

免试剂离子色谱测定阳离子中的离子抑制器应用研究

曾爱民 吴谋成

(武汉产品质量监督检验所 武汉 430015)

摘 要 采用离子色谱法对矿泉水中的七种阳离子进行了定量分析研究,探讨了离子抑制反应对阳离子测定的影响以及阳离子响应电导和抑制电流强度的关系。实验中以选定的分析条件,测定了矿泉水中的七种阳离子进行了定量分析,测定了阳离子的回归方程、相关系数、线性范围、检测限和相对标准偏差。实验结果显示各个化合物回归方程的相关系数 r 为0.9943~0.9999,峰高相对标准偏差RSD%在0.80%~2.20%,回收率为93%~102%,满足定量分析要求。

关键词 离子色谱法;离子抑制器;阳离子;测定;矿泉水

中图分类号 0657.7+5

The Effect of the Suppressor on the Determination of Cations by RFIC

Zeng Aimin, Wu Moucheng

(Wuhan Production Quality Inspection and Supervision Station, Wuhan 430015, China)

Abstract A method using ion chromatography was set up for quantitative determining 7 cations in natural mineral water, the effect of the suppressor on the determination of cations was studied and the relationship between response conductivity of cations and suppressor current intensity was discussed. The regression equation, correlation coefficients and relative standard deviation (RSD) under different suppressor current intensity were obtained. The optimized suppressor current intensity was 40mA, correlation coefficients of 7 cation were between 0.9943-0.9999, peak height RSDs were less than 2.20%, the recoveries were 93% to 102%.

Key words ion chromatography; ion suppressor; cation; determination; mineral water

1 引言

离子色谱法在矿泉水中碱金属、碱土金属离子测定的应用的也日趋成熟^[1-3]。抑制反应是构成离子色谱的高灵敏度和选择性的重要因素^[4]。自动连续再生抑制器因其有不需化学试剂和再生抑制器,抑制容量大等特点,现在广为使用,而电流的大小是抑制器使用的一个重要指标,同时也直接影响到抑制效果。本文挑选仪器分离条件,进而探讨抑制反应对阳离子测定的影响和阳离子响应电导和抑制电流强度的关系,并将结果应用到实际样品矿泉水的测定中。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

仪器:美国Dionex ICS90离子色谱仪, Dionex RFC淋洗液发生器, Chromeleon 色谱工作站, DS-5 型电导检测器, CSRS-I (4mm) 抑制器, 色谱柱为 IonPacCG16 保护柱(3mm × 50mm)。

2.2 实验条件

淋洗液:采用RFC产生的高纯甲基磺酸溶液(18mmol/L);流速:0.55mL/min;自动再生抑制电流根据实验要求所设定;进样量25 μL。标准试剂储备液均购自国家标物中心,使用时稀释自所需浓度的标准

使用液。溶液都用18.3M Ω·cm的二次去离子水配制。

3 结果与讨论

3.1 抑制电流对峰形的影响

采用固定淋洗液浓度18mmol/L,改变抑制器电流,发现抑制器电流的大小对一价阳离子分离效果和峰形等影响不大,而对二价阳离子影响较大。抑制电流过小,将使背景电导过高,灵敏度过小;抑制电流过大,抑制器产生氢氧根浓度过高,氢氧根与二价阳离子形成弱电离化合物,造成峰展变宽,响应变小。图1表示不同电流下标准阳离子色谱图的比较。

