

戴安 (DIONEX) 园地

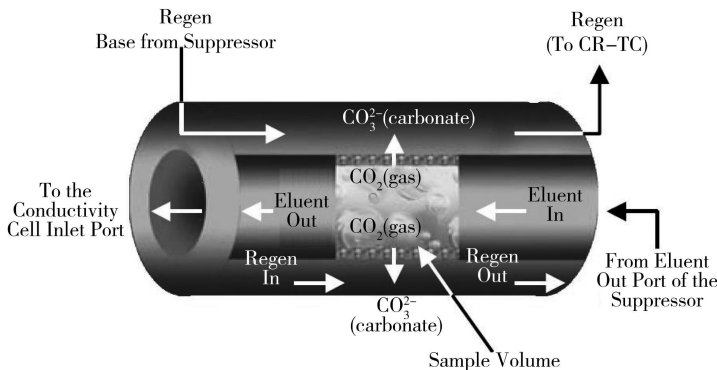
使用碳酸根去除装置 (CRD) 减小阴离子 测定中碳酸根的干扰

由于大气中二氧化碳的溶解从而使得水或者水溶液中必然存在碳酸根。当使用离子色谱法而以氢氧化物和硼砂为淋洗液来分析样品时, 样品中的碳酸根会与待测离子 (如亚硝酸根、溴、硫酸根或高氯酸根) 共淋洗从而干扰其定量。以氢氧化物和硼砂为淋洗液的离子色谱分析中, 碳酸根的污染往往由淋洗液或样品引入。由于碳酸根可以作为淋洗液, 流动相中不同含量的碳酸根使得配制出的淋洗液也有所不同, 因而导致了保留时间的变化和峰面积重现性的变差。使用戴安带有 CR-ATC 的只加水离子色谱 (RFIC) 系统可以在很大程度上消除碳酸根污染。直到最近, 样品即使未经过可能污染样品的处理步骤, 其中的碳酸根也不能被完全消除。而现在, 通过使用碳酸根去除装置 (Carbonate Removal Device, CRD) 就可以去除色谱图中的碳酸根峰, 且无损样品也无需增加样品前处理步骤。

本文主要介绍 CRD 的工作原理、操作和安装, 着重显示出其在阴离子测定中的优势。同时也展示了 CRD 在三个典型应用中的重要作用。

1 CRD 的原理与操作

CRD 是一个以膜为基础模块, 它通过气透性膜传输二氧化碳。碳酸根离子以二氧化碳的形式经过抑制后, 在检测前从样品中去除, 从而改善了分离和待测离子的定量。CRD 的细芯毛细膜管膜上覆盖了一层二氧化碳可透过的硅脂涂层, 它通过利用碳酸与二氧化碳之间的平衡来去除二氧化碳, 从而去除掉碳酸根的峰。



CRD 被安装在 ASRS ULTRA II 抑制器和电导池之间。淋洗液和分离后的样品从色谱柱流出后进入抑制器。抑制器将碳酸根离子转变成碳酸后并与二氧化碳达成平衡。当抑制后的淋洗液流入到 CRD 并通过内部膜管时, 二氧化碳从膜中穿过。这就导致了平衡的破坏, 从而生成更多的二氧化碳。同时, 抑制器再生的废液通过 CRD 膜管的外表面时, 将二氧化碳又转变成碳酸根离子, 而碳酸根离子再被带入到废液中。

2 分析方法

2.1 仪器和试剂

Dionex ICS-2500 系统或者 ICS-3000 配有 RFIC 系统的 EG50 或者 EG 氢氧化钾淋洗液自动发生装置, 变色龙 (Chromleon) 6.6 色谱工作站。

乙酸、己二酸、乙醇酸、羟基异丁酸 (HIBA)、甲烷磺酸、草酸、柠檬酸、邻苯二甲酸、溴化钠、氯化钠、氟化钠、甲酸钠、硝酸钠、亚硝酸钠、碳酸钠、硫酸钠、氯酸钠、高氯酸钠、磷酸二钠 (注意: 所有试剂和标准都只使用 ACS 试剂级化合物)。

2.2 样品的前处理

I 型去离子水不经任何处理直接测定。超纯水中的痕量阴离子测定需要额外的步骤来维持无污染系统。在所有的样品准备和处理过程中必须佩戴无粉乙烯薄膜或丁腈手套。试剂瓶在使用之前必须用 I 型去离子水清洗 3 到 5 次后浸泡 24h。注射器清洗瓶中的去离子水应每天更新水。

Sunnyvale 市饮用水直接测定, 不经稀释和任何样品处理。饮用水中分别加入 5、10、15 和 20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸标准溶液, 移取 500、1000、1500 和 2000 μL 1.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸根储备液, 分别置于 120 mL 的聚丙烯瓶中, 然后用饮用水

稀释至 100.00g

A 品牌碳酸盐矿物质水在分析之前, 用脱过气的去离子水稀释五倍. 样品必须当天从同批次但从未开启的瓶中现制备.

