐体系：
缓冲溶液，稳定，配制方便
背景电导稍高（20uS左右）
不能作梯度淋洗



OH-体系色谱柱优势：

- 背景低，灵敏度高，适合痕量分析
- 兼容梯度洗脱，可同时分析无机阴离子和有机酸

配制时注意二氧化碳的吸入

ThermoFisher SCIENTIFIC

离子交换色谱柱优势

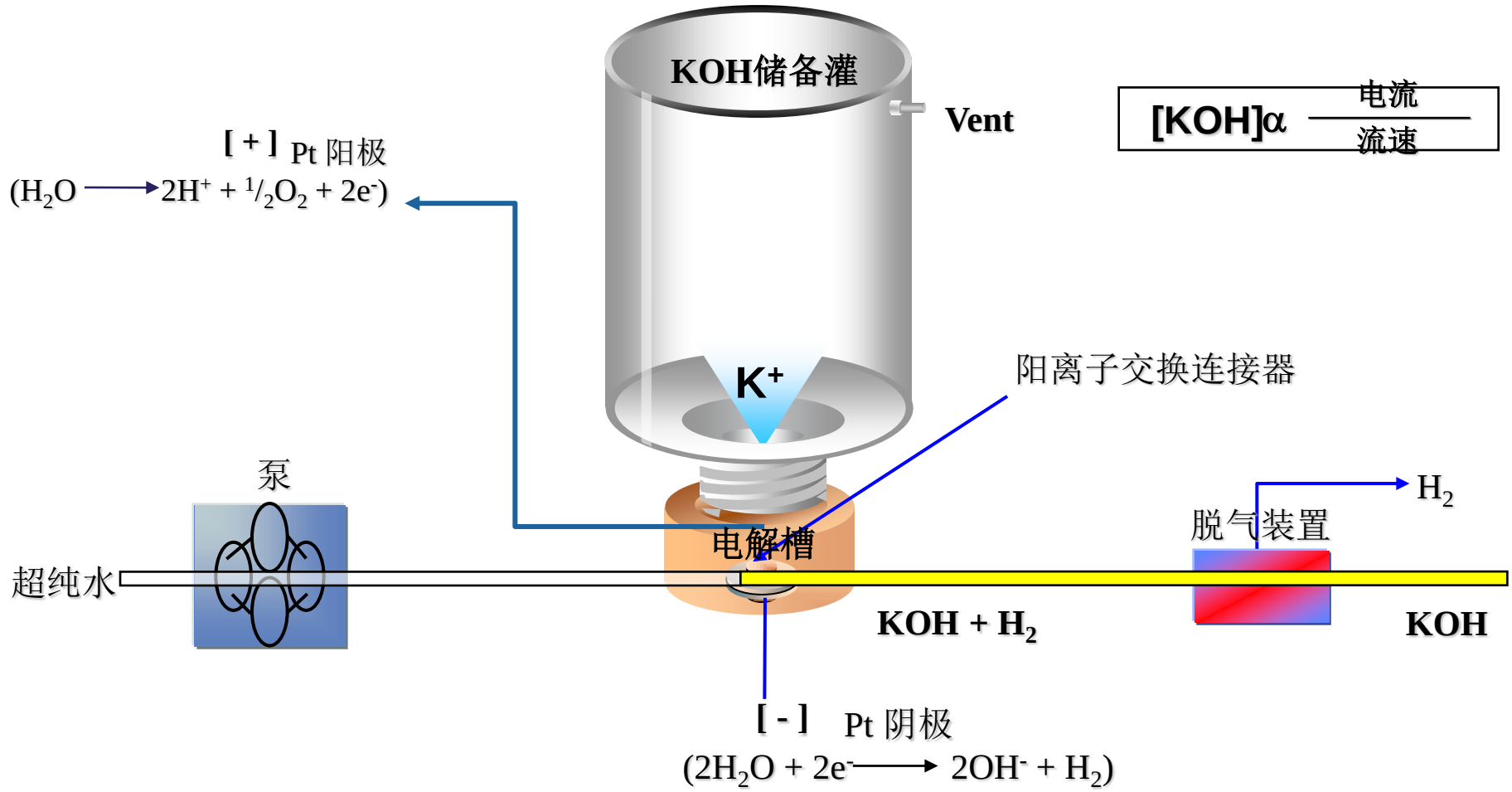
- **柱寿命长**
  - 柱容量高，耐受高基体样品分析，柱寿命长，节约仪器运行成本
- **定量准确性好**
  - 可采用梯度洗脱，去除复杂基体干扰，从而保证测定结果的准确性和灵敏度
- **灵敏度高**
  - 氢氧根体系，背景低，灵敏度更高
- **法规遵从性**
  - 多种标准方法指定**型号**及制定**填料**色谱柱
- **pH 0-14 稳定， 100% HPLC 溶剂可匹配， KOH 选择性**



ThermoFisher SCIENTIFIC

“只加水”技术工作原理-KOH

在线淋洗液发生器/RFIC（免化学试剂离子色谱）



分析型试剂盒现已没有有效期限制

ThermoFisher SCIENTIFIC

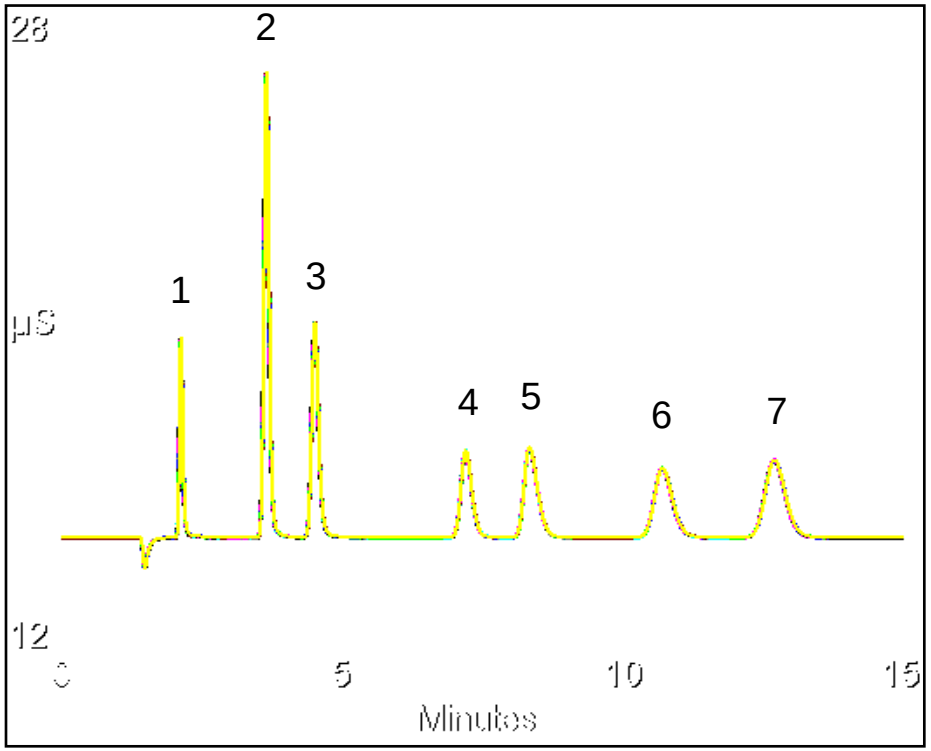
连续100次进样色谱图叠加

保留时间%RSD:

0.03% (硝酸根) ~ 0.07% (氟离子)

峰面积 %RSD:

0.04% (氯离子) ~ 0.15% (亚硝酸根)



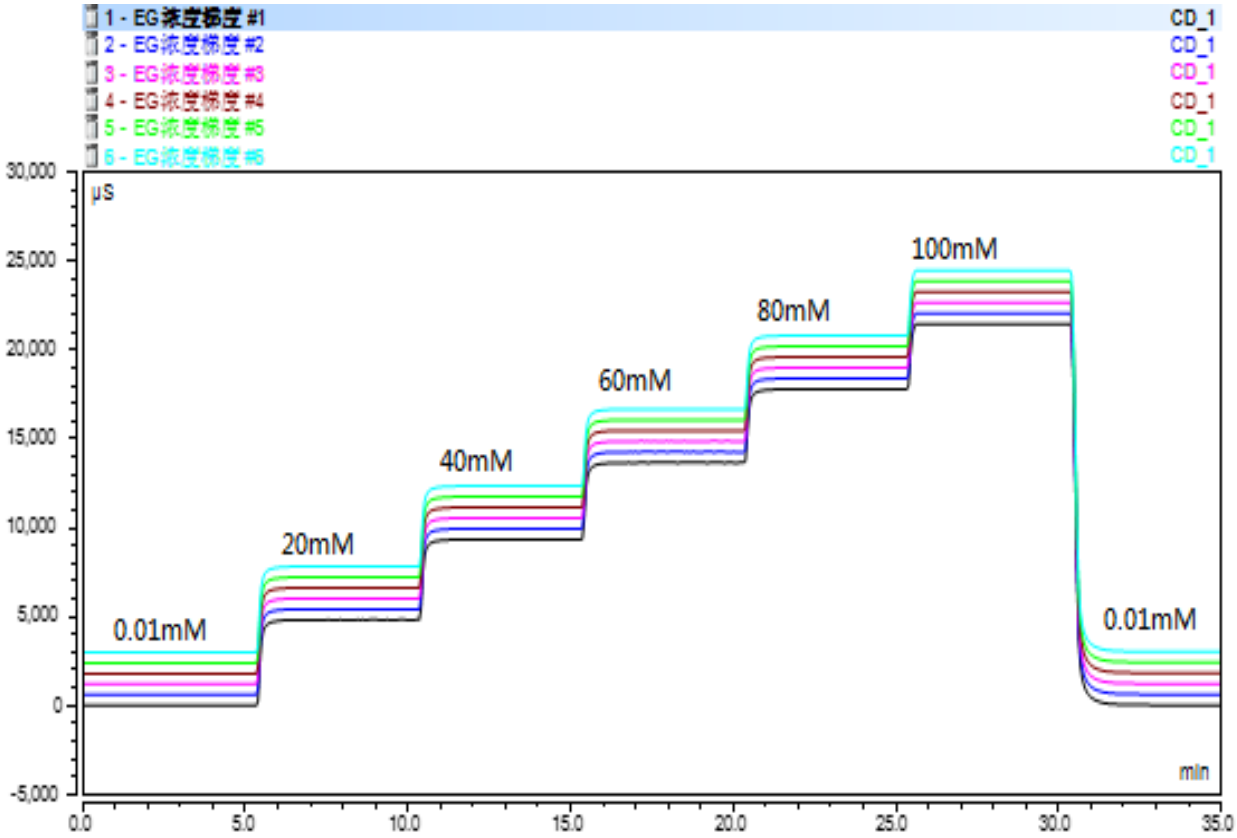
Peaks:

1. 氟离子	2	mg/L
2. 氯离子	10	
3. 亚硝酸根	10	
4. 溴离子	10	
5. 硝酸根	10	
6. 磷酸根	20	
7. 硫酸根	10	

ThermoFisher SCIENTIFIC

EG淋洗液在线发生技术浓度重现性

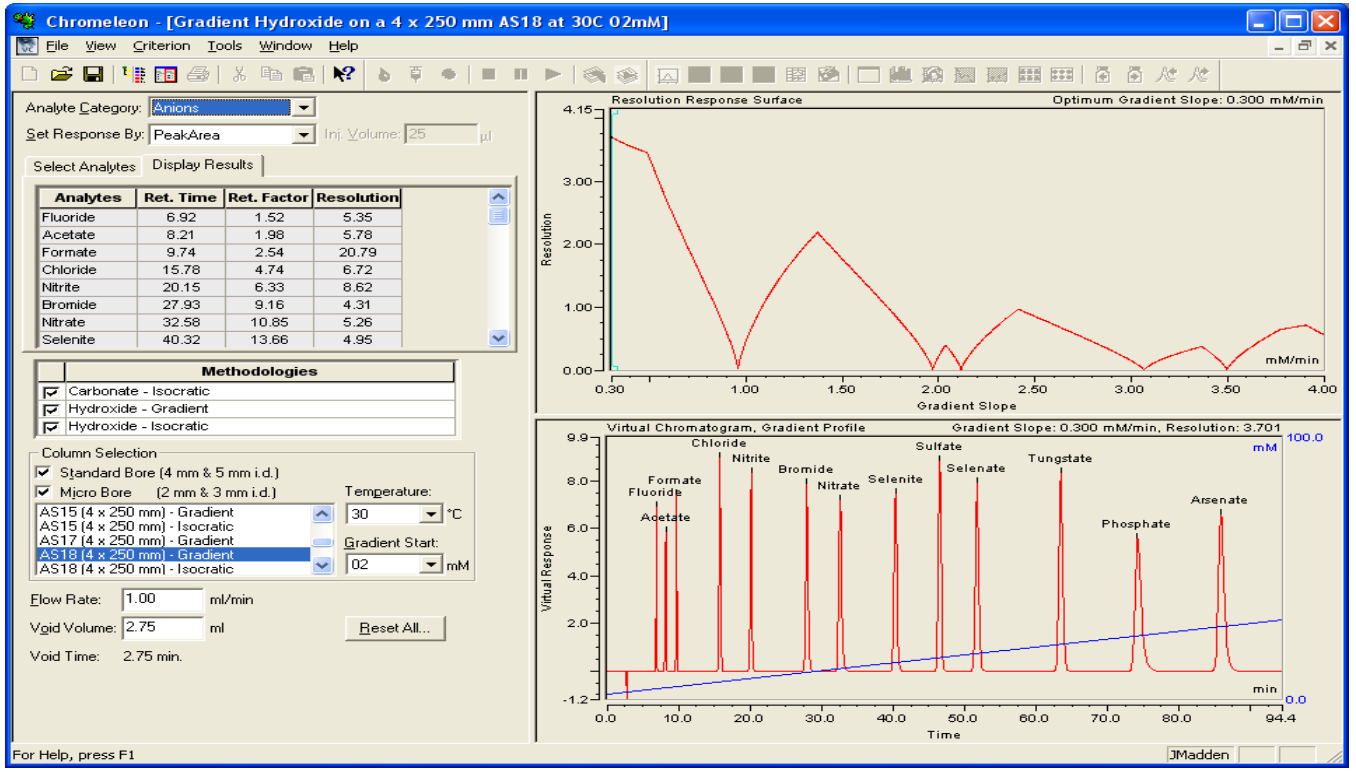
KOH目标浓度	0.01mM	20mM	40mM	60mM	80mM	100mM
RSD（%）	0.19	0.01	0.04	0.02	0.04	0.00