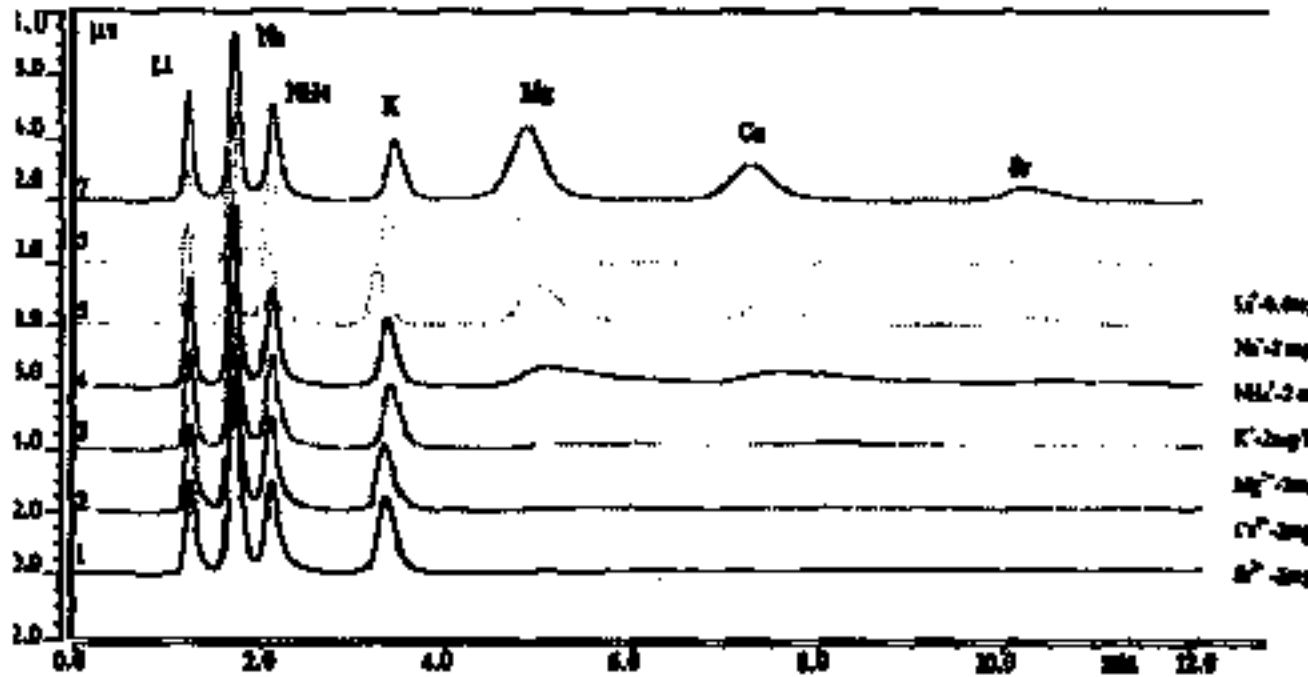


图1 不同抑制电流强度下的阳离子标准色谱图

曲线对应的抑制电流各为:7-40mA, 6-35mA, 5-50mA, 4-55mA, 3-60mA, 2-70mA, 1-80mA

收稿日期:2005-04-07

作者简介:曾爱民,高级工程师,主要从事食品安全质量检验方法研究和开发。

现代科学仪器 2005 2

3.2 重现性比较

在不同的抑制电流下,连续进样8次,进行重现性考察,结果如表1,从表1可以看出电流对抑制效果影响较大,在所选定的实验条件下,得到最大峰高的40mA的抑制电流是最佳的。

表1 不同电流下各种阳离子峰的相对标准偏差

阳离子 component	峰面积 RSD%				峰高 RSD%			
	35mA	40mA	50mA	55mA	35mA	40mA	50mA	55mA
Li ⁺	1.03	0.62	2.00	3.87	2.22	0.80	2.53	1.65
Na ⁺	3.09	1.62	2.84	1.92	2.00	1.12	3.12	1.22
NH ₄ ⁺	0.95	0.58	0.71	3.43	1.20	0.82	0.50	1.35
K ⁺	6.46	1.80	1.04	4.68	1.89	1.09	2.08	1.40
Mg ²⁺	3.83	3.70	3.78	8.24	0.60	1.42	6.15	9.37
Ca ²⁺	6.69	3.70	4.25	12.8	2.85	1.86	5.75	15.09
Sr ²⁺	15.694	2.556	6.632	13.549	9.079	2.200	4.061	8.694

3.3 线性关系和检出限

40mA抑制电流下的线性较为理想,二价阳离子的线性关系也满足测试要求。最佳条件下的相关系数较好,特别是二价阳离子。在选定条件下, Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺的检出限分别为0.0008 mg/L, 0.0002 mg/L, 0.004mg/L, 0.001mg/L, 0.004mg/L, 0.0001mg/L, 0.0001mg/L。其峰面积对阳离子浓度的线形回归方程分别是: Li⁺ Y1 = 1.1555X - 0.052, 相关系数为0.9998; Na⁺ Y1 = 0.3853X + 0.0369相关系数为0.9943; NH₄⁺ Y1 = 0.1951X + 0.1667相关系数为0.9984; K⁺ Y1 = 0.2393X - 0.0488相关系数为0.9994; Mg²⁺ Y1 = 0.6538X - 0.1517相关系数为0.9997; Ca²⁺ Y1 = 0.3962X - 0.0841相关系数为0.9996; Sr²⁺ Y1 = 0.1619X - 0.0325相关系数为0.9996。

