

实验与技术

离子色谱法测定阴离子—基体氯的影响及其消除

沈莹 李增华

(徐州师范学院化学系, 221009)

离子色谱法简称IC, 1975年由Small提出(1), 发展快, 应用广, 迄今已能分析40多种阴离子, 并能测定碱金属、碱土金属及过渡元素, 而在阴离子方面尤为突出, 已成为阴离子分析的强有力手段。然而目前IC法的应用, 多数是浓度低的试样, 对于基体浓度大的样品, 报道较少。该法用于高浓度试液中微量组分测定, 也存在基体影响问题, 会掩盖邻近离子峰或使之展宽, 甚至分裂。

在自然界与生活中以及工业生产上, Cl^- 是最常见的离子, 因此常会遇到含基体氯高的试样。有的样品, 本身氯含量不高, 用盐酸消解或萃取, 会引入大量氯。IC法分析基体氯的干扰, 可采用扩散分离、在线除氯等技术以及加表面活性剂、改变淋洗液、改换检测器或分离柱、稀释试样、减少进样量与化学前处理等方法消除。现将前人工作择其有代表性的加以归纳, 以利IC法更有效更广泛地应用。

大量氯存在的影响

(一) 掩盖邻近峰 Hiroko Saitoh(2)用Yokokawa Hokushin 100型离子色谱仪(IC)电导器SAX-1柱 NaHCO_3 - Na_2CO_3 淋洗液测定腌菜中 NO_2^- , 由于存在大量 Cl^- , 使 NO_2^- 峰全被掩盖, 无法测定。

(二) 正的非组分峰 我们用Dionex 2010i型IC电导仪AS3柱碳酸盐淋洗液分析高盐试液中的 F^- , 发现色谱图前沿有正的非组分峰, 与 F^- 峰几乎完全重叠, 影响测氟。

(三) 峰的展宽 Tan(3)用Dionex 2020i型IC电导器AS3柱 Na_2CO_3 - NaOH 淋洗液测定矿物中As(V), 用 FeCl_3 - HCl 提取液, 大量 Cl^- 造成柱超容量。100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ As(V) 于 0.3 mol/L FeCl_3 -0.3 mol/L HCl 试液中, 峰微小又展宽, 测得量只有原值9%。中冈寿子(4)用Dionex 14型IC测定矿泉水中 F^- 、 Cl^- 与 Br^- , 大量 Cl^- 使 F^- 与 Br^- 峰都展宽, 展宽程度随 Cl^- 浓度增大而增加。

(四) 峰的失真与分裂 大量 Cl^- 不但使邻近峰展宽, 甚至造成失真或分裂。Law(5)用Waters M45型输液系统HPLC Hamilton PRP-X100柱 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ - $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ - Na_2SO_4 淋洗液测定尿中所加的甲肿酸(MMA)及As(V), 用ICP-AES光谱仪检测, Cl^- 用电化学 ($\Delta\text{g}/\text{AgCl-Pt}$) 检测器检测, 发现大量 Cl^- 使 MMA 峰分裂, 提出分离柱表面原位微界变化 (in-situ micro-environmental change) 解说。大量 Cl^- 进入柱, 会取代离子交换剂表面淋洗离子, 扰乱柱的表面。开始时进入柱中样液层离子强度远大于流动相中离子强度, 高浓度 Cl^- 起淋洗作用, 使被淋洗的 MMA 移动很快。随着 Cl^- 在柱中迁移, 其浓度逐渐下降, 使 MMA 在柱中移动速度减慢, 最后 MMA 移动完全受原淋洗液控制。因而 MMA 在整个色谱过程中移动速度一直在变化。柱中处于不同位置的 MMA 受到不同程度淋洗, 前部分主要受 Cl^- 淋洗, 后部分受原淋洗液淋洗, 导致 MMA 峰分裂。分裂程度取决于 Cl^- 浓度, 即 Cl^- 与淋洗液离子强度之差, 见图1。Law收集柱后流出液进行质谱分析, 未发现有新物

Both gradient and isocratic elution are described for rapid selection of starting condition for modifier optimization in reversed-phase HPLC. Predicted accuracy is discussed for different gradient elution processes. An iterative approach

isocratic elution which has a good convergence has been proposed for those samples which do not suit for gradient elution. The validity of the methods was experimentally verified.