ThermoFisher SCIENTIFIC

变色龙软件虚拟柱功能

- 动态模拟不同的色谱柱，柱温，流速，淋洗液比例，梯度等对目标离子之间分离度的影响
- 真实测试谱图再现
- 大大加速方法开发进程



ThermoFisher SCIENTIFIC

在线虚拟柱

- https://appslab.thermofisher.com/VirtualColumnOnline



ThermoFisher SCIENTIFIC

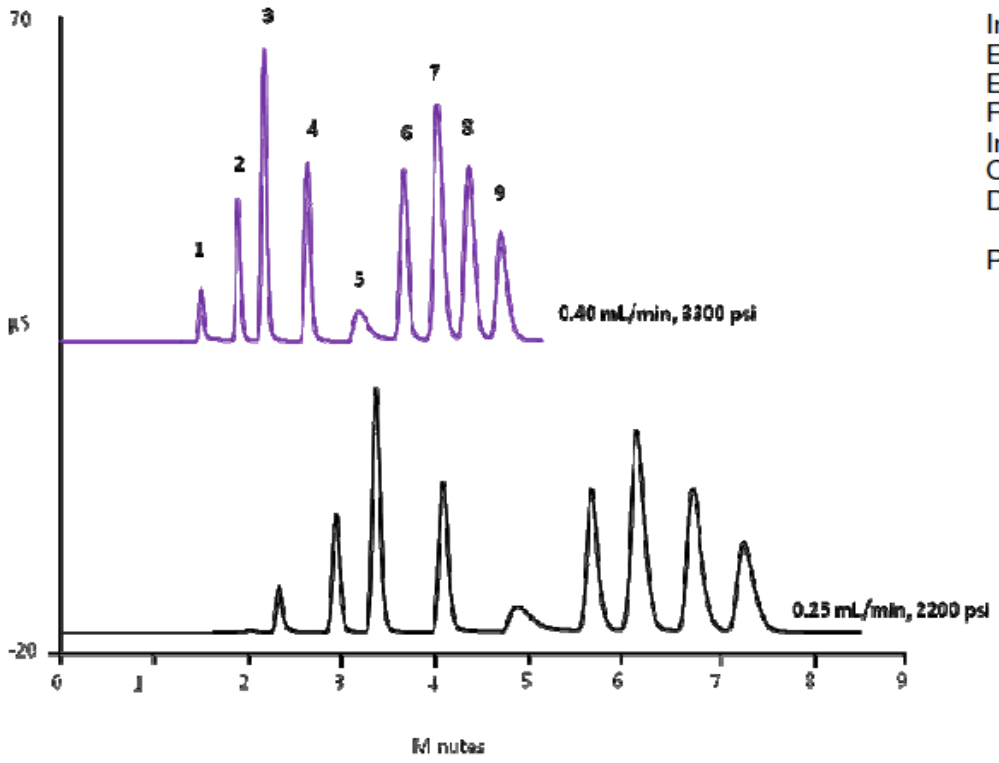
ICS-6000高压离子色谱-离子色谱先驱者



- 单通道和双通道灵活配置
- 手紧式接头更易于连接，并尽可能减少死体积 NEW
- 自动追踪 IC 耗材的使用情况和性能 NEW
- 免化学试剂离子色谱–（RFIC-EG™）技术
- 通过 IC 系统的平板控制端轻松监控样品运行情况 NEW
- 可选配的即用型毛细管 IC 配置可执行全天候样品分析
- 4 µm 粒径 色谱柱可缩短样品运行时间和/或提高分离度，从而优化色谱分析效率

ThermoFisher SCIENTIFIC

快速分析功能



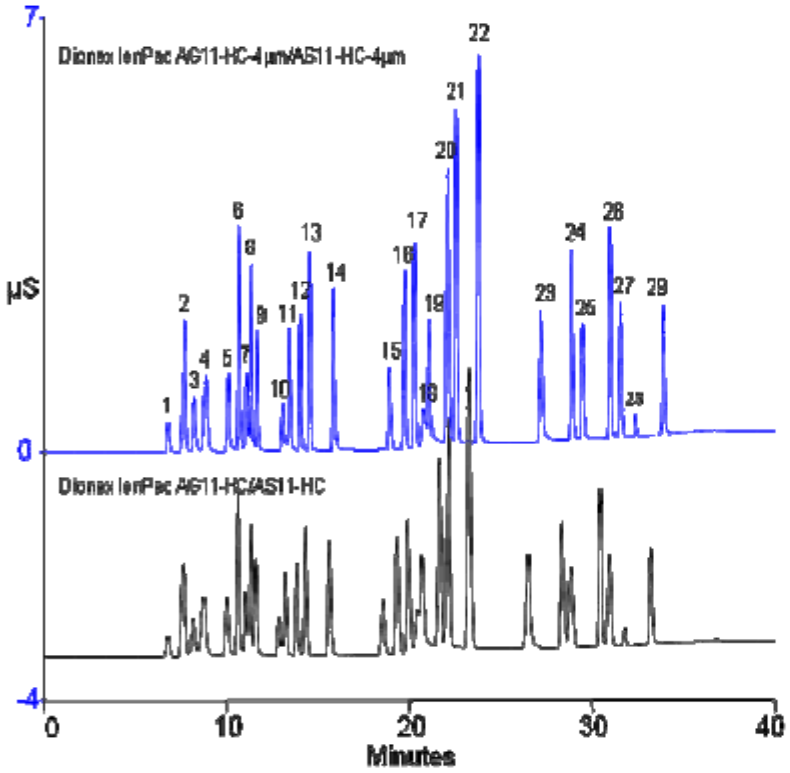
Column:	ThermoScientific Dionex IonPac AS18- 4µm 2×150mm
Instrument:	Dionex ICS-5000⁺ HPIC System
Eluent Source:	Dionex EGC-500 KOH
Eluent:	23 mM Potassium hydroxide
Flow Rate:	0.25,0.40, mL/min
Inj. Volume:	5 µL
Column Temp.:	30 C
Detection:	Dionex ASRS 300,2 mm,recycle

