



更快、更高效、更简单

毛细管离子色谱应用专辑

禹重科技® ÜZONGLAB

成分分析仪器|表面测试仪器|样品前处理仪器

ThermoFisher
SCIENTIFIC

前 言

离子色谱法（IC）主要用于阴、阳离子的分析，自20世纪70年代研发生产以来，广泛应用于环境检测药物分析、食品检测、环境监测、生命科学以及石油化工分析等领域。美国赛默飞世尔科技是世界离子色谱技术的先驱，从未停止过对离子色谱技术的研制和拓展。

RFIC免试剂离子色谱系统的推出，利用去离子水电解原理在线产生精确浓度的高纯度酸、碱或盐作为流动相，令使用者无需配制任何化学试剂，也增加了实验重复性、灵敏度、灵活性，是离子色谱技术的里程碑，一经推出就获得了仪器行业的最高荣誉，2003年PITTCON撰稿人金奖。

结合了RFIC技术的毛细管离子色谱有着革命性的技术突破，采用0.4 mm色谱柱，极低流速配合以全新的配套硬件设备，全新的整体设计给用户带来独一无二的功能及应用，推出的当年就获得了2011年美国R&D100大奖。2013年，又推出最新研发的高压离子色谱系统、4 μ m粒径填料色谱柱、电荷（QD）检测器，拓展了离子色谱应用发展领域。毛细管离子色谱秉承“Always Ready, Always On”的理念，常年不停机一年耗水量仅为5.26L；可以拥有极高的灵敏度，为超痕量分析提供了完美的解决方案；0.4 μ L的进样量，为难以得到、有毒有害的样品进样提供了可能；4 μ m粒径填料色谱柱，粒径的降低使柱效更高，分析速度更快，灵敏度更高；搭配搭载电导检测器、电化学检测器，还提供创新型电荷（QD）检测器，解决弱离解化合物如（有机胺、有机酸和硅酸盐）的分析，使离子色谱分析更快速、更高效、更灵敏。

本应用文集重点收集了毛细管离子色谱在环境、食品、化工、医药等领域的分析方法和应用资料，并在每个领域汇总成几个方面。毛细管离子色谱适用于日常检验常规分析方法；有优于常规离子色谱的高通量快速解决方案，极高灵敏度超痕量分析方案；也有超越常规离子色谱的应用方法，期望对相关的科研工作者以及色谱分析工作者有一定的参考与借鉴意义。

赛默飞应用中心/市场部

目录

ICS系列离子色谱	3
ThermoFisher Dionex毛细管离子色谱	4
第一部分 环境	6
二维毛细管离子色谱法测定湖水及湖底泥间隙水中的亚磷酸.....	7
抑制电导-毛细管离子色谱法测定饮用水中的有机磷农残.....	10
毛细管离子色谱测定南极冰雪样中阴离子的含量.....	14
毛细管离子色谱测定南极冰雪样中常见碱金属和碱土金属离子的含量.....	17
二维毛细管离子色谱法同时测定环境水样中的碘离子、硫氰酸根和高氯酸根.....	21
高压毛细管离子色谱快速检测城市废水中的无机阳离子.....	26
第二部分 化工	31
二维毛细管离子色谱法测定有机酸中的痕量阴离子.....	32
毛细管离子色谱-柱切换法测定高纯氢氟酸中痕量阴离子.....	37
二维毛细管离子色谱法测定有机溶剂中的痕量阴离子.....	41
二维离子色谱法测定高纯氯化钠中痕量溴化物的含量.....	45
第三部分 食品	49
毛细管离子色谱法测定饮用水中的常见阳离子.....	50
抑制电导-毛细管离子色谱法测定食品中的亚硫酸盐.....	54
毛细管离子色谱法测定饮用水中的常见阴离子.....	57
毛细管离子色谱法同时测定饮用水中痕量碘离子、硫氰酸根和草甘膦.....	61
毛细管离子色谱法测定饮用水中溴酸盐.....	65
抑制电导-毛细管离子色谱法快速分离检测饮用矿泉水中痕量溴酸盐的含量.....	68
二维毛细管离子色谱法测定饮用水中的六价铬.....	72
毛细管离子色谱测定酒类、果汁等样品中阳离子.....	76
改进的二维离子色谱法测定饮用水中痕量高氯酸盐.....	80
第四部分 生物、医药	90
毛细管离子色谱法测定人体尿液中的阳离子.....	91
毛细管离子色谱-积分安培检测法测定生物样品中的磷酸肌酸.....	95
毛细管型离子色谱-脉冲安培检测枸杞多糖的单糖组成.....	98
高压毛细管离子色谱快速分离过敏药片中的反离子.....	104

ICS系列离子色谱

• 更快 • 更高效 • 更简单

ICS-5000⁺ HPIC 高压离子色谱系统

世界最先进的 IC 系统能够提供无与伦比的功能、灵活性和方便性。提供分析型和毛细管型单配置或双配置两种形式，并且提供多种检测器可供选择。Dionex ICS-5000⁺为所有IC应用提供了最佳的性能：

- 模块化设计能够满足各种不断发展的分析需求
- EG，加上四元梯度混合以及真空脱气装置，能够提供最大的淋洗液灵活性
- 精准的温度控制能够显著降低噪声和漂移



ICS-5000⁺ HPIC 高压离子色谱系统



ICS-4000毛细管高压离子色谱（HPIC）系统

ICS-4000毛细管高压离子色谱（HPIC）系统

ICS-4000毛细管高压离子色谱（HPIC）系统重新定义了毛细管离子色谱，以其无以伦比的分辨率、分析速度及灵敏度满足常规分析中各种应用挑战。整合式系统在简化运行流路的同时增加分析效率及产率。

- 快速分析增加分析通量
- 高性能提高色谱分离度
- 死体积小，减少峰展宽，提高信噪比
- 全新的QD电荷检测器，对高价荷和弱电解质有极好响应，可有效排除“假阳性”

ThermoFisher Dionex毛细管离子色谱

毛细管型离子色谱采用0.4 mm色谱柱，极低流速配合以全新的配套硬件设备。具有灵敏度高，稳定性好，使用成本低和维护操作方便等特点。

毛细管离子色谱只需要常规柱1/100的流速（即10 $\mu\text{L}/\text{min}$ ）就能达到相同的分离效果，其柱直径为0.4 mm，柱截面大大减小使灵敏度大幅提高。表1为常规离子色谱与毛细管离子色谱条件的区别。

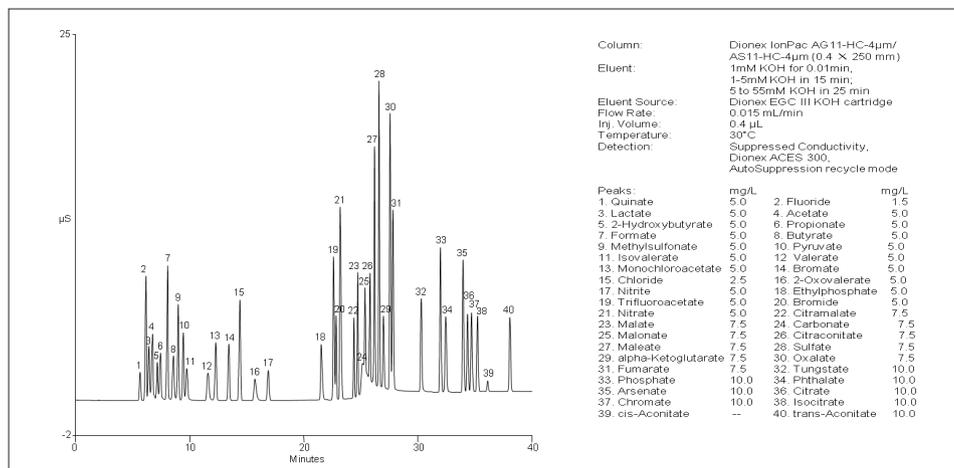
- 0.010 mL/min的超低流速，一年耗水量仅为5.26L，极大降低了试剂的消耗
- 相同进样量情况下，毛细管离子色谱灵敏度是常规离子色谱的100倍
- 支持小粒径色谱柱（如4 μm ），实现高分辨率、超快速分析
- 进样体积小（0.4 μL ），非常适合于比较贵重、难以得到、有毒有害的样品进样
- 使用方便，减少化学试剂用量，可连续运行，高的样品通量
- 搭载电导检测器、电化学检测器。还提供创新型QD电荷检测器，提高弱离解化合物如（有机胺、有机酸和硅酸盐等）的响应值
- 超强的联用功能，轻松实现IC和MS联用
- 时刻待机功能可节省大量系统平衡时间，极大提高了分析效率

表1. 常规离子色谱与毛细管离子色谱的比较

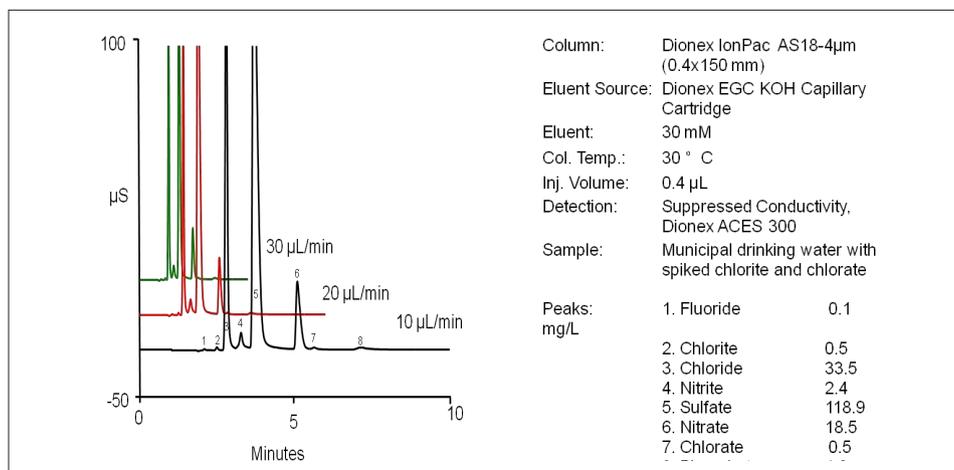
	常规离子色谱	毛细管离子色谱
柱内径 ID	4 mm	0.4 mm
流速	1.0 mL/min	10 $\mu\text{L}/\text{min}$
样品环	25 μL	0.25 μL
H ₂ O消耗量/年	525.6L	5.256L

随着高分离能力的小颗粒填料的使用和离子色谱系统耐压能力的提高，离子色谱技术发展成功迈入了高压离子色谱（HPIC）的时代。基于4 μm 小颗粒填料技术的HPIC™，与传统的IC技术相比提供了更快的分离效率、更强的分离能力和更高的灵敏度。

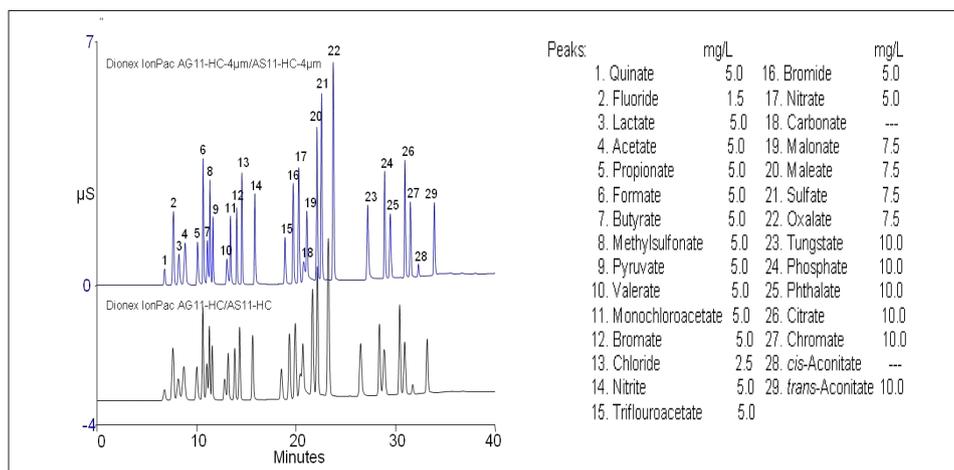
1. 色谱分离技术面临更加复杂混合物的挑战，基于4 μm 小颗粒填料技术，能够使系统获得更强的分离能力，能够分离更多的色谱峰，通过色谱图得到更丰富的信息。



2. 色谱系统耐高压能力的提高，使系统能够承受更高的流速。结合耐高压的填料技术，在不损失柱效的前提下，高流速运行，得到更快的分离效率，极大增加了样品分析通量。



3. HPIC使用小颗粒技术改善了分离度，提高了柱效，得到更窄的色谱峰宽和更高的色谱峰高，进而提高了分析物的灵敏度。



毛细管离子色谱可以更快的分离效率和更高的质量完成以往IC的工作，HPIC的极高分离度可帮助用户坦然面对复杂基体分离的挑战，其极高的灵敏度帮助用户检测更多痕量、超痕量的目标化合物。

第一部分

环境

二维毛细管离子色谱法测定湖水及湖底泥间隙水中的亚磷酸

关键词：毛细管离子色谱 (CIC)；二维；亚磷酸；湖水；湖底泥间隙水

Determination of Phosphorous in Lake and Sedimental Water by Two-Dimensional Capillary Ion Chromatography

Key words: Capillary ion chromatography (CIC); two-dimension (2D); Phosphorous ; lake sedimental water

引言

湖泊中总氮、总磷、化学需氧量不断增加是导致水体富营养化的直接原因。因此，研究水体中氮磷元素的平衡、分布和循环、生物吸收沉积、氮磷的不同形态，在水体中的分解、释放等规律，对水体富营养化的治理和控制十分重要^[1]。长期以来一直认为磷生物地球化学循环中不存在低价形式，最新研究发现环境中普遍存在低价磷（如亚磷酸盐、次磷酸盐），自然界低价磷的环境行为及其在磷循环中作用和意义成为研究热点^[2]。因此，有必要建立一种测定水中低价态磷的准确、灵敏的方法。

离子色谱法是测定无机阴离子的首选方法^[3]，对于湖泊水中亚磷酸根的测定无需复杂的样品前处理，经过简单的过滤即可直接进样。但对于测定水体中低于 $\mu\text{g/L}$ 级亚磷酸根，常规离子色谱法需要采用大体积进样，往往会引入大量样品基体，干扰测定。毛细管离子色谱的色谱柱更细，降低了柱外效应，极大增加了质量灵敏度。本文建立了二维毛细管离子色谱法，进样量仅 $25\mu\text{L}$ ，第一维将亚磷酸根初步分离，目标物在第二维毛细管系统进行检测，极大的提高了测定灵敏度，对亚磷酸根的检出限可达 $0.01\mu\text{g/L}$ （ $S/N=3$ 计），是其它方法难以媲美的。

测试条件

仪器：ICS 5000系统（配分析系统与毛细管系统）；

色谱柱：IonPac AS11-HC， $250\times 4\text{mm}$ （P/N：052960）；

IonPac AG11-HC， $50\times 4\text{mm}$ （P/N：052962）；

IonSwift MAC200阴离子浓缩柱， $80\times 0.75\text{mm}$ （P/N：075461）；

IonSwift MAX100 capillary， $250\times 0.4\text{mm}$ （P/N：074246）；

IonSwift MAX100G capillary， $50\times 0.4\text{mm}$ （P/N：074247）；

柱温： 30°C ；

第一维常规离子色谱分离：

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-15 min, 2-15 mmol/L；15-27 min, 15-40 mmol/L；27-30 min, 40 mmol/L；
30.1 min, 2 mmol/L；

流速： 1.2mL/min ；

进样量：25 μL ，AS-AP自动进样器；

阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ASRS300-4 mm (P/N: 064554)，自循环模式，抑制电流99 mA。

二维毛细管离子色谱分离：

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-15 min, 5 mmol/L；15-20 min, 40 mmol/L；20.1 min, 5 mmol/L；

流速：12 $\mu\text{L}/\text{min}$ ；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300 (P/N: 072052)，自循环模式，抑制电流10mA。

样品前处理

湖水样品：样品溶液依次过0.22 μm 尼龙滤膜和OnGuard II RP柱过滤，弃去初滤液，收集续滤液于自动进样器样品瓶中进行分析。

湖底泥样品：取适量样品于离心管中，于7000r/min离心15 min，最后收集约5 mL间隙水，依次过0.22 μm 尼龙滤膜和OnGuard II RP柱过滤，弃去初滤液，收集续滤液于自动进样器样品瓶中进行分析。

结果和讨论

色谱条件的选择

本研究建立了如图1所示的二维毛细管离子色谱装置，左边是一个常规六通阀，样品从25 μL 定量环进样，经常规4 mm孔径AS11-HC阴离子交换柱分离，待测 PO_3^{3-} 离子被切入右边六通阀浓缩柱IonSwift MAC 200， PO_3^{3-} 最后经0.4 mm孔径IonSwift MAX 100毛细管离子色谱系统分离检测，以显著提高其检测灵敏度。

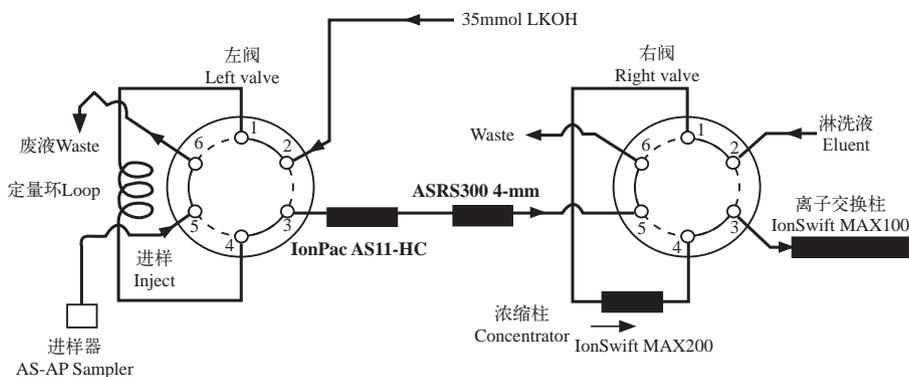


图1. 实验装置图

线性关系与方法检出限

取一系列亚磷酸盐标准工作溶液，按选定的方法进行测定。以峰面积Y对质量浓度X ($\mu\text{g}/\text{L}$) 进行线性回归， PO_3^{3-} 离子质量浓度范围0.1~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 内线性关系很好 ($r = 0.9998$)，线性方程为 $Y = 0.4598 X - 0.0456$ ，对样品中 PO_3^{3-} 的检出限可达0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$ (以信噪比 $S/N = 3$ 计)。

方法的重复性

取某湖水阳性样品，按选定的实验装置和色谱条件，连续进样8次，考察本方法的重现性。结果亚磷酸根的峰面积RSD ($n = 8$) 值为1.9%，本方法重复性很好。

样品测定及回收率

测定了某湖水和湖底泥间隙水中的亚磷酸盐，样品测定结果及加标回收率列于表1，湖底泥样品色谱图见图2。

表1. 样品的测定结果及其加标回收率

样品	样品含量 $\mu\text{g/L}$	加标量 $\mu\text{g/L}$	检出量 $\mu\text{g/L}$	回收率%
湖水	7.9	10.0	17.8	99
湖底泥间隙水	11.1	5.0	15.8	94
		10.0	20.8	97

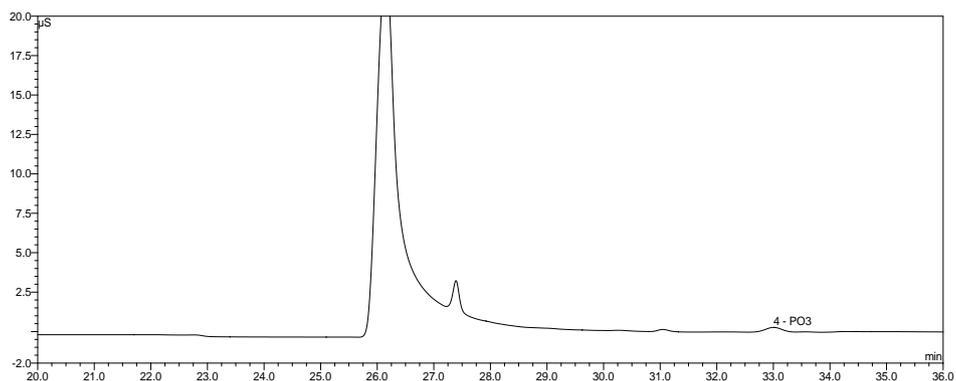


图2. 湖底泥样品色谱图

结论

本文所建立的二维毛细管离子色谱法，利用一维常规色谱将待测物亚磷酸根初步分离，进入二维毛细管离子色谱进行测定。利用毛细管离子色谱极高的质量灵敏度，使得在常规条件下检测不到的信号，在本文实验条件下可测至最低 $0.01\mu\text{g/L}$ 的亚磷酸根。

参考文献

- [1] 吴庆龙, 谢平, 杨梅燕等. 湖泊蓝藻水华生态灾害形成机理及防治的基础研究[J], 地球科学进展. 2008,23 (11): 1115-1123
- [2] 吴丰昌, 鑫相灿, 张润宇等. 论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性[J]. 湖泊科学, 2010,22(1):1-2
- [3] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2005

抑制电导-毛细管离子色谱法测定饮用水中的有机磷农残

关键词：毛细管离子色谱；IonPac AS25；有机磷；农残；饮用水

Determination of organophosphorus pesticide residue in drinking water by capillary ion chromatography

Key words: Capillary ion chromatography, IonPac AS25, organophosphorus, pesticide residue, drinking water

引言

含磷类除草剂草甘膦、草铵膦是两种广泛使用的水溶性除草剂，其中草甘膦还是目前世界上用量最大的一种除草剂。草甘膦是有机磷类非选择性灭生性除草剂，对人畜有较大毒性。新的饮用水国标GB 5749-2006中规定，草甘膦的卫生限量为0.7 mg/L^[1]。草铵膦是用量仅次于草甘膦的世界第二大转基因作物耐受除草剂，广泛用于田间杂草的除杀。我国最新的食品安全国家标准GB2763-2012^[2]《食品中农药最大残留限量》对草铵膦限量也有明确规定。虽然饮用水中还没有草铵膦的限量标准，但其大量使用已经引起了人们的关注。

草甘膦和草铵膦分子中存在磷酸基、羧基和氨基，极性大、热稳定性差，气相色谱法需要衍生，操作繁琐^[3]。液相色谱法也需要相应的柱前衍生^[4]，同样操作麻烦。

毛细管离子色谱采用0.4 mm内径管路，比普通离子色谱法的内径更细，流速通常为0.01 mL/min，年溶剂消耗量仅为5.2L，内置插拔式谱立方（IC Cube）组件，高精度微流量色谱泵以及全新设计的电导检测器，在不增加进样体积的情况下，灵敏度比常规离子色谱法提高两个数量级。利用毛细管离子色谱的高灵敏度，我们测定了两种有机磷在饮用水中的含量，本方法无需衍生，简便、灵敏，节省溶剂。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器，手动进样；

色谱柱：IonPac AS25 Capillary, 250×0.4 mm (P/N: 076012)；

IonPac AG25 Capillary, 50×0.4 mm (P/N: 076013)；

柱温：30℃；

淋洗液：KOH梯度淋洗，由毛细管淋洗液自动发生装置Capillary EGC-KOH Cartridge产生KOH；

0-18.0 min, 20 mmol/L KOH；18.0-20 min, 20-55 mmol/L KOH；20-32 min, 55 mmol/L KOH；

32.1-40 min, 20 mmol/L KOH；

流速：10 μL/min；

进样量：5 μL；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300（P/N：072052），自循环模式，抑制电流9 mA。

样品前处理

饮用矿泉水样品需经0.22 μm针式过滤器过滤后方可进样分析；

结果和讨论

色谱条件优化

色谱分离受样品基质、淋洗液流速、淋洗液浓度的影响。当淋洗液流速增大时，系统压力也增大，并受限于系统的最大耐压，选择0.01 mL/min的流速能保证系统压力不致过大，也能保证适当的分离效果。淋洗液浓度越大，样品出峰越早。为了与草铵膦相邻峰之间有合适的分离度，选择20 mmol/L的氢氧化钾浓度等度淋洗，再用高浓度55 mmol/L冲出保留强的草甘膦。经过实验摸索，并优化淋洗条件得到图1中所述的最佳色谱条件，实际样品分离谱图参见图1。

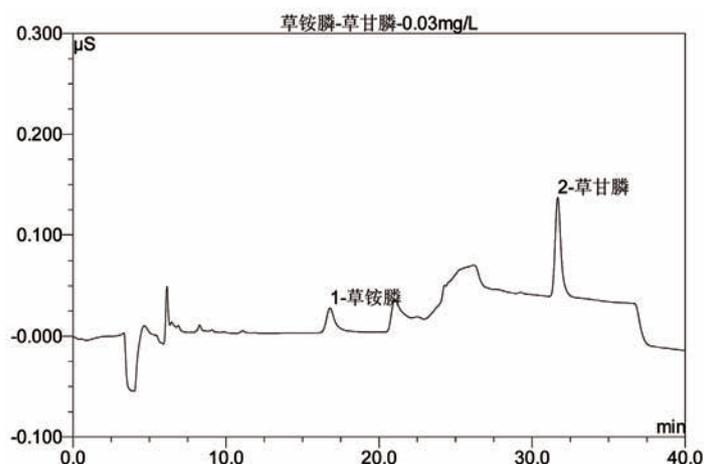


图1. 两种有机磷类农残的标准分离色谱图

样品基体干扰实验

饮用水中主要含有氯化物、硝酸盐和硫酸盐以及一定量的碳酸盐，高含量的硝酸盐和碳酸盐会干扰草铵膦的检测。而草甘膦的干扰主要来自高浓度的硫酸根。我们选择市场上常见的瓶装饮用水进行了检测，通过优化淋洗液浓度和流速，将对草铵膦和草甘膦的影响减少到了最小。

线性范围、检出限

配制系列浓度两种农残标准溶液，在选定色谱条件下，依次进样分析，以峰面积对浓度作图，得到有机磷农残的线性、检出限和定量限，如表1所示。

表1. 有机磷农残的的线性、检出限和定量限

物质	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数 (R ²)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
草铵膦	0.02~0.2	Y=0.7501x-0.0083	0.9994	0.005	0.01
草甘膦	0.01~0.2	Y=1.7414x-0.0081	0.9994	0.002	0.005

实际样品检测结果及加标回收率

在选定色谱条件下, 对市售三种饮用水样品进行检测, 并进行加标回收试验。其回收率介于95.4%和107%之间, 结果令人满意。部分样品检测结果及加标回收率见图2和表2所列。

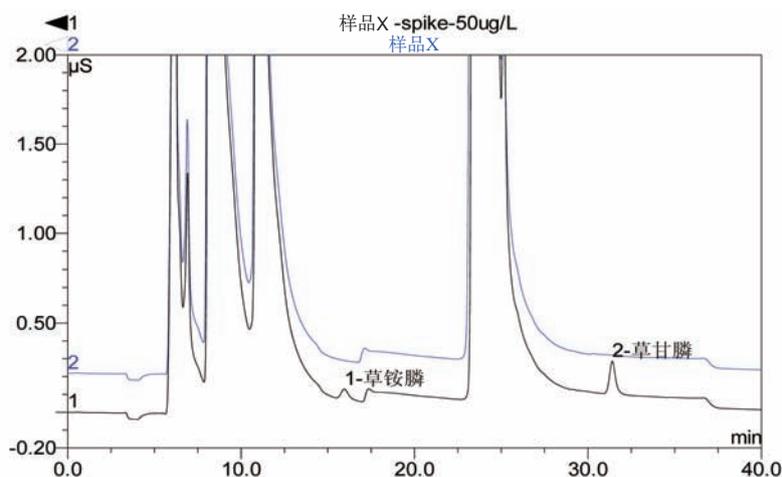


图2. 实际样品加标分离色谱图

表2. 实际样品中有机磷检测结果及加标回收率

样品	分析物	样品含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定量 (mg/L)	回收率 (%)
样品一	草铵膦	ND*	0.02	0.0204	102
	草甘膦	ND	0.02	0.0206	103
样品二	草铵膦	ND	0.05	0.0478	95.6
	草甘膦	ND	0.05	0.0477	95.4
样品三	草铵膦	ND	0.02	0.0210	105
	草甘膦	ND	0.02	0.0214	107

* “ND” 表示该样品中未检出有机磷。

结论

毛细管离子色谱法测定饮用水中有机磷农残具有检出限低, 方法简单、节省溶剂的特点, 适合相关的水质分析。

参考文献

- [1] GB 5749-2006.生活饮用水卫生标准 [S].2006.
- [2] GB2763-2012.食品中农药最大残留限量[S].2012
- [3] 马非非, 齐宝坤, 谭家镒, 等.水库水中草甘膦和草铵膦的国产树脂萃取-硅烷衍生化-气质联用分析法 [J]. 中国刑警学院学报, 2010, 1:61-64.
- [4] 李波, 邓晓军, 郭德华, 金淑萍, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测食品中的草甘膦及其主要代谢物氨基磷酸残留[J]. 色谱, 2007, 25(4):486-490.
- [5] Kun Qian, Shun He, Tao Tang, et al. A rapid liquid chromatography method for determination of glufosinate residue in maize after derivatisation[J]. Food Chemistry,2011, 127: 722-726.