2.3 仪器测定条件

超纯水中阴离子和有机酸 分析柱: IonPac AS15, 5 μm , 3 $\times$ 150 mm; 保护柱: IonPac AG15, 5 μm , 3 $\times$ 30 mm; 淋洗液条件: KOH (EG 产生) 梯度淋洗, 5—12 min, 7—60 mmol $\cdot$ L⁻¹; 检测方式: 抑制型电导, ASRS ULTRA II, 2 mm, 自循环模式, 电流 104 mA; 温度: 30℃; 流速: 0.7 mL $\cdot$ min⁻¹; 进样体积: 1000 μL ; CRD 微孔 2 mm.

饮用水中高氯酸 分析柱: IonPac AS16, 4 $\times$ 150 mm; 保护柱: IonPac AG16, 4 $\times$ 50 mm; 淋洗液条件: KOH (EG 产生) 等梯度淋洗, 65 mmol $\cdot$ L⁻¹; 检测方式: 抑制型电导 ASRS ULTRA II, 4 mm, 外接水模式, 电流 193 mA; 温度: 30℃; 流速: 1.2 mL $\cdot$ min⁻¹; 进样体积: 1000 μL ; CRD: 标准孔 4 mm

碳酸盐矿物质水 分析柱: IonPac AS18, 2 $\times$ 150 mm; 保护柱: IonPac AG18, 2 $\times$ 50 mm; 淋洗液条件: KOH (EG 产生) 梯度淋洗, 7—8 min, 22—40 mmol $\cdot$ L⁻¹; 检测方式: 抑制型电导, ASRS ULTRA II, 2 mm, 循环模式, 电流, 25 mA; 温度: 30℃; 流速: 0.25 mL $\cdot$ min⁻¹; 进样体积: 5 μL ; CRD 微孔 2 mm.

3 超纯水中的阴离子与有机酸

超纯水中痕量阴离子的分析主要涉及 ng $\cdot$ L⁻¹到 μg L⁻¹水平的阴离子测定. 碳酸根在这种非常洁净的基质中很容易被吸收, 是存在含量最高的阴离子, 会与硫酸根离子、己二酸、草酸根及其它阴离子共洗脱从而干扰测定. 我们使用 CRD 的主要目的是要显著降低样品的碳酸根离子峰, 从而改善痕量阴离子, 尤其是硫酸根和己二酸的测定. 我们首先利用 10 μg $\cdot$ L⁻¹的单标来确定 7 种无机阴离子和 8 种有机酸的保留时间, 之后再利用含有 1 μg $\cdot$ L⁻¹的氯离子、亚硝酸根、溴离子、硝酸根和硫酸根, 0.2 μg $\cdot$ L⁻¹的磷酸根, 0.3 μg $\cdot$ L⁻¹的乙醇酸根、醋酸根、甲酸根、羟基异丁酸、甲烧磺酸、己二酸、草酸根和邻苯二甲酸的混合标准来测定阴离子. 该标准分别在装有 CRD 和无 CRD 的情况下进行测定.

图 1 中所显示的就是 CRD 在混合阴离子和有机酸标准溶液中去掉碳酸根峰的效果. 在这些样品中, 碳酸根峰仍然是最大峰, 但是绝大多数的碳酸根都已被 CRD 去除 (85.6 $\pm$ 4.5%). 而已二酸只有在安装 CRD 时才能被检出. 结果同时也表明所有阴离子的保留时间都增大了 0.08 min 到 0.15 min 之间, 这是由于 CRD 的使用增大了系统的死体积.