Peaks:		
1. Fluoride	0.5	mg/L
2. Chlorite	5.0	
3. Chloride	3.0	
4. Nitrite	5.0	
5. Carbonate	20.0	
6. Bromide	10.0	
7. Sulfate	10.0	
8. Nitrate	10.0	
9. Chlorate	10.0	

运行时间缩短至5分钟！

ThermoFisher SCIENTIFIC

小粒径填料色谱柱提高分辨率



Columns:	A: Dionex IonPac AG11-HC-4µm, AS11-HC-4µm, 4 mm B: Dionex IonPac AS11-HC set, 4 mm
Eluent Source:	Dionex EGC 500 KOH
Eluent:	1 mM KOH (7 min), 1–15 mM (16 min), 15–30 mM (25 min) 30–60 mM (33 min)
Flow Rate:	1.5 mL/min
Inj. Volume:	10 µL
Temperature:	30°C
Detection:	Suppressed conductivity, Dionex ASRS 300, 4 mm, recycle

Peaks:	mg/L		mg/L
1. Quinate	5.0	14. Nitrite	5.0
2. Fluoride	1.5	15. Trifluoroacetate	5.0
3. Lactate	5.0	16. Bromide	5.0
4. Acetate	5.0	17. Nitrate	5.0
5. Propionate	5.0	18. Carbonate	—
6. Formate	5.0	19. Malonate	7.5
7. Butyrate	5.0	20. Maleate	7.5
8. Methyl-sulfonate	5.0	21. Sulfate	7.5
		22. Oxalate	7.5
9. Pyruvate	5.0	23. Tungstate	10
10. Valerate	5.0	24. Phosphate	10
11. Monochloro-acetate	5.0	25. Phthalate	10
		26. Citrate	10
12. Bromate	5.0	27. Chromate	10
13. Chlorite	2.5	28. *cis*-Aconitate	—
		29. *trans*-Aconitate	10

4µm粒径色谱柱柱效提高50-60%！

ThermoFisher SCIENTIFIC

主要内容

- 赛默飞离子色谱特点及优势介绍
- 赛默飞离子色谱在环境领域的典型应用实例

ThermoFisher SCIENTIFIC

环境行业离子色谱标准方法

- HJ 84-2016 水质 无机阴离子的测定 离子色谱法
- HJ 812-2016 水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法
- HJ 799-2016 环境空气 颗粒物中水溶性阴离子的测定 离子色谱法
- HJ 800-2016 环境空气 颗粒物中水溶性阳离子的测定 离子色谱法
- HJ 769-2015 煤中全硫的测定 艾士卡—离子色谱法
- HJ 778-2015 水质 碘化物的测定 离子色谱法
- HJ 779-2015 环境空气 六价铬的测定 柱后衍生离子色谱法
- HJ 669-2013 水质 磷酸盐的测定 离子色谱法
- HJ 688-2013 固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法
- HJ 544-2009 固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法
- HJ 549-2009 环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法
- HJ 83-2001 水质可吸附有机卤素（AOX）的测定离子色谱法

ThermoFisher SCIENTIFIC

离子色谱在环境行业的其他典型应用

- 消毒副产物
- 黄原酸
- 草甘膦
- 氰化物和硫化物
- 高氯酸盐
- 元素价态分析
- 农药残留（IC-MS）
- ……



ThermoFisher SCIENTIFIC

饮用水中草甘膦的测定

- 草甘膦的化学名为 N-膦羧基甲基甘氨酸异丙胺盐，一种高效、低毒、低残留、广谱性除草剂。
- 在生产和使用过程中，发生中毒机会不多，临床中毒报告多为生活性口服所致，误服对人体有很大的危害，甚至可危及生命。





ThermoFisher SCIENTIFIC

饮用水中草甘膦的测定

- ✓ 气相色谱法——需进行衍生反应，测定步骤复杂
- ✓ 液相色谱法——质谱测定，检测成本高
- ✓ 分光光度法——易受化合物或离子影响，准确度较差
- ✓ 离子色谱法——灵敏度高，准确度好，受干扰小，操作简单

色谱柱：IonPac AS19分析柱（4×250mm）、
IonPac AG19保护柱（4×50mm）；

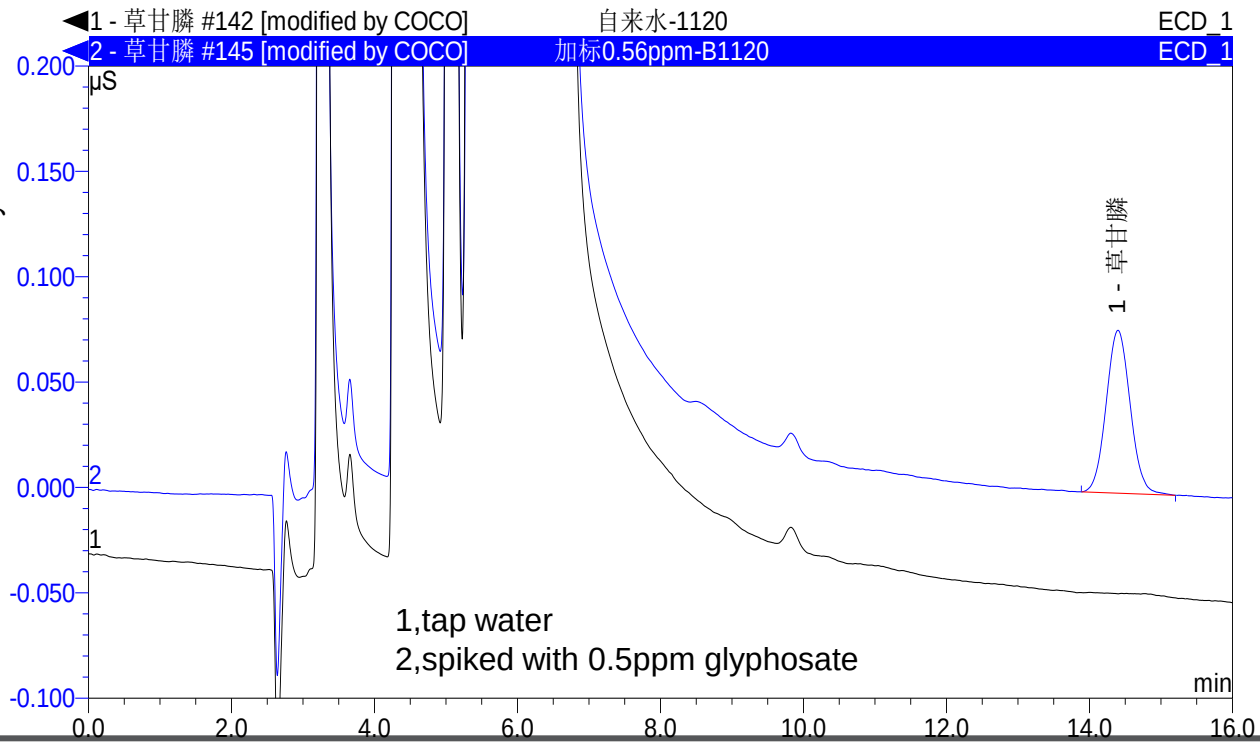
淋洗液： 30mM KOH

流速： 1.0ml/min

温度： 30℃

进样体积：25μl

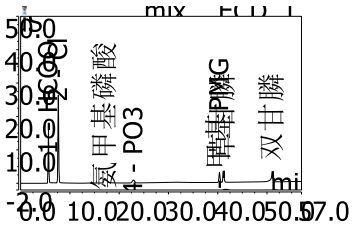
检测： 抑制电导检测，AERS500



ThermoFisher SCIENTIFIC

饮用水中草甘膦和氨甲基膦酸的测定

- ✓ 氨甲基膦酸——草甘膦代谢产物
  - ➢ 液相色谱法——柱前衍生，操作繁琐、有毒试剂多
  - ➢ 串联液质——成本较高
  - ➢ 离子色谱法——准确度好，受干扰小，操作简单