毛细管离子色谱测定南极冰雪样中阴离子的含量

关键词：毛细管离子色谱；IonSwift MAX-100；阴离子；南极；冰、雪样

Determination of Anions in ice and snow samples collected from the South Pole by capillary ion chromatography with direct injection

Key words: Capillary ion chromatography, IonSwift MAX-100, Anions, The South Pole, ice and snow samples

备注：请参考 BJ-FY110823

引言

南极地区极度寒冷的气候条件，日积月累的冰雪沉降为南极洲大陆披上了厚达数千米的冰川外衣。随着地球数万年的气候变迁，不同厚度的冰层也深深烙上了气候变化的印渍^[1]。科学家们经过不同深度的钻探取样分析，可探寻、拟合地球生命演化历程。阴离子及有机酸作为冰雪样中的重要组成，监测其含量具有十分重要的意义。

随着分离技术的发展，人们对色谱柱分离效果的要求也越来越高。减小色谱柱填料粒径成为提高柱效、改善分离度的最常用手段。但随着粒径尺寸的减小，色谱柱柱压呈几何倍数地增长，大大增加了仪器成本，限制了这一技术的推广。

整体柱的研制是目前色谱分离技术研究中的一个热点。其主要通过原位聚合的方式，在色谱柱内形成均一、多孔结构的整体式固定相，与填充柱相较，具有更好的通透性和传质效果^[2]，为高柱效、低粒径的填充柱填料引起的超高压难题提供了解决思路。本文选用最新研制的商品化IonSwift MAX-100整体柱，氢氧化钾溶液梯度淋洗条件下，25 min之内完成了南极雪样中痕量阴离子及有机酸的分离分析。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器，AS-AP自动进样器；

色谱柱：IonSwift MAX-100 Capillary, 250×0.4 mm (P/N: 074246)；

IonSwift MAX-100G Capillary, 50×0.4 mm (P/N: 074247)；

柱温：30℃；

淋洗液：KOH梯度淋洗，由毛细管淋洗液自动发生装置Capillary EGC-KOH Cartridge产生KOH；
0-4.0 min, 0.2 mmol/L KOH；4.0-16 min, 0.2-14 mmol/L KOH；16-22 min, 14-50 mmol/L KOH；22-23 min, 50 mmol/L KOH；23-23.1 min, 50-0.2 mmol/L KOH；

流速：10 μL/min；

进样量：5 μL；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300 (P/N: 072052)，自循环模式，抑制电流10 mA。

样品前处理

取雪样溶解后，直接进样分析（若样品中有颗粒物出现，则需经0.22 μm针式过滤器过滤后方可进样分析）。

结果和讨论

色谱条件优化

抑制电导-离子色谱法分离检测阴离子时，常采用碳酸盐或氢氧化物为淋洗剂。碳酸盐由于价态较高、淋洗强度较大且抑制产物——碳酸的背景电导较高（约为20 μS），不适宜于梯度淋洗；相较而言，氢氧化物淋洗剂洗脱强度较低，抑制产物为较低背景电导的水（约为2 μS），通过调节其浓度变化可较好地完成弱保留组分的分离以及强保留组分的快速洗脱，且获得稳定的基线，因而在复杂样品基质和痕量离子分离测定中应用最广泛。但氢氧化物较强的二氧化碳吸收性质，提高了淋洗液配制难度，其中以低于1 mmol/L浓度水平的氢氧化物溶液最难配制。空气中二氧化碳的吸入，使得分析方法中目标化合物的保留时间重复性变差。淋洗液自动电解发生装置（EGC）在线电解水产生所需浓度的氢氧化钾溶液，并通过连续再生捕获柱（CR-ATC）去除了水源中可能含有的碳酸盐、氯化物等杂质离子，实现了氢氧化钾淋洗液浓度的精确可控性，大幅提高了样品检测结果的重现性和准确性。

本文基于淋洗液的自动电解发生，通过条件优化，在分析程序初始阶段以0.2 mmol/L KOH溶液实现了氟离子和乙酸根的良好分离，而后提高其浓度，25 min之内完成了整个样品分析。各待测组分标准分离谱图见图1，实际样品分析谱图参见图2。

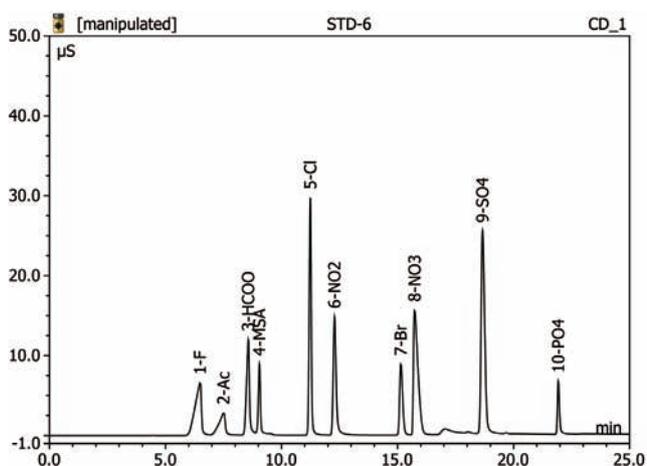


图1. IonSwift MAX-100整体柱上常见阴离子及有机酸的分离谱图

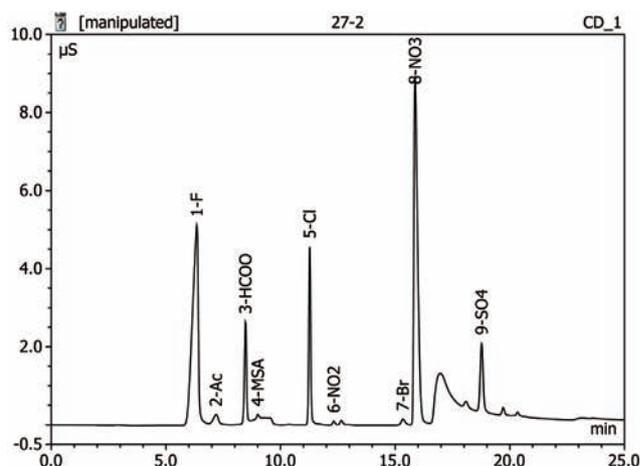


图2. 南极某采样点雪样中阴离子及有机酸分离谱图

线性、方法检出限

配制系列待测阴离子混合标准溶液，在选定色谱条件下，依次进样分析，以峰面积对浓度作图，各组分线性良好，检测结果见表1。根据三倍信噪比得到本方法对各待测阴离子的检出限介于0.0001~0.0008 mg/L之间（表1）。

表1. 各待测阴离子线性及检出限

色谱峰	标准曲线范围 (mg/L)	相关系数 (r^2)	线性方程截距		检出限 (S/N=3) (mg/L)
			(截距/ C_0)	(斜率/ C_1)	
Ac ⁻	0.001~0.500	0.9999	-0.0016	1.744	0.0005
HCOO ⁻	0.001~0.500	0.9999	-0.0085	3.467	0.0004
MSA ⁻	0.001~0.500	0.9999	-0.0035	1.718	0.0004
Cl ⁻	0.001~0.500	0.9999	0.0065	6.256	0.0001
NO ₂ ⁻	0.001~0.500	0.9999	0.0034	4.444	0.0002
Br ⁻	0.001~0.500	0.9997	-0.0117	2.736	0.0005
NO ₃ ⁻	0.002~1.000	0.9999	-0.0148	3.552	0.0004
SO ₄ ²⁻	0.002~1.000	0.9999	0.0244	4.578	0.0008

实际样品检测结果

在选定色谱条件下, 对所采集的300余个南极雪样进行检测, 部分检测结果参见表2。

表2. 部分样品中阴离子及有机酸检测结果

样品	检测值 (mg/L)							
	Ac ⁻	HCOO ⁻	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
A-23	0.0104	0.1355	0.0016	0.0340	0.0093	0.0012	0.1377	0.0897
A-24	0.0126	0.0994	0.0055	0.2158	0.0087	0.0013	1.0055	0.0597
A-25	0.0024	0.1224	0.0048	0.1510	0.0110	0.0013	0.6803	0.1221
A-26	0.0032	0.0945	0.0059	0.0845	0.0110	0.0011	0.1854	0.0606
A-27	0.0131	0.1224	0.0059	0.1183	0.0102	0.0012	0.6034	0.1145
A-28	0.0180	0.1063	0.0055	0.1325	0.0069	0.0012	0.7306	0.1153
B-4	0.0135	0.0974	0.0085	0.0667	0.0085	0.0012	0.7603	0.0585
B-5	0.0024	0.0850	0.0115	0.1639	0.0058	0.0013	0.8863	0.0645

结论

在本方法选定条件下, 较好地完成了南极冰、雪样中阴离子及有机酸的含量测定, 为南极科考工作提供了必要的参考数据。与常规4 mm分析体系相比较, 毛细管离子色谱仅需1/100体积的样品量即可达到相当的灵敏度, 极大的节约了样品需求量, 尤其适合于南极冰、雪等珍贵、不易采集的样品分析。

参考文献

- [1] 凌晓良, 温家洪, 陈丹红等. 南极环境与环境保护问题研究[J]. 极地考察. 2005.5:3-5.
- [2] Dionex (now part of Thermo Fisher Scientific) Product manual for IonSwift MAX-100. Document No. 065307-01. [online]. www.dionex.com/en-us/webdocs/87073-Man-065307-01- IonSwift%20MAX-100-Dec10.pdf

毛细管离子色谱测定南极冰雪样中常见碱金属和碱土金属离子的含量

关键词：毛细管离子色谱；IonPac CS12A；碱金属、碱土金属；南极；冰、雪样

Determination of common alkali metal and alkaline metal ions in ice and snow samples collected from the South Pole by capillary ion chromatography with direct injection

Key words: Capillary ion chromatography, IonPac CS12A Capillary, Alkali metal, alkaline metal, The South Pole, ice and snow samples

备注：请参考 BJ-FY110822

引言

独特的地理位置和数万年的冰雪沉降造就了广袤的南极冰川大陆。极度严寒的气候条件使厚厚的冰川得以保存至今，为科学家们研究全球气候变化^[1]和地质变化^[2]、宇宙辐射、人类活动等提供了非常重要的素材。碱金属和碱土金属元素作为地球无机盐类的重要组成，检测南极地区冰、雪样品中碱金属和碱土金属的含量具有十分重要的意义。

为避免破坏南极冰川生态环境并受限于南极交通运输的艰难，每个采样点的冰、雪采样量均较少。而每个样品均需完成数十个指标测定，以期获得详实的数据。这就要求分析工作者必须开发出样品需求少、检测灵敏度高的分析方法。

毛细管离子色谱微升级的流量需求，极大地降低了淋洗液的消耗，使离子色谱仪无人照管、连续不间断运行且随时保持平衡待测状态成为现实，提高了样品分析结果的重复性和样品批次分析通量；同时，优化设计的毛细管离子色谱系统在相同进样量时，其灵敏度较常规4mm体系提高了100倍，大大减小了样品体积需求量，为珍稀样品、较小量样品的分析需求带来了福音。基于毛细管离子色谱的这些优势，本文选用毛细管阳离子交换分离柱IonPac CS12A为分析柱，仅需5 μ L进样需求，即完成了南极冰、雪样中痕量碱金属和碱土金属离子的含量测定。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-MSA毛细管淋洗液发生器，AS-AP自动进样器；

色谱柱：IonPac CS12A Capillary, 250 \times 0.4mm (P/N: 072066)；

IonPac CG12A Capillary, 50 \times 0.4mm (P/N: 072067)；

柱温：30 $^{\circ}$ C；

淋洗液：甲烷磺酸（MSA）等度淋洗，由毛细管淋洗液自动发生装置Capillary EGC-MSA Cartridge产生；0-25.0 min，15 mmol/L MSA；

流速：10 μ L/min；

进样量：5 μ L；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器CCES-300（P/N：072052），自循环模式，抑制电流7 mA。

样品前处理

取雪样溶解后，直接进样分析（若样品中有颗粒物出现，则需经0.22 μ m针式过滤器过滤后方可进样分析）。

结果和讨论

色谱系统的选择

经过数万年的气候变迁，形成了南极大陆独特的冰封世界。在厚厚的冰层中留下了地球冰期以来的气候变化、宇宙辐射等大自然活动的印迹，为我们的科学考察提供了完整的数据样本。为了得到详实的数据，需要对南极冰层进行大范围取样分析，而出于生态保护的需要和长途寄送的困难，冰雪样品取样量需尽量小。这就为我们的分析工作带来了严峻的挑战，既要保证样品分析测定结果的准确性，又要保证大批量的样品在一定期限内完成测定。

在常规分析体系中，为了获得较高的样品测定灵敏度，需要对样品进行浓缩、富集或采用大体积进样，且连续运转两三天就必须再次配制淋洗液、平衡系统、制作标准曲线，操作略显麻烦。而毛细管离子色谱升级的流量需求，日消耗淋洗液仅15 mL，且5 μ L进样量的灵敏度与4 mm体系中500 μ L进样量相当，既可实现仪器的不间断运转，又大大降低了样品量需求，成为小体积、大批量的南极冰雪样品分析的首选。

色谱分离、检测方式的选择

目前，碱金属和碱土金属的离子色谱分析方法中主要采用抑制电导检测法和非抑制电导检测法。其中，非抑制电导检测法常采用低交换容量的弱酸性阳离子交换柱，以电导率低、具有一定缓冲能力的有机酸为淋洗液进行洗脱。当采用大体积进样以提高灵敏度时，巨大的水负峰将对痕量弱保留组分（如Li⁺）的定量工作产生较大的干扰。与之相对，抑制电导法常采用高交换容量的强酸性或强酸-中强酸性阳离子交换分离柱，并以强酸或中强酸为淋洗剂，再经连续自身再生膜抑制器（SRS）将高背景电导的淋洗液转化为低背景电导的水，同时将待测阳离子组分转化为高摩尔电导率的氢氧化物，既大大减小了水负峰、降低了基线噪音，又提高了待测组分的灵敏度，非常适合于痕量离子组分分析。

综上所述，本文选用抑制型电导毛细管离子色谱法，在IonPac CS12A Capillary 毛细管阳离子交换色谱柱上，5 μ L进样及完成了冰、雪样品中痕量碱金属、碱土金属的分离分析。各待测组分标准分离谱图见图1，实际样品分析谱图参见图2。

线性、方法检出限

配制系列待测阴离子混合标准溶液，在选定色谱条件下，依次进样分析，以峰面积对浓度作图，各组分线性良好，检测结果见表1。根据三倍信噪比得到本方法对各待测阴离子的检出限介于0.0001~0.0005 mg/L之间（表1）。

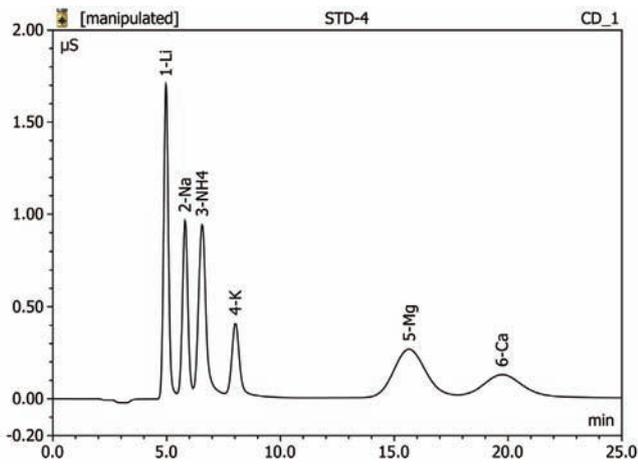


图1. IonPac CS12A capillary 毛细管阳离子交换分离柱上常见阳离子的分离谱图

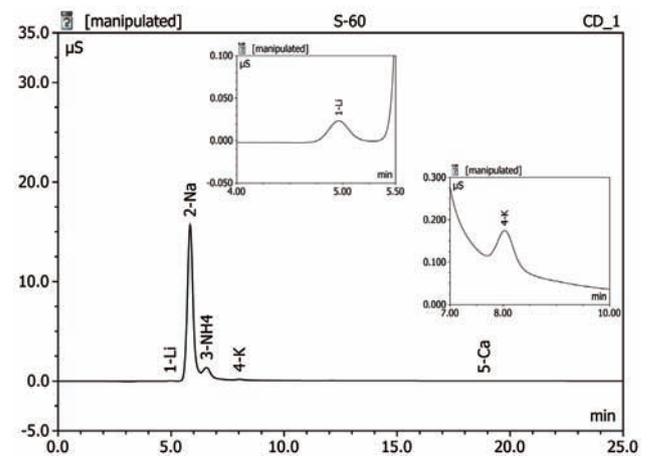


图2. 南极某采样点雪样中碱金属和碱土金属的分离谱图

表1. 各待测阴离子线性及检出限

色谱峰	标准曲线范围 (mg/L)	相关系数 (r ²)	线性拟合方程*			检出限 (S/N=3) (mg/L)
			(截距/C ₀)	(斜率/ C ₁)	(曲率/ C ₂)	
Li ⁺	0.0005~0.5000	0.9999	-0.0103	16.97	0	0.0001
Na ⁺	0.0010~10.00	0.9999	-0.0268	5.673	0	0.0002
NH ₄ ⁺	0.0013~1.300	0.9993	0.0252	4.384	-1.7949	0.0005
K ⁺	0.0010~1.000	0.9998	0.0027	2.958	0	0.0004
Mg ²⁺	0.0010~1.000	0.9999	-0.0230	9.708	0	0.0005
Ca ²⁺	0.0010~1.000	0.9998	-0.0049	5.594	0	0.0005

* 拟合方程: $Y=C_2X^2+C_1X+C_0$

实际样品检测结果

在选定色谱条件下, 对所采集的300余个南极雪样进行检测, 部分检测结果参见表2。

表2. 部分样品中碱金属、碱土金属及铵离子的检测结果

样品	检测值 (mg/L)					
	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
S-3	0.0008	0.9442	0.0169	0.0144	---*	0.0010
S-4	0.0022	2.420	0.0329	0.0138	---	0.0014
S-5	0.0007	0.8331	0.0131	0.0142	---	0.0024
S-6	0.0007	0.7362	0.0181	0.0095	---	0.0027
S-7	0.0006	1.163	0.0212	0.0972	---	0.0015
S-8	0.0006	0.7707	0.0181	0.0156	---	0.0016
S-9	0.0007	0.8029	0.0251	0.0167	---	0.0026
S-3	0.0008	0.9442	0.0169	0.0144	---	0.0010

* “---”=未检出

结论

在本方法选定条件下,较好地完成了南极冰、雪样中碱金属和碱土金属的含量测定,为南极科考工作提供了必要的参考数据。方法稳定性好,样品需求量小,检测灵敏度高,非常适合于珍稀、批量样品分析。

参考文献

- [1] 李忠勤,张明军,秦大河等. 南极洲伊丽莎白公主地区冰雪中 $\delta^{18}\text{O}$, Cl^- , NO_3^- , Na^+ 和 Ca^{2+} 年层效应初探[J]. 科学通报. 1999.44(19):2114-2118.
- [2] 黄自强,暨卫东,杨绪林等. 南极中山站大气气溶胶的化学组成及其来源的判别[J]. 台湾海峡. 2003.22(3):334-346.

二维毛细管离子色谱法同时测定环境水样中的碘离子、硫氰酸根和高氯酸根

关键词：二维离子色谱；毛细管离子色谱；碘离子；硫氰酸根；高氯酸根；水

Determination of iodide thiocyanate and perchlorate in environmental water by two-dimensional ion chromatography

Key words: two-dimensional ion chromatography; capillary ion chromatography (CIC); iodide; thiocyanate; perchlorate; water

备注：请参考 AN_C_IC-44

引言

高氯酸盐是能被人体吸收并且影响健康的一种化合物，它被广泛用于火箭推进剂、导弹和烟火制造、军火工业，存在于电池、汽车气袋和高速公路照明灯中^[1]。高氯酸盐会污染饮用水和环境水。过量摄入高氯酸盐会抑制甲状腺对碘的正常吸收，从而减少甲状腺激素的产生。硫氰酸盐属于有毒有害物质，它天然存在于各类食品中，并可在人类肝脏中合成，是氰化物的解毒代谢产物。过量摄入硫氰酸盐，可引起急性毒性。少量摄取也会妨碍机体对碘的利用，引起甲状腺疾病，尤其对胎儿和婴儿的智力和神经系统发育存在较大的风险^[2]。碘是人体所必需的一种微量元素，甲状腺组织合成甲状腺激素需要适量的碘作为原料，甲状腺激素在各个器官系统的代谢、生长和发育成熟中起着重要的作用。甲状腺激素的减少会造成不正常的代谢规律并且可导致成人甲状腺肿瘤的生成^[3]。综上所述，同时检查水体中的高氯酸根、硫氰酸根和碘离子，可以有效监控各种离子的比例，判断有毒有害物质对于自然环境的影响，从而减少环境对人类的危害。

由于水体中高氯酸根、硫氰酸根和碘离子的含量较低，采用离子色谱对这3种离子同时测定一直是分析工作的难点之一。美国Environmental Protection Agency (EPA) 方法314.0是用于检测饮用水中痕量高氯酸根的方法。使用阴离子交换色谱柱 (IonPac AS16, 250 mm × 4 mm) 和1 mL进样方式，抑制电导检测器可检测出4 μg/L以上浓度的高氯酸根。虽有文献报道，增大进样体积^[4]可使方法检出限从4 μg/L减少为1 μg/L，但是检测高离子强度基质中的痕量高氯酸根仍然是挑战性难题。而硫氰酸根和碘离子的测定在我国也均无相应的国家标准方法。文献报道采用气相色谱法^[5-7]进行测定，但是前处理过程中均需要衍生，操作繁琐。

在本文中，二维离子色谱^[8]方法被用来分离高浓度基质离子溶液中碘离子、硫氰酸根和高氯酸根。第一维色谱使用阴离子色谱柱 (IonPac AS16, 250 × 4 mm) 用以分离干扰离子，然后将6 mL通过抑制器后含有碘离子、硫氰酸根和高氯酸根的淋洗液导入富集柱 (MAC-200, 80 × 0.75 mm)，再通过第二维毛细管阴离子色谱柱 (IonPac AS20 capillary, 250 × 0.4 mm) 进行分离和定量分析，实现了地表水中碘离子、硫氰酸根和高氯酸根的同时测定。

测试条件

仪器：ICS 5000系统（配分析系统与毛细管系统）；
色谱柱：IonPac AS16，250×4mm（P/N：055376）；
IonPac AG16，50×4mm（P/N：055377）；
IonSwift MAC200阴离子浓缩柱，80×0.75mm（P/N：075461）；
IonPac AS20 capillary，250×0.4mm（P/N：075399）；
IonPac AG20 capillary，50×0.4mm（P/N：075400）；

柱温：30℃；

第一维常规离子色谱分离：

淋洗液：KOH梯度淋洗，0~14 min，60 mmol/L；14~55 min，5 mmol/L；55~60 min，60 mmol/L；

流速：1.0 mL/min；

进样量：750 μL，AS-AP自动进样器；

阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ASRS300-4mm（P/N：064554），自循环模式，抑制电流150 mA。

二氧化碳去除装置（CRD）：CRD300 4mm（P/N：064637）。

第二维毛细管离子色谱分离：

淋洗液：KOH梯度淋洗，0~5 min，5 mmol/L；5~45 min，5~50 mmol/L；45~58 min，80 mmol/L；
58~60 min，5 mmol/L；

流速：10 μL/min；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300（P/N：072052），自循环模式，抑制电流7 mA。

样品前处理

环境水样品，经0.22 μm尼龙滤膜过滤后直接进样分析。

结果和讨论

色谱条件的选择

常见地表水样中含有较高的氯离子和硫酸根离子，在常规离子色谱的检测中，高含量的干扰离子对于碘离子、硫氰酸根和高氯酸根的检测灵敏度有很大的影响。在二维色谱中，可以通过第一维离子色谱的分离，将常见阴离子与待测离子分离，只将含有待测离子的抑制后的淋洗液导入第二维离子色谱，从而达到干扰离子消除的效果。本文以IonPac AS16为第一维色谱分析柱，KOH为淋洗液。需测定的3种阴离子是疏水性阴离子，较常见阴离子在色谱柱上保留更强。使用高浓度的淋洗液（60 mmol/L KOH）进行淋洗时，保留时间较常见的阴离子更长，因此可以实现与样品中的高浓度基体分离。待13.5 min后，水样中的所有离子基本已经完全流出，此时降低淋洗液浓度为5 mmol/L KOH，保持至55 min后，重新提高淋洗液浓度为60 mmol/L 平衡5 min。在二维离子色谱运行的前6 min，二维离子色谱六通阀处于进样状态，高含量的干扰离子作为废液被排空。3种阴离子在一维离子色谱中于6~13.5 min流出，淋洗液将此时时间段含有碘离子、硫氰酸根和高氯酸根的液体带入二维毛细管离子色谱进样阀上安装的富集柱MAC-200，此时二维离子六通阀处于载样状态，13.5 min后，二维毛细管离子色谱切换至进样状态，在富集柱上的目标离子经载液带入二维的毛细管离子色谱柱进行分离。二维色谱使用的是IonPac AS20 Capillary色谱柱，同样是测定疏水性阴离子的常用色谱柱，但

是由于毛细管离子色谱的灵敏度较常规离子色谱高,因此采用毛细管离子色谱可以使检出限降低30~40倍。本方法兼具一维色谱大体积进样以及二维色谱的富集功能,再配合毛细管离子色谱的高灵敏度,使三种待测离子的灵敏度大大提高。同时使用不同型号的两色谱柱,对待测离子的定性也有很大帮助。

线性范围、加标回收率和精密度

环境水样中高氯酸根、硫氰酸根和碘离子的含量较低,一般为 $\mu\text{g/L}$ 级,因此,选用0.05~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围做校正曲线。图1为50 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液的毛细管离子色谱图。

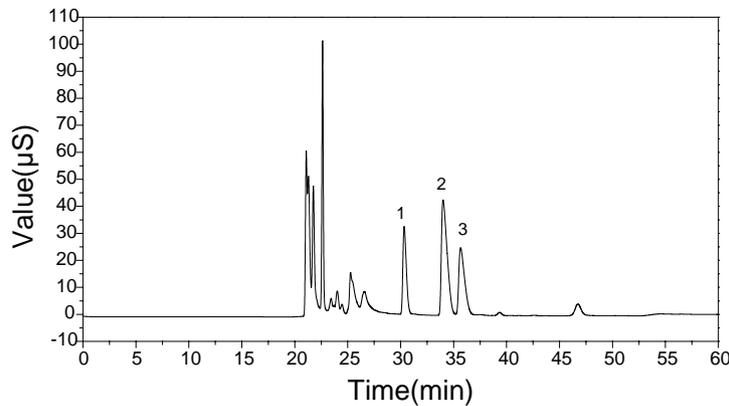


图1. 碘离子、硫氰酸根和高氯酸根混合标准溶液的色谱图

1. I^- (50.0 $\mu\text{g/L}$); 2. SCN^- (50.0 $\mu\text{g/L}$); 3. ClO_4^- (50.0 $\mu\text{g/L}$).

对5个浓度点(0.05、0.10、1.00、10.00、100.0 $\mu\text{g/L}$)进行了线性范围的考查,3种阴离子线性回归曲线的线性相关系数均在0.9999以上(见表1)。选取湖水空白样品进行5、10、50 $\mu\text{g/L}$ 3个水平的加标回收试验,平均回收率均大于85%,回收率精密度($n=6$)在4.9%以下(见表2),符合方法学要求,完全能满足地表水中3种阴离子的检测要求。

表1. 3种阴离子的线性相关系数、线性方程的截距和斜率、检出限和定量限

离子	r^2	截距	斜率	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)
I^-	0.9999	-0.0100	0.2503	0.02	0.07
SCN^-	0.9999	-0.0103	0.5372	0.04	0.13
ClO_4^-	0.9999	-0.0210	0.3195	0.05	0.16

表2. 3种阴离子在3个水平的加标回收率和精密度 ($n=6$)

离子	5 $\mu\text{g/L}$		10 $\mu\text{g/L}$		50 $\mu\text{g/L}$	
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
I^-	85.1	3.0	94.7	4.9	100.1	2.8
SCN^-	98.8	1.7	98.8	3.7	98.9	3.4
ClO_4^-	92.6	4.7	92.8	4.2	99.9	3.3

样品分析

应用所建立的方法对环境水样品中的3种阴离子进行了分析，色谱图如图2所示。从同时采集的一维离子色谱图（图3）中我们可以明确的看出，高浓度干扰离子的存在使基线一直在不平稳的状态，背景电导率增高，严重影响了3种目标阴离子的定量。