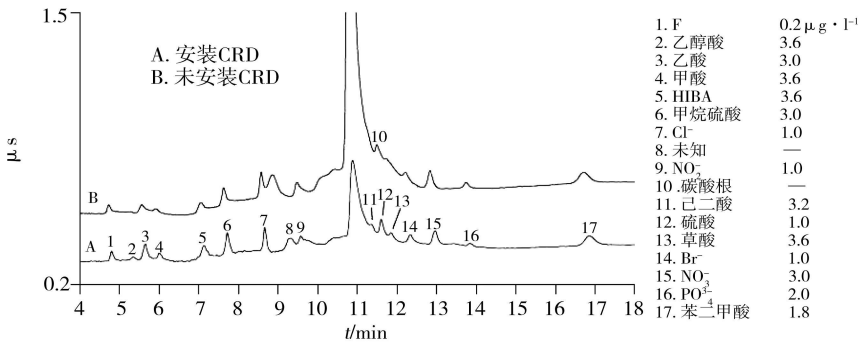


图 1 CRD 对超纯水中阴离子和有机酸测定的影响

4 饮用水中的高氯酸根

在 100—1000 mg $\cdot$ L⁻¹的碳酸根、氯离子和硫酸根存在的条件下, 经常被要求测定样品中数个 μg $\cdot$ L⁻¹的高氯酸根, 离子间的浓度比大约在 1:100000 到 1:1000000 之间. 氯离子、硫酸根和碳酸根被洗脱时能够出很大的峰, 而高氯酸根在峰的尾部 9.6 min 处出峰. 本应用中则主要通过使用 4 mm 的 CRD 来降低溶液中的碳酸根峰, 从而改善高氯酸根的检测. 高氯酸根加标量分别为 5 μg $\cdot$ L⁻¹和 25 μg $\cdot$ L⁻¹的水样在有、无 CRD 两种条件下进行了测定. 正如预期所想, 高氯酸根在 CRD 安装后能够晚一点被洗脱出峰. 因此, 可以预见柱效率随着 CRD 引起的死体积增加而降低. 但在本应用中, CRD 安装后的高氯酸根峰值效率仍然能够保持不变. 由于高浓度氯离子和硫酸根的存在, 很难计算出碳酸根的去除率, 但是从图 2 的色谱图中可明显观察到氯离子、硫酸根和碳酸根的共同离子峰有非常明显的变小.

为了更好地测量碳酸根离子的去除, 100 mg $\cdot$ L⁻¹和 500 mg $\cdot$ L⁻¹的碳酸根离子被添加到去离子水中, 然后分别在有、无 CRD 的情况下测定样品. 表 1 中的数据在这两个样品中有大于 86% 的碳酸根峰被去除.

表 1 CRD 对碳酸根峰的保留时间、峰面积和去除率 (n=6)

碳酸根加标样品	保留时间 /min	峰面积 / $\mu\text{S} \cdot \text{min}^{-1}$	去除率 /%
100 mg $\cdot$ L ⁻¹ 无 CRD	3.61 $\pm$ 0.01	10.8 $\pm$ 0.2	N/A
100 mg $\cdot$ L ⁻¹ 有 CRD	3.69 $\pm$ 0.01	1.51 $\pm$ 0.11	86.0 $\pm$ 0.9
500 mg $\cdot$ L ⁻¹ 无 CRD	3.89 $\pm$ 0.01	25.1 $\pm$ 0.4	N/A
500 mg $\cdot$ L ⁻¹ 有 CRD	4.01 $\pm$ 0.01	3.42 $\pm$ 0.13	86.4 $\pm$ 0.6

将 Sunnyvale 市饮用水中加入高氯酸根标准 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，使用本方法进行测定，安装和不安装 CRD 时都能得到很好的加标回收率，其分离谱图参见图 2。不安装 CRD 时，加高氯酸根标准 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $15\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Sunnyvale 饮用水的回收率分别为 $104\pm3\%$ 、 $106\pm2\%$ 、 $110\pm2\%$ 和 $112\pm1\%$ 。同样的样品在安装了 CRD 之后测定，回收率结果类似，分别为 $105\pm1\%$ 、 $108\pm2\%$ 、 $106\pm1\%$ 和 $108\pm1\%$ 。