色谱柱：IonPac AS19分析柱（4×250mm）、
IonPac AG19保护柱（4×50mm）；

淋洗液： KOH梯度

流速： 1.0ml/min

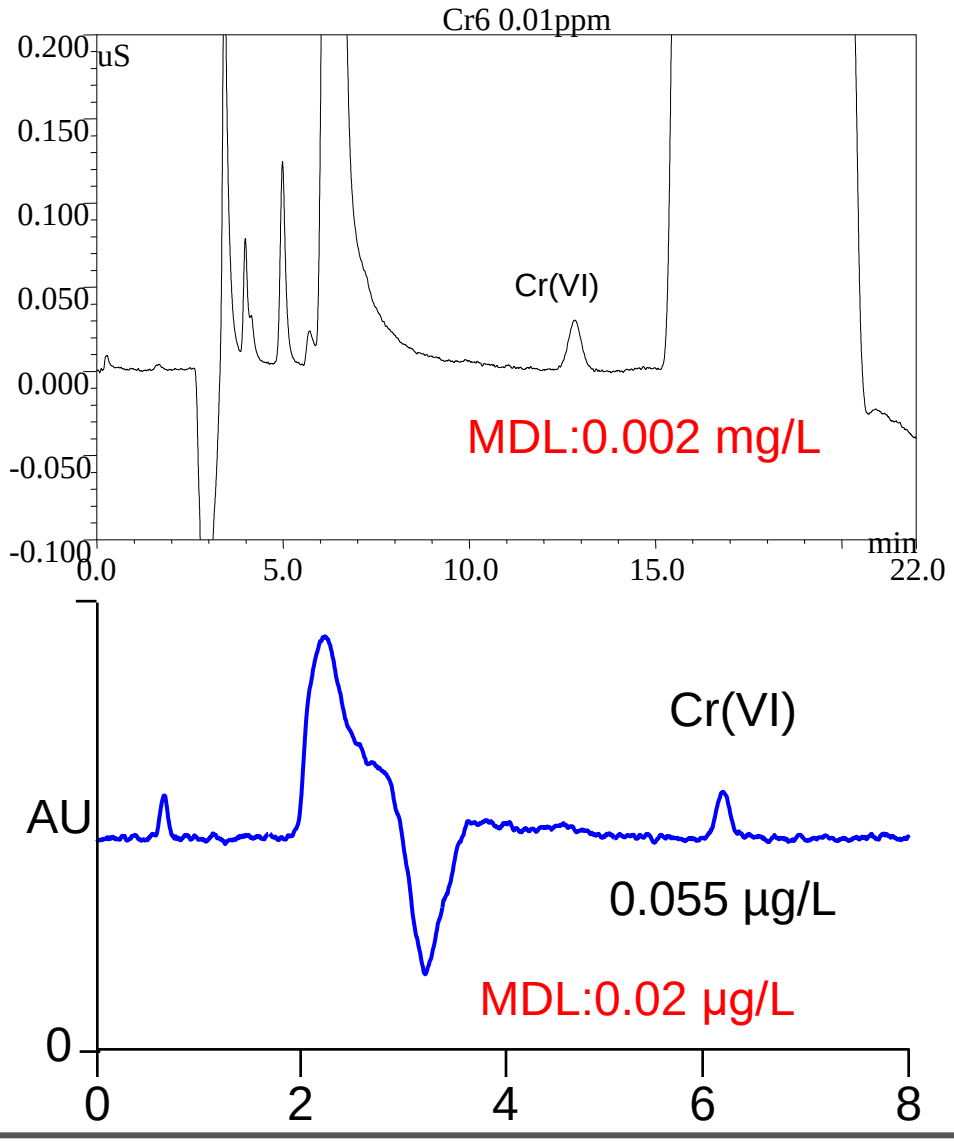
温度： 30℃

进样体积：500µl

检测： 抑制电导检测，AERS500

ThermoFisher SCIENTIFIC

环境水样中Cr(VI)的检测



电导法检测水中六价铬：

无需复杂处理，采用常规的抑制型离子色谱法直接进样即可检测，主要用于地表水中六价铬检测



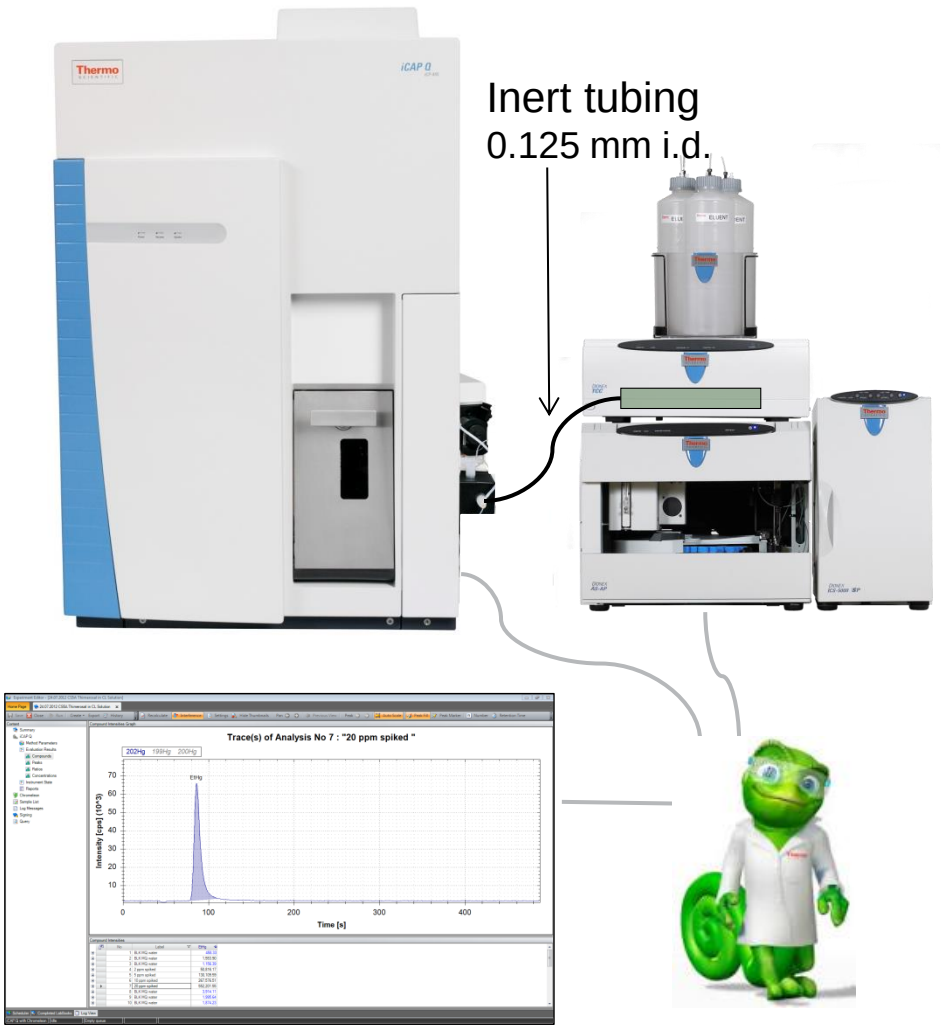
柱后衍生化检测六价铬：

采用灵敏度和专属性更高的显色反应，可用于地表水，环境空气，固体废弃物中六价铬检测同时，优化的衍生化紫外检测法还可用于三价铬和六价铬同时测定

ThermoFisher SCIENTIFIC

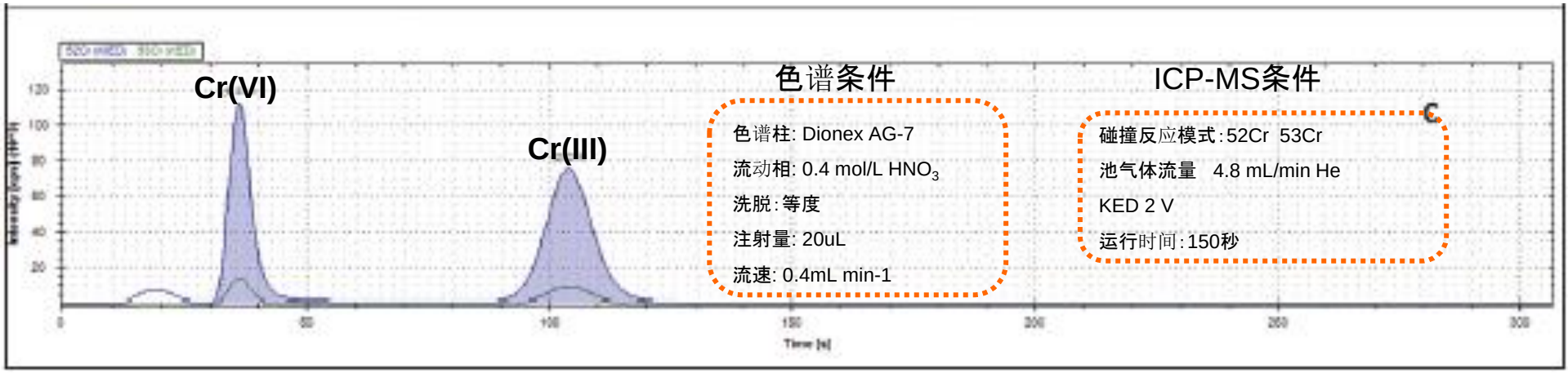
IC-ICP-MS 联用技术元素形态分析

- 非常简单的硬件连接：