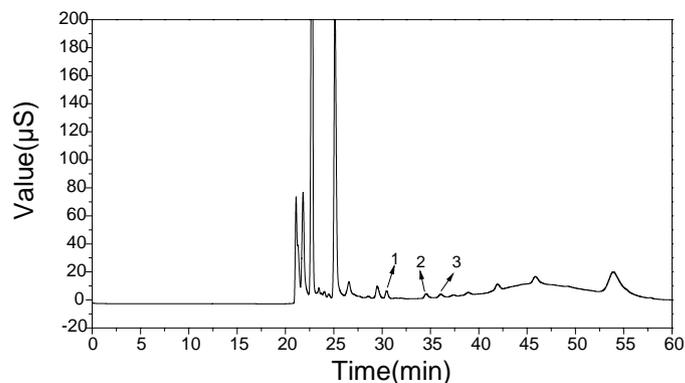


图2. 样品3中3种阴离子的谱图

1. I⁻ ; 2. SCN⁻ ; 3. ClO₄⁻

样品测定结果的相应实验数据如表3所示。

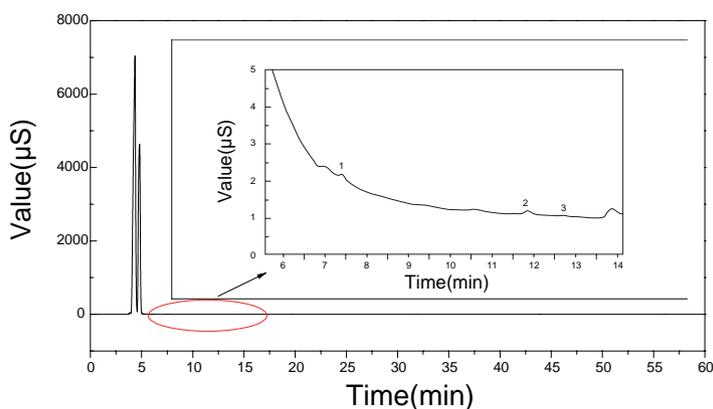


图3. 一维离子色谱上3种阴离子的色谱图

1. I⁻ (50.0 µg/L) ; 2. SCN⁻ (50.0 µg/L); 3. ClO₄⁻ (50.0 µg/L).

表3. 实际样品中3种阴离子的含量 (n=3)

(单位: µg/L)

Sample No.	I ⁻	SCN ⁻	ClO ₄ ⁻
1	40.83	0.54	1.93
2	0.66	N.D.	N.D.
3	16.19	2.26	3.22
4	6.83	2.59	3.08
5	19.45	0.11	0.78
6	N.D.	0.54	1.86

结论

建立了二维毛细管离子色谱法同时测定环境水中碘离子、硫氰酸根和高氯酸根的方法。检测结果表明,本文对高离子强度基质中痕量高氯酸根、硫氰酸根和碘离子进行检测,完全能达到各离子检出限的要求。本方法提供第一维色谱大体积进样,以及第二维色谱的富集功能,再配合毛细管离子色谱的高灵敏度,使三种待测离子的灵敏度大大提高。同时使用不同型号的两种色谱柱,对待测离子的定性也有很大帮助。对多个地表水进行了检测,方法特异性好,无其他离子的干扰。

参考文献

- [1] Chen G K, Meng F J, Luo S M. Ecology and Environment (陈桂葵, 孟凡静, 骆世明等. 生态环境), 2008,17(6): 2503
- [2] Gu X, Huang S X, Li D N. Chinese Journal of Veterinary Drug(顾欣, 黄士新, 李丹妮等.中国兽药杂志), 2010,44(9): 45
- [3] Wu Y Q, He L. Shaanxi Medical Journal(邬月琴, 何岚. 陕西医学杂志), 2006,35(3): 330
- [4] Zhang P, Shi Y L, Cai Y Q. Chinese Journal of Analytical Chemistry(张萍, 史亚利, 蔡亚歧等.分析化学), 2006, 34(11): 1575
- [5] GB 5413.23-2010
- [6] Xuan D L, Zhu Z H, Cai R. Chinese Journal of Health Laboratory Technology(宣栋樑, 朱震海, 蔡嵘. 中国卫生检验杂志), 2012,22(8): 1754
- [7] Song J, Fu Y W, Du L J. Chinese Journal of Chromatography (宋洁, 傅英文, 杜利君等. 色谱), 2012, 30(7): 743
- [8] Dionex China Limited. Environmental Chemistry (戴安(中国)有限公司. 环境化学), 2007, 26(6): 869

高压毛细管离子色谱快速检测城市废水中的无机阳离子

关键词：环境，Dionex IonPac CS16，阳离子，废水，HPIC，Dionex ICS-5000⁺，毛细管离子色谱

目标：采用高压毛细管离子色谱快速完成城市废水中阳离子的分离和定量

Fast Determinations of Inorganic Cations in Municipal Wastewater Using High-Pressure Capillary IC

Key words: Environmental, Dionex IonPac CS16, cations, wastewater, HPIC, Dionex ICS-5000⁺, Capillary IC

Goal: Demonstrating the rapid separation and quantification of inorganic cations in municipal wastewater using high pressure capillary ion chromatography.

引言

阴离子和阳离子分析是城市饮用水厂和污水处理厂中水质监察的重点检测项目。作为二次水可接受度规范指标之一，阳离子的监测十分必要。通过监测阳离子的含量，可以确保含高浓度盐的城市废水不会被排放入城市供水系统中，从而避免了相关环境事故的发生。

高压毛细管离子色谱是离子色谱仪器领域的最新研究成果。由于材料性质的限制，免试剂离子色谱（RFIC™）仪的系统压力上限一度被限制为3000 psi。经过技术创新，此技术壁垒已被攻克，免试剂离子色谱仪现已具有了耐高压的特性，Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000⁺ HPIC™毛细管离子色谱仪在高达5000 psi的系统压力下运行良好。此项技术创新使毛细管离子色谱在快速分析、较低水消耗(30~40 mL/天)和较少废液产生等技术优势基础上，获得了流速提升的空间。毛细管离子色谱系统可以持续运行而没有任何损耗，换而言之，毛细管离子色谱可以始终处于运行并随时待测的状态。这些优势带来的好处是：

- 分析速度更快，校准和平衡时间需求更少
- 操作更加容易
- 淋洗液发生罐的使用寿命更长
- 实验室成本消耗更低

此外，随着质量灵敏度的增加，毛细管离子色谱只需0.4 μL的进样量就可达到与标准孔径系统相当的结果。在AB133中，我们用标准压力毛细管离子色谱研究测定了饮用水样中无机阴离子和阳离子的含量^[1]。在本文中，我们采用Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CS16毛细管离子色谱柱、优化设计的Thermo Scientific™ Dionex™ CCEST™毛细管阳离子电解抑制器，以阳离子交换-抑制电导检测法完成了城市废水样品中无机阳离子的分离分析。此色谱柱被设计用来分离不同浓度差的铵离子和钠离子，具有较高的柱容量和柱效，这也是我们选用此柱用于高压分析的原因。本实验以自动电解产生的30 mmol/L甲基磺酸为淋洗液，对比研究了流速分别为10 μL/min和30 μL/min时，无机阳离子的分离效果。当流速提高至30 μL/min时，系统压力升高至约3700 psi，仍在新的耐压范围之内，而与此同时分析时间却从20 min缩短至7 min。

仪器

- 高压ICS-5000⁺ HPIC免试剂毛细管色谱系统
 - ICS-5000⁺ SP高压毛细管泵模块
 - ICS-5000⁺ EG 淋洗液发生器模块
 - ICS-5000⁺ DC 检测器/色谱模块（含 Thermo Scientific™ Dionex™ IC Cube™谱立方和高压脱气装置）
 - 赛默飞世尔科技戴安 AS-AP 自动进样器
 - Thermo Scientific™ Dionex™ Chromeleon™ 变色龙色谱数据库（CDS）
- * 如果Dionex ICS-5000毛细管离子色谱系统已经配置为高压色谱体系，也可用于高压离子色谱分离实验。但2011年2月之前出厂的毛细管系统需要升级才能在5000psi的系统压力下运行。

试剂和标准品

- 18 MΩ·cm脱气的去离子水
- 赛默飞世尔科技戴安六种阳离子混合标准溶液（Dionex P/N 046070）

样品

城市废水样本，进水和出水

条件	
色谱柱:	Dionex IonPac CS16, 0.5 × 250 mm
淋洗液源:	配有CR-CTC连续再生阳离子捕获柱的赛默飞世尔科技戴安EGC-MSA毛细管淋洗液发生器
淋洗液:	30 mmol/L MSA
流速:	A: 10 μL/min B: 30 μL/min
谱立方温度:	40 °C
隔间温度:	15 °C
进样体积:	0.4 μL
检测:	抑制电导，赛默飞世尔科技戴安CCES 300，自循环模式； A: 8 mA； B: 13 mA
背景电导:	0.3-0.8 μS
噪音:	< 0.3 nS
系统背景压力:	A: 1250 psi； B: 3720 psi

* 谱立方通过控制其组件中色谱柱柱箱部分的温度来控制分离温度。原来的术语“柱温”是指DC下层模块的温度，此模块在毛细管离子色谱中不使用。

本文方法所用耗材产品编号见表1。

表1. 消耗品目录

产品名	类别/毛细管	Dionex产品编号
Dionex EGC-MSA	淋洗液发生罐	072077
Dionex CR-CTC	连续再生阳离子捕获柱	072079
Dionex IonPac CS16	分离柱	075401
Dionex CRD旁路装置	旁路装置（流路所需）	072055
Dionex CCES	抑制器	072053
Dionex 高压接头（蓝色）	接头/“米粒”	074449 / 074373
EG 高压脱气装置	高压脱气装置，兼容至5000psi	074459
Dionex AS-AP自动进样瓶	100个包装，10mL，聚苯乙烯瓶，瓶盖，蓝色隔垫	074228

标样和样品的准备

将Dionex六种阳离子混合标准溶液适当稀释制作校正曲线。城市废水样品用去离子水按1:50稀释，以尽量减少未知的基体效应；在进样分析前，用0.45 μ m的针式过滤器过滤去除样品溶液中的颗粒物。

提示：配制标样、淋洗液和自动进样器清洗液时一定要用电阻率为18M Ω ·cm的去离子水。建议用脱气的去离子水配淋洗液（一种适当的脱气方法是真空抽滤）。使用电阻率小于18M Ω ·cm的去离子水，会导致灵敏度降低，引入污染，影响校正曲线，从而导致定量分析结果不准确。样品中引入的污染物还可能会影响到色谱分离谱图。

仪器的设置与安装

提示：为了使毛细管离子色谱得到最好的色谱分析结果，我们必须采用精密预切割的连接管，高压连接器和接头（蓝色），并且管路终端与“米粒”之间距离需大于2mm，以最大限度减少连接管路的死体积。此技巧已在“TN113：毛细管阴离子色谱实用指南”^[2]中详细讨论过。为了不在任何装置和管路中引入气泡，在安装下一个装置前，应观察到稳定的液体流出。高压Dionex ICS-5000⁺ HPIC毛细管色谱系统是为可在高达5000psi的系统压下连续运行而设计的，具有非常低的噪音和非常好的泵稳定性。参照图1即可完成本实验所用Dionex ICS-5000⁺ HPIC系统的安装。

安装并活化Dionex EGC-MSA毛细管淋洗液罐和Dionex CR-CTC捕获柱。将EG脱气盒、Dionex CRD旁路装置和Dionex CCES阳离子毛细管电解抑制器安装到Dionex谱立方中。参照产品手册和Dionex ICS-5000安装手册中的第3.18节活化这些设备。更详细的资料请参阅TN131、产品手册以及随机安装和操作手册。^[2-6]

结果与讨论

由于具有一定的毒性，废水中铵的监测也是废水排放许可证要求之一。但废水样品中往往含有较高浓度的钠离子，因而，选择合适的色谱柱以确保高浓度钠离子样品基体中低浓度铵得到良好分离显得尤为重要。

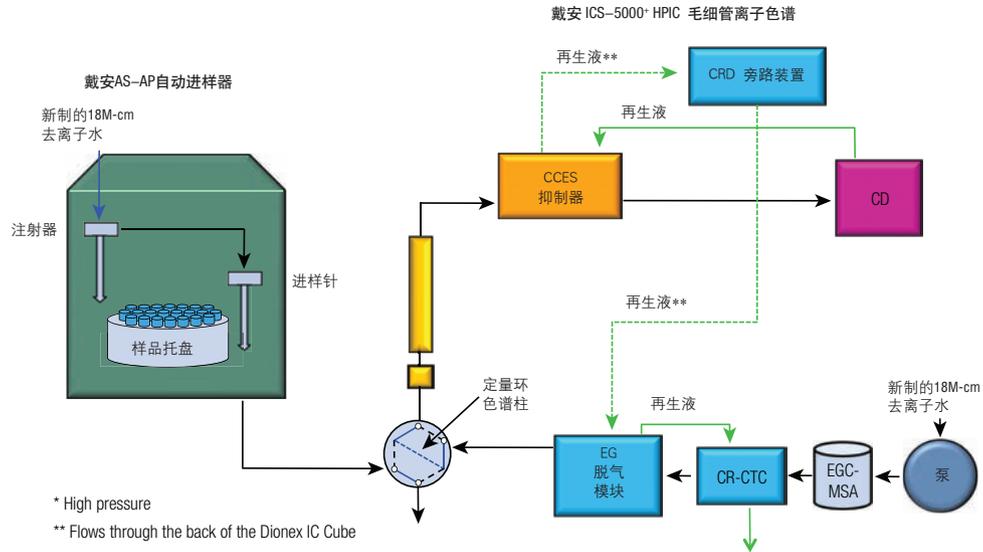


图1. 流程图

大容量IonPac CS16阳离子交换色谱柱为分离不同浓度的钠离子和铵根离子进行了优化改进设计，所以我们选择该色谱柱用于此应用分析。

将戴安六种混合标准溶液分别稀释50倍、100倍和200倍后重复进样分析，以待测物质峰面积对浓度制作标准曲线，计算得到样品中分析物的浓度。其中锂、钠、钾、镁和钙离子峰面积与浓度之间为线性关系，相关系数 $r^2 > 0.999$ ；铵离子则为二次曲线关系。

图2为标准流速 $10 \mu\text{L}/\text{min}$ 以及3倍标准流速($30 \mu\text{L}/\text{min}$)下，稀释50倍并过滤过的废水样品中五种阳离子的分离谱图。从色谱图B可看出，7分钟之内，五种阳离子（钠、铵、钾、镁和钙）完全达到基线分离。此样品证明了高分离能力、高柱容量的IonPac CS16能够轻松胜任高达250倍峰高的钠离子基质中低浓度的铵离子（峰2， $0.8 \text{mg}/\text{L}$ ）的分离测定工作。

色谱柱: Dionex IonPac CS16, 0.5 mm
 淋洗液源: Dionex EGC-MSA 毛细管淋洗液发生罐
 淋洗液: 30 mmol/L MSA
 流速: A: $10 \mu\text{L}/\text{min}$, B: $30 \mu\text{L}/\text{min}$
 进样体积: $0.4 \mu\text{L}$
 柱温: $40 \text{ }^\circ\text{C}$
 检测: 抑制电导, Dionex CCES 300, 自循环模式
 样品制备: 稀释50倍, 过滤, $0.45 \mu\text{m}$

峰:	1. Na^+	96 mg/L
	2. NH_4^+	0.80
	3. K^+	11.6
	4. Mg^{2+}	38.0
	5. Ca^{2+}	52.9

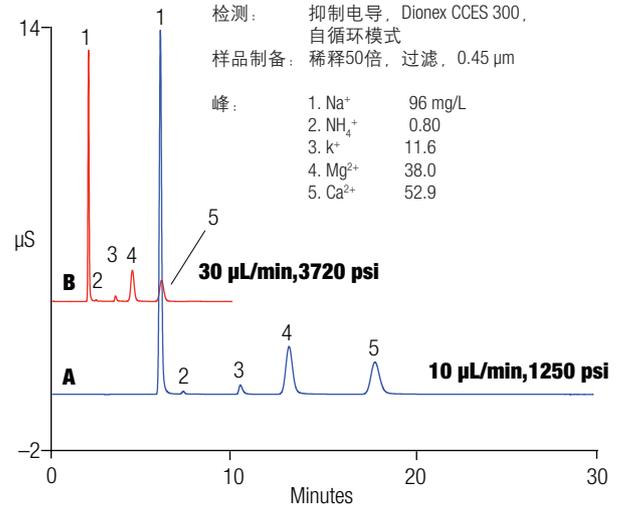


图2. 高压毛细管离子色谱快速分离废水样品中的阳离子

总结

本应用证明了高压毛细管离子色谱的优势：简单地增加淋洗液流速即可在高压Dionex ICS-5000+ HPIC 毛细管离子色谱仪上，提高Dionex IonPac CS16 毛细管阳离子交换柱的样品分析通量，省时又省钱。

如欲了解更多毛细管离子色谱在标准流速下检测其他无机阳离子的信息，请参阅AB 141, AB 133，以及Dionex毛细管离子色谱网络图书馆中的关于毛细管离子色谱在环境检测中的应用^[1,7,8]。关于使用标准孔和微孔型离子色谱柱检测环境水样中的无机阳离子，请参阅AN141^[9]。

参考文献:

- [1] Thermo Fisher Scientific. Dionex Application Brief 133, Cost-Effective of Inorganic Anions and Cations in Municipal Drinking Water Using Capillary Ion Chromatography, Dionex LPN 2878, Sunnyvale, CA, 2011.
- [2] Thermo Fisher Scientific. Dionex Technical Note 113, Practical Guidance for Using Capillary Anion Chromatography, Dionex LPN 3043, Sunnyvale, CA, 2012.
- [3] Thermo Fisher Scientific. Dionex ICS-5000 Installation manual. Dionex Doc No. 065343, Sunnyvale, CA, 2011.
- [4] Thermo Fisher Scientific. Dionex Product Manual for CES 300 Suppressors. Dionex Doc No. 065386, Sunnyvale, CA, 2010.
- [5] Thermo Fisher Scientific. Thermo Scientific Technical Note 131, Configuring High-Pressure Capillary IC on the Modular IC System. Document No. TN70352, Sunnyvale, CA 2012.
- [6] Thermo Fisher Scientific. Dionex AS-AP Operator's Manual. Dionex Doc No. 065361, Sunnyvale, CA, 2012.
- [7] Thermo Fisher Scientific. Dionex Application Brief 141, Fast Determination of Inorganic Anions in Municipal Drinking Water Using Capillary Ion Chromatography, Dionex LPN 3059, Sunnyvale, CA, 2012.
- [8] Thermo Fisher Scientific. Environmental Capillary IC Applications in the Capillary IC Library, website, 2011.
- [9] Thermo Fisher Scientific. Dionex AN 141, Determination of Inorganic Cations and Ammonium in Environmental Waters By Ion Chromatography Using the IonPac CS16 Column, Dionex LPN 1404, Sunnyvale, CA 2001.

第二部分

化工

二维毛细管离子色谱法测定有机酸中的痕量阴离子

关键词：毛细管离子色谱；二维色谱分离；有机酸；痕量阴离子

Determination of trace anions in organic acids by two-dimensional capillary ion chromatography

Key words: Capillary ion chromatography; two-dimensional chromatographic separation; organic acids; trace anions

引言

高浓度有机酸被广泛应用于电子行业的清洗工艺中，但其中含有的无机离子导电性强，若大量残留在电子产品中会严重影响产品品质，因此需要严格检测这些有机酸中的无机离子含量。传统的检测方法往往采用预浓缩比色法检测。需要消耗6~10小时加热浓缩，费时、费力，且测量结果的精密度低，不能满足高浓度有机酸中痕量阴离子检测的要求^[1,2]。

离子色谱-柱切换技术的发展很好地解决了高浓度弱酸中无机阴离子检测的问题。利用在离子排斥柱上弱酸有保留而无机阴离子无保留的特点，前置离子排斥柱，将弱酸基质与无机阴离子分离。无保留的无机阴离子在死体积时间段内冲出离子排斥柱，被富集柱收集。并通过阀切换，将这部分无机离子冲入离子交换柱分离检测。该方法可准确测定有机酸中的阴离子，且避免了高浓度基质的干扰，检出限一般可达到 $\mu\text{g/L}$ ^[3-5]。本文应用ICS-5000双重系统实现有机酸柱切换技术。前处理部分采用常规型系统100 μL 进样，MAC 200 (0.75 \times 80mm) 做富集柱收集待测组分，第二维分离检测部分采用毛细管系统，大大提高了检测灵敏度。本方法分离检测弱酸基质中4种常规阴离子 (Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-})，检测限低至32ng/L，比常规离子色谱法提高了2个数量级。

测试条件

仪器：ICS-5000 (Thermo Scientific, 美国)。该仪器包括毛细泵 (Capillary)，浓缩泵 (Analytical)，淋洗液发生器 (Capillary EGC-KOH)，两个电导检测器和两个六通电磁阀；

色谱柱：IonPac AS18-Fast, 250 \times 0.4mm (P/N: 072062)；

IonPac AG18-Fast, 50 \times 0.4mm (P/N: 072063)；

IonSwift MAC-200浓缩柱, 80 \times 0.75mm (P/N: 075461)；

IonPac ICE-AS1, 250 \times 9mm (P/N: 043197)；

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ ；

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-14 min, 5 mmol/L；14-33 min, 6-25 mmol/L；33-38 min, 25-45 mmol/L；38-60 min, 45 mmol/L；

流速：10 $\mu\text{L}/\text{min}$ ；

进样量：100 μL ；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300（P/N：072052），自循环模式，抑制电流9mA。

实验试剂均为分析纯，购自上海试剂公司，实验用水均为电阻率大于18.2 MΩ的纯水。

实验过程

色谱系统见图1。首先，样品注入定量环，同时毛细泵推送流动相（KOH溶液）流过分析柱（IonPac AG18-Fast和 IonPac AS18-Fast）。其次，样品流过离子排斥柱（ICE AS1 色谱柱），纯水作流动相流速为0.55 mL/min，在ICE AS1柱上无机阴离子被固定相排斥而没有保留，从而实现无机阴离子和有机基体的分离。接着，目标阴离子浓缩于浓缩柱（MAC 200 column）。最后，基体流入废液的同时，无机阴离子进入分析柱进行分离。详细的分离条件见表1。

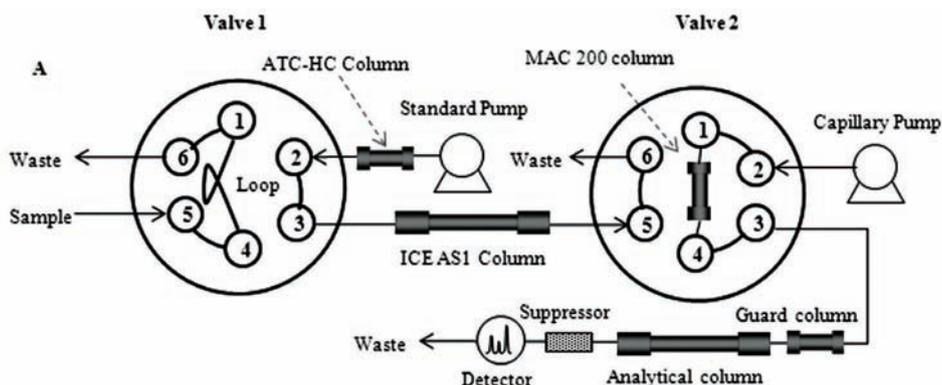


图1. 色谱装置图

表1. 分离条件

状态	时间 min	KOH浓度 mmol/L	Valve 1	Valve 2
A. 进样	-5	5	Load	Inject
B. 在 ICE AS 1柱上分离	0	5	Inject	Inject
C. 阴离子浓缩和基体消除	6	5	Inject	Load
D. 分析	8	5	Load	Inject
	14	5	Load	Inject
	33	25	Load	Inject
	38	45	Load	Inject
	60	45	Load	Inject

结果和讨论

色谱柱的选择

有机酸（如甲酸、乙酸）在碱性条件下呈阴离子状态，基体对被测离子的干扰很严重。因此，必须在样品进入分析柱前将有机酸去除。本系统中使用离子排斥柱（ICE AS 1 色谱柱），有机酸在排斥柱上强保

留而无机阴离子 (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) 在死体积时间段内即流出。流出的强电离无机阴离子富集于IonSwift MAC-200浓缩柱，最后用IonPac AS18-Fast毛细管离子交换柱分离测定。

柱切换时间的优化

切换时间窗口的选择对于有机酸中阴离子的测定十分关键，如图2-A不同切换时间各离子的检测限变化。根据程序，分析泵将样品输送至离子排斥柱，有机酸被去除，目标离子浓缩至浓缩柱上。为了得到最优化的切换窗口，离子排斥柱后直接连上电导检测器，如图2-B，流速0.55mL/min，经过条件优化，最佳结束时间设定为8.0 min。

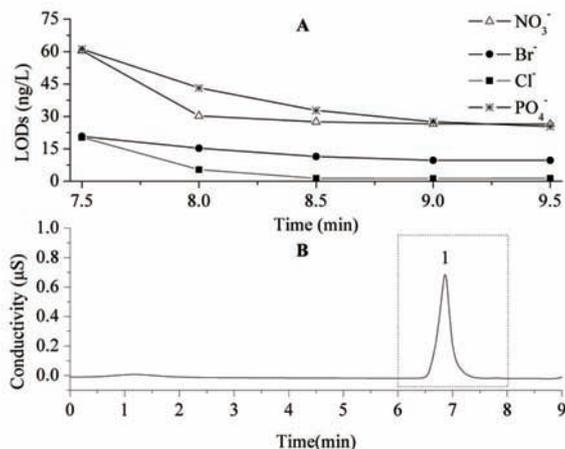


图2. 切换窗口的选择

方法的线性方程、精密度和检测限

考查了本方法的线性方程、精密度和检测限，结果见表2。

表2. 方法的线性方程、精密度和检测限.

