

· 化学测定方法 ·

离子色谱法测定水溶性染料中常规
阴阳离子及重金属离子陈晓耕¹, 卢珩俊^{2,3}, 陈梅兰², 易忠胜³, 陈佳丽²

1. 景宁畲族自治县疾病预防控制中心, 浙江 景宁 323500; 2. 浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310015;

3. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004

摘要: 目的 建立测定水溶性染料中无机阴阳离子、重金属离子的方法。方法 用电导检测器(ELCD)的离子色谱法检测。结果 运用建立的方法对 11 种水溶性染料中 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 两种无机阴离子, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 三种无机阳离子离子及 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 两种重金属离子进行分析测定, 取得了较为理想的结果。结论 该方法简便、可靠, 可实现对多种离子进行测定, 适用于实际生产过程中对水溶性染料的质量控制。

关键词: 水溶性染料; 离子色谱; 阴阳离子; 重金属离子

中图分类号: O657.7⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1004-8685(2013)11-2460-03

Determination of conventional cations, anions and heavy metal ions in
water – soluble dye by ion chromatographyCHEN Xiao – geng^{*}, LU Heng – jun, CHEN Mei – lan, YI Zhong – sheng, CHEN Jia – li^{*} Jingning County Center for Disease Control and Prevention, Jingning 323500, China

Abstract: Objective A rapid and practical method was established for direct detection of seven common inorganic anions, cations and heavy metal ions (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}). **Methods** Eleven water – soluble dyes were detected by ion chromatography with ELCD detector. **Results** Eleven kinds of water – soluble dye samples have been developed with TOSOH IC – 2010 system equipped with three different chromatographic columns. Complete separations of those common anions and cations demonstrated within 30 minutes respectively. The present method was successfully applied to the determination of inorganic anions and cations in this 11 kinds of water – soluble dye samples. **Conclusion** This is a practical method for on – line quality monitoring of inorganic anions and cations in the productive process of water – soluble dye.

Key Words: Water – soluble dye; Ion chromatography; Ions; Heavy metal ion

纺织品的数码喷墨印花技术是通过数码控制的喷嘴, 在需要染料的部位, 按需喷射相应的染液微点, 许多微小的点组成所需花型, 达到视觉上色彩连贯一致、花型逼真的效果。与传统印花相比, 数码喷墨印花几乎不存在对花及套色准确性问题, 无论何种花型、多少种套色, 全部以直接印花方法完成, 图案套色精确, 不会存在传统印花中叠印产生的第三色问题^[1]。

喷墨印花技术无需制版, 染料消耗量少, 几乎无染化料浪费, 无废液废水, 耗能低, 有利环保污染小, 且能灵活应用, 适应于小批量、多品种的生产要求^[2~4]。喷墨打印及纺织品喷墨印花墨水中所用的水溶性染料对盐的含量有严格的限制。水溶性染料中盐含量是墨水生产中需要控制的一项重要指标, 采用膜分离或化学法可除去大部分盐, 做成墨水后

剩余的微量盐对墨水的应用性能及设备的损害仍有着不可忽视的影响^[5]。

经典的化学分析法由于染料本身的颜色会对指示剂产生干扰从而影响准确度, 且染料中无机阴阳离子的含量很低, 使用经典方法测定误差极大。因而产业的发展亟待建立一套适用于测定这些水溶性染料中微量无机阴阳离子的定量分析解决方案。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂 东曹 TOSOH IC – 2010 离子色谱仪, 仪器带有自动进样系统及柱温箱, 分析柱系统: TSK guard column Super IC – AZ + TSK gel Super IC – AZ (4.6 mm. I. D. × 15 cm), TSK guard column Super IC – C HS + TSK gel Super IC – Cation HS (4.6 mm. I. D. × 15 cm), TSK gel IC – Cation – SW (4.6 mm. I. D. × 7.5 cm)。

磷酸钠、硫酸钠、氯化镁、氯化钙、硫酸铜、硫酸锌均为国产分析纯试剂。配制淋洗液用碳酸钠、碳酸氢钠、18

作者简介: 陈晓耕(1971 –), 男, 大专, 主管技师, 主要从事理化检测工作。

-冠醚-6、组氨酸、乙二胺、柠檬酸为优级纯试剂。实验洗涤用水为普通去离子水,淋洗液配制用水为超纯水(18.2 MΩ, Millipore Milli-Q system, Bedford, MA, USA)。

1.2 实验方法 11 个不同批次、不同颜色的水溶性染料中,4 种为粉体,7 种为液体。粉体染料先溶于一定体积的超纯水,然后经 0.45 μm 孔径的水系滤头过滤,以去除不溶性杂质,对于部分较为黏稠的液体染料,为避免堵塞自动进样器及分析系统管路,也需根据黏稠程度用不同体积的超纯水进行必要的稀释,最后对每个样品溶液或样品稀释液分别过膜,配制成较低浓度的样品稀释液放入样品瓶由自动进样器进样分析。