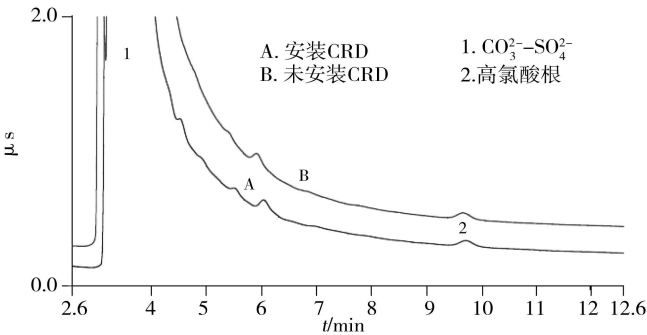


图 2 CRD 对 $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸加标的 Sunnyvale 饮用水测定的影响

5 碳酸化矿物质水

碳酸化矿物质水中都含有很高浓度的碳酸根离子，从而干扰到常规离子的测定。为获得可以接受的数据结果，样品必须在分析前脱除气体。但需要注意的是，在任何样品处理时都可能引起潜在的样品污染或降解。样品处理都需要几组对照样品来检验处理过程的正确性。

碳酸化矿物质水样品具有高 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的氟离子、亚硝酸根、溴离子、氯酸根和磷酸根， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平的硝酸根、碳酸根和氯离子和硫酸根。这些样品能用 IonPac AS18(2mm) 进行分离和抑制型电导进行检测。而通过本实验则主要说明 CRD 的使用，可以降低碳酸根浓度并提高在碳酸化矿物质水中低浓度水平阴离子的测定效果。通过手工配制的饮用水来模拟高 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的氯离子、碳酸根、硫酸根和 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的氟离子、亚硝酸根、溴离子和磷酸根，以及低 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的硝酸根样品。结果表明，CRD 有近似的碳酸根去除率，去除率在 $91.7\pm0.0\%$ 到 $98.8\pm0.4\%$ 之间（表 2）。

表 2 使用 CRD 去除模拟饮用水中碳酸根的结果

标准	无 CRD 峰面积 / $\mu\text{S}\cdot\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	有 CRD 峰面积 / $\mu\text{S}\cdot\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	去除率 /%
饮用水# 1a	1.28 ± 0.00	0.11 ± 0.01	91.7 ± 0.0
饮用水# 2b	1.64 ± 0.04	0.11 ± 0.01	93.5 ± 0.3
饮用水# 3c	2.65 ± 0.01	0.12 ± 0.00	95.4 ± 0.0
饮用水# 4d	3.82 ± 0.01	0.05 ± 0.02	98.8 ± 0.4

使用 CRD 检测了碳酸化矿物质水样品。Brand A 碳酸化矿物质水被标记为“低钠、含酸橙精华和其它天然香料的苏打矿物水”。此成分表明它含有矿物质、天然香料和 CO_2 。5 μL 进样就可以使分析柱过载，因此，我们用脱过气的去离子水将该样品稀释 5 倍。由于样品中的起始碳酸根浓度是波动的，碳酸根的去除率很难被测量，但是由图 3 可见，此数据间接表明了样品中有超过 98% 的碳酸根被去除。

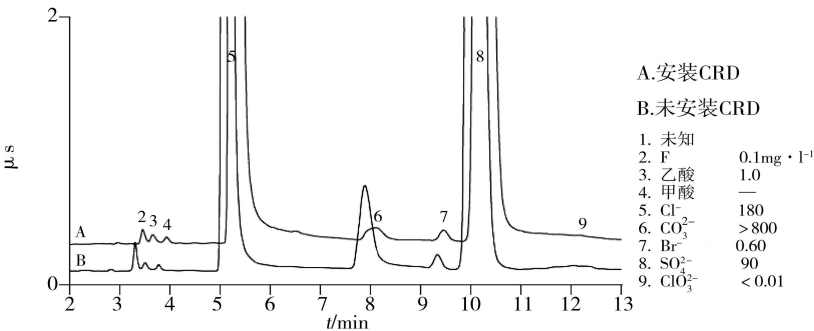


图 3 CRD 对 A 品牌碳酸化矿物质水中碳酸盐去除情况

综上所述，CRD 可用于去除绝大多数样品中的碳酸根，去除率在 86.0%—98.8% 之间。本文中的应用充分表明 CRD 可去除含有从 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 到 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的较宽浓度范围的碳酸根和待测物的样品中的碳酸根。CRD 可以与 EG、CR-ATC 和 ASRSULTRA II 抑制器配套使用，用于氢氧根淋洗体系的应用。同时 CRD 也适用于硼酸根的应用。

戴安(中国)有限公司供稿