阴离子	RSDs (% , n=10)		线性方程*	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	相关系数 (r^2)	检测限 (ng/L, S/N=3)
	峰面积	保留时间				
Cl^-	0.15	0.56	$Y=0.0592X+0.0277$	1-100	0.9999	9.7
Br^-	0.04	0.33	$Y=0.0235X-0.0061$	1-100	0.9998	21.1
NO_3^-	0.04	0.63	$Y=0.0401X+0.0546$	1-100	0.9992	15.4
SO_4^{2-}	0.02	0.42	$Y=0.0423X+0.1676$	1-100	0.9995	13.0
PO_4^{3-}	0.02	0.55	$Y=0.0185X-0.0888$	1-100	0.9991	34.8

* Y=峰面积, X=离子浓度。

实际样品的分析

如图3所示，本系统应用于一些有机酸样品中痕量阴离子的测定，分离了5种无机阴离子 (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})。但仍有部分有机酸会从离子排斥柱上泄露并进入浓缩柱。本文研究了不同种类的有机

酸。第一类有机酸，如甲酸、乙酸和丙酸，相比于目标阴离子在色谱柱上保留更弱，由于浓度较低这些有机酸可以和目标离子实现很好的分离，这类酸的影响可以忽略。测定结果见表3。

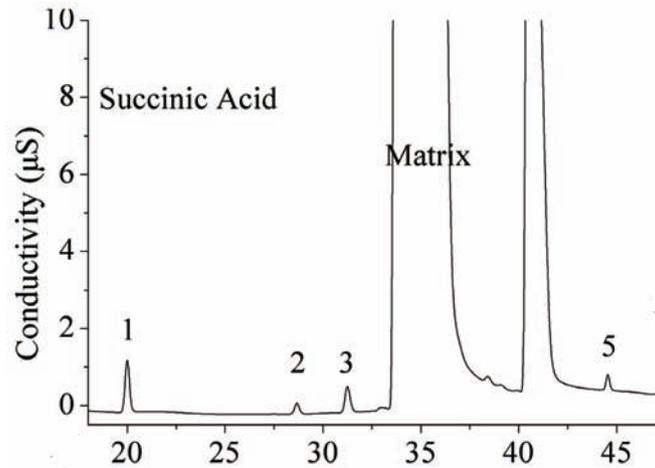


图3.丁二酸样品色谱图

1. 氯离子；2. 溴离子；3. 硝酸根；5. 磷酸根

表3. 有机酸样品分析结果

样品	含量 (μg/L)				
	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Formic acid	11.90	N.D.a	28.77	37.40	43.91
Acetic acid	13.72	N.D.	N.D.	18.12	12.08
Propionic acid	3.75	N.D.	6.04	15.21	7.08
Butyric acid	5.92	N.D.	6.02	6.45	17.05
Pentanoic acid	48.83	N.D.	69.74	23.76	27.95
Hexanoic acid	3.08	N.D.	6.58	16.30	13.66
Lactic acid	19.42	N.D.	16.65	-	40.66
Succinic acid	11.32	7.45	33.62	-	N.D.
Hexane diacid	1.84	N.D.	14.76	21.95	13.99
Malic acid	23.18	N.D.	-b	54.32	91.03
Tartaric acid	26.71	N.D.	-	48.07	25.78
Fumaric acid	12.75	5.55	-	22.73	60.18
Salicylic acid	37.51	N.D.	8.99	14.37	17.21

a N.D.: 未检测出

b-: 受基体干扰

结论

本文建立了全新的二维毛细管离子法用于测定有机酸中的痕量阴离子，相比于传统的离子色谱法，本方法更灵敏、方便和快速，而这些优点主要是因为应用了ICS-5000毛细管离子色谱仪器。在前处理部分，基体可以很容易的被去除掉。在分析测试部分，目标阴离子在毛细管系统中分析，可以确保很高的灵敏度，优异的精密度和更短的分析时间。结果显示，本文所建立的系统对各种有机酸中痕量阴离子的测定具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] K. Vermeiren. Trace anion determination in concentrated hydrofluoric acid solutions by two-dimensional ion chromatography - I. Matrix elimination by ion-exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A*, (1085)2005:60-65
- [2] K. Vermeiren. Trace anion determination in concentrated hydrofluoric acid solutions by two-dimensional ion chromatography - II. Method performance study with a hydroxide eluent and a low noise suppressor. *Journal of Chromatography A*, (1085)2005:66-73
- [3] 任丹丹, 朱海豹, 叶明立, 朱岩. 离子色谱柱切换法测定酒石酸中的痕量阴离子. *分析化学*, (37)2009:526
- [4] 王海波, 梁立娜, 牟世芬, 蔡亚岐. 阀切换-离子色谱法测定高纯硼酸中的痕量阴离子. *分析实验室*, (28)2009:13-16
- [5] 钟莺莺, 朱海豹, 裘亚钧, 朱岩. 单泵柱切换离子色谱法分析复杂基体中痕量阴离子. *中国无机分析化学*, (01)2011:78-82, 31

毛细管离子色谱-柱切换法测定高纯氢氟酸中痕量阴离子

关键词：氢氟酸；柱切换法；毛细管离子色谱；痕量阴离子

Determination of Trace Anions in High-purity Hydrofluoric Acid by Capillary Ion Chromatography with Column-switching Technique

Key words: Hydrofluoric acid; column-switching; capillary ion chromatography; trace anion

引言

高纯氢氟酸被广泛应用于电子行业的清洗工艺中，其中含有的无机离子是重点检测项目。已发展起来的离子色谱-柱切换技术可以很好地解决高纯氢氟酸中无机阴离子检测的问题。利用在离子排斥柱上氢氟酸有保留而无机阴离子无保留的特点，前置离子排斥柱，将氢氟酸基质与无机阴离子分离。无保留的无机阴离子在死时间内流出离子排斥柱，被富集柱收集，并通过阀切换，将这部分无机离子导入离子交换柱分离检测。由此可准确测定氢氟酸中的阴离子，且避免了高浓度基质的干扰，检出限一般可达到 $\mu\text{g/L}^{[1-3]}$ 。

应用ICS-5000双重系统实现弱酸柱切换技术。前处理部分采用常规型系统 $50\ \mu\text{L}$ 进样，MAC 200 ($0.75 \times 80\ \text{mm}$) 做富集柱收集待测组分，第二维分离检测部分采用毛细管系统，大大提高了检测灵敏度。本方法分离检测弱酸基质中5种常规阴离子 (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})，检测限低至 $64\ \text{ng/L}$ ，比常规离子色谱法提高了2个数量级。

测试条件

仪器：ICS-5000 (Thermo Scientific, USA)。该仪器包括毛细泵 (Capillary)，浓缩泵 (Analytical)，淋洗液发生器 (Capillary EGC-KOH)，两个电导检测器 (一个流通池体积 $0.02\ \mu\text{L}$ ，另一个流通池体积 $0.07\ \mu\text{L}$) 和两个六通电磁阀；

色谱柱：IonPac AS18-Fast, $250 \times 0.4\ \text{mm}$ (P/N: 072062)；
IonPac AG18-Fast, $50 \times 0.4\ \text{mm}$ (P/N: 072063)；
IonSwift MAC-200浓缩柱, $80 \times 0.75\ \text{mm}$ (P/N: 075461)；
IonPac ICE-AS1, $250 \times 9\ \text{mm}$ (P/N: 043197)；

柱温： 30°C ；

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-14 min, $5\ \text{mmol/L}$ ；14-33 min, $5-25\ \text{mmol/L}$ ；33-38 min, $25-45\ \text{mmol/L}$ ；38-60 min, $45\ \text{mmol/L}$ ；

流速： $10\ \mu\text{L}/\text{min}$ ；

进样量： $50\ \mu\text{L}$ ；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300 (P/N: 072052)，自循环模式，抑制电流 $9\ \text{mA}$ 。

Chromeleon 6.8 色谱工作站采集数据和控制仪器，所有的色谱装置连接均采用PEEK管路。

Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻标准溶液 (1000 mg/L), 购自上海市计量测试研究院; 实验用水均为电阻率大于18.2 MΩ的纯水。

实验过程

仪器连接见图1, 在连接时尽量缩短流路以减小死体积。方法主要分为四个步骤: 1) 样品装载至定量环。该步骤由自动进样器完成, 所取定量环为50μL。2) 进样完成后, 启动切换程序 (0 min) 切换阀 I。此时定量环中的样品冲至离子排斥柱 (ICE-AS1) 中。弱酸基体在离子排斥柱上有保留, 而无机阴离子在上面无保留, 得以分离出来。3) 一定时间后, 无机离子与弱酸基质分离, 并被冲出离子排斥柱, 此时切换阀 II (6 min)。离子排斥柱与富集柱相连, 冲出的无机阴离子被富集柱收集。4) 待测离子分离分析。待收集完全后, 再次切换阀 I、阀 II (8.5 min)。淋洗液将 MAC 200 收集的离子冲入毛细管色谱柱进行分离分析。

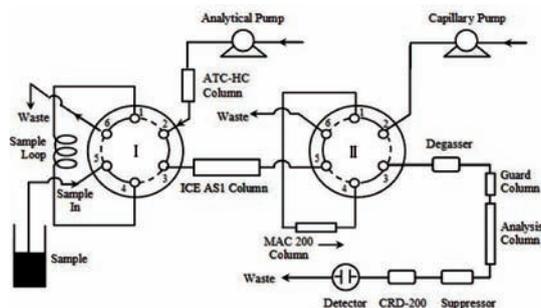


图1. 柱切换装置仪器连接图

结果和讨论

切换时间的选择

直接在离子排斥柱后面串联电导检测器, 观察无机离子过ICE-AS1柱后出峰情况。由Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻混合标准溶液进样后得到的色谱图可知, 阴离子出峰时间在6~8.5 min。此时所用淋洗液为去离子水, 流速0.55 mL/min。

淋洗液浓度

毛细管离子色谱系统由KOH做淋洗液, 采用梯度淋洗方式洗脱, 0~14 min KOH浓度较小, 为5 mmol/L, 这是因为切换时仍有少量氢氟酸进入分离系统, 低的淋洗液浓度可提高F⁻与Cl⁻的分离度; 之后再将淋洗液浓度提高, 以缩短分析时间。优化后的淋洗液梯度见测试条件部分, 得到标准色谱图如图2所示。

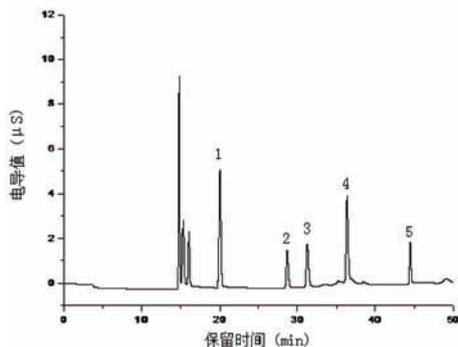


图2. 5种阴离子标准色谱图 (50 μg/L)

1. Cl⁻, 2. Br⁻, 3. NO₃⁻, 4. SO₄²⁻, 5. PO₄³⁻

重现性、线性和检出限

在所选定的色谱分析条件下，考察保留时间和峰面积的重现性，线性范围，线性相关系数及检出限，结果见表1。

表1. 待测离子的重现性、线性关系及检出限 (n=10)

待测离子	RSD/%		线性方程	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	相关系数 r^2	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
	保留时间	峰面积				
Cl^-	0.12	1.47	$Y=0.0303X+0.0189$	1~100	1.0000	2.13
Br^-	0.09	1.89	$Y=0.0130X-0.0685$	1~100	0.9999	10.64
NO_3^-	0.07	1.88	$Y=0.0161X-0.0229$	1~100	0.9998	26.32
SO_4^{2-}	0.10	1.60	$Y=0.0239X+0.0745$	1~100	0.9999	29.48
PO_4^{3-}	0.02	0.63	$Y=0.0110X-0.0720$	1~100	0.9998	32.61

样品分析及回收率实验

将样品稀释100倍后直接进样，外标法定量。同时，为验证方法的准确性，在样品中分别加入浓度为 $50\mu\text{g/L}$ 的 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ，测定回收率。结果见表2，样品色谱图见图3。

表2. 氢氟酸测定结果及加标回收率

待测离子	原含量($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	测得值($\mu\text{g/L}$)	回收率/%
Cl^-	20.79	50.00	64.46	87.3
Br^-	7.08	50.00	49.74	85.3
NO_3^-	29.45	50.00	81.43	103.9
SO_4^{2-}	92.31	50.00	137.61	90.6
PO_4^{3-}	18.72	50.00	64.66	91.9

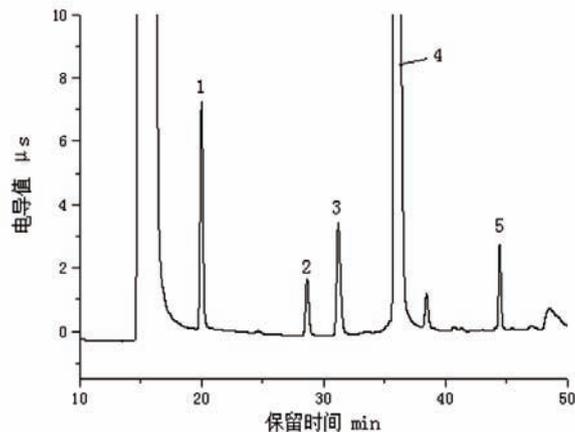


图3. 氢氟酸样品色谱图及加标色谱图

1. Cl^- , 2. Br^- , 3. NO_3^- , 4. SO_4^{2-} , 5. PO_4^{3-}

结语

建立了离子排斥-毛细管离子色谱柱切换法，用以检测高纯氢氟酸中的无机阴离子。充分利用了ICS-5000双重系统，前处理部分为常规型，检测部分为毛细管型，之间用毛细管填充柱MAC 200连接。相当于常规进样量毛细管检测，且MAC 200的使用大大减小了死体积。与原有柱切换方法相比，灵敏度更高，且在一台仪器上即可完成，无需外加泵和阀。该方法所得检出限低至ng/L级，可用于电子级试剂的检测。

参考文献

- [1] 钟莺莺, 朱海豹, 裘亚钧, 朱岩. 单泵柱切换离子色谱法分析复杂基体中痕量阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1):78-82.
- [2] Vermeiren K.Trace anion determination in concentrated hydrofluoric acid solutions by two-dimensional ion chromatography-I. Matrix elimination by ion-exclusion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2005,1085(1):60-65.
- [3] Vermeiren K.Trace anion determination in concentrated hydrofluoric acid solutions by two-dimensional ion chromatography-II. Method performance study with a hydroxide eluent and a low noise suppressor[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1085(1):66-73.

二维毛细管离子色谱法测定有机溶剂中的痕量阴离子

关键词：毛细管离子色谱；二维色谱分离；有机溶剂；痕量阴离子

Determination of trace anions in organic solvents by two-dimensional capillary ion chromatography

Key words: Capillary ion chromatography; two-dimensional chromatographic separation; organic solvents; trace anion

备注：请参考 AN_C_IC-56

引言

甲醇、乙醇和丙酮等有机溶剂常作为清洗剂广泛应用于电子工业中^[1]，但这些溶剂中残留的痕量无机阴离子会引起对产品的玷污^[2]。传统方法用于检测有机溶剂中无机阴离子一般采用比色法和浊度法等^[3,4]，但是这些方法在分析之前都要将有机溶剂蒸发去除，费时费力。因此，有必要开发一种简单、快速和灵敏的方法用于有机溶剂中痕量阴离子的测定。

离子色谱（IC）已广泛用于阴、阳离子的分析，但用于有机样品的分析往往易受基体的干扰^[5]。因此，基体去除十分必要，R Capasso等人^[6]采用离子色谱法分析了石油中的五种无机阴离子，样品用乙酸乙酯处理，蒸馏后直接进样分析。离子色谱法同样也适用于测定油田水中的阴离子^[7]，采用OnGuard II RP预处理柱过滤去除有机基体。离子色谱柱切换法是分析复杂样品的一种很有应用前景的方法^[8]，E. Kaiser等人^[9]采用一根短的阴离子交换柱（50 mm × 4 mm）作为浓缩柱和一根长的阴离子交换柱（250 mm × 4 mm）作为分析柱分析了有机溶剂中的阴离子，有机溶剂在死时间流出时，采用柱切换技术实现在线基体消除，同时捕获待测阴离子。但是柱切换技术也会引起峰展宽、分析时间过长和灵敏度较低等问题。为了克服以上方法的不足，本文将毛细管离子色谱法（capillary IC）应用于本研究，相比于传统的离子色谱方法，毛细管离子色谱法具有更好的分析效率、灵敏度、选择性、峰对称度和分析速度^[10]。本研究建立了一种全新的毛细管离子色谱柱切换法，并成功的应用于各种有机溶剂中痕量阴离子的测定，检出限达ng/L。

测试条件

仪器：ICS-5000（Thermo Scientific, USA）。该仪器包括毛细泵（Capillary），浓缩泵（Analytical），淋洗液发生器（Capillary EGC-KOH），两个电导检测器（一个流通池体积0.02 μL，另一个流通池体积0.07 μL）和两个六通电磁阀；

色谱柱：IonPac AS18-Fast, 250 × 0.4 mm (P/N: 072062)；

IonPac AG18-Fast, 50 × 0.4 mm (P/N: 072063)；

IonSwift MAC-200浓缩柱, 80 mm × 0.75 mm (P/N: 075461)；

柱温：30℃；

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-6 min，5 mmol/L；6-25 min，6-25 mmol/L；25-30 min，25-45 mmol/L；30-40 min，45 mmol/L；

流速：10 μL/min；

进样量：100 μL；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300（P/N：072052），自循环模式，抑制电流9 mA。

Chromeleon 6.8 色谱工作站采集数据和控制仪器，所有的色谱装置连接均采用PEEK管路。

实验试剂均为分析纯，购自上海试剂公司，实验用水均为电阻率大于18.2 MΩ的纯水。

实验过程

色谱装置见图1。样品注入定量环（100 μL）；毛细泵将淋洗液（KOH溶液）输送至分析系统。其次，用分析泵将样品定量环中的样品输送至浓缩柱（IonSwift MAC-200）。纯水作流动相，流速为1.00 mL/min。无机阴离子浓缩在色谱柱上的同时有机溶剂排入废液。最后，浓缩柱上的目标阴离子被洗脱并在毛细管色谱

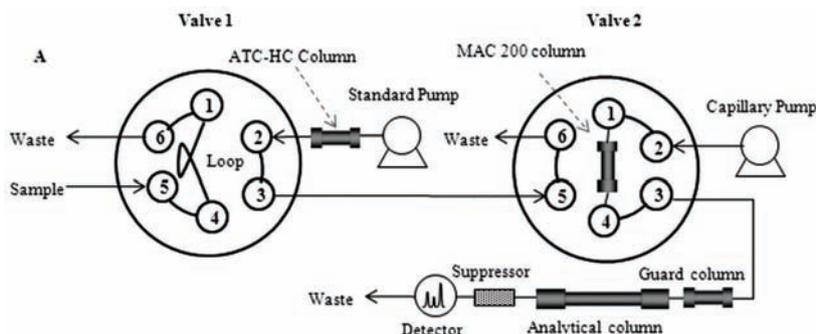


图1. 色谱装置图

表1. 分离条件

状态	时间 min	KOH浓度 mmol/L	Valve 1	Valve 2
A. 进样	-5	5	Load	Inject
B. 浓缩目标离子和基体消除	0	5	Inject	Load
C. 分析	1	5	Load	Inject
	6	5	Load	Inject
	25	25	Load	Inject
	30	45	Load	Inject
	40	45	Load	Inject

柱（IonPac AG18-Fast和IonPac AS18-Fast）上分离。详细的分离条件列于表1。

结果和讨论

色谱柱的选择

目前有两种类型的阴离子交换柱：一种带烷基季铵功能基团，另一种为烷醇季铵功能基团。本研究目的是分析无机阴离子，如氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根和磷酸根。因为上述离子的极性特点，本研究选用带烷基季铵功能基团的毛细管柱AS18-Fast作为分析柱。相比于IonPac AS 18色谱柱（柱长250 mm），IonPac AS-18 Fast 更短（150 mm），这有利于缩短分析时间。此外，本研究采用梯度淋洗分离条件，见表1。在分析泵后连接了一根ATC-HC色谱柱，目的是为了避开流动相中的残留的痕量离子干扰样品的测定。

进样体积的优化

采用大体积样品定量环可以提高灵敏度，毛细管离子色谱所需的样品量是很少的，本研究采用标准离子色谱仪，因此本系统采用相对大体积定量环以提高检测灵敏度。但是浓缩柱（MAC-200，0.24 $\mu\text{eq}/\text{column}$ ）的柱容量是有限的。本研究优化了样品进样体积，最后选择定量环体积为100 μL 。

方法的线性方程、精密度和检测限

表2. 方法的线性方程、精密度和检测限.

阴离子	RSDs (% , n=10)		线性方程 *	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	相关系数 (r^2)	检测限 (ng/L , S/N=3)
	峰面积	保留时间				
F ⁻	0.07	0.53	Y=0.0975X+0.3819	1-100	0.9996	2.2
Cl ⁻	0.15	0.56	Y=0.0592X+0.0277	1-100	0.9999	9.7
NO ₂ ⁻	0.09	0.35	Y=0.0283X+0.0145	1-100	0.9991	23.9
NO ₃ ⁻	0.04	0.63	Y=0.0401X+0.0546	1-100	0.9992	15.4
SO ₄ ²⁻	0.02	0.42	Y=0.0423X+0.1676	1-100	0.9995	13.0
PO ₄ ³⁻	0.02	0.55	Y=0.0185X-0.0888	1-100	0.9991	34.8

* Y=峰面积，X=离子浓度。

考查了本方法的线性方程、精密度和检测限，结果见表2。

实际样品的分析

根据所选定的色谱条件，测定了甲醇、异丙醇、丙酮和乙腈等实际样品。色谱分离结果见图2，基体被完全去除且所有的目标阴离子分离良好，测定结果列于表3。

表3. 有机溶剂中阴离子的测定结果

阴离子	浓度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)			
	甲醇	异丙醇	丙酮	乙腈
F ⁻	1.59	1.01	1.26	1.06
Cl ⁻	2.08	1.25	2.00	5.69
NO ₂ ⁻	n.d	1.38	n.d	n.d
NO ₃ ⁻	2.47	2.93	12.02	2.50
SO ₄ ²⁻	6.42	17.28	10.52	8.19
PO ₄ ³⁻	1.11	5.87	5.79	2.99

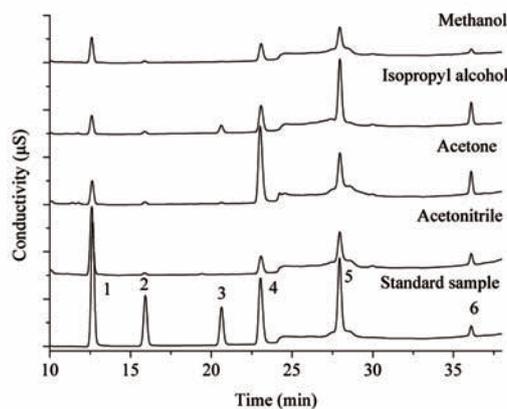


图2. 样品色谱图

1. F⁻; 2. Cl⁻; 3. NO₂⁻; 4. NO₃⁻; 5. SO₄²⁻; 6. PO₄³⁻

结论

本文建立的二维毛细管离子法用于测定有机溶剂中的痕量阴离子，相比于传统的离子色谱法更灵敏、方便和快速，而这些优点主要是因为应用了ICS-5000毛细管离子色谱仪器。在前处理部分，基体可以很容易的被去除掉；在分析测试部分，目标阴离子在毛细管系统中分析，可以确保很高的灵敏度，优异的精密度和更短的分析时间。结果显示，本文所建立的系统对各种有机溶剂中痕量阴离子的测定具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] S. Fiedler, G. Pfister, K.W. Schramm, *Toxico. Enviro. Chem.* 92 (2010) 1801-1811.
- [2] H. Sun, K.M. Lau, Y.S. Fung, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 3244-3250.
- [3] E. Gómez-Ordóñez, E. Alonso, P. Rupérez, *Talanta* 82 (2010) 1313-1317.
- [4] I. Gr i, D. Vujevi, J. Šep i b, N. Koprivanaca, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 954-961.
- [5] N. Wang, R.Q. Wang, Y. Zhu, *J. Hazard. Mater.* 235-236 (2012) 123-127.
- [6] M. Arienzo, R. Capasso, *J. Agric. Food Chem.* 48 (2000) 1405-1410.
- [7] R. Kadnar, J. Rieder, *J. Chromatogr. A* 706 (1995) 301-305.
- [8] R. Wang, N. Wang, M. Ye, Y. Zhu, *J. Chromatogr. A* 1265 (2012) 186-190.
- [9] E. Kaiser, J. Rohrer, *J. Chromatogr. A* 858 (1999) 55-63.
- [10] E. Gilchrist, N. Smith, L. Barron, *Analyst* 137 (2012) 1576-1583.

二维离子色谱法测定高纯氯化钠中痕量溴化物的含量

关键词：离子色谱；IonPac AS11-HC；IonPac AS18；溴化物；氯化钠

Determination of trace bromide in sodium chloride powder with 2D ion chromatography

Key words: Ion chromatography, IonPac AS11-HC, IonPac AS18 capillary, bromide, sodium chloride

备注：请参考 2012-APP-RIC-BJ-005

引言

氯化钠与人类生活息息相关，是我们体液的重要组成部分之一。它因“食盐”而广为人知，具有良好的调味作用，几乎所有市售调味品、熟食中均含有氯化钠成分。不仅如此，氯化钠在工业生产中还被用于制备烧碱、氯气、盐酸、漂白粉和金属钠等，在医药行业中被用于制备生理盐水注射液。因此，控制其产品质量具有十分重要的意义。

随着工艺水平的改进，化学试剂产品的纯度越来越高，其主要成份与所含杂质的浓度差越来越大。高浓度的样品基质必然对痕量元素分析产生巨大的基体干扰作用，这就为高纯试剂的质量检定工作带来了严峻的挑战。溴和氯同属于卤素主族，具有相似的物理、化学性质，不易通过改善生产工艺使二者完全分离。GB 1253-2007工作基准试剂 氯化钠^[1]中限定溴化物的含量不得超过0.005%；GB/T 1266-2006 化学试剂 氯化钠^[2]中限定优级纯氯化钠中溴化物含量不得超过0.005%，分析纯中溴化物不得超过0.02%，化学纯中溴化物不得超过0.05%，并推荐以铬酸氧化、四氯化碳萃取-比色法测定溴化物含量^[1,2]。此方法受比色法灵敏度低、选择性差和精度差的影响，大多用于限量检测，不能准确测定实际样品中溴化物的含量。

离子色谱以离子交换分离为基础，利用待测物质在水溶液中离子半径、价态以及极化度等性质的差异而被逐一洗脱分离，适合于高浓度样品基质中痕量离子化合物组分的分离检测工作，尤其以阀切换二维离子色谱技术的选择性和重复性最好。在阀切换二维离子色谱分析过程中，第一维离子色谱柱将高浓度的样品基质与待测组分预分离，再以浓缩柱将待测组分进行柱后选择性收集，而后将所收集组分切换进入第二维离子色谱柱中进行分离分析，极大地降低了样品基质对基线的扰动，提高了方法的选择性和检测结果的准确性。常见阀切换二维离子色谱系统主要采用“4 mm体系-4 mm体系”和“4 mm体系-2 mm体系”两种方式。虽然方法的选择性较好，但在高纯试剂中超痕量组分（ng/kg~ μ g/kg）的分析过程中，方法的灵敏度仍不能满足检测需求。毛细管离子色谱的诞生，非常及时地为这一疑难提供了解决思路，即微升级流量条件下，相同进样量，毛细管离子色谱的灵敏度较常规4 mm体系高100倍，较2 mm体系高25倍，非常适合于高样品基体中超痕量元素的阀切换二维离子色谱分析方法。

为此，本文基于“4 mm体系-0.4 mm毛细管体系”阀切换二维离子色谱条件下，以IonPac AS11-HC（4 mm）在第一维离子色谱中实现了高浓度氯离子基体与痕量溴化物的预分离，而后将溴化物收集于毛细管浓缩柱上，最后将其切换进入第二维离子色谱中，以IonPac AS18 capillary完成了高纯氯化钠样品中超痕量溴化物的含量分析。方法选择性非常好，灵敏度非常高。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配有毛细管级等度泵和常规4mm级分析型四元梯度泵，毛细管级和常规4mm级的电导检测器、EG-KOH洗液发生器，AS-AP自动进样器；

色谱柱：IonPac AS18 Capillary, 250 × 0.4 mm (P/N: 075772)；

IonPac AG18 Capillary, 50 × 0.4 mm (P/N: 075773)；

IonPac AS11-HC, 250 × 4 mm (P/N: 052960)；

IonPac AG11-HC, 50 × 4 mm (P/N: 052962)；

IonSwift MAC 200, 80 × 0.75 mm (P/N: 075461)

柱温：30℃；

淋洗液：氢氧化钾溶液（KOH）梯度淋洗，由淋洗液自动发生装置EGC-KOH Cartridge产生；梯度洗脱程序详见表1；

流速：1.0mL/min（常规4mm体系），10μL/min（毛细管0.4mm体系）；

进样量：10μL；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300（P/N: 072052），自循环模式，抑制电流12 mA；ASRS300（4 mm）（P/N: 064554），自循环模式，抑制电流174 mA。

表1. 梯度洗脱程序

1D (4mm体系)		2D (0.4mm体系)	
时间 (min)	KOH浓度 (mmol/L)	时间 (min)	KOH浓度 (mmol/L)
0.0	10	0.0	65
45.0	10	5.0	65
45.1	70	5.1	5
52.0	70	42.0	5
52.1	10	56.0	33
		56.1	65

样品前处理

精确称取氯化钠固体样品0.5000 g（精确至0.0001 g），加入适量超纯水使其溶解，再加入适量超纯水使溶液总质量为10.000 g，摇匀，进样分析（若有颗粒物出现，则需先经0.22μm针式过滤器过滤）。

结果和讨论

色谱条件的选择

在离子色谱分析过程中，若样品中离子浓度相差过大，高浓度离子组分可直接参与淋洗、洗脱，出现基体自淋洗效应，各色谱峰峰型扩展，甚至出现裂分现象，严重影响定量定性工作。阀切换二维离子色谱技术选择性地对目标分析物进行切换收集，去除了99%以上的样品基质，再通过第二维离子色谱即可简单地实现目标分析物的分离分析，消除了高浓度样品基质对基线的扰动以及基质的自淋洗效应，使得定量检测结果准确可靠。实验阀切换示意图如图1所示。样品经阀1进入第一维4mm体系进行分离，再控制阀2的切换时间

(切换窗口时间为14.0 min~17.5 min)使溴化物完全富集于毛细管浓缩柱IonSwift MAC上,而后阀2再次切换使溴化物转移到毛细管体系中进行定量分析测定。

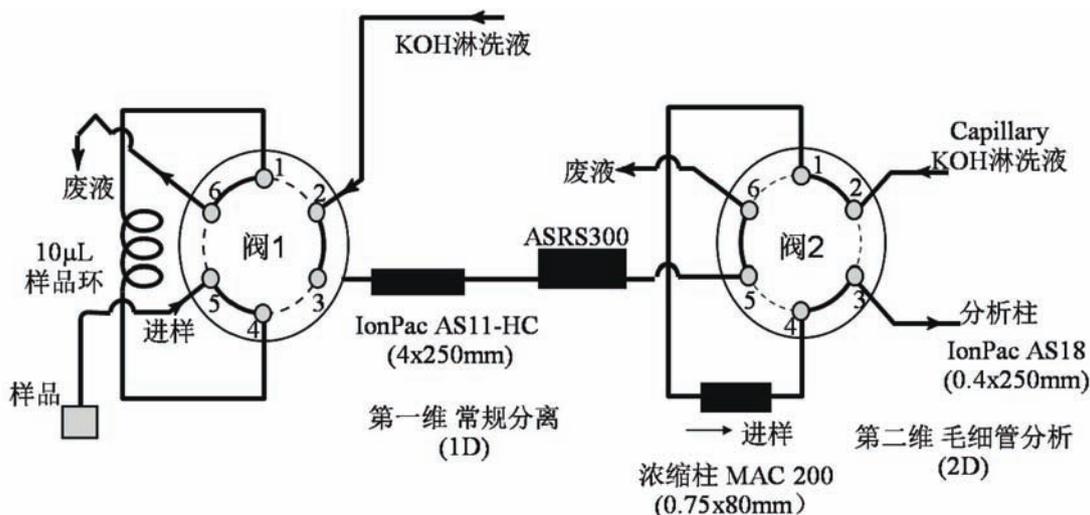


图1. 阀切换二维离子色谱测定氯化钠中痕量溴化物示意图

在分析测定氯化钠样品中痕量溴化物时,若样品稀释倍数较小,则很容易导致色谱柱过载,若样品稀释倍数过大,则其中痕量组分的检出更加困难且容易受到试剂空白的严重影响。通过选用大容量离子交换分离柱很好地解决了此问题。IonPac AS11-HC阴离子交换分离柱柱容量高达290µeq,可承载较高浓度的样品溶液直接进样,通过调整淋洗程序即可分离高浓度氯离子基体与痕量溴化物。实际样品切换分离谱图参见图2。