1.3 色谱条件

1.3.1 无机阴离子 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 淋洗液:1.9 mmol/L 碳酸氢钠与 3.2 mmol/L 碳酸钠混合溶液,分析柱系统:TSK guard column Super IC-AZ + TSK gel Super IC-AZ (4.6 mm. I. D. ×15 cm),填料粒径 4 μm,进样量 30 μl,流速 0.5 ml/min,电导检测器量程 500 μS/cm,阴离子胶抑制模式电导检测;

1.3.2 无机阳离子离子 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 淋洗液:3.0 mmol/L 甲磺酸,0.4 mmol/L 18-冠醚-6 和 0.2 mmol/L L-组氨酸混合溶液,分析柱系统:TSK guard column Super IC-C HS + TSK gel Super IC-Cation HS (4.6 mm. I. D. ×15 cm),填料粒径 3 μm,进样

量 30 μl,流速为 0.7 ml/min,电导检测器量程 500 μS/cm,阳离子胶抑制模式电导检测。

1.3.3 重金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 淋洗液:2.2 mmol/L 乙二胺与 10 mmol/L 柠檬酸,分析柱系统:TSK gel IC-Cation-SW (4.6 mm. I. D. ×7.5 cm),填料粒径 5 μm,进样量 100 μl,流速 1.0 ml/min,电导检测器量程 5000 μS/cm,非抑制模式直接电导检测。

2 结果

2.1 方法线性范围、重现性和检出限 在最佳分析条件下,7 种离子的线性范围(PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 离子的标准曲线由测定浓度分别为 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 2.0 mg/L, 5.0 mg/L, 10.0 mg/L, 20.0 mg/L 和 25.0 mg/L 的标准溶液制得, Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子的标准曲线由测定浓度分别为 0.1 mg/L, 0.2 mg/L, 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 2.0 mg/L, 5.0 mg/L, 10.0 mg/L 和 20.0 mg/L 的标准溶液制得, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的标准曲线由测定浓度分别为 2.0 mg/L, 2.5 mg/L, 3.0 mg/L, 4.0 mg/L, 5.0 mg/L, 8.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的标准溶液制得)、重现性(相对标准偏差, PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子用 0.5 mg/L 的标准溶液, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子用 3.0 mg/L 的标准溶液重复进样 8 次求得)及检出限($S/N = 3$)如表 1 所示,表 1 中 Y 为峰面积($\mu\text{S} \cdot \text{min}$),X 为质量浓度(mg/L)。

表 1 线性范围、重现性及检测限

分析物	线性范围(mg/L)	线性方程	相关系数(R ²)	检出限 LOD(μg/L)	相对标准偏差 RSD(%, n=8)
PO_4^{3-}	0.1-25	$Y = 5.6843X - 0.3387$	0.9990	0.259	9.75
SO_4^{2-}	0.1-25	$Y = 20.935X - 2.0678$	0.9995	0.070	3.16
Na^+	0.1-20	$Y = 24.990X - 1.2086$	0.9997	0.056	1.50
Mg^{2+}	0.1-20	$Y = 56.140X - 13.964$	0.9994	0.025	1.12
Ca^{2+}	0.1-20	$Y = 24.386X + 1.5548$	0.9992	0.058	7.93
Cu^{2+}	2.0-10	$Y = 4.8529X - 7.4240$	0.9993	4.412	3.06
Zn^{2+}	2.5-10	$Y = 5.3207X - 3.1366$	0.9999	4.024	4.47

2.2 样品分析及加标回收率 为考察方法在实际应用中的适用性,同时也为考察基体对测定的影响,在最佳分析条件下,对 11 个不同批次、不同颜色的水溶性染料样品中的 7 种离子进行测定,为便于操作,选择其中 3 个液体样品分别进行 7 种离子的加标回收实验,所得结果见表 2,加标回收率见表 3。

表 2 11 种水溶性染料中 7 种离子浓度

染料	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
红(液体)	30.31	121.2	7975	40.66	46.16	ND	ND
红2(液体)	25.11	173.8	7752	13.89	21.19	ND	ND
红2-1(液体)	27.97	78.12	8314	6.703	19.01	ND	ND
红3(液体)	9.332	46.82	15770	90.51	ND	ND	ND

续表

染料	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
红3-1(液体)	ND	123.2	1047	ND	ND	ND	ND
黑1(液体)	1072	1561	10140	10.75	7.90	ND	ND
黑3(液体)	41.25	1498	4557	21.04	229.2	ND	ND
黄1(固体)	77.43	50.02	8439	0.053	ND	ND	ND
蓝1(固体)	610.3	1840	19240	ND	ND	ND	ND
红1(固体)	ND	400.3	31400	ND	68.24	ND	ND
红4(固体)	1325	350.4	62140	ND	ND	ND	ND