  - ✓将IC柱后的PEEK管直接简单连接到ICPMS的雾化器
  - ✓不需要关闭等离子体
- IC 和ICP-MS 内嵌式软件：
  - ✓Thermo Scientific Chromeleon 变色龙内嵌软件系统
  - ✓无需外部触发卡触发
  - ✓同一样品列表



ThermoFisher SCIENTIFIC

饮用水中Cr(III)和Cr(VI)



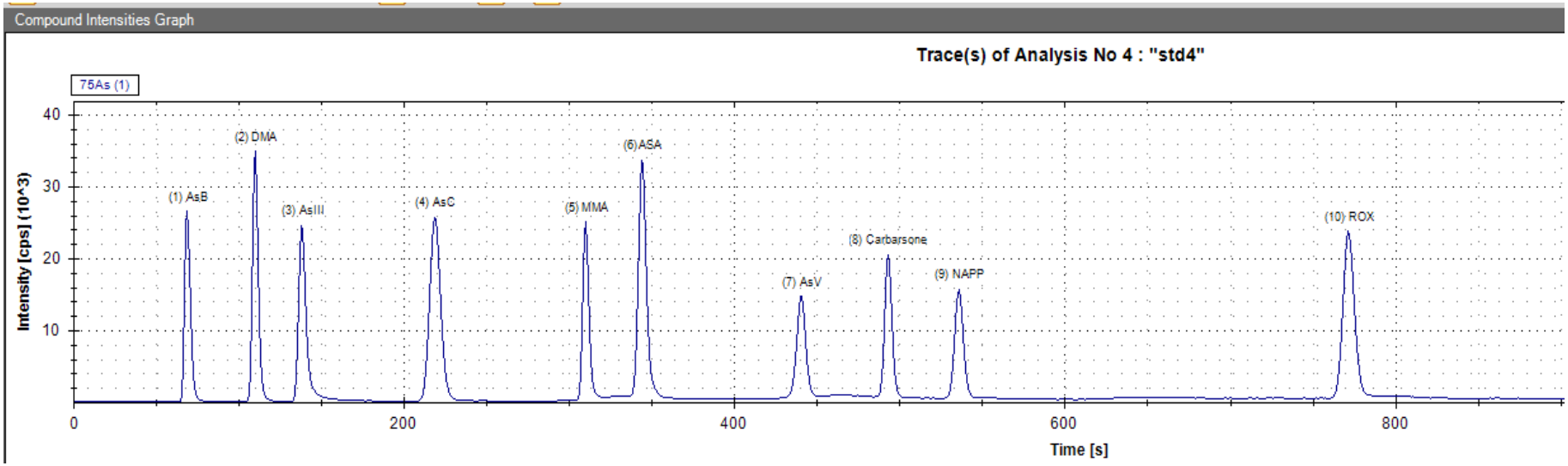
Conc. spiked [ng/g]	Cr (VI)		Cr (III)	
	Found (ng/g)	Recovery (%)	Found (ng/g)	Recovery (%)
2.34 of each	2.31 ± 0.01	99 ± 1	2.35 ± 0.02	100 ± 1
6.03 Cr (VI); 1.90 Cr (III)	6.01 ± 0.02	100 ± 1	2.00 ± 0.01	105 ± 1
1.87 Cr (VI); 6.20 Cr (III)	1.85 ± 0.01	99 ± 1	6.15 ± 0.03	99 ± 1