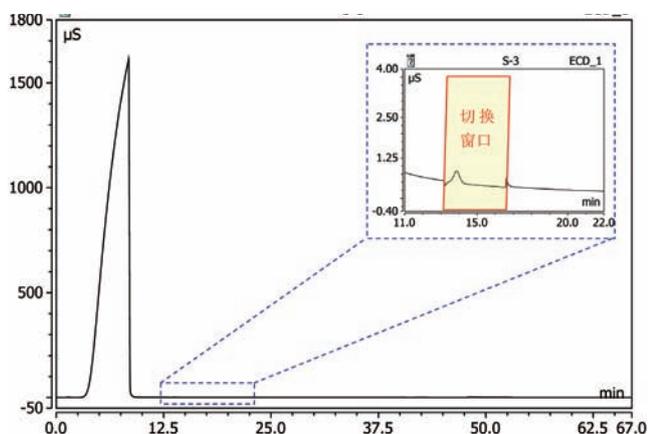


图2 (a). 第一维离子色谱对氯化钠样品的分离谱图

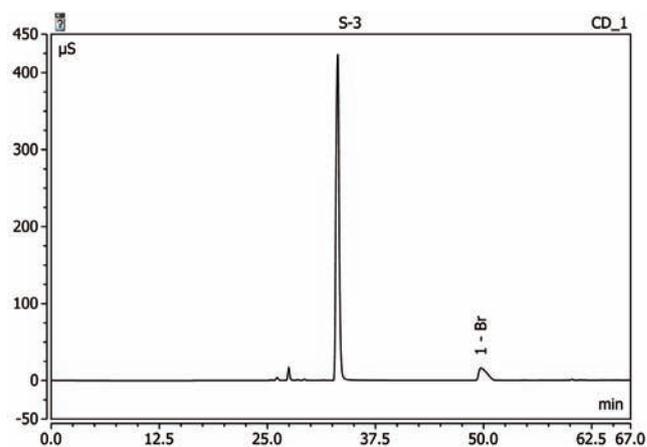


图2 (b). 第二维毛细管离子色谱对溴化物馏分的分离谱图

线性、方法检出限

考虑到高浓度样品基质的影响,该类样品宜采用基体匹配外标法或标准加入法进行定量。但经实验测试发现,氯化钠样品中几乎都含有一定量的溴化物,故标准加入法为最佳选择。在选定色谱条件下,向待测样品中加入系列浓度的溴化物标准溶液,以峰面积对浓度作图,得到良好的溴化物标准加入曲线(如图3所示),线性相关系数 r 为0.9999。根据三倍信噪比,计算得出本方法对氯化钠固体样品中溴化物的检出限约为3.2µg/kg。

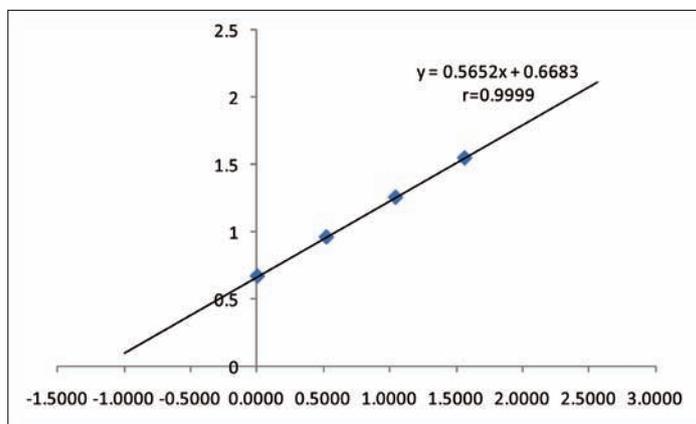


图3. 溴化物标准加入曲线

实际样品检测结果

在选定色谱条件下，采用标准加入法即可得到对应样品基质的溴化物标准曲线。依据标准曲线线性方程即可求出该样品中溴化物的含量。部分样品检测结果见表2。

表2. 部分氯化钠样品中溴化物检测结果

	Br ($\mu\text{g/g}$)
样品1	22.9
样品2	22.8
样品3	23.4
样品4	21.6

结论

选用本方法可准确完成各类纯度的氯化钠产品中痕量溴化物杂质含量定量分析。阀切换结合毛细管离子色谱，提供了非常好的方法选择性和灵敏度，适宜于超高基质浓度中痕量组分的分析工作。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准. GB 1253-2007 工作基准试剂 氯化钠[S].
- [2] 中华人民共和国国家标准. GB/T 1266-2006 化学试剂 氯化钠[S].

第三部分

食品

毛细管离子色谱法测定饮用水中的常见阳离子

关键词：毛细管离子色谱；阳离子；饮用水

Determination of Common Cations in Drinking Water by Capillary Ion Chromatography

Key words: Capillary ion chromatography; cations; drinking water

备注：请参考 APPSH-IC-101025

引言

常见碱金属、碱土金属阳离子一般不认为是饮用水中主要的污染物。但很多供水公司一般会监测并报告其含量，欧盟、日本、美国以及我国还为此设置了标准法规。钙和镁的含量可以反映水质的硬度而且是管路水质腐蚀控制的一项重要指标。氨是一种无色、刺鼻的气体。氨极易溶于水，并以分子-离子（铵根阳离子， NH_4^+ ）形式的平衡态存在。氨对水生生命的毒性程度取决于其在水中的离解度，而其离解度与水的温度和pH值有关，氨可以进入环境水域，其来源为：作为含氮化合物的厌氧分解产物或含氮废水。所以水中铵根阳离子也是饮用水的日常检测指标之一^[1]。

碱金属和碱土金属阳离子一般采用AAS和ICP等光谱技术测定，但铵根阳离子在相同的样品中必须采用湿化学技术如滴定法、比色法，或铵离子选择电极。而且，后两种方法在测定废水中氨之前，还需要有一个单独的氨蒸馏步骤，比较烦琐。离子色谱法（IC）在一次运行中可以测定铵和所有重要的无机阳离子，包括锂、钠、钾、镁和钙^[2]。

常规型离子色谱通常的流速为1.0 mL/min，当样品测定任务量大时，溶剂消耗量大且需要频繁人工加水。作为离子色谱发展的一个方向，毛细管型离子色谱法解决了常规方法存在的一些问题^[3-4]，它采用0.01 mL/min流速，一年水消耗量仅为5.25L，大大降低了人工加水频率，且具有灵敏度高，进样量少等优点^[5-6]，同时该系统稳定性好，可长期处于待测状态。本文采用ICS-5000毛细离子色谱仪与IonPacCS12A capillary阳离子交换柱，电解生成的甲磺酸（MSA）为淋洗液，和抑制电导检测法测定了饮用水中溶解碱金属、碱土金属阳离子和水中的铵。本文还讨论了方法的线性范围、方法检测限和回收率等。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-MSA毛细管淋洗液发生器；

色谱柱：IonPac CS12A，250×0.4 mm（P/N：079914）；

IonPac CG12A，50×0.4 mm（P/N：072067）；

柱温：30℃；

淋洗液：MSA等度淋洗，20 mmol/L；

流速：10 μ L/min；

进样量：0.4 μ L，AS-AP自动进样器；

检测方式：抑制型电导检测，阳离子自动电解连续再生微膜抑制器CCES-300（P/N：072053），自循环模式，抑制电流7 mA。

样品前处理

饮用水样品直接过0.22 μ m尼龙滤膜后，滤液装入样品瓶，置于AS-AP自动进样器待测。

结果和讨论

色谱柱的选择及淋洗液条件优化

毛细管离子色谱仪采用EG MSA淋洗液在线发生技术，背景电导极低，系统稳定、重现性好。常规色谱柱CS12A在饮用水阳离子分析中应用十分广泛，因此我们采用CS12A Capillary毛细管色谱柱，进行等度淋洗。经过不断优化色谱条件，最终选择如“测试条件”所示的淋洗液浓度分析，混合标准溶液色谱图见图1。

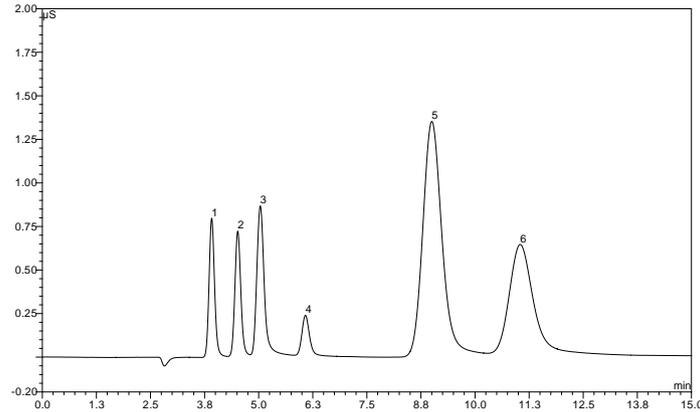


图1. 混合标准溶液色谱图

1. 锂离子0.1；2. 钠离子0.2；3. 铵根0.4；4. 钾离子0.2；5. 镁离子1.0；6. 钙离子1.0（单位：mg/L）

重现性、线性和灵敏度

将5 mg/L的混合标准溶液，在选定的色谱条件下进行分离，重复测定7次。各成份峰面积、保留时间、峰高的相对标准偏差（RSD，n=7）均小于1.0%，结果见表1。

表1. 方法的重现性

检测成份	RSD (n=7)		
	保留时间	峰面积	峰高
Na ⁺	0.091 %	0.254 %	0.249 %
NH ₄ ⁺	0.102 %	0.783 %	0.597 %
K ⁺	0.097 %	0.931 %	0.753 %
Mg ²⁺	0.101 %	0.840 %	0.640 %
Ca ²⁺	0.104 %	0.785 %	0.533 %

在选定色谱条件下配制适宜浓度范围的一系列混合阳离子标准溶液，按选定的色谱条件依次进样分析，绘制标准曲线，所得标准曲线的线性方程、相关系数及各待测成份的方法检出限（以信噪比S/N=3计）等结果见表2。

表2. 方法的线性关系及检出限

检测离子	线性方程	R ²	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/L) (S/N=3)
Na ⁺	Y=0.4028X+0.0285	0.9999	0.1~10	0.005
NH ₄ ⁺	Y=0.3538X+0.0169	0.9998	0.2~20	0.015
K ⁺	Y=0.2314X+0.0120	0.9999	0.1~10	0.009
Mg ²⁺	Y=0.7407X-0.0763	0.9999	0.5~50	0.022
Ca ²⁺	Y=0.4401X-0.0657	0.9999	0.5~50	0.018

Y: 峰面积; X: 浓度 mg/L

实际样品分析及加标回收率

按选定的样品分析方法，测定了市场上5种不同品牌的饮用水和自来水中无机阳离子的含量。测定结果见表3。

表3. 不同品牌饮用水中阴离子含量检测结果

单位 (mg/L)

测定成份	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
样品一	3.26	-	0.97	1.51	10.39
样品二	2.08	-	3.42	2.70	0.68
样品三	7.85	-	0.18	1.86	3.68
样品四	0.31	-	-	-	-
样品五	3.72	-	0.29	0.21	0.54
自来水	66.22	-	8.08	9.40	52.54

-表示: 未检出

其中一个品牌的样品色谱图见图2。

为考察方法的可靠性，在测得的样品中加入一定量的标准溶液，照同样方法测定了样品加标后的成份含量，样品加标回收率在97.5-100.8%之间。

结论

建立了毛细管离子色谱测定饮用水中阳离子的分析方法。结果表明，毛细管离子色谱法能满足阳离子含量的测定要求，系统稳定不易堵，在灵敏度方面优于常规离子色谱系统。进样量仅需0.4 μL，且24小时仅需消耗淋洗液14.4mL，成本很低，可以长期处于待测状态。该方法能够快速、准确地测定饮用水中的5种阳离子（钠、铵、钾、镁和钙），实际样品的加标回收率为97.5-100.8%。该方法具有灵敏度高，操作简单，环境友好的特点。

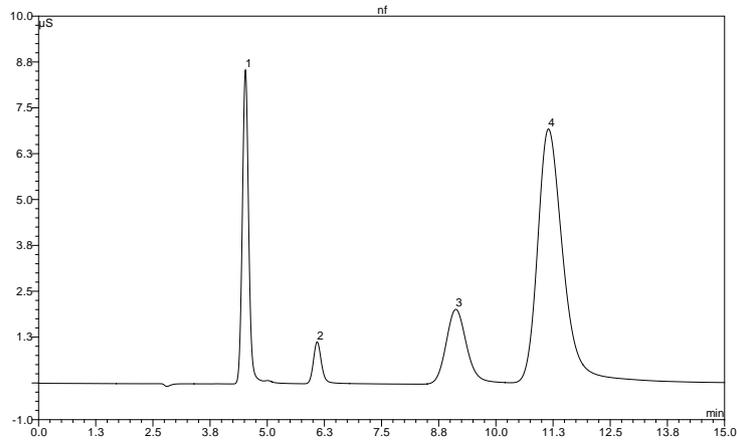


图2. 样品的色谱图

1. 钠离子; 2. 钾离子; 3. 镁离子; 4. 钙离子

参考文献

- [1] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会主编. 水和废水监测分析方法. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [2] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 (第二版), 北京: 化学工业出版社, 2005
- [3] Karl Burgess, Darren Creek, Paul Dewsbury, Ken Cook, Michael P. Barrett. Semi-targeted analysis of metabolites using capillary-flow ion chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry[J], *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(22) : 3447-3452
- [4] Boon K. Ng, Robert A. Shellie, Greg W. Dicoski, Carrie Bloomfield, Yan Liu, Christopher A. Pohl, Paul R. Haddad. Methodology for porting retention prediction data from old to new columns and from conventional-scale to miniaturised ion chromatography systems[J], *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(32) :5512-5519
- [5] 叶明立, 胡忠阳, 潘广文. 毛细管离子色谱法同时测定饮用水中痕量碘离子、硫氰酸根和草甘膦[J], *分析化学*, 2011, 39(11) :1762-1765
- [6] 朱岩, 杨丙成. 毛细管离子色谱及相关新技术[J], *色谱*, 2011, 29(05): 373-374

抑制电导-毛细管离子色谱法测定食品中的亚硫酸盐

关键词：毛细管离子色谱；亚硫酸盐；食品

Determination of sulfite in food by capillary ion chromatography

Key words: Capillary ion chromatography, sulfite, food

引言

亚硫酸盐具有还原作用，可阻断微生物氧化酶作用而影响其生理氧化过程，即可抑制微生物繁殖，延长保质期。但游离的亚硫酸对人的肠胃有刺激作用，长期食用会造成肠道功能紊乱。有不法商贩会采用硫磺熏蒸食品产生亚硫酸盐延长保质期。我国《食品添加剂使用卫生标准》（GB2760-1996）^[1]对各类食品中亚硫酸盐的允许用量有明确规定。

食品中亚硫酸盐的检测有GB/T5009.34-2003^[2]的盐酸副玫瑰苯胺比色法（第一法）、蒸馏滴定法（第二法）、离子色谱法以及流动注射法。第一法中标准溶液不稳定，须临用前标定，样品前处理繁琐，实验中使用的苯胺和四氯汞钠为有毒试剂。第二法使用传统的蒸馏设备，耗时耗力。常规的离子色谱法有的需要衍生^[3]、有的易受硫酸根的干扰^[4-5]。流动注射法^[6]与比色法一样易受基体干扰。

毛细管离子色谱具有高的灵敏度，配合新型毛细管离子色谱柱，可有效分离亚硫酸根和其它易干扰离子。本文采用毛细管离子色谱法检测食品中的亚硫酸盐，方法简单、准确，可用于食品中亚硫酸盐的质量控制。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器，AS-AP自动进样器；

色谱柱：IonPac AS25 Capillary, 250×0.4 mm (P/N: 076012)；

IonPac AG25 Capillary, 50×0.4 mm (P/N: 076013)；

柱温：30℃；

淋洗液：KOH梯度淋洗，由毛细管淋洗液自动发生装置Capillary EGC-KOH Cartridge产生KOH；
0-23 min, 20 mmol/L KOH；23-24 min, 20-60 mmol/L KOH；24-35 min, 60 mmol/L KOH；
35.1.1-42 min, 20 mmol/L KOH；

流速：10 μL/min；

进样量：0.4 μL；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300 (P/N: 072052)，自循环模式，抑制电流11 mA。

样品前处理

将1g样品加入1%甲醛，20 mL 10 mmol/L KOH，超声40度水浴1小时，稀释十倍，过0.22 μm滤膜及OnGuard II RP，直接进样。

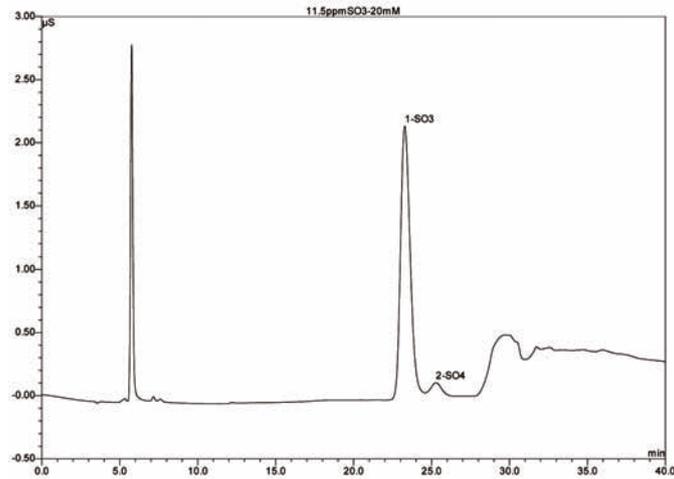


图1. 食品中亚硫酸盐标准分离谱图

结果和讨论

分离条件的优化

以20mmol/L KOH为起始浓度，等度分离23分钟后提高浓度，冲洗色谱柱，所得亚硫酸根与最相邻的硫酸根能很好分离，硫酸根不干扰亚硫酸根的测定。标准分离谱图见图1。

样品基体干扰实验

通过优化淋洗液梯度，AS25可以很好分离亚硫酸与8种二价有机酸（丙二酸、丁二酸、酒石酸、苹果酸、己二酸、富马酸、马来酸、草酸），硫酸根也不会干扰亚硫酸根测定。

线性、方法检出限和精密度

配制系列浓度亚硫酸盐标准溶液，在选定色谱条件下，依次进样分析，以峰面积对浓度作图。亚硫酸盐在0.2mg/L~15.0mg/L浓度范围内，线性良好，以响应（Y）和浓度（X）进行线性回归，得线性方程 $Y=0.1038X-0.0017$ ，相关系数为0.9999。根据三倍信噪比得到亚硫酸盐检出限为0.05mg/L。

表1. 部分样品中亚硫酸盐检测结果及加标回收率

样品名称	原样中含量 (mg/kg)	加标量 (mg/kg)	加标后含量 (mg/kg)	回收率 (%)
绿葡萄干	0.12	1.00	0.92	80
黄花菜	ND*	1.00	0.96	96

*“ND”表示该样品未检出亚硫酸盐

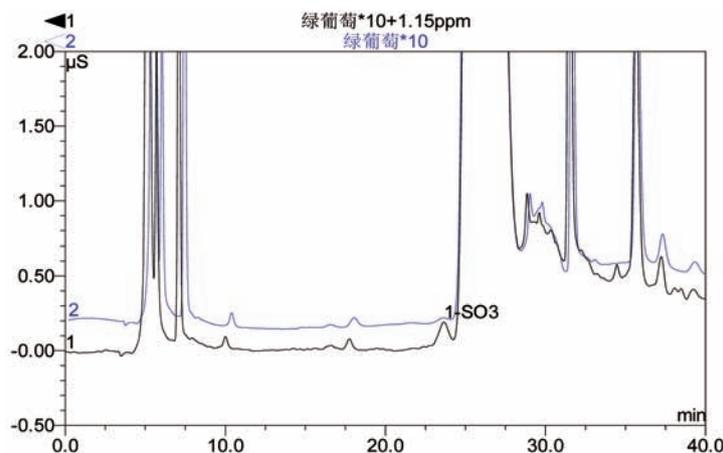


图2. 实际样品中亚硫酸盐及加标谱图

实际样品检测结果及加标回收率

在选定色谱条件下，对市售四种食品进行检测。同时，为进一步验证方法的可靠性，对绿葡萄干和黄花菜进行加标实验，其回收率分别为80%和96%。检测结果及加标回收率见图2及表1所列。

结论

用毛细管离子色谱法测定食品中的亚硫酸盐，方法简单、准确，能避免常见有机酸对亚硫酸盐测定的干扰，可作为食品中亚硫酸盐质量控制的方法之一。

参考文献

- [1] GB 2760-1996. 《食品添加剂使用卫生标准》[S]. 1996
- [2] GB 5009.34-2003. 《食品中亚硫酸盐的测定》[S]. 2003
- [3] Mei Lan Chen, ming Li Ye, Xue Ling Zeng, et al. Determination of sulfur anions by ion chromatography-postcolumn derivation and UV detection[J]. Chinese Chemical Letters, 2009, 20: 1241-1244
- [4] Dionex Application Note 54
- [5] Marco I, Aurelia D T, Marilena M, et al. Development of a new analytical method for the determination of sulfites in fresh meats and shrimps by ion-exchange chromatography with conductivity detection. Analytica Chimica Acta, 2010, 672: 61-65.
- [6] Lori S T, Alamo, Tanin T, et al. Determination of sulfite by pervaporation-flow injection with amperometric detection using copper hexacyanoferrate-carbon nanotube modified carbon paste electrode. Talanta, 2010, 81: 1793-1799.

毛细管离子色谱法测定饮用水中的常见阴离子

关键词：毛细管离子色谱；阴离子；饮用水

Determination of common anions in drinking water by Capillary Ion Chromatography

Key words: Capillary ion chromatography; anions; drinking water

备注：请参考 AN_C_IC-19

引言

无机阴离子的测定是生活饮用水的常规且十分重要的检验项目。常见阴离子可用氟电极、化学滴定、分光光度法等传统方法分析，但每种方法均只能一次测定一种离子，费时费力。用离子色谱法可一次同时分离测定饮用水中常见阴离子，在这方面的应用已有不少研究报道^[1,2]。

在当前全球倡导的低碳经济中，有关毛细管技术的研究在离子色谱领域得到高度重视。ICS-5000多功能离子色谱仪使用了毛细管技术，其耗材的使用量减少为常规离子色谱的1%，大大节省了流动相，仪器可以一直处于待机运行状态。同时耗费的样品量也很少。本文成功地利用ICS-5000毛细管离子色谱系统，测定了饮用水中常见阴离子（F⁻，Cl⁻，NO₂⁻，Br⁻，NO₃⁻，SO₄²⁻，PO₄³⁻等）。本方法不仅可以得到与常规离子色谱相同的结果，而且具有进样量更少，淋洗液消耗更低，检出限更低等优点。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器；

色谱柱：IonPac AS19，250×0.4 mm（P/N：072064）；

IonPac AG19，50×0.4 mm（P/N：072065）；

柱温：30℃；

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-10 min，10 mmol/L；10-25 min，10-45 mmol/L；25-30 min，45 mmol/L；30-40 min，10 mmol/L；

流速：10 μL/min；

进样量：0.4 μL，AS-AP自动进样器；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300（P/N：072052），自循环模式，抑制电流9 mA。

样品前处理

饮用水样品直接过0.22 μm尼龙滤膜后，滤液装入样品瓶，置于AS-AP自动进样器待测。

结果和讨论

色谱柱的选择及淋洗液梯度条件优化

毛细管离子色谱仪采用EG KOH淋洗液在线发生技术，背景电导极低，系统稳定、重现性好。常规色谱柱AS19在饮用水分析中应用十分广泛，因此我们采用AS19 Capillary毛细管色谱柱，进行梯度淋洗。经过不断优化色谱条件，最终选择如“测试条件”所示的梯度分析，混合标准溶液色谱图见图1。

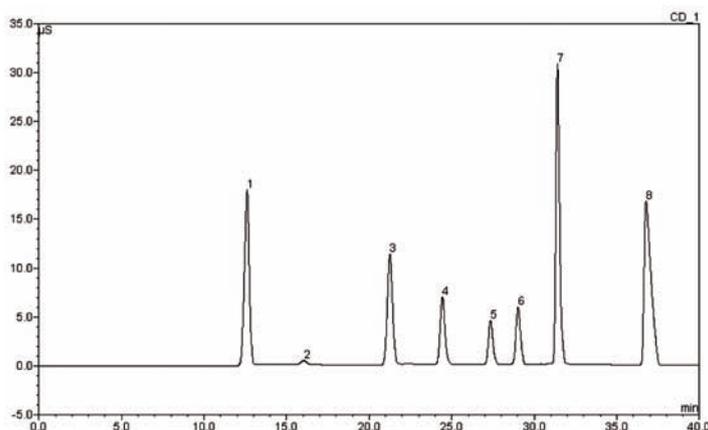


图1. 混合标准溶液色谱图 (10mg/L)

1.氟离子；2.乙酸根；3.氯离子；4.亚硝酸根；5.溴离子；6.硝酸根；7.硫酸根；8.磷酸根

重现性、线性和灵敏度

将10mg/L的混合标准溶液，在选定的色谱条件下进行分离，重复7次进样。各成份峰面积、保留时间、峰高的相对标准偏差见表1。

表1. 方法的重现性

检测成份	RSD (n = 7)		
	保留时间	峰面积	峰高
F ⁻	0.320 %	1.194 %	0.588 %
Cl ⁻	0.151 %	1.198 %	0.804 %
NO ₂ ⁻	0.108 %	0.673 %	0.884 %
Br ⁻	0.112 %	1.036 %	1.090 %
NO ₃ ⁻	0.116 %	1.805 %	0.977 %
SO ₄ ²⁻	0.156 %	1.286 %	0.499 %
PO ₄ ³⁻	0.159 %	1.282 %	1.705 %

在选定色谱条件下配制适宜浓度范围的一系列混合阴离子标准溶液，按选定的色谱条件依次进样分析，绘制标准曲线，所得标准曲线的线性方程、相关系数及各待测成份的方法检出限（以信噪比S/N = 3计）等结果见表2。

表2. 方法的线性关系及检出限

检测离子	线性方程	R ²	线性范围 (mg/L)	检出限 (μg/L) (S/N=3)
F ⁻	Y=0.5905X+0.4822	0.9998	0.01~1	0.4
Cl ⁻	Y=0.3618X+0.4198	0.9999	1.0~100	0.7
NO ₂ ⁻	Y=0.1489X+0.7087	0.9998	0.05~5.0	0.8
Br ⁻	Y=0.1840X+0.7382	0.9997	0.05~5.0	1.4
NO ₃ ⁻	Y=0.1532X-0.0667	0.9999	0.05~20	1.2
SO ₄ ²⁻	Y=0.2847X+0.0782	0.9999	0.05~50	5.7
PO ₄ ³⁻	Y=0.3510X+0.2458	0.9998	0.05~5.0	12.6

Y: 峰面积; X: 浓度 mg/L

实际样品分析及加标回收

按选定的样品分析方法, 测定了市场上5种不同品牌的饮用水和自来水中无机阴离子的含量。测定结果见表3。

表3. 不同品牌饮用水中阴离子含量检测结果

(单位: mg/L)

测定成份	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
样品一	0.02	1.16	n.a.	n.a.	0.24	0.07	n.a.
样品二	0.02	3.33	n.a.	n.a.	0.23	4.22	n.a.
样品三	0.07	2.71	n.a.	n.a.	3.84	2.05	n.a.
样品四	n.a.	0.02	n.a.	n.a.	0.06	0.01	n.a.
样品五	0.04	2.01	n.a.	n.a.	2.48	0.21	n.a.
自来水	0.08	65.41	n.a.	0.15	12.72	30.34	n.a.