注:液体染料样品浓度单位 mg/L,固体染料样品浓度单位 mg/Kg,ND 表示未检出。

之间,在中浓度水平时,各农药水平加标回收率在 75.1%~94.7% 之间,相对标准偏差在 1.9%~6.4% 之间,在高浓度水平时,各农药水平加标回收率在 78.3%~116% 之间,相对标准偏差在 2.4%~5.8% 之间。

2.5 实际样品测定 利用所建方法测定果蔬样品 15 个种类共 45 件,共定性检出 1 个苹果样品中含敌敌畏,2 个草莓样品分别含有氧化乐果及敌敌畏,1 个韭菜样品中含甲拌磷,2 个油麦菜中含有乐果,1 个油菜中含有氧化乐果。使用气相色谱-质谱方法检测阳性样品,结果与本文方法检测结果一致。配制相关的混合标准系列,使用 DM-5 色谱柱对阳性样品定量测定,并同条件进行低中高三个浓度加标实验,回收率在 82%~113% 之间,其 6 次平行测定结果相对标准偏差 <8%,表明该法在实际样品测定中效果较好。

3 结 论

果蔬样品匀浆后采用乙腈提取,浓缩定容后经 QuEChERS 农残净化管净化,再用气相色谱双柱分离后经 FPD 检测器进行定性及定量检测,建立了果蔬样品中 25 种有机磷农药的检测方法。在选定的色谱条

件下,DM-5 柱上甲基毒死蜱及甲基对硫磷、毒死蜱及对硫磷重叠,但在 DM-1701 柱上分离良好;DM-1701 柱上,甲基毒死蜱及乐果、杀扑磷及丙溴磷重叠,但在 DM-5 柱上分离良好;其它农药在两柱上均分离良好。在 0.10、0.50、1.00、2.00、5.00 (mg/L) 内各组分有良好的线性,方法检出限为 0.007 mg/kg~0.02 mg/kg 之间,回收率在 72.8%~116% 之间,相对标准偏差在 1.9%~9.7% 之间。该方法大大简化了前处理步骤,提高了定量的准确性,适用于果蔬样品中 25 种有机磷农药残留量的检测。

参考文献

- [1] GB/T 5009.20-2003. 食品中有机磷农药残留量的测定[S].
- [2] NY/T 761-2008. 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定[S].
- [3] 李继革,王玉飞,范建忠,等. 固相萃取-双柱双检测器-气相色谱法测定蔬菜中 55 种有机磷农药残留[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(11):2711-2715.
- [4] 熊英,杨英俊,康月琼,等. 蔬菜中 13 种有机磷农药残留量的双柱法气相色谱测定[J]. 西南农业学报,2009,22(2):528-531.
- [5] 杨海玉,俞英,郑秀丽,等. 固相萃取法与基质固相分散法在橙子中有机磷农药残留分析的应用[J]. 色谱,2008,26(6):744-748.

收稿日期:2013-04-01

(上接第 2461 页)

表 3 水溶性染料中 7 种离子加标回收率

分析物	含量(mg/L)	加标水平(mg/L)	回收率区间(%) (n=3)
PO ₄ ³⁻	30.31	0.3	89.4~109.2
SO ₄ ²⁻	121.2	1.0	91.6~112.3
Na ⁺	7975	8.0	96.7~106.8
Mg ²⁺	40.66	0.4	98.6~101.1
Ca ²⁺	46.16	0.4	94.2~105.9
Cu ²⁺	ND	5.0	90.3~117.8
Zn ²⁺	ND	5.0	86.9~107.2

注:液体染料样品浓度单位 mg/L,固体染料样品浓度单位 mg/kg,ND 表示未检出。

3 结 论

通过以上实验数据数据可得,本文建立的方法适用于水溶性染料样品中 PO₄³⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等常规阴阳离子的检测。但由于检测 Cu²⁺、Zn²⁺ 时使用非抑

制模式,故仪器检出限较阴阳离子要高,导致灵敏度下降,样品中无可辨别出的峰。关于重金属离子的抑制模式的检测将会在后续研究中继续跟进。所有离子的加标回收率均在 86%~120% 之间,符合测定的预期。峰面积的相对偏差均小于 10%,重现性较好,方法稳定可靠,可用于实际生产。

参考文献

- [1] 陈美芬. 离子色谱测定水溶性染料中的微量钙镁离子[J]. 染料与染色,2011,48(3):57-59.
- [2] 唐志翔. 纺织品喷射印花技术开发的回顾和展望[J]. 染整科技,2002,(1):8-11.
- [3] 陈荣圻. 喷墨印花用印墨[J]. 印染,2001,28(12):38-45.
- [4] 房宽峻. 数字喷墨印花技术(一)[J]. 印染,2006,32(18):44-48.
- [5] 高嘉新,姜欣,温卫东. 离子色谱在测定水溶性染料中微量盐的应用[J]. 染料与染色,2008,45(3):54-55.

收稿日期:2013-04-07