	Cr^{VI}pg/g	Cr^{III}pg/g
LOD(calculated from calibrations)	0.38	0.20

ThermoFisher SCIENTIFIC

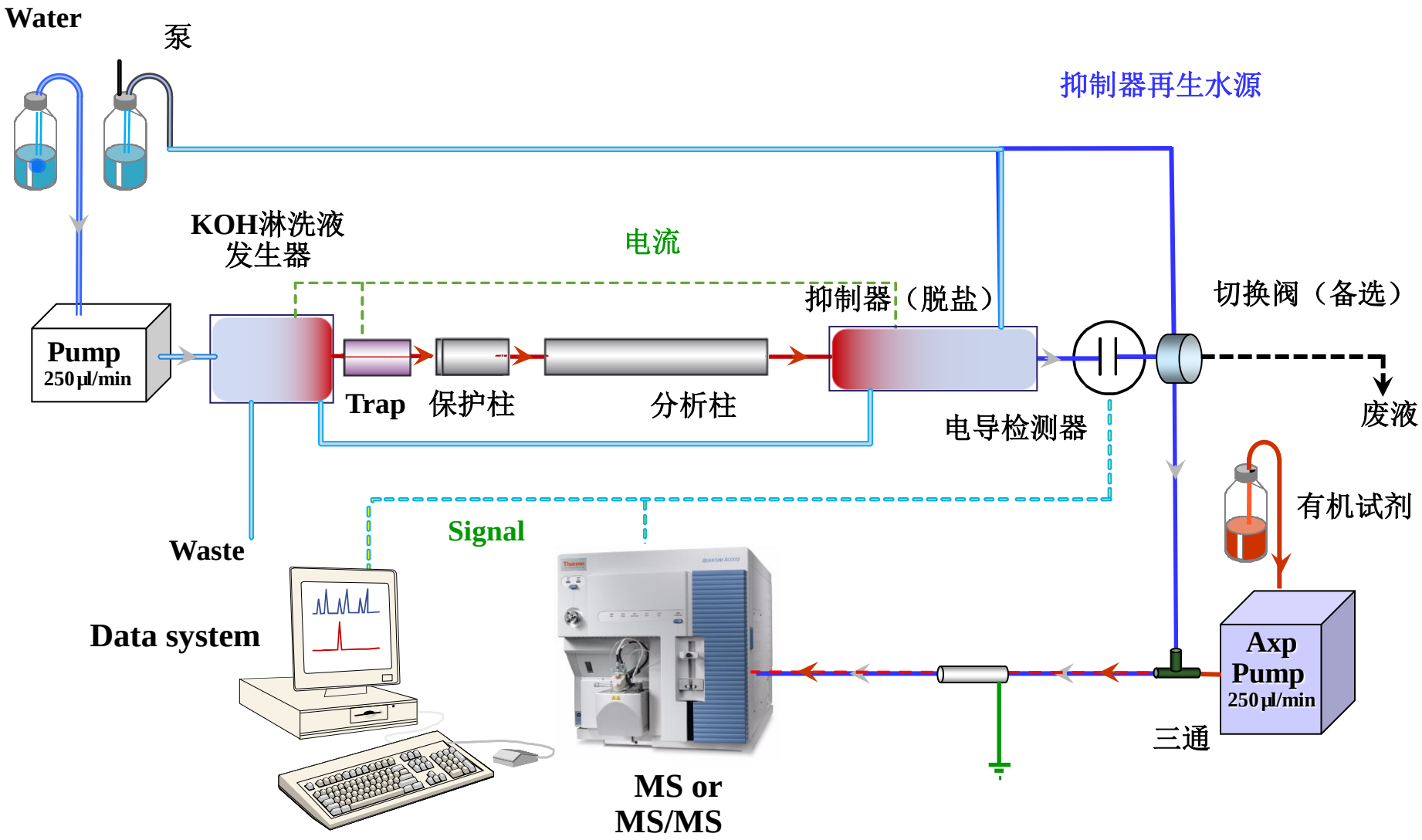
IC-ICPMS联用测定十种砷形态

	Thermo Scientific
Instrument	iCAP Qc (He KED)
Pump	ICS-5000
Column	AS-7 (250 x 4 mm)
Mobile Phase	5mM, 200mM $(NH_4)_2CO_3$, gradient elution
Flow (mL/min)	0.3
Injection vol (uL)	20



ThermoFisher SCIENTIFIC

IC-MS 联用——分离加定性



ThermoFisher SCIENTIFIC

IC-MS 联用技术在环境分析中的应用

- 污泥样品中痕量高氯酸盐的分析
- 土壤中氟乙酸、亚硝酸的分析
- 草甘膦及其代谢产物分析
- 饮用水中消毒副产物的测定
- 湖底底泥中的痕量亚磷酸盐的测定
- ……

ThermoFisher SCIENTIFIC

美国EPA 方法 6860

PERCHLORATE IN WATER, SOILS AND SOLID WASTES USING ION CHROMATOGRAPHY/ELECTROSPRAY IONIZATION/MASS SPECTROMETRY (IC/ESI/MS OR IC/ESI/MS/MS)