其中一个品牌的样品色谱图见图2。

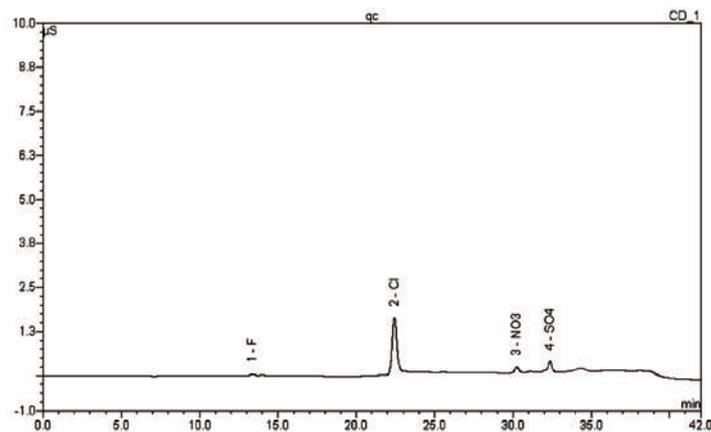


图2. 样品的色谱图

1.乙酸根; 2.氯离子; 3.硝酸根; 4.硫酸根

为考察方法的可靠性，做加标回收实验，样品加标回收率在94.6-99.8%之间。

结论

采用毛细管离子色谱法测定饮用水中常见阴离子具有灵敏度高、准确性好等优点。进样量仅需0.4 μ L，且24小时仅需消耗淋洗液14.4mL，可以一直处于待机运行状态，成本很低。

参考文献

- [1] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会主编. 水和废水监测分析方法. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [2] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 (第二版), 北京: 化学工业出版社, 2005

毛细管离子色谱法同时测定饮用水中痕量碘离子、 硫氰酸根和草甘膦

关键词：毛细管离子色谱；饮用水；碘离子；硫氰酸根；草甘膦

Determination of trace iodide, thiocyanate and glyphosate in drinking water by capillary ion chromatography

Key words: Capillary ion chromatography; drinking water; iodide; thiocyanate; glyphosate

备注：请参考 AN_C_IC-51

引言

碘对生命体是非常重要的元素。碘离子摄入量过低引起碘缺乏病，而碘离子摄入过量会引起高碘性甲亢和智力下降。饮用水中碘含量能够反映一个地区的基础碘营养水平，是反映外环境碘的良好指标。硫氰酸根对人体危害很大，重复中毒可致肾功能明显损害，慢性作用，可抑制人体甲状腺聚碘功能，使人体缺碘更加严重。饮用水中硫氰酸盐主要来自工业废水。由于碘离子与硫氰酸根盐影响人体甲状腺功能，因此对其在饮用水中的存在、来源及安全阈值的研究引起了科学家的重视。草甘膦影响大脑乙酰胆碱酯酶的活性，降低肝糖原水平。新制定的《生活饮用水卫生标准》中，增加了草甘膦检测项目，给出的草甘膦的最大残留限量分别是0.7 mg/L。

目前，针对碘离子、硫氰酸根和草甘膦的理化性质，采用阴离子交换分离，电导检测器分别测定样品中的碘离子^[1]、硫氰酸根^[2]和草甘膦^[3]已有报道。但采用离子色谱同时测定饮用水中的碘离子、硫氰酸根和草甘膦未见报道。饮用水中碘离子、硫氰酸根和草甘膦浓度很低，文献报道，常规4 mm离子色谱系统需要500 μ L进样，其检出限为 μ g/L。与常规离子色谱相比，毛细管离子色谱的色谱柱柱径仅为0.4 mm，相同的检测，进样量仅为常规离子色谱的1/100。同时，因为毛细管离子色谱柱降低了柱外效应，极大的增加了质量灵敏度，检出限更低。本文选择毛细管离子色谱，进样量仅为5 μ L，同时测定了饮用水中痕量碘离子、硫氰酸根和草甘膦，检出限（按S/N=3计）均小于1.0 μ g/L。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器；

色谱柱：IonPac AS19，250 \times 0.4 mm（P/N：072064）；

IonPac AG19，50 \times 0.4 mm（P/N：072065）；

柱温：30 $^{\circ}$ C；

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-10 min，10 mmol/L；10-40 min，10-58 mmol/L；40-50 min，10 mmol/L；

流速：10 μ L/min；

进样量：5 μ L，AS-AP自动进样器；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300（P/N：072052），自循环模式，抑制电流9mA。

样品前处理

样品经过0.22 μ m尼龙滤膜过滤后，直接上机分析。

结果和讨论

色谱柱的选择及淋洗液梯度条件优化

碘离子、硫氰酸根和草甘膦在碱性情况下均以阴离子的形式存在，可以采用高效阴离子交换色谱法对其进行分离。碘离子、硫氰酸根和草甘膦三种离子疏水性较强，需要保证其峰型对称性及能够在合理的时间从色谱柱上洗脱，我们选择烷醇季铵基亲水性色谱柱；对于饮用水样品的分析，常见的阴离子如氯离子、硫酸根等浓度比较高，而被测离子含量比较低，为了有效地将被测离子与基体中其他离子进行分离，需要高柱容量色谱柱；该离子色谱柱对水中常见阴离子及消毒副产物，最好能够同时进行分离分析。综上所述，我们选择OH⁻选择性强的烷醇季铵基的高容量阴离子交换分离柱IonPac AS19 Capillary。

选用ThermoFisher EG淋洗液发生器在线产生KOH作为淋洗液，结合在线阴离子捕获装置（CR-ATC），消除了空气中CO₂影响，基线稳定、噪音小，方法有较好的重现性。采用梯度淋洗方式时可分离饮用水中常见阴离子及碘离子、硫氰酸根和草甘膦，采用KOH梯度洗脱条件为，0-10 min 10 mmol/L；10-40 min 10-58 mmol/L；40-50 min 10 mmol/L。在该色谱条件下，三种待测组分一次进样既可以保证峰形和分辨率，也可以使各种组分在最佳出峰时间出峰，图1为混合标准溶液的色谱图。

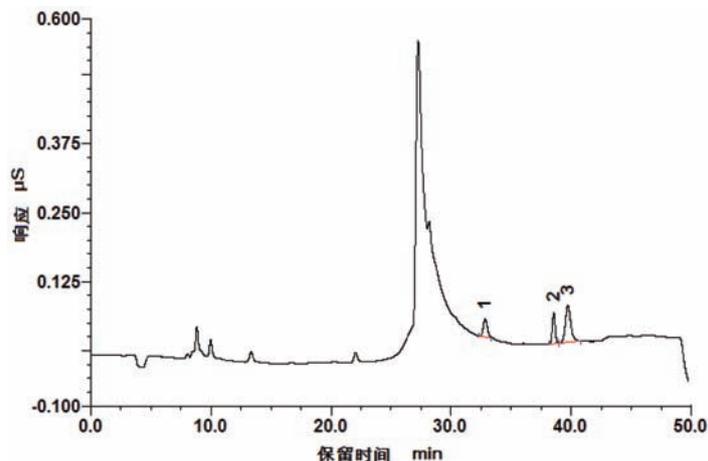


图1. 标准溶液的色谱图

1. 碘离子（20 ng/mL）；2. 草甘膦（20 ng/mL）；3. 硫氰酸根（20 ng/mL）

重现性、线性和灵敏度

吸取碘离子、硫氰酸根和草甘膦质量浓度为20 ng/mL的混合标准溶液，重复进样11次，记录色谱图，它们保留时间的相对标准偏差分别为0.41 %、0.57 %、0.53 %，峰面积的相对标准偏差分别为1.60 %、1.14 %、1.46 %，峰高的相对标准偏差分别为0.54 %、0.64 %、0.62 %，重现性较好。

将标准品定量混合并用标准品溶液稀释得到一浓度系列，对上述系列浓度各测定3次后，取其峰面积的平均值，以峰面积为纵坐标，标准液质量浓度为横坐标建立标准工作曲线，各种物质的线性范围如表1，相关系数都在0.9997~0.9998之间。以信噪比（S/N）为3计算检出限，碘离子、硫氰酸根和草甘膦的检出限依次为0.3、0.2、0.2 ng/mL。

表1. 方法的线性关系

被测物	回归方程	相关系数 r^2	线性范围ng/mL
碘离子	$Y=0.0009X-0.0003$	0.9997	2.0~100
硫氰酸盐	$Y=0.0009X-0.0010$	0.9998	2.0~100
草甘膦	$Y=0.0022X-0.0035$	0.9998	2.0~100

Y：峰面积；X：质量浓度ng/mL

实际样品分析及加标回收

市售瓶装饮用水，经过0.22 μ m滤膜过滤后，按选定的色谱条件进行测定，外标法定量，其分析结果见表2。为检验方法的准确性，选取水样2号作三个不同浓度加标回收试验，回收率结果见表3，结果表明该方法符合水质分析的要求。

表2. 样品中碘离子、硫氰酸根、草甘膦的含量测定结果

分析物	碘离子ng/mL	硫氰酸根ng/mL	草甘膦ng/mL
水样1	n.d.	n.d.	n.d.
水样2	4.46	n.d.	n.d.
水样3	2.83	n.d.	n.d.
水样4	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. 表示未检出

表3. 回收率测定结果

被测物	试样含量ng/mL	加入标样量ng/mL	加标后总含量ng/mL	回收率%
碘离子	4.46	2	6.23	88.5
		5	9.02	91.2
		10	14.52	100.6
硫氰酸盐	n.d	1	0.89	89.0
		5	4.82	96.4
		10	9.9	99.0
草甘膦	n.d	1	0.86	86.0
		5	4.79	95.8
		10	9.8	98.0

结论

毛细管离子色谱法同时测定饮用水中痕量碘离子、硫氰酸根和草甘膦，方法简便、稳定，线性范围内相关性好，准确度高，受其他因素干扰小。还具有样品用量少，淋洗液消耗极低等优点，可以用于水中痕量碘离子、硫氰酸根和草甘膦的同时测定，具有较高的实用价值。

参考文献

- [1] H. L. Tucker, R. W. Flack. *Journal of Chromatography A*, 1998, 804(1-2): 131-135
- [2] MENG Li(孟丽). *Food Science(食品科学)*, 2010, 31(6): 227-229
- [3] LI Xiang-Ping, QI Jian-Ying, CHEN Yong-Heng(李祥平, 齐剑英, 陈永亨). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2009, 26(4): 447-449

毛细管离子色谱法测定饮用水中溴酸盐

关键词：毛细管离子色谱；溴酸盐；饮用水

Determination of Bromate in Bottled Drinking Water by Capillary Ion Chromatography

Key words: Capillary ion chromatography(CIC); bromate; drinking water

备注：请参考 RIC-AppSH-20100728

引言

溴酸盐（英文名称Bromate）是溴酸 HBrO_3 的盐类，难溶于水，受热易分解。溴酸盐在国际上被定为2B级的潜在致癌物，它是矿泉水或山泉水等天然水源在经过臭氧消毒后生成的副产物。正常情况下，水中不含溴酸盐，但普遍含有溴化物。当用臭氧对水消毒时，溴化物与臭氧反应，氧化后会生成溴酸盐。1993年世界卫生组织在《饮用水水质准则》中，将水中溴酸盐限值定为 0.025 mg/L ，2004年修改为 0.01 mg/L 。我国现行的《生活饮用水卫生标准》亦规定溴酸盐限值为 0.01 mg/L ，与世界卫生组织一致。近年来，矿泉水企业普遍采用臭氧杀菌工艺，致使溴酸盐现象凸显出来^[1-3]。

目前，测定溴酸盐的方法有容量法、电感耦合等离子发射光谱质谱法（ICP-MS）、分光光度法和离子色谱检测法等；离子色谱法是近年来发展较快的分析方法，在对水中阴离子的分析应用较为成熟^[4,5]。离子色谱法测定水中溴酸盐的方法研究已有不少报道，其具有简单快速的优点。饮用水中 BrO_3^- 浓度很低，一般在 $\mu\text{g/L}$ 级，常规离子色谱法一般要采用 $500\mu\text{L}$ 大体积进样量才能达到如此低含量的测定。与常规离子色谱法相比，毛细管离子色谱的色谱柱更细，降低了柱外效应，极大的增加了质量灵敏度，采用 $5\mu\text{L}$ 定量环即可达到与常规色谱 $500\mu\text{L}$ 相当甚至更好的检测能力。本文采用ICS-5000毛细管离子色谱仪，使用内径为 0.40 mm 的强阴离子交换毛细管离子色谱柱AS19，仅采用 $5\mu\text{L}$ 进样量，测定饮用水中溴酸盐的检出限即可达 $0.2\mu\text{g/L}$ 。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器；

色谱柱：IonPac AS19， $250 \times 0.4\text{ mm}$ （P/N：072064）；

IonPac AG19， $50 \times 0.4\text{ mm}$ （P/N：072065）；

柱温： 30°C ；

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-10 min， 10 mmol/L ；10-25 min， $10-45\text{ mmol/L}$ ；25-30 min， 10 mmol/L ；

流速： $10\mu\text{L/min}$ ；

进样量： $5\mu\text{L}$ ，AS-AP自动进样器；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300（P/N：072052），自循环模式，抑制电流 9 mA 。

样品前处理

饮用水样品直接过0.22 μm 尼龙滤膜后，滤液装入样品瓶，置于AS-AP自动进样器待测。

结果和讨论

色谱柱的选择及淋洗液梯度条件优化

由于饮用水中 BrO_3^- 含量很低，而其它离子如 Cl^- ， NO_3^- 等含量很高。本文选用内径为0.40 mm的强阴离子交换毛细管柱IonPac AS19 Capillary，经过不断优化色谱分离条件，最终将 BrO_3^- 与其它离子实现了很好的分离，色谱图见图1。色谱条件为：KOH梯度淋洗，0-10 min, 10 mmol/L; 10-25 min, 10-45 mmol/L。

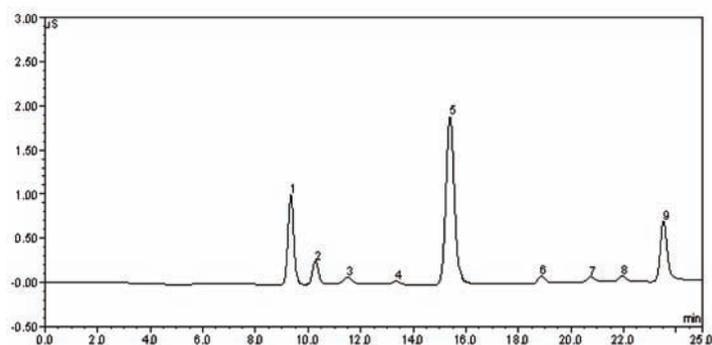


图1. 混合标准溶液色谱图

1. 氟离子；2. 乙酸根；3. 甲酸根；4. 溴酸根；5. 氯离子；6. 亚硝酸根；7. 氯酸根；8. 溴离子；9. 硝酸根

重现性、线性和灵敏度

将含有 BrO_3^- 的样品按选定的色谱条件进行分析，连续进样8次，考察其检测的重现性。结果各主要指标：保留时间、峰面积和峰高等的RSD值（ $n=8$ ）分别为0.14%、0.21%和0.095%。

将1000 mg/L的 BrO_3^- 标准储备液用二次去离子水稀释成一系列不同浓度的标准溶液：1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ 、5.0 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 。按选定的色谱条件依次进样分析，绘制标准曲线， BrO_3^- 在1.0~50 $\mu\text{g/L}$ 的范围内，线性方程为 $Y=0.1025X-0.0007$ （ y 为峰面积， x 为浓度 $\mu\text{g/L}$ ），相关系数 r 为0.9999，检出限（以信噪比 $S/N=3$ 计）为0.2 $\mu\text{g/L}$ 。

实际样品分析及加标回收

选取了4种不同品牌的饮用水，按选定的色谱条件分别测定了其 BrO_3^- 的含量。在测得的样品中加入一定量的标准溶液，照同样方法测定了样品加标后的含量，样品色谱图见图2。样品测定结果及加标回收率列于表1。通过加标回收实验，检测成份 BrO_3^- 的回收率范围为96.8%~98.9%，相对标准偏差（RSD， $n=8$ ）小于1.0%。

表1. 样品的测定结果及其加标回收率、精密度

样品	样品含量 $\mu\text{g/L}$	加标量 $\mu\text{g/L}$	检出量 $\mu\text{g/L}$	回收率%	RSD ($n=8$) %
1	4.97	5.0	9.89	98.4	0.63
2	N.D.	5.0	4.84	96.8	0.89
3	1.87	5.0	6.82	98.9	0.57
4	N.D.	5.0	4.86	97.1	0.76

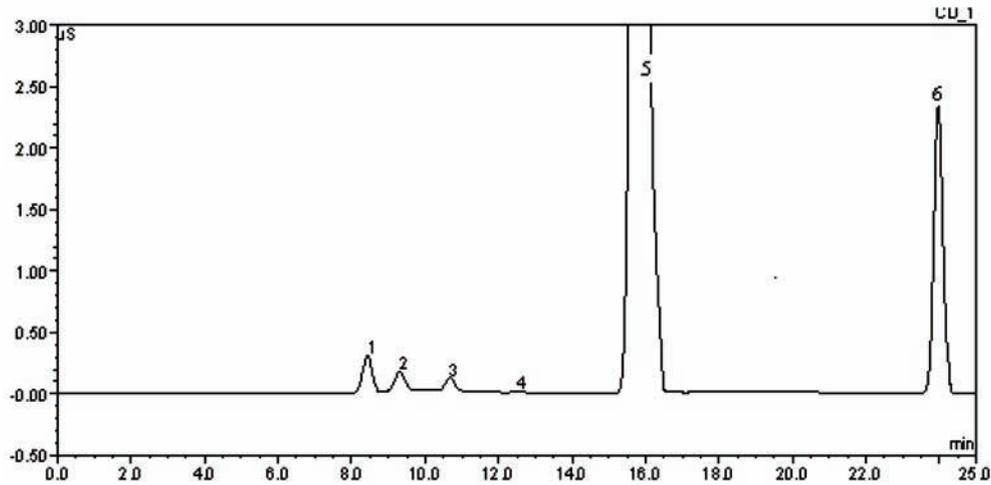


图2. 样品的色谱图

1. 氟离子; 2. 乙酸根; 3. 甲酸根; 4. 溴酸盐; 5. 氯离子; 6. 硝酸根

结论

采用毛细管离子色谱法测定饮用水中的溴酸盐, 无需复杂的样品前处理, 直接进样 $5\mu\text{L}$, 即可测得低至 $0.2\mu\text{g/L}$ 的溴酸盐, 且不受其它高浓度离子及杂质离子的干扰。该方法稳定可靠, 完全满足现行标准中对溴酸盐限度的检测要求, 结合毛细管消耗试剂少、绿色等优点, 具有很高的实用价值和应用前景。

参考文献

- [1] World Health Organization Guidelines for drinking-water quality[S]. 3rd ed. 2005.
- [2] European Union. Council Directive 98-83-EC on the quality of water intended for human consumption[S].1998
- [3] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会, 水和废水监测分析方法[M]. 第4版. 北京: 中国环境科学出版社. 2002.243
- [4] 朱岩. 离子色谱原理及其应用. 杭州: 浙江大学出版社, 2002
- [5] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2005

抑制电导-毛细管离子色谱法快速分离检测饮用矿泉水中痕量溴酸盐的含量

关键词：毛细管离子色谱；IonPac AS25；溴酸盐；饮用矿泉水；

Rapid determination of bromate in mineral water by capillary ion chromatography with direct injection

Key words: Capillary ion chromatography, IonPac AS25 Capillary, bromate, mineral water

引言

为了改善消毒效果，避免出现强烈的刺激性味道，各饮品公司通常采用臭氧消毒法对矿泉水进行消毒处理。在消毒过程中，源水中含有一定量的溴化物易被强氧化性的臭氧氧化为具有强致癌作用的溴酸盐。研究表明^[1-2]长期饮用含溴酸盐为5.0~20.0 $\mu\text{g/L}$ 的饮品，其患癌几率高达 10^{-4} 。因此，为了最大程度保护人类身体健康并结合现代仪器分析的局限性，中国^[3]、美国^[4]、日本^[5]、欧盟^[6]和世界卫生组织^[7]等官方组织相继出台相关文件严格限定饮用矿泉水中溴酸盐的含量必须低于10.0 $\mu\text{g/L}$ 。

迄今为止，诉诸于报道的痕量溴酸盐的分析方法主要为气相色谱-质谱法和离子色谱法。气相色谱-质谱法需要先将溴酸盐还原为溴单质，再与烷基苯胺^[8]或烷基酚^[9]进行气化衍生后方可进样分析，其操作复杂而繁琐。离子色谱基于离子交换分离原理，以氢氧化钠、碳酸钠等常见无机试剂为淋洗液，无需任何衍生处理，直接进样即可实现溴酸盐的分离检测^[10]，并一度成为各官方组织推荐的溴酸盐的分析方法^[11-13]。离子色谱分析方法中以抑制型电导离子色谱法最为常见。在日常分析工作中，为了获得更低的基线噪音、更高的灵敏度，常常需要将分析系统平衡较长时间才能达到非常理想的工作状态，这在一定程度上降低了实验室效率，尤其制约了实验室对应急样品的紧急响应。因此，建立一种更快速而准确、灵敏的分析方法成为饮用矿泉水中溴酸盐检测项目的急迫需求。

科学技术的日新月异带动着离子色谱技术的跃升，乃至商品化的毛细管离子色谱仪的问世。毛细管离子色谱具有淋洗液流量非常小（通常为10 $\mu\text{L/min}$ ），溶剂消耗小（每年仅需约5.2L的淋洗液）和灵敏度非常高（仅需10 μL 的进样量，灵敏度可与常规分析体系中1 mL进样量的灵敏度相媲美）等优点，这就为毛细管离子色谱长期不间断运行提供了必要条件。新型毛细管高效阴离子交换分离柱IonPac AS25对极性离子具有较强的选择性，经实验发现其对溴酸盐和氯离子有非常好的分离度且该柱的反压非常低。因此，采用提高流速的方法，可实现溴酸盐的快速分离分析。经实验摸索，最终建立了基于毛细管离子色谱的快速分离分析饮用矿泉水中痕量溴酸盐的方法，仅需13分钟即可完成一次样品分析。方法重线性较好，结果精确度、准确度较高。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器，AS-AP自动进样器；

色谱柱：IonPac AS25 Capillary, 250×0.4 mm (P/N: 076012)；

IonPac AG25 Capillary, 50×0.4 mm (P/N: 076013)；

柱温：30℃；

淋洗液：KOH梯度淋洗，由毛细管淋洗液自动发生装置Capillary EGC-KOH Cartridge产生KOH；
0-3.0 min, 20 mmol/L KOH；3.0-3.1 min, 20-60 mmol/L KOH；3.1-8.0 min, 60 mmol/L KOH；
8.0-8.1 min, 60-20 mmol/L KOH；8.1-13.0 min, 20 mmol/L KOH；

流速：20 μL/min；

进样量：10 μL；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300 (P/N: 072052)，自循环模式，抑制电流17 mA。

样品前处理

饮用矿泉水样品无需任何前处理直接进样分析。（若样品中有颗粒物出现，则需经0.22 μm针式过滤器过滤后方可进样分析；若样品中氯化物和硫酸盐含量超过100.0 mg/L后，需将样品以OnGuard II Ag/H柱或OnGuard II Ba/Ag/H柱处理后，方可进样分析。）

结果和讨论

色谱条件优化

在离子交换分离过程中，流速、柱温和淋洗液浓度是影响整个分离效果的重要因素，其中以淋洗液浓度的影响最为明显。因此，可采用降低淋洗液浓度，同时提高淋洗液流速的方法，既可缩短样品的分析时间，又能保证样品中待测物质的分离度。但流速的提高幅度受限于整个色谱系统的耐压上限。新型高效高容量、氢氧化物选择性的IonPac AS25毛细管阴离子交换色谱柱在标准流速（10 μL/min）条件下，通过调整淋洗液中KOH的浓度，比较容易实现溴酸盐和氯化物的分离度大于5.0，且在此流速条件下柱压小于1300 psi。这就为通过提高淋洗液流速来提高样品分析通量提供了必要条件。

经过实验摸索，最终将淋洗液流速从10 μL/min升高至20 μL/min，并优化淋洗条件得到1.2中所述的最佳色谱条件，于13 min之内即可完成一次样品分析，实际样品分离谱图参见图1。

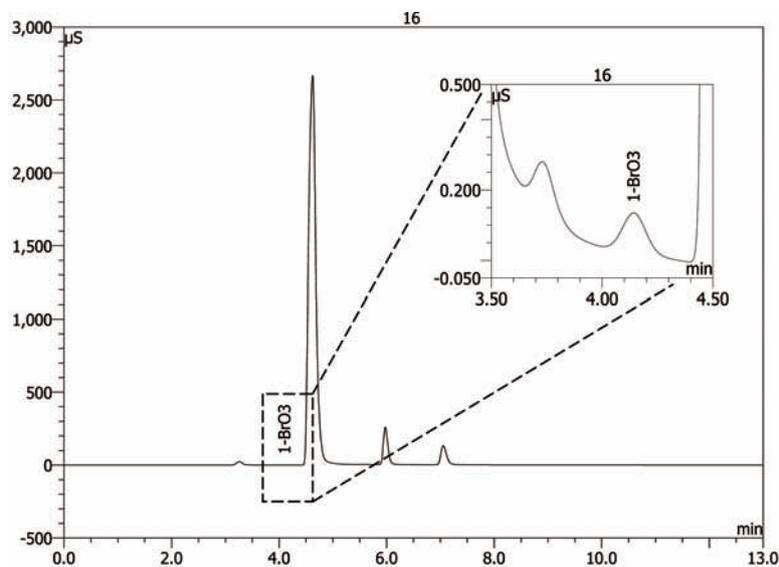


图1. 饮用矿泉水中痕量溴酸盐的分离检测谱图

样品基体干扰实验

饮用矿泉水中离子含量以氯化物、硝酸盐和硫酸盐为主，其中硝酸盐浓度相对较低，一般不超过20mg/L，但氯化物和硫酸盐的浓度往往比较高。离子交换分离是一个连续交换、持续淋洗的过程，样品基体中的阴离子在被交换分离的同时，也会对其他阴离子产生淋洗作用，如果样品基体中阴离子浓度过高，会使低含量组分的色谱峰峰高变矮，峰宽变宽，甚至会出现同一色谱峰裂分的现象，我们称之为“自淋洗效应”。

为此，我们配制一系列模拟样品来测试样品基体对溴酸盐分离检测的影响。首先将溴酸盐和硝酸盐的浓度分别固定为10.0 μg/L和20.0 mg/L，而后逐渐提高氯化物和硫酸盐的浓度。实验证明，即使氯化物和硫酸盐的浓度均达到100.0 mg/L时，10.0 μg/L的溴酸盐的峰型仍不受影响；但当氯化物和硫酸盐的浓度超过150.0 mg/L时，溴酸盐的色谱峰发生严重变型，峰底宽增加约20%，峰高约降低了一半，此时样品必须经过OnGuard II Ba/Ag/H或OnGuard II Ag/H柱去除大量氯化物和硫酸盐基体后，溴酸盐峰型方能恢复正常。故此实验证明，在不经任何前处理的条件下，本方法可完成绝大部分市售矿泉水样品中溴酸盐的含量测定工作。

线性、方法检出限和精密度

配制系列浓度溴酸盐标准溶液，在选定色谱条件下，依次进样分析，以峰面积对浓度作图。溴酸盐在0.20 μg/L~2.0 mg/L浓度范围内，线性良好，线性方程 $Y=0.0015X-0.0104$ ，相关系数为0.9999。根据三倍信噪比得到本方法对溴酸盐的检出限为0.10 μg/L。

将1.0 μg/L浓度水平的标准溶液连续进样分析七次，其溴酸盐检出峰面积的相对标准偏差（RSD）小于5%，保留时间RSD小于1%；另随机抽取部分样品连续进样分析七次，其溴酸盐检出峰面积RSD小于5%，保留时间RSD小于0.5%，说明本方法重复性较好。

实际样品检测结果及加标回收率

在选定色谱条件下，对市售20余品牌矿泉水样品进行检测。同时，为进一步验证方法的可靠性，随机选取部分样品进行加标实验，其回收率介于81%和106%之间，结果令人满意。部分样品检测结果及加标回收率见表1所列。

表1. 部分样品中溴酸盐检测结果及加标回收率

样品编号	原样中含量 (μg/L)	加标量 (μg/L)	加标后含量 (μg/L)	回收率 (%)
1#	---	0.80	0.71	88.7
		10.0	9.44	94.4
4#	0.50	1.00	1.31	81.0
5#	4.03	3.00	6.94	97.0
		4.00	7.98	98.7
		5.00	9.06	100
7#	1.74	2.00	3.86	106

* “---”表示该样品中未检出溴酸盐。

结论

毛细管离子色谱淋洗液消耗少、废液少，可实现长期不间断地持续运行，让分析系统始终保持平衡状态并随时待命。基于可长期持续运行的毛细管离子色谱开发的本方法，既保证了溴酸盐较好的分离度、灵

敏度、准确度和精密度，又大大缩短了样品分析时间，提高了实验室样品分析通量，且分析系统随时保持“Ready”状态，完全满足于应急样品检测。

参考文献

- [1] USEPA. EPA/635/R-01/002. Toxicological review of bromate[S]. Washington, DC: 2001:42.
- [2] WHO. WHO/SDE/WSH/05.08/78. Bromate in drinking water[S]. 2005:13.
- [3] GB 8537-2008. 饮用天然矿泉水[S].2008:2.
- [4] USEPA. EPA820-R-11-002. 2011 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories[S]. Washington, DC: 2011:8.
- [5] 日本饮用水水质基准（水道法第4条に基づく水基は、水基にする省令）. 2011-4-1.
- [6] 1998L0083-EN-07.08.2009-002.001. Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption[S]. 2009:15.
- [7] W.H.O.. Guidelines for Drinking water Quality, fourth edition. 2011:324-325.
- [8] Kishan R.N., Archana J, Krishna K.V. Liquid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry for the determination of bromate, iodate, bromide and iodide in high-chloride matrix[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1148:145–151.
- [9] Ho-Sang Shin. Sensitive determination of bromate in ozonated and chlorinated water, and sea water by gas chromatography–mass spectrometry after derivatization[J]. Journal of Chromatography A, 2012,1223:136-141.
- [10] Yali.Shi, Yaqi.Cai, Jingsheng.Liu, et al. 大体积直接进样离子色谱法测定饮用水中痕量溴酸盐[J]. 分析化学研究报告, 2005, 33(8):1077-1080.
- [11] GB/T 5750.10-2006.生活饮用水标准检验方法[S]. 2006: 411-415.
- [12] GB/T 8538-2008. 饮用天然矿泉水检验方法[S]. 2008:130-134.
- [13] USEPA. Method 302.0. Determination of bromate in drinking water using two-dimensional ion chromatography with suppressed conductivity detection. 2009.