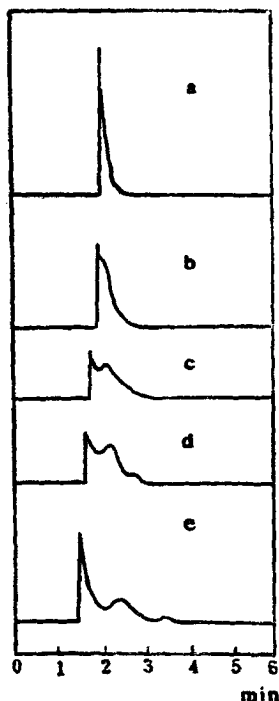


图1 氯对MMA峰分裂的影响
MMA浓度: 0.5mmol,
Cl⁻浓度(mmol)a.0.45,
b.4.1, c.24.6, d.71, e.213.

质, 证实是 MMA 峰分裂。

大量氯干扰的消除

(一) 扩散分离 奥谷忠雄(6)用东洋曹达 601 型 HPLC 电导器, Shodex IC 1-524A 柱, 邻苯二甲酸淋洗液测定海水中 F⁻, 大量 Cl⁻ 干扰, 用扩散分离技术消除。样液注入聚苯烃的扩散器外层, 内层充 NaOH 捕集液, 试样中加六甲基二硅氧烷(HMDS)的 HClO₄ 饱和溶液, 加盖室温放置过夜, F⁻ 与 HMDS 作用发生的三甲基氟硅烷, 被捕集在 NaOH 溶液中水解成 F⁻, 用 H⁺ 型离子交换树脂除 Na⁺ 后测 F⁻。F⁻ 检测限为 4μg/g。

(二) 在线除氯 Law(5)测定尿中砷, 大量 Cl⁻ 使 MMA 峰分裂, 采用浸 Ag⁺ 预柱在线除氯技术。将 AgNO₃ 溶液通过装有阳离子交换剂的柱, 联入色谱系统, 使 Cl⁻ 成为 AgCl 留于预柱被除去。Kehr(7)也用此技术消除大量 Cl⁻, 直接进样测定盐水中阴离子 NO₂⁻、NO₃⁻ 与 PO₄³⁻, 检测限达 3μg/g。这种预柱缺点几乎能将所有卤素除去, 且是消耗型。

(三) 表面改良剂 Law(5)使用浸 Ag⁺ 预柱在线除氯, 由于手续麻烦, 改用柱表面活性剂。利用阴柱表面改良剂有机胺上的烷基, 与离子交换剂上未反应的苯基, 发生疏水性基团相互间的吸引, 使带正电荷胺与苯基暂时连结, 产生密集层(denser), 在交换剂表面形成电荷层, 改良柱表面性质, 使其能容纳很高浓度阴离子, 消除大量 Cl⁻ 干扰。淋洗液中加入 2mmol 二丁基胺膦酸盐, 可消除 0.15mol/L Cl⁻ 引起的 MMA 峰分裂。Cl⁻ 浓度 1mol 则需 12mmol 胺。总之, 加胺使柱上有效交换位置远超过在此系统中阴离子浓度, 就能排除干扰。

(四) 改变淋洗液 Hiroko Saitoh(2)分析腌菜中 NO₂⁻, 改换淋洗液并调节其浓度, 使离子出峰时间改变, 减少 Cl⁻ 影响。将 4mmol NaHCO₃-4mmol Na₂CO₃ 改用 15mmol Na₂B₄O₇-1mmol Na₂CO₃ 淋洗液, NO₂⁻ 与 Cl⁻ 可相隔 4min 出峰。

(五) 改换检测器 Hiroko Saitoh 改变淋洗液测定腌菜中 NO₂⁻ 还不够理想, 再将电导检测改用紫外吸收检测, 可存在 200ppm Cl⁻ 不影响样中 NO₂⁻ 测定, 见图 2。海水中测定痕量 Br⁻, 将电

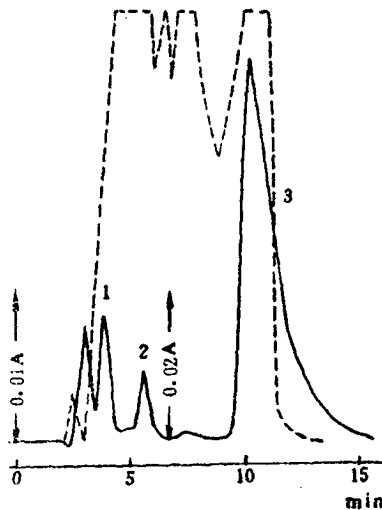


图2 腌菜提取液色谱图
淋洗液: 15mmol Na₂B₄O₇-1mmol Na₂CO₃
检测器:
-UV210nm, ...Cond.
1. Cl⁻, 2. NO₂⁻, 3. NO₃⁻.