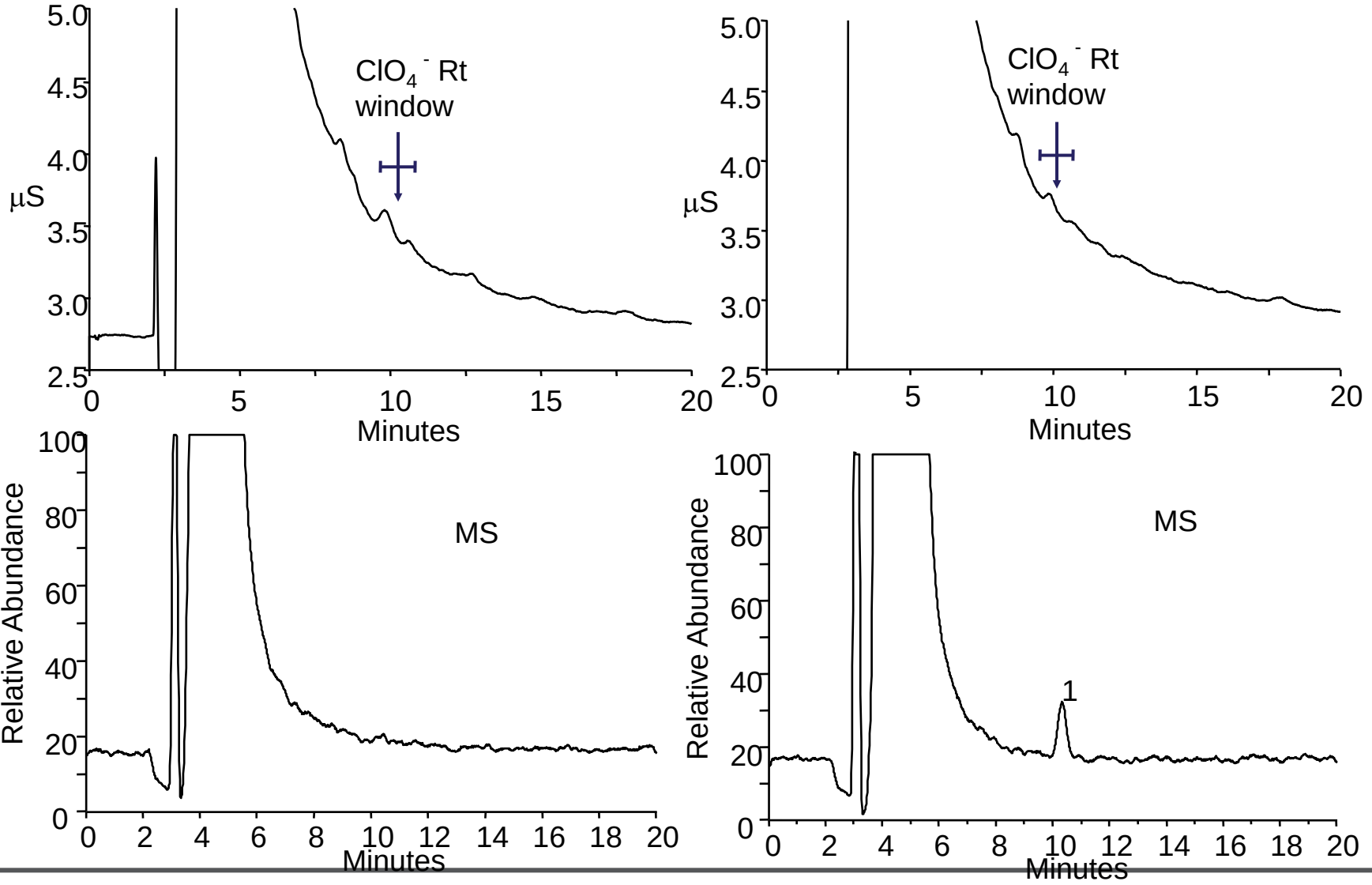
IC Parameters and Settings	
Injection Volume	100 µL
Columns:	IonPac® AG20 guard column IonPac® AS20 separator column
Eluent:	45 mM KOH • Isocratic • 0.3 mL/min
IC Oven Temperature:	30 °C
Conductivity Suppressor:	ASRS MS, 2 mm • External water mode, 15 psi • 50 mA
Matrix Diversion Time:	2-9 min
Auxiliary Pump:	90% CH_3CN • 0.2 mL/min

Mass Spectrometer Parameters and Settings	
ESI Polarity:	Negative
Cone Voltage:	70 V
ESI Probe Voltage:	-3 kV
ESI Probe Temperature:	400 °C
SIM Channels:	99, 101 and 107 *m/z*
SIM Span:	0.3 amu
Dwell Time:	0.3 sec for each channel
Nitrogen Pressure:	70 psi

Based on a Dionex Corp. ICS 2500 Ion Chromatography System and MSQ™ Plus Mass Spectrometric Detector

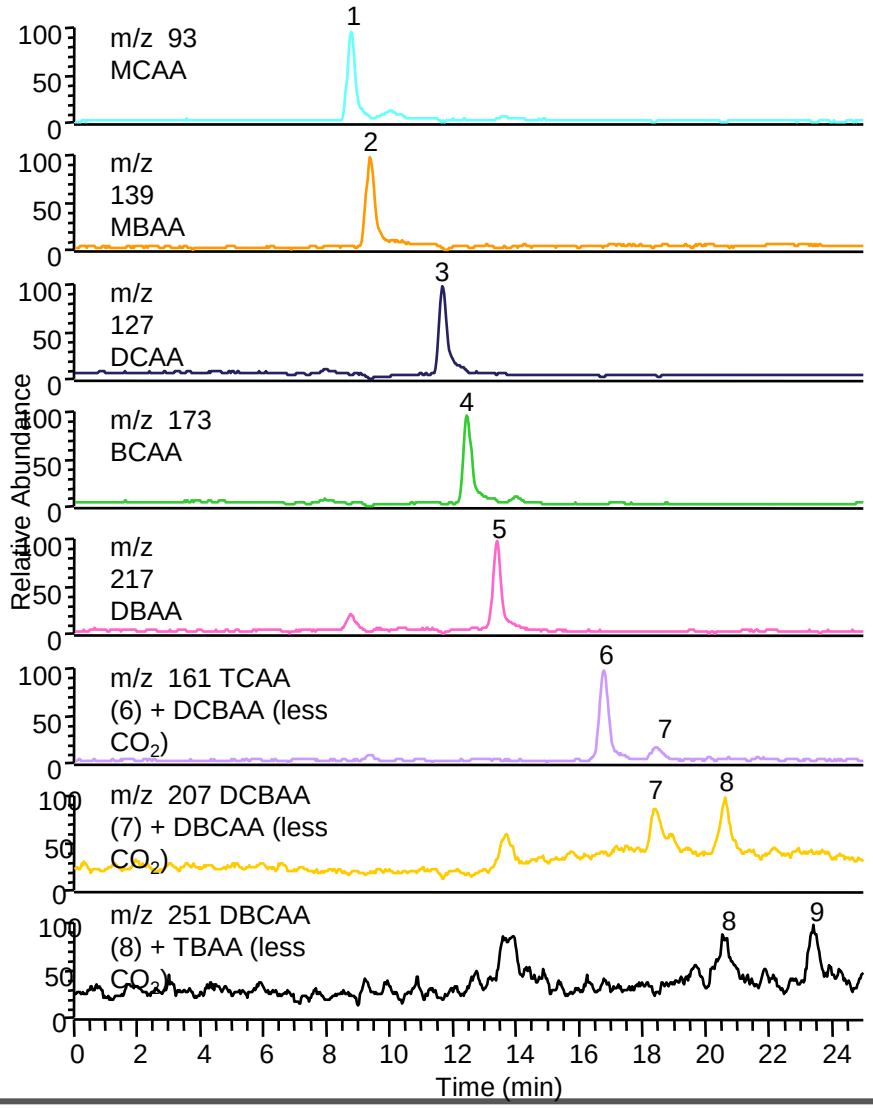
ThermoFisher SCIENTIFIC

废水中高氯酸盐的检测(CD和MS检测)-目标确定



ThermoFisher SCIENTIFIC

饮用水中卤代乙酸



Column: IonPac® AG16, AS16 (2-mm ID)

Eluent: 5 to 70 mM NaOH gradient

Flow Rate: 0.25mL/min

Suppressor: ASRS®, external water mode

Concentrator: TAC-LP1

Sample Volume: 5 mL

Detection: MS

MS Conditions: MSQ, -2.5 kV, 275 °C, SIM

Peaks:	SIM
1.MCAA	93
2.DCAA	127
3.Bromate	127
4.MBAA	137
5.TCAA	161
6.BCAA	173
7.DBAA	216.8
8.DCBAA	206.8
8.DBCAA	206.8
9.TBAA	251

ThermoFisher SCIENTIFIC

帮助我们的客户使世界…



更健康



更清洁



更安全

Thank you for your Attention

ThermoFisher SCIENTIFIC