二维毛细管离子色谱法测定饮用水中的六价铬

关键词：毛细管离子色谱 (CIC)；二维；六价铬；饮用水

Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water by Two-Dimensional Capillary Ion Chromatography

Key words: Capillary ion chromatography(CIC); two-dimension(2D); hexavalent chromium; drinking water

备注：请参考 AN_C_IC-49

引言

六价铬离子对人体健康的毒害很大^[1]。它的化合物具有很强的氧化作用，对人体的消化道、呼吸道、皮肤和粘膜都有危害。更甚者铬有致癌作用，铬致癌的部位主要是肺。目前国内冶金和化学工业中每年大约排出20-30万吨铬渣。铬渣中的有害成分主要是可溶性铬酸钠、酸溶性铬酸钙等六价铬离子。由于这些六价铬以及它的流失扩散而构成对生态环境的污染危害，当铬渣在露天堆存时，经长期雨水冲淋后大量的六价铬离子随雨水溶渗、流失、渗入地表，从而污染地下水，也污染了江河、湖泊，进而危害农田、水产和人体健康。饮用水源一旦被污染，经自来水厂的一般净化处理又不能去除。国家生活饮用水卫生规范中规定饮用水中六价铬浓度不得大于0.05 mg/L^[2]。与国内标准相比，欧美发达国家对饮用水中六价铬的标准更为严格^[3]，如2009年，美国加利福尼亚州首先对饮用水中的六价铬含量进行了标准限制，在该州制定的“公共健康目标”中，要求供水企业将饮用水中的六价铬含量限定在0.06 μg/L以内。国标 (GB5750-85) 利用在酸性溶液中，六价铬可与苯碳酰二肼作用，生成紫红色络合物，采用光度法分析饮用水中的六价铬，该方法易受基体干扰，灵敏度也难以满足对六价铬越来越严格的限量要求^[4]。

离子色谱法是测定无机阴离子的首选方法^[5]。与常规离子色谱法相比，毛细管离子色谱的色谱柱更细，降低了柱外效应，极大的增加了质量灵敏度。毛细管系统只需要1/100的进样体积就可以达到和标准孔径系统相当的检测灵敏度。本文采用750 μL大体积进样，首先经过常规离子色谱分离，将待测六价铬 (CrO₄²⁻) 切入二维毛细管离子色谱进行检测，极大的提高了检测灵敏度，检出限可达1.0 ng/L (以S/N=3计)，是常规离子色谱法及其它检测方法望尘莫及的。

测试条件

仪器：ICS 5000系统（配分析系统与毛细管系统，ThermoFisher 公司）；

色谱柱：IonPac AS11-HC，250×4 mm (P/N: 052960)；

IonPac AG11-HC，50×4 mm (P/N: 052962)；

IonSwift MAC200阴离子浓缩柱，80×0.75 mm (P/N: 075461)；

IonSwift MAX100 capillary，250×0.4 mm (P/N: 074246)；

IonSwift MAX100G capillary，50×0.4 mm (P/N: 074247)；

柱温：30℃；

第一维常规离子色谱分离：

淋洗液：KOH等度淋洗，35 mmol/L；

流速：1.2 mL/min；

进样量：750 μL，AS-AP自动进样器；

阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ASRS300-4 mm (P/N: 064554)，自循环模式，抑制电流80 mA。

第二维毛细管离子色谱分离：

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-19.5 min，2 mmol/L；19.5-35.3 min，2-40 mmol/L；35.3-41 min，65 mmol/L；

流速：12 μL/min；

检测方式：抑制型电导检测，阴离子自动电解连续再生微膜抑制器ACES-300 (P/N: 072052)，自循环模式，抑制电流10 mA。

样品前处理

市售饮用水、自来水及城市河水样品，经0.22 μm尼龙滤膜过滤后直接进样分析。

结果和讨论

色谱条件的选择

本研究建立了如图1所示的二维毛细管离子色谱装置，左边是一个常规六通阀，安装750 μL大体积定量环，经常规4 mm孔径AS11-HC阴离子交换柱分离，目标离子被切入右边六通阀浓缩柱IonSwift MAC 200，目标离子最后经0.4 mm孔径IonSwift MAX 100毛细管阴离子交换柱分离检测，以提高检测灵敏度。

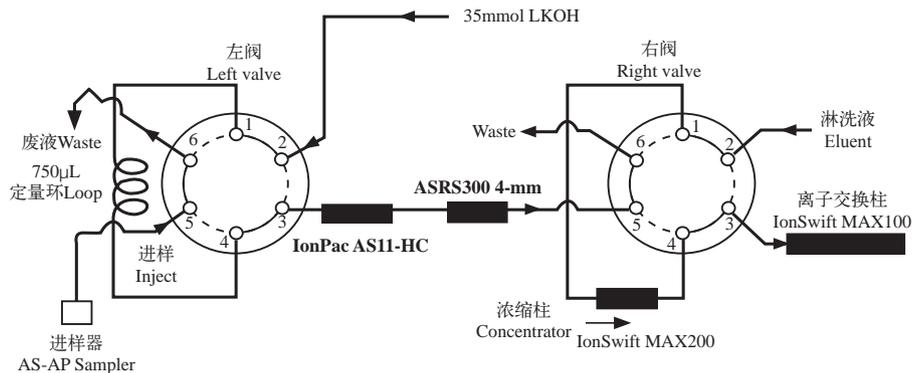


图1. 实验装置图

配制100 μg/L CrO_4^{2-} 与7种常见阴离子（ F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ）混合标准溶液，在第一维色谱条件下分离，经过不断优化条件，最后选择35 mmol/L KOH等度淋洗可以将 CrO_4^{2-} 与其它7种阴离子分开，从图2中可以看出， CrO_4^{2-} 在第一维上的保留时间为17.6 min。

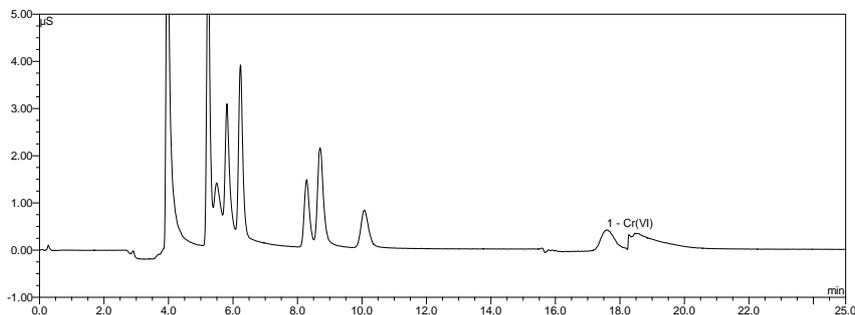


图2. 7种常见阴离子与 CrO_4^{2-} 第一维分离色谱图

设计了从15.5 min ~20.5 min之间不同的切换浓缩时间段，以使得浓缩柱得到对 CrO_4^{2-} 的最大收率。经比较，16.75-19.5 min时间段切换浓缩，在二维毛细管中铬酸根离子响应最高。

本研究也对第二维毛细管系统的分离条件进行了优化，以使 CrO_4^{2-} 达到最佳的分离。经过不同的KOH梯度淋洗优化，最终选择梯度如下：0-19.5 min，2 mmol/L；19.5-35.3 min，2-40 mmol/L；35.3-41 min，65 mmol/L。该条件下 CrO_4^{2-} 与其它离子分离度最好，色谱图见图3。

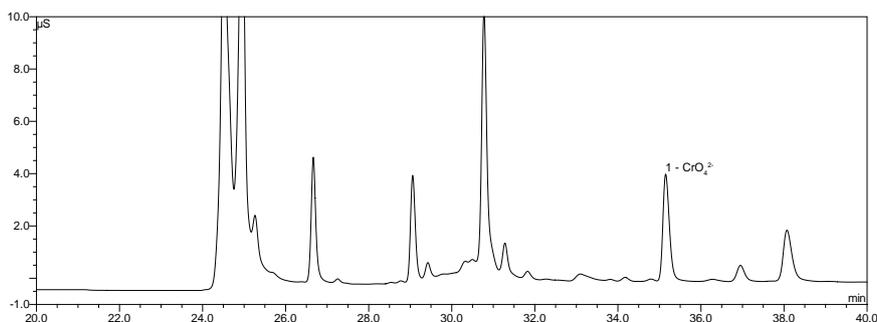


图3. $5\ \mu\text{g/L}\ \text{CrO}_4^{2-}$ 在第二维毛细管系统中的分离色谱图

基体干扰实验

考察了高浓度基体对二维色谱测铬酸根的影响。如 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度分别在100 mg/L，200 mg/L，500 mg/L时铬酸根的出峰情况。发现随着基体浓度的增大，铬酸根离子响应十分稳定。 $5\ \mu\text{g/L}$ 铬酸根在三种不同浓度干扰基体和标样中的含量，RSD值为2.3%，说明高浓度基体对铬的测定未产生显著影响。

线性关系与方法检出限

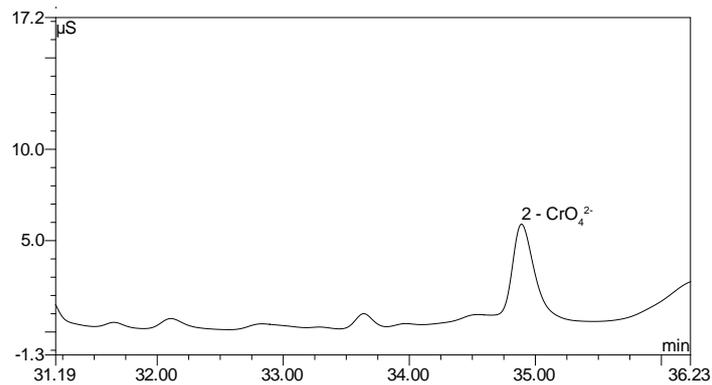
取 CrO_4^{2-} 标准工作溶液，以峰面积Y对质量浓度X ($\mu\text{g/L}$)进行线性回归， CrO_4^{2-} 在其质量浓度范围0.05~10 $\mu\text{g/L}$ 内线性关系很好， $r = 0.9999$ ，线性回归方程为 $Y = 0.1538X - 0.0207$ ，样品检出限可达0.001 $\mu\text{g/L}$ （以信噪比 $S/N=3$ 计）。

样品测定及重现性

测定了自来水、某品牌饮用矿泉水和某开发区河水中的铬酸根，并做了加标回收率实验，样品测定结果及加标回收率列于表1，样品色谱图见图4。可以看出，本方法回收率较好，范围为90.0% ~ 102.0%。取自来水样品，连续进样11次，考察其检测的重现性。该方法具有很好的重现性， CrO_4^{2-} 保留时间、峰面积和峰高的RSD ($n=11$) 值依次为：0.031%，0.73%，0.78%。

表1. 样品的测定结果及其加标回收率

样品	样品含量 Original($\mu\text{g/L}$)	加标量 Added($\mu\text{g/L}$)	检出量 Found($\mu\text{g/L}$)	回收率 Recovery(%)
自来水	1.25	1.0	2.21	96.0
		5.0	6.35	102.0
饮用矿泉水	0.31	0.1	0.40	90.0
		0.5	0.78	94.0
河水	0.88	1.0	1.85	97.0
		2.0	2.80	96.0

图4. 自来水样品加标 ($5\mu\text{g/L CrO}_4^{2-}$) 色谱图

结论

本文所建立的二维毛细管离子色谱法, 利用一维常规色谱将待测物铬酸根初步分离, 进入二维毛细管离子色谱进行测定。利用毛细管离子色谱极高的质量灵敏度, 使得在常规条件下检测不到的信号, 在本文实验条件下可测至最低 1.0 ng/L 的铬酸根离子。

参考文献

- [1] 赵宁, 潘勇. 铬酸盐工业, 2000 (2): 34
- [2] 中华人民共和国卫生部 GB5750-85 GB3838-88. 北京: 1985.
- [3] 新华. 世界标准信息, 2006 (5): 22
- [4] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境出版社, 1996
- [5] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2005

毛细管离子色谱测定酒类、果汁等样品中阳离子

关键词：毛细管离子色谱；IonPac CS12A Capillary；阳离子

Determination of Cations in Wine and Juice Samples by Capillary Ion Chromatography

Key words: Capillary Ion Chromatography； IonPac CS12A Capillary； Cation

备注：请参考 AN_C_IC-24

引言

食品和饮料中的无机阳离子是其质量控制的重要指标，钠和钾是保持人体电解质平衡的基础，适量的锂离子能改善人体造血功能，提高免疫机能，镁和钙是人体骨骼生长的重要成分，而铵是食品质量的指示剂。目前用离子色谱法可以对样品中阳离子同时进行测定^[1-4]，常规型离子色谱通常的流速为1 mL/min，当样品测定任务量大时，溶剂消耗量大且需要频繁人工加水。

作为离子色谱发展的一个方向，毛细管型离子色谱法解决了常规方法存在的一些问题^[5-6]，它采用0.01 mL/min流速，一年水消耗量仅为5.25 L，大大降低了人工加水频率，且具有灵敏度高，进样量少等优点^[7-8]，同时该系统稳定性好，可长期处于待测状态。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器；

色谱柱：IonPac CS12A，250×0.4 mm（P/N：079914）；

IonPac CG12A，50×0.4 mm（P/N：072067）；

柱温：30℃；

淋洗液：甲基磺酸（MSA）等度淋洗，18 mmol/L；

流速：10 μL/min；

进样量：0.4 μL，AS-AP自动进样器；

检测方式：抑制型电导检测，阳离子自动电解连续再生微膜抑制器CCES-300（P/N：072053），自循环模式，抑制电流7 mA。

样品前处理

矿物质水过0.22 μm滤膜直接进样检测。

啤酒、葡萄酒、白酒和果汁前处理方法：量取液体样品1 mL到100 mL容量瓶中，以超纯水定容到刻度，摇匀后通过0.22 μm滤膜和OnGuard II RP固相萃取小柱（经甲醇和水活化），弃去初滤液，续滤液收集后进样分析。

奶茶：称取样品约0.5 g于50 mL容量瓶中，加入一定量去离子水约10 mL，超声溶解15 min，再加入35 mL乙腈沉淀蛋白后，用去离子水定容至刻度。静置后取上清液5.0 mL于50 mL容量瓶中，用去离子水定容至刻度。将稀释后的样品溶液过0.22 μm滤膜和OnGuard II RP柱，弃去初滤液，续滤液收集后进样分析。

结果和讨论

毛细管离子色谱

离子色谱仪的应用已经深入到各个领域，包括环境、制药、化学化工、核电、生物化学等等，作为离子色谱发展的重要方向，毛细管离子色谱已经渐渐为大家所熟悉。ICS-5000毛细管离子色谱系统与常规离子色谱相比，具有以下几方面的优势：1 流速较低，仅为0.01 mL/min，溶剂消耗量小，可保证长时间不间断运行，从而实现样品的随到随测；2 色谱柱柱内径为0.4 mm，降低了离子在柱内的扩散效应，极大增加了质量灵敏度，检出限低至ng/L；3 进样体积较小，特定内置0.4 μL定量环的进样阀，尤其适合珍贵稀少样品的测定；4 仪器实现小立方模块，大大减少了死体积。这些优点使离子色谱技术产生了飞越式的发展，为满足不同领域更广泛的应用奠定了基础。

淋洗液浓度和抑制电流对阳离子分离的影响

考察了不同浓度的MSA淋洗液（10 mmol/L、15 mmol/L、18 mmol/L和22 mmol/L）对几种阳离子分离的影响，在较低浓度的时候，钙离子的保留时间较长且峰展宽严重，而浓度较高时钠和铵根离子之间的分离度小于1.5，因此选择18 mmol/L的MSA作为最优的淋洗液条件。根据选择的淋洗液浓度和流速，抑制电流选择为7 mA。

实际样品测定结果

对样品进行前处理后，直接在ICS-5000毛细管系统上进行检测，见图1-6，阳离子灵敏度高，选择性好。

线性关系、线性范围及检出限

将标准品用超纯水稀释得到一浓度系列，对上述系列浓度各测定3次后，取其峰面积的平均值，以峰面积为纵坐标，标准液质量浓度为横坐标建立标准工作曲线，Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺五种阳离子的线性范围0.01-10 mg/L，相关系数分别为0.9997、0.9998、0.9997、0.9998和0.9999。NH₄⁺阳离子的线性范围0.01-1.0 mg/L，相关系数为0.9998。

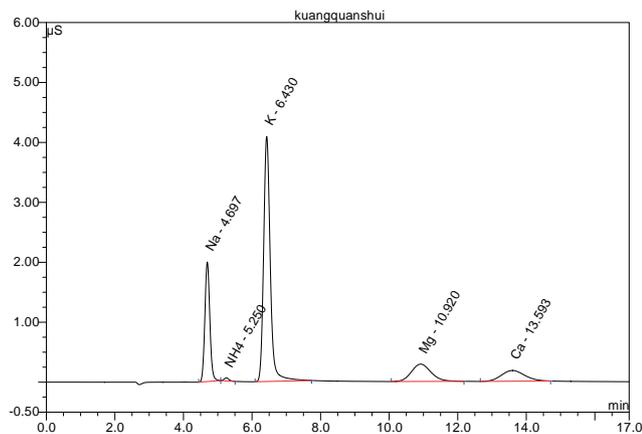


图1. 矿物质水样品图谱

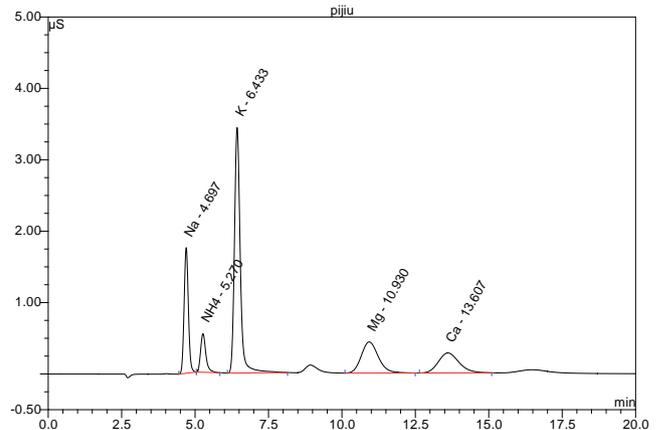


图2. 啤酒样品图谱

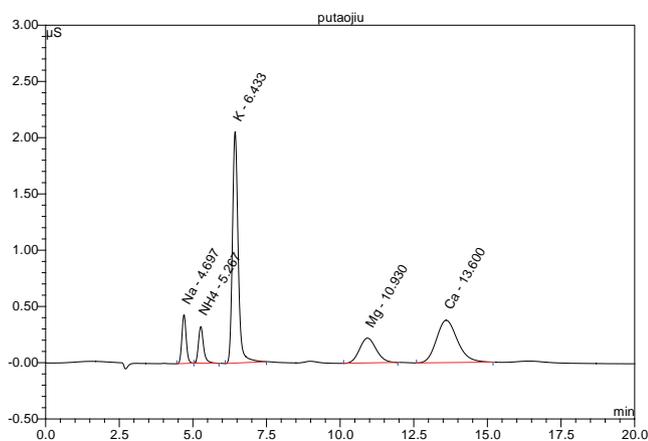


图3. 葡萄酒样品图谱

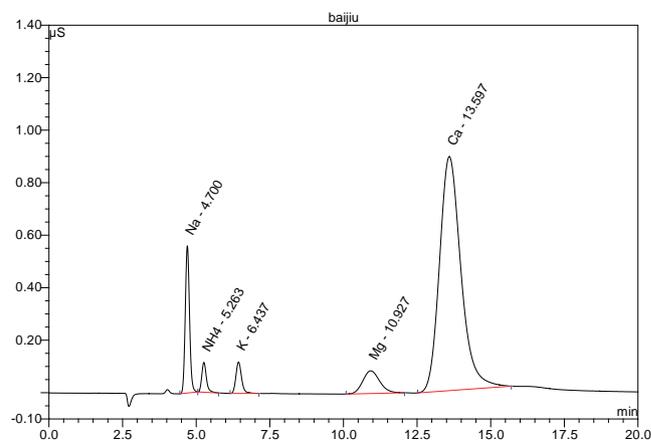


图4. 白酒样品图谱

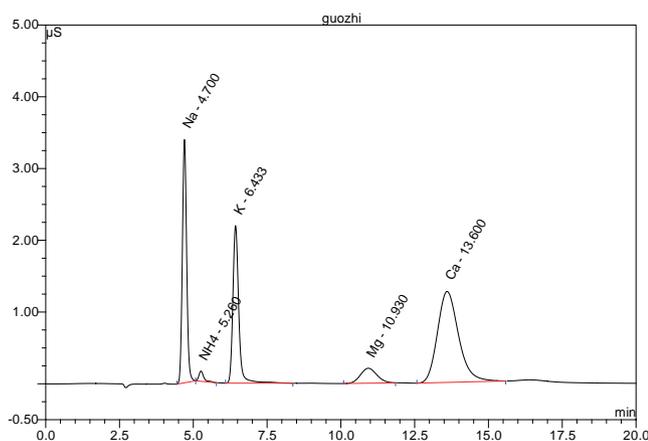


图5. 果汁样品图谱

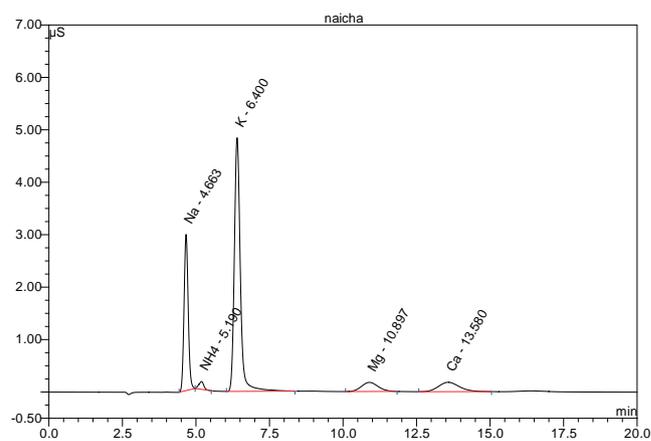


图6. 奶茶样品图谱

重现性

吸取六种阳离子质量浓度为1 mg/L的混合标准溶液，重复进样7次，它们保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差如表1，重现性较好。

表1. 六种阳离子的重复性结果 (RSD, n = 7)

序号	名称	保留时间	峰面积	峰高
1	Li ⁺	0.06%	0.77%	0.70%
2	Na ⁺	0.06%	0.43%	0.78%
3	NH ₄ ⁺	0.09%	0.83%	0.63%
4	K ⁺	0.07%	0.66%	0.53%
5	Mg ²⁺	0.05%	0.07%	0.88%
6	Ca ²⁺	0.06%	0.77%	0.70%

样品测定及回收率

按照“样品前处理”步骤对样品进行处理，外标法定量，其分析结果见表2。为检验方法的准确性，作三

个不同浓度加标回收试验,回收率结果见表2,结果表明该方法符合样品分析的要求。样品色谱图如图3所示。

表2. 葡萄酒中阳离子的含量及回收率测定结果 (mg/L)

测定成份		Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
葡萄酒	原含量	-	32.84	-	1.97	6.64	22.42
	加标量	1.00	30.00	1.00	2.00	7.00	22.00
	测得值	1.03	63.11	1.02	4.14	13.30	44.40
	回收率 (%)	103.0	100.9	102.0	98.6	95.2	99.9

结论

建立了毛细管离子色谱测定饮料、酒等样品中阳离子的分析方法。结果表明,毛细管离子色谱法能满足阳离子含量的测定要求,系统稳定不易堵,在灵敏度方面优于常规离子色谱系统。该方法能够快速、准确地测定饮料、酒等样品中的6种阳离子(锂、钠、铵、钾、镁和钙),实际样品的加标回收率为95.2%~103.0%。该方法具有灵敏度高,操作简单,环境友好的特点。

参考文献

- [1] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用[M]. (第2版) 北京: 化学工业出版社, 2005
- [2] 史亚力,刘京生,蔡亚岐,牟世芬,温美娟. 离子交换色谱法同时测定啤酒中有机酸和无机阴离子[J], 分析化学, 2005, 33(5): 605-608
- [3] 朱岩. 离子色谱及其应用[M], 杭州: 浙江大学出版社, 2002
- [4] 王宇昕,于泓. 离子色谱法测定饮料和水果中的碱金属和铵离子[J], 生命科学仪器, 2006, 6: 34-36
- [5] Karl Burgess, Darren Creek, Paul Dewsbury, Ken Cook, Michael P. Barrett. Semi-targeted analysis of metabolites using capillary-flow ion chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry[J], Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(22): 3447-3452
- [6] Boon K. Ng, Robert A. Shellie, Greg W. Dicoski, Carrie Bloomfield, Yan Liu, Christopher A. Pohl, Paul R. Haddad. Methodology for porting retention prediction data from old to new columns and from conventional-scale to miniaturised ion chromatography systems[J], Journal of Chromatography A, 2011, 1218 (32): 5512-5519
- [7] 叶明立,胡忠阳,潘广文. 毛细管离子色谱法同时测定饮用水中痕量碘离子、硫氰酸根和草甘膦[J], 分析化学, 2011, 39(11): 1762-1765
- [8] 朱岩,杨丙成. 毛细管离子色谱及相关新技术[J], 色谱, 2011, 29(05): 373-374

改进的二维离子色谱法测定饮用水中痕量高氯酸盐

关键词：美国环保署（EPA），戴安IonPac AS20色谱柱，戴安IonPac AS16色谱柱，戴安IonSwift MAC-200色谱柱

Improved Determination of Trace Perchlorate in Drinking Water Using 2D-IC

Key words: EPA, Dionex IonPac AS20 Column, Dionex IonPac AS16 Column, Dionex IonSwift MAC-200 Column

介绍

高氯酸盐已经被确认是一种环境污染物，通常在饮用水，地下水以及地表水中被检出。高氯酸根的来源即可以是天然产生的，也可以是人为造成的。就其天然产生的来源来说，高氯酸根可能由雷电和臭氧与氯化物气溶胶作用再通过大气沉降所产生^[1]。高氯酸根的另一个天然来源，则可能是由智利阿塔卡马沙漠中的硝酸盐沉积转化而来的^[2]。

高氯酸盐污染物也归结于许多工厂在火箭固态燃料，导弹制造，烟火加工，或者其他方面（比如火柴、照明弹、烟火、军火以及炸药^[3]）上使用了高氯酸铵。通过干扰碘元素被甲状腺正常的吸收机制，高氯酸盐会对甲状腺的正常功能造成很大的损害⁴。由于高氯酸盐给人类的健康带来了威胁，因此，关于环境中高氯酸盐的研究日益引起重视。

离子色谱法（IC）已经被视为一种检测饮用水或者其他样品中高氯酸盐的有效工具^[5-8]。美国环境保护署（EPA）的314.0, 314.1和314.2号方法中都记载了关于饮用水中痕量高氯酸根的检测方法。而所有的这些方法中都使用了离子色谱与抑制电导检测器联用的方法。314.0和314.1号方法中的方法检测限分别为 $0.53\mu\text{g/L}$ ^[9]和 $0.03\mu\text{g/L}$ ^[10]。这些方法也同样被收录于原戴安公司（现隶属于ThermoFisher Scientific公司）的Application Update 148号文件与应用摘要（AN）176号文件中。在这两份方法里，高氯酸根的方法检测限分别为 $0.10\mu\text{g/L}$ ^[11]和 $0.02\mu\text{g/L}$ ^[12]。

314.2号方法是314.0号和314.1号方法的改进方案，它是专门为了检测存在于高离子强度样品中的高氯酸根而制定的，其采用的是二维离子色谱方法。314.2号方法有着更低的方法检出限，范围在 0.012 至 $0.018\mu\text{g/L}$ 之间，具体数值则取决于被测样品的进样体积^[13]。戴安AN178号方法是在314.2号方法改进过程中，与美国环境保护署（EPA）共同合作建立的。在进样体积为 4mL 时，AN178的方法检出限为 $0.016\mu\text{g/L}$ ^[14]。

在314.2和AN178号方法中，高氯酸根在第一维色谱的内径为 4mm 的戴安IonPac AS20分析柱上被部分分离，随后在捕获柱上被捕获，再进入第二维色谱的内径为 2mm 的戴安IonPac AS16分析柱上被进一步分离。由于第二维色谱中所用的色谱柱较第一维色谱中所用的色谱柱有着更小的横截面积，因而检测的灵敏度便被提高了。另外，由于此种二维色谱方法结合了两种具有不同化学机理的色谱柱，因而该方法的选择性也大大提高。