导检测改为安培检测, 可在 1000μg/ml Cl⁻ 中测定 0.05μg/ml Br⁻(8)。

(六) 改换分离柱 离子交换剂碳链不同, 亲水性就不同, 故不同交换剂的柱的离子保留时间也

不同,甚至离子间出峰次序也会改变。如 Dionex AS9或AS4柱离子出峰次序为 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,而AS2柱 Br^- 、 NO_2^- 在 SO_4^{2-} 后出峰(8)。选用合适分离柱可减少离子间干扰。

(七) 稀释试样减少进样量 离子亲和力与 Cl^- 差异大的离子,稀释试样可消除一定程度的干扰。伊藤久昭(9)用Dionex 10型IC电导器SA-Dowex2交换剂柱碳酸盐淋洗液分析海水,试样稀释10倍,可测定样中 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ;但对树脂亲和力相近离子 NO_2^- 仍无效。另外,适当减少进样量,也可取得较满意结果。

(八) 前处理试样 Tan(4)测定矿物中As(V),将提取液稀释还不够理想,用 H^+ 型离子交换剂处理,先除 F^- 、 S^{2-} 、 Cl^- 成为HCl再蒸发除去。分析结果:5~200 $\mu g/ml$ As(V),回收率为90.8~112.5%。

结 语

试样中大量氯存在,对其它组分测定,会掩盖

邻近峰,造成后行峰展宽,甚至分裂,还会在图谱前沿出现正的非组分峰影响氟等测定,须采取适当技术消除干扰。本文所归纳基体氯的各种影响及消除方法,基本上也都适用于其它阴离子基体的IC法分析。

参 考 文 献

- (1) H. Small et al., Anal. Chem., 47,1501 (1975).
 - (2) Hiro'o Saitoh et al., 分析化学(日), 33(10),E441(1974).
 - (3) L. K. Tan et al., Anal. Chem., 57,1027 (1975).
 - (4) 中冈寿子等,分析化学(日), 30(10), T97 (1971).
 - (5) G. K. C. Law et al., Chromatographia, 22, 292(1976).
 - (6) 奥谷忠雄等,分析化学(日),36(3),169(1977).
 - (7) P. E. Kehr et al., LC-GC,4(11),1:18(1976).
 - (8) 牟世芬等,离子色谱,科学出版社,P48, P236, 1976.
 - (9) 伊藤久昭等,分析化学, 36(3),169(1977).
- (收稿日期: 1989年0月7日)

(上接128页)

表 2 两种方法测血清 Na^+ 重复试验(mEq/L)

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	8	10	11	12
色谱仪	143	144	142	144	145	142	142	142	143	143	139	140
电解质分析仪	140	144	144	144	144	144	143	143	142	142	141	139

表 3 两种方法测血清 K^+ 结果(mEq/L)

样 本	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
色谱仪	4.30	5.08	4.31	4.31	4.31	5.23	4.67	4.00	3.79	5.54	4.51	5.23	5.94	4.50
电解质分析仪	4.56	5.08	4.42	4.42	4.53	4.93	4.71	4.19	4.05	5.46	4.53	5.35	5.70	4.50

讨 论

我们认为采用《低压钠、钾快速分析离子色谱仪》测血清中 Na^+ 、 K^+ ,方法简便,具有灵敏度高、重复性好、性能稳定的优点,与用《BEC-KMANE4A电解质分析仪》测定血清 K^+ 、 Na^+ 的结果相比较,华西医科大学附属一医院儿科血液实

验室认为,二者结果十分接近,无明显差异,且该仪器价格低廉,耗血量少。因此,该仪器有一定的特色,具有向临床医学界普及、推广的价值。

要使我们所研制的《低压钠、钾快速分析离子色谱仪》真正用于临床医学,还有待于进一步地作些工作及试验。