3.4 样品测定

市场上购买两个品牌矿泉水,选用最佳的实验条件,40mA的抑制电流下,直接进样离子色谱仪测定矿泉水中的Li⁺和Sr²⁺。

表3 实际样品测定结果

样品编号	阳离子	含量(mg/L)	加标回收率%
A	Li ⁺	0.04	101
	Sr ²⁺	0.20	94
B	Li ⁺	0.30	98
	Sr ²⁺	0.35	96

可以看出,在所选定的色谱条件下,应用于实际样品,回收率在94%~101%之间,同时以CG16保护柱为分离柱,大大缩短了测试的时间,能很好地应用到环保和食品工业水质检验中。

3.4 机理探讨

阳离子测定受抑制器的影响较大,其中抑制电流的大小是影响最大的。我们探讨了阳离子响应电导和抑制电流强度关系,推导如下。

电解中发生反应: $H_2O \xrightarrow{电} H^+ + OH^-$ (1) 式中: ΔH :

反应的焓,抑制反应中除了发生酸碱中和反应,还发生以下反应: $M^{n+} + nOH^- \rightleftharpoons M(OH)_n$ (2)

根据功和焓的关系,可以得到:

$$[H^+] = \frac{I^2 R t}{\Delta H} = \frac{I^2 R t}{\Delta H F t} = \frac{I^2 R}{\Delta H F} \quad (3)$$

式中 R: 抑制器工作时的电阻; T: 单位时间; I: 抑制电流(电解电流); F: 流速。

注: 公式推导只考虑均匀含 Mⁿ⁺ 离子的溶液。

由平衡反应(2)我们可以得到如下关系:

$$K_{sp} = (a-x) \left(\frac{I^2 R}{\Delta H F} - nx \right)^n \quad (4)$$

式中: K_{sp}: 反应(2)的平衡常数; a: Mⁿ⁺的总含量; x: 反应(2)中 Mⁿ⁺所反应掉的量,进一步,峰面积或峰高与浓度成正比, $A \propto H = k(a-x)$ (5)

式中: k: 一个比例系数。

整理以上方程,可以得到最后关系:

$$K_{sp} = \frac{A}{k} \left(\frac{I^2 R}{\Delta H F} - na + \frac{nA}{k} \right)^n \quad (6)$$

可以看出, A 或 H 是和 I 有一定紧密联系的。式(6)中只有 A 和 I 是不定数,其他数值在选定的对象下,是不变的,所以电流 I 的改变将会直接影响到 A 和 H 的改变。

4 结论

从实验的现象出发,考察不同抑制条件下分离效果,阳离子测定中,抑制电流的影响是很大的,最佳的电流是能使背景电导降低到一个合理的位置,同时不至于降低被测阳离子(特别是二价阳离子)的实际活度。结果如下: 1) 在固定淋洗液浓度18mmol/L时,改变抑制器电流,发现电流的大小对一价阳离子分离效果和峰形等影响不大,而对二价阳离子影响甚大。而抑制电流在40mA条件下的相对标准偏差较为理想,能满足对 Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺分析测试要求。2) 在选定条件下, Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺的检出限分别为非常低,线性方程的 r² 大于 0.999。快速测定水中的实际样品结果表明,回收率在94%~101%之间。

参考文献

- [1] N Gros, B Gorenc. Expert system for the ion chromatographic determination of alkali and alkaline earth metals in mineral waters. J. Chromatogr. A, 1995, 697, 31-43
- [2] Peter Hajos. Ethylenediamine as eluent component in cation chromatography. Predictive and comparative study for analysis of alkaline earth ions. J. Chromatogr. A, 2002, 955, 1-8
- [3] 李晓莲, 杜苏趁. 离子色谱法测定水中的 Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺. 中国环境卫生, 2004, 7(1): 47
- [4] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用, 化学工业出版社, 2000, 281