本篇文章报道了一种针对AN178号方法的改进方案。AN178号文件中所用的内径为 4mm 和 2mm 的色谱柱分别被替换为内径是 2mm 和 0.4mm 的色谱柱。系统在直径更小的色谱柱和更低的流速下运行，降低了试剂的

消耗以及系统的维护成本。从第一维色谱到第二维色谱的转移中，横截面积的降低程度较314.2号方法更为显著，所以便进一步提高了灵敏度。相对于使用内径为4 mm和2 mm的色谱柱而言，当待测物质从第一维色谱中内径为2 mm的色谱柱进入到第二维色谱中内径为0.4 mm的色谱柱中时，灵敏度从4倍提高到25倍。使用2 mm/0.4 mm的配置所带来的足够高的灵敏度，使得4 mm/2 mm的配置被淘汰出局。本篇文章中得到的方法检出限为0.005 µg/L，并且展示了在不同样品基质中，高氯酸根的良好回收率。

目标

利用混合（分析柱/毛细管柱）色谱系统与抑制电导检测器的联用，建立一个二维离子色谱的改进方案，检测饮用水中痕量高氯酸根。

设备

- 戴安ICS-5000混合（分析柱/毛细管柱）色谱系统，其中包括：
 - DP双元泵
 - EG淋洗液发生器
 - DC检测器/色谱模块
 - AS-AP自动进样器（配有样品注射器），5.0 mL（P/N 074308）和8.5 mL的缓冲液管线组件（P/N 075520）
- 戴安KOH淋洗液发生罐（EGC III KOH, P/N 074532）
- 戴安KOH毛细管淋洗液发生罐(P/N 072076)
- 戴安CR-ATC连续再生阴离子捕获柱(P/N 060477)
- 戴安CR-ATC毛细管连续再生阴离子捕获柱(P/N 072078)
- 戴安CRD 200 二氧化碳去除装置，2 mm (P/N 062986)
- 戴安毛细管CRD 200 毛细管二氧化碳去除装置(P/N 072054)
- 戴安IonSwift MAC-200 阴离子浓缩整体柱(P/N 075461)
- 瓶套件，聚苯乙烯的瓶盖以及蓝色隔垫，10 mL(P/N 074228)
- 戴安离子色谱，配有六通阀的戴安IC 谱立方(P/N 078841)
- 针式过滤头，无表面活性剂的醋酸纤维（SFCA），0.2 µm孔径，26 mm（Fisher科技，P/N 09-754-13）
- 一次性注射器，20 mL（24 mL），带接口，无菌（Fisher科技P/N 14-817-33）
- 无菌样品容器，125 mL，I-Chem™无菌Nalgene™小瓶（Fisher科技P/N N411-0125）
- PEEK管路，38 cm（15英寸），内径为0.025 mm（0.001英寸）（P/N 074582）用以配合新的戴安毛细管淋洗液发生罐使用

*戴安AS或者AS-DV自动进样器同样也可以用于样品的进样。

试剂和标准

- 去离子水（DI），I级试剂，电阻率为18 MΩ-cm或更佳
- 高氯酸钠，98%，特纯级（Fisher科技 AC34218）
- 氯化钠，晶体，99.0%（Fisher科技P/N S671）
- 硫酸钠，无水，（Fisher科技P/N S429）

- 碳酸氢钠，ACS等级（Fisher科技P/N S233）

条件

第一维	
色谱柱:	戴安IonPac AG20 保护柱, 2 × 50mm (P/N 063066)
	戴安IonPac AS20 分析柱, 2 × 250mm (P/N 063065)
淋洗液来源:	戴安EGCIII KOH淋洗液发生罐, 配有戴安CR-ATC连续再生阴离子捕获柱。
淋洗液:	35 mmol/L KOH 0-30 min, 在30.1 min立刻跃至60 mmol/L, 60 mmol/L 30.1-40 min, 40.1 min时降至35 mmol/L, 35 mmol/L 40.1 min-45 min
流速:	0.25mL/min
进样量:	500 μL
温度:	15°C (上柱温箱)
	30°C (下柱温箱)
检测:	抑制电导, 赛默飞世尔科技戴安ASRS 300阴离子自再生抑制器, 2mm, 38 mA, 外加水模式。
系统背景压力:	~2185psi
背景电导:	~0.500 μS
噪音:	~0.3nS/min峰至峰
运行时间:	45 min

第二维	
色谱柱:	戴安IonPac AG16 毛细管保护柱 0.4 × 50mm (P/N 082316)
	戴安IonPac AS16 毛细管分析柱 0.4 × 250mm (P/N 082315)
淋洗液来源:	戴安EGC-KOH毛细管淋洗液发生罐, 配有戴安CR-ATC毛细管连续自再生阴离子捕获柱
淋洗液:	65 mmol/L的KOH
流速:	0.01mL/min
进样量:	1mL (来自于第一维色谱中的浓缩柱)
温度:	15°C (上柱温箱)
	30°C (戴安IC 谱立方盒)
检测:	抑制电导, ACES 300阴离子毛细管电解抑制器 (P/N 072052), 12mA, 外加水模式
系统背景压力:	~1230psi
背景电导:	~0.400 μS
噪音:	~0.5nS/min 峰至峰
运行时间:	45 min

溶液与试剂的准备

高氯酸根标准储备液的配制

将0.1231 g高氯酸钠溶解于100 mL的去离子水中制成浓度为1000 mg/L的标准溶液。使用不透明的塑料储存瓶中保存，该高氯酸盐储备液可稳定一年。

高氯酸根第一级稀释的标准溶液

于100 mL的容量瓶中加入1 mL上述1000 mg/L的高氯酸根标准储备溶液，再用去离子水稀释，定容至刻度，便制得了10 mg/L的高氯酸根储备溶液。使用不透明的塑料存储瓶保存，所得储备溶液至少可以在一个月内保持稳定。

高氯酸根第二级稀释的标准溶液

于100 mL的容量瓶中加入10 mL上一步中经过第一级稀释后所制得的标准溶液，再用去离子水稀释，定容至刻度，便制得了1 mg/L的高氯酸根溶液。使用不透明的塑料存储瓶保存，所得溶液至少可以在一个月内保持稳定。

高氯酸根校正标准溶液

加入适当体积的高氯酸根二级稀释溶液至另一个100 mL的容量瓶中，作为高氯酸根的校正标准溶液。

常规阴离子储备溶液

准备浓度均为25000 mg/L的氯化物溶液，硫酸盐溶液，以及碳酸氢盐溶液。将4.121 g的氯化钠固体用去离子水溶解，并稀释定容至100 mL。将3.696 g的硫酸钠固体用去离子水溶解，并稀释定容至100 mL。将3.442 g碳酸氢钠固体用去离子水溶解，并稀释定容至100 mL。

含高氯酸根的高离子浓度水溶液 (HIW)

分别移取4 mL浓度为25000 mg/L的氯化物，硫酸盐和碳酸氢盐存储液至100 mL的容量瓶中，再加入适当体积的高氯酸根二级稀释溶液，随后用去离子水稀释定容至刻度。这样便制得了同时含有各1000 mg/L的氯化物、硫酸根及碳酸氢根的HIW模拟溶液。

样品制备

所有的样品都必须使用针式过滤头 (SFCA, 0.2 μm孔径, 26 mm) 进行无菌过滤，目的是除去一切可能存在的微生物。这样做的原因，是因为高氯酸根极易容易被厌氧细菌微生物降解掉。使用一次性无菌注射器 (20 mL, 带接口) 吸取约20 mL的样品，随后接上一个针式过滤头。弃去最先流出的3~5 mL样品溶液，然后将余下的样品溶液过滤注入125 mL的样品容器中 (I-Chem™ 无菌Nalgene小瓶)。每次使用后，都弃去使用过的注射器和过滤头。

系统准备与设置

对于分析系统而言，首先安装反压管，使其代替色谱柱，使系统在流速为1 mL/min时，产生总的2000-2500 psi的反压，然后在此条件下去安装和设置淋洗液发生器。安装戴安EGCIII KOH淋洗液发生罐时，在

KOH浓度设定为50 mmol/L，流速设定为1 mL/min下运行30 min，即对淋洗液发生罐进行调试。当调试过程完成后，断开临时代替色谱柱的反压管。随后在戴安EGCIII KOH淋洗液发生罐与戴安EGC脱气装置之间安装戴安CR-ATC捕获柱。根据戴安EluGen-KOH罐，NaOH罐，LiOH罐和MSA罐的快速安装指南(Document No. 065037-03)，在使用前对戴安CR-ATC捕获柱进行活化操作。

对于毛细管柱系统而言，在泵的脉冲阻尼器与戴安淋洗液发生罐的入口处之间连接一根长为38cm（15英寸），内径为0.025 mm（0.001英寸）的PEEK管路，目的是为戴安EGC淋洗液发生罐设置过程提供一个反压。将泵的流速设定为0.02mL/min，冲洗戴安毛细管淋洗液发生罐20 min。待冲洗操作完成后，在戴安淋洗液发生器罐的出口处连接戴安毛细管CR-ATC捕获柱，然后用0.02mL/min的流速冲洗戴安CR-ATC捕获柱15 min。为了调试戴安淋洗液发生罐与戴安CR-ATC捕获柱，我们将KOH浓度设定为50 mmol/L，流速设定为0.02mL/min，调试15 min。对毛细管系统的详细安装说明，可以参照戴安ICS-5000离子色谱系统安装说明（文件号：065343）。

在Push模式下安装和设置戴安AS-AP自动进样器。参照戴安AS-AP自动进样器操作手册说明（文件号：065361），对样品输运线路进行校准，从而确保样品进样的准确性和精密度。由于样品进样体积较大，我们选择一支进样体积为5mL的进样注射器。此外，还需要一个体积为8.2mL的缓冲液管线组件。选择一根长度约为43.25英寸，内径为0.030英寸的管路，作为500 μL的定量环。为了确定定量环的准确体积，我们先称出空管路的重量，然后将此管路用去离子水灌满，再称量其重量，从而计算出管路的体积。定量环的总体积必须在500 μL ± 5%的范围内。在检测器/色谱（DC）模块的一号进样阀上安装定量环。此外，戴安离子色谱谱立方盒还需要一个六通阀（P/N 061961）去替代系统2（第二维）中的四通阀。

在系统1中的检测器/色谱（DC）模块的下柱温箱中安装戴安IonPac AG20（2 × 50 mm）保护柱以及戴安IonPac AS20（2 × 250 mm）色谱柱。对于系统2而言，我们在柱盒中安装戴安IonPac AG16（0.4 × 50 mm）毛细管保护柱以及戴安IonPac AS16（0.4 × 250 mm）毛细管色谱柱，然后将这柱盒置于位于检测器/色谱（DC）模块上柱温箱中的戴安离子色谱谱立方模块中。在系统1的电导检测器检测池出口与戴安离子色谱谱立方样品进样阀的入口之间连接一根内径为0.01英寸的管路。尽可能使该管路的长度降低至最短。将位于戴安离子色谱谱立方进样阀处的定量环用戴安IonSwift MAC-200浓缩柱（0.72 × 80 mm）代替。进样方向必须保证与毛细管中的流向相反（参见印于戴安离子色谱谱立方上的图表，该图表显示了关于进样阀的管路连接说明，同时也说明了戴安IonSwift MAC-200浓缩柱的流路方向是从阀1号位到阀4号位）。

按照操作手册上的指示说明去对戴安ASRS 300、戴安ACES 300抑制器以及戴安CRD 200装置（2 mm系统和毛细管系统）进行活化操作。在安装抑制器之前，将色谱柱尾端连入废液池，用65 mmol/L的KOH溶液冲洗色谱柱30 min。将外接水源连入抑制器的再生液入口处接口，保证两个抑制器均在外接水模式下运行，再将抑制器上的再生液出口处接口与戴安CRD装置的再生液入口处接口相连，将戴安CRD装置上的再生液出口处接口与戴安CR-ATC捕获柱上的再生液入口处接口相连，将戴安CR-ATC捕获柱上的再生液出口处接口与淋洗液发生器脱气装置上的再生液入口处接口相连。系统配置的原理图如图1中表示。

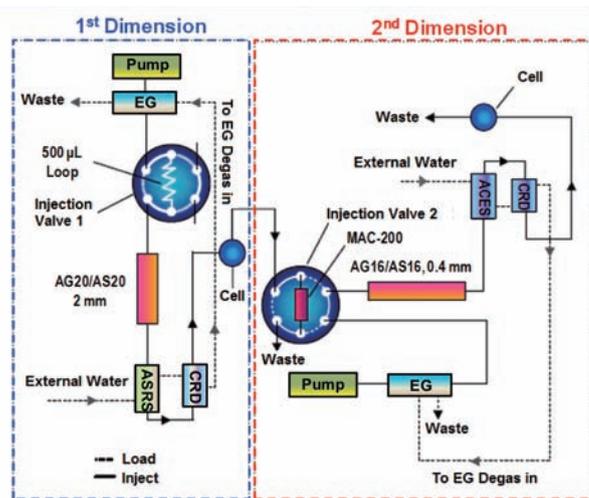


图1. 分析/毛细管 二维色谱的流程图。高氯酸根在2 mm戴安IonPac AS20色谱柱体系中从基质中初步分离出来，然后在毛细管整体浓缩柱上得以富集，并在0.4 mm戴安AS16色谱柱体系中进一步分离，最后用抑制电导检测器检测。

分别在各自的流速下（已在条件列表中分别列出），用35 mmol/L的KOH溶液平衡戴安IonPac AS20色谱柱，用65 mm的KOH溶液平衡戴安IonPac AS16色谱柱，平衡时间约为60 min。注入去离子水作为水质空白分析。已平衡完成的分析柱体系与毛细管柱体系的背景电导分别约为0.5 μ S 和0.4 μ S。在检测样品中的高氯酸根前，先确定样品从第一维色谱向第二维色谱转移过程中的切割时间窗（即预富集时间），下一节将会具体介绍预富集时间的确定方法。

向第二维色谱转移过程中切割时间窗的测定方法

由于可能存在的系统管路，色谱柱容量，管路长度等的细微变化，每个实验室必须在检测第二维色谱中的高氯酸根之前确定最佳的切割时间窗（来自第一维色谱系统）。与色谱柱质量保证报告中所描述的相比，由于第一维色谱中较大的进样体积，高氯酸根的保留时间会相应的有所增加。因此，我们需要将含5 μ g/L的高氯酸根的去离子水重复进样500 μ L，去确定在戴安IonPac AS20色谱柱上高氯酸根的平均保留时间，除此之外，每周还都需要验证高氯酸根在戴安IonPac AS20色谱柱上的保留时间，目的是确保在戴安IonSwift MAC-200浓缩柱上有良好的富集效率。

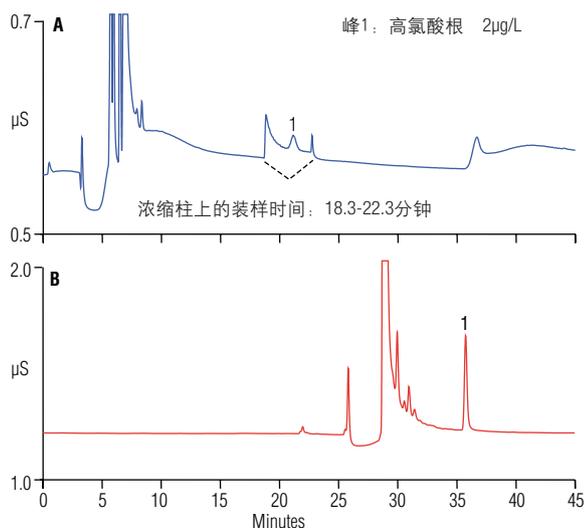


图2. 2 μ g/L的高氯酸根标准溶液的色谱图。

(A) 第一维色谱和 (B) 第二维色谱

在本次研究中，高氯酸根的保留时间 ($t_{\text{ClO}_4^-}$) 大约为21 min，在高离子强度的基质中，高氯酸根的保留时间减少至约19 min。因此，切割窗口的起始和终止时间分别为18 min ($t_{\text{ClO}_4^-} - 3$) 和22 min ($t_{\text{ClO}_4^-} + 1$)。第二维色谱系统中六通阀的正常位置为进样 (Inject) 位置，在第18 min时，戴安离子色谱谱立方的阀便会切换至装样 (Load) 位置，这样，高氯酸根便在预富集柱中得到富集。在第22 min时，戴安离子色谱谱立方阀会切换回至进样 (Inject) 位置，这样便将预富集的高氯酸根带入第二维色谱系统中。在这样的设置下，高氯酸根在约第35 min时从戴安IonPac毛细管AS16色谱柱上被洗脱出来（第二维色谱开始后的第13 min）。

图2展示了从第一维色谱至第二维色谱，浓度为2 μ g/L的高氯酸根的色谱图。在第一维色谱中，有两处与第二维色谱中阀切换有关的基线抖动。在第二维色谱中，观察到的高氯酸根信号相对第一维色谱系统中的信号有明显增大。

结果和讨论：

将一份去离子水空白注入二维色谱中，确保没有干扰和污染物。重复进样7份校正标准溶液去覆盖所需要测定的浓度范围，以此方法，对第二维系统进行校正。对于同样数量的被测物，测得被测物的浓度与色谱柱的横截面积成反比例关系；因此，当使用较小横截面积的色谱柱时，所测峰高便会增加。所以，与AN 178号文件中描述的使用4 mm/2 mm的二维色谱系统相比，本次研究中采用的2 mm/0.4 mm二维色谱模式获得的灵敏度会得到大幅增加。

这样便可以在第一维系统中使用较小的进样量，使色谱柱有更少的污染，延长色谱柱的使用寿命。若参照AN178号文件中关于注入4 mL样品至4 mm第一维色谱中的描述，我们需要注入1 mL样品至2 mm的第一

维色谱中才能达到与其相同的效果，但现在，我们仅需注入500µL的样品体积即可。我们所选用的系统远比AN178号文件中所选用的系统灵敏。因此，该系统可以从0.01 µg/L的浓度就开始进行校正，而非0.3 µg/L。我们使用二次回归曲线，将校正标准溶液产生的峰面积对高氯酸根的浓度作图，得到了高达0.9998的相关系数。

314.2方法的9.2.6部分写到：检测限的确定不是本方法中所必须的，但是对于很多特别是与指定监察相关的管理部门而言，检出限则可能是需要的。高氯酸根检测限（LOD）的确定方法，是采用二维色谱的方法。重复注入7份用0.02 µg/L的高氯酸根强化后的去离子水样品，并用下述方程计算得出检测限（LOD）：

$$LOD = St_{(n-1, 1-\alpha = 0.99)}$$

式中：

$t_{(n-1, 1-\alpha = 0.99)}$ = 自由度为n-1时，置信水平为99%时的t值（对于7次进样， $t=3.14$ ）

n = 进样次数

S = 重复进样时得到的标准偏差

通过上述方程的计算，我们算出的检测限为5 ng/L。表1总结了校正和MDL（方法检出限）的计算结果。

表1. 校正数据以及高氯酸根的方法检出限（MDL）

被测物	浓度范围 (µg/L)	线性相关系数 (r^2)	方法检出限 (µg/L)	标准偏差 (µg/L)	校正方法检出限** (µg/L)
高氯酸根	0.01-10	0.9998	0.02	0.002	0.005

*二次拟合，峰高对浓度作图

**MDL（方法检出限）= (SD) × (t_s)，其中 (t_s) 是置信水平为99%时的t值（对于7次进样， $t=3.14$ ）

同时，我们还测定了低浓度最小报告限值（LCMRL）。美国环境保护署提供了一种统计方法，该方法使用线性回归和预测区间的方法测定单个实验室的低浓度最小报告限值。低浓度最小报告限值是指真实样品的期待回收率在50%~150%之间有99%的置信度时的最低真实浓度。虽然美国环境保护署鼓励每个实验室都测定LCMRL，用以帮助评估样品在达到或低于最大残留限量（MRL）时的加标回收率，但是关于LCMRL的测定却并不是强制的。

在本次研究中，我们准备了浓度为0.01, 0.02, 0.05, 0.10和0.2 µg/L的高氯酸根样品，而每种浓度的样品，我们又准备了7份单独的重复样品，对它们都进行了分析。

所有这些进样后所测得的数据，我们都输入到美国环境保护署网站上提供的统计程序中，计算出LCMRL为0.05 µg/L。图3展示了一份浓度为0.1 µg/L的高氯酸根标准溶液在第二维色谱中所得到的色谱图。

MRL我们选择为0.2 µg/L。为了确定0.2 µg/L是否是一个合适的MRL值，我们重复测定了7份此浓度的样品，并且计算了7次测试结果的平均和标准偏差。用于测定半范围预测区间结果(HRPIR)上限和下限的方程在314.2号方法的9.2.4部分中有所阐释。通过使用这些方程的计算，我们得出上下限分别为108.5%和97.0%。结果很好控制在

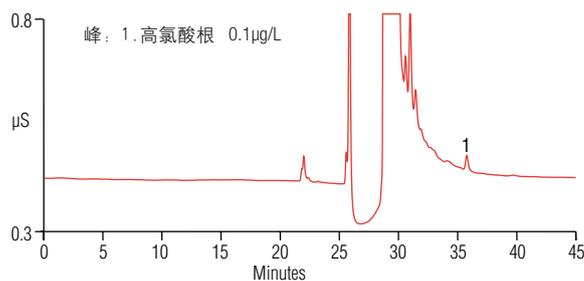


图3. 浓度为0.1 µg/L的高氯酸根标准溶液在第二维色谱中的色谱图

了314.2号方法中所规定的 $\pm 50\%$ 的范围内。因此，我们便确定了 $0.2\mu\text{g/L}$ 是该应用测试中可以接受的MRL值。

一些饮用水源中通常会含有高浓度的常规阴离子，比如氯离子，硫酸根离子以及碳酸根离子。这对于在 $\mu\text{g/L}$ 数量级上精准地测定高氯酸根离子浓度带来很大的挑战。美国环境保护署（EPA）的314.2号方法中描述了一种在第一维色谱中使用 4mm 戴安IonPac AS20色谱柱的二维色谱方法，此方法中，通过第一维色谱后的基质便被转入废液池。与此同时， 5mL 经抑制后，含有高氯酸根的流出液在戴安IonPac TAC-ULP1（痕量阴离子浓缩—超低压色谱柱）上被捕获，随后在第二维色谱系统中的 2mm 戴安IonPac AS16色谱柱上被加以分离。

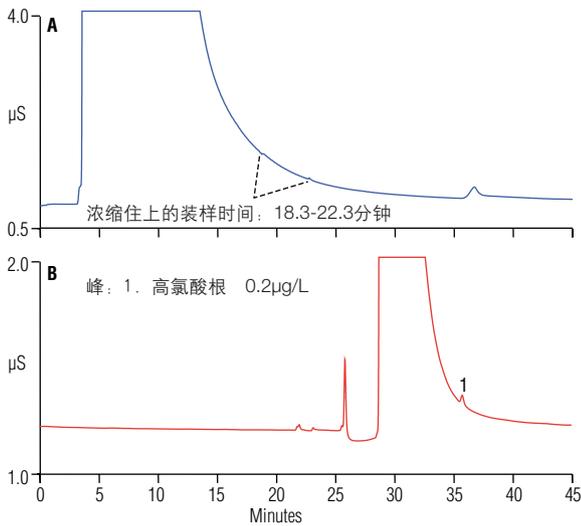


图4. 分别含有 1000mg/L 氯离子，硫酸根离子以及碳酸氢根离子，且经过 $0.2\mu\text{g/L}$ 高氯酸根溶液强化后的人工高无机盐水溶液的色谱图，(A) 第一维, (B) 第二维

在本次研究中，我们展示了一个类似的方法，区别在于我们在第一维色谱中使用了内径为 2mm 的色谱柱，在第二维色谱中使用了内径为 0.4mm 的毛细管柱，而这两者结合在一起，便使得高氯酸根检测的灵敏度大幅度提升，关于系统的配置，314.2号方法中则有相应的描述。为了评估此二维色谱系统的表现，我们将人工配制的高离子强度水溶液（HIW）——分别含有 1000mg/L 的氯离子，硫酸根离子以及碳酸氢根离子——使用不同浓度的高氯酸根溶液加以强化。图4则展示了一个例子：人工配制的，经过 $0.2\mu\text{g/L}$ 高氯酸根溶液强化后的HIW样品。在第一维色谱分离中（如图4A所示），由于基质中高阴离子浓度所产生的严重的拖尾效应，我们是无法检测到高氯酸根的。而在第二维色谱分离中（如图4B所示），由于绝大部分的基质都被转移至废液池，因此高氯酸根离子便获得了较好的回收率。

为了验证此种方法，我们研究了5种不同样品中高氯酸根的回收率——包括试剂水样品，合成的HIW水样品，以及来自三种不同来源的饮用水样品。所用的每一个样品都使用 0.2 和 $2\mu\text{g/L}$ 的高氯酸根溶液去进行强化处理。为了保证结果的准确性，浓度为 0.2 ， 2 以及 $10\mu\text{g/L}$ 的质量管理标准溶液在每个样品分析序列表的开始，中间以及结束处都会被加以测试。除此之外，每个样品都重复进样7次。

表2总结了回收率研究的实验结果。使用 $0.2\mu\text{g/L}$ 高氯酸根溶液强化后的样品，其回收率计算后在 $93\% \sim 110\%$ 之间，很好地控制在了314.2号方法中所规定的 $\pm 50\%$ 的范围内。类似的，使用 $2.0\mu\text{g/L}$ 高氯酸根溶液强化过的样品，其回收率计算后在 $101\% \sim 106\%$ 之间，符合314.2号方法中所规定的 $\pm 20\%$ 的要求。所有样品的峰面积精密度均小于 3% 。图5展示了使用 $0.2\mu\text{g/L}$ 高氯酸根溶液强化后的三种饮用水样品的叠加色谱图。可以看出，在本次实验中，样品基质中并没有发现干扰峰的出现。

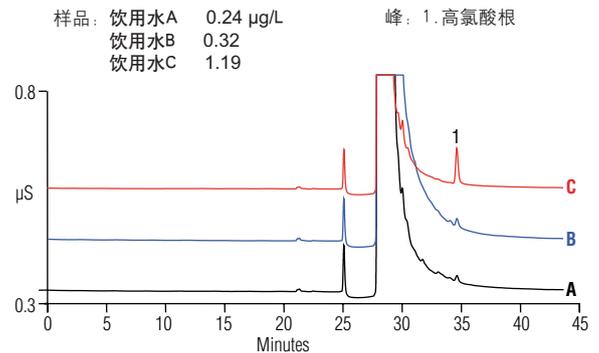


图5. 经 $0.2\mu\text{g/L}$ 高氯酸根溶液强化后的饮用水样品的第二维色谱图

表2. 高氯酸根实验室强化样品的回收率

样品	测得量 ($\mu\text{g/L}$)	添加量 ($\mu\text{g/L}$)	重复次数	峰面积精密度 (RSD, %)	回收率 (%)
试剂水	-	0.2	7	2.61	102
		2.0	7	0.91	103
HIW*	-	0.2	7	1.70	110
		2.0	7	0.34	106
饮用水A	0.056	0.2	7	1.20	92.8
		2.0	7	0.85	103
饮用水B	0.128	0.2	7	2.93	93.6
		2.0	7	0.69	103
饮用水C	0.992	0.2	7	0.64	94.4
		2.0	7	0.40	101

*HIW: 分别含有1000 mg/L氯离子, 硫酸根离子以及碳酸氢根离子的高离子强度水溶液

结论

本次研究论述了一种检测饮用水中痕量高氯酸根离子的二维离子色谱法。该方法是在AN 178号文件和美国环保署 (EPA) 314.2号方法的基础上建立起来的。改进之处在于使用了混合体系, 使得高氯酸根离子在2 mm戴安IonPac AS20色谱柱上从基质中被初步分离出来, 随后在毛细管整体浓缩柱上得以浓缩, 接着在0.4 mm戴安IonPac AS16色谱柱上进一步分离, 最后被抑制电导检测器检测。

在从第一维色谱进入第二维色谱的过程中, 色谱柱直径的降低会带来灵敏度的显著提高。同时, 与那种4 mm/2 mm的配置相比, 此种配置还显著地降低了对于试剂的消耗量。在第一维色谱中将被测物从样品基质中分离出来, 在进入第二维色谱分离之前, 立刻使用免试剂离子色谱 (RFIC) 对被测物进行预富集, 从而提高了自动化水平和精准度。由于在第二维色谱中采用了毛细管色谱模式, 故获得了更大的浓缩系数, 从而显著地提高了测试的灵敏度。另外, 这样做还可以降低高离子强度基质的进样量, 从而有利于延长色谱柱寿命。与AN 178号方法相比, 灵敏度也得到了大幅度的提高。

参考文献:

- [1] Dasgupta, P. K.; Martinelango, K.; Jackson, W. A.; Anderson, T. A.; Tian, K.; Tock, R. W.; Rajagopalan, S. The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The Role of Atmospheric Processes. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 1569-1575.
- [2] Ericksen, G. E. The Chilean Nitrate Deposits. *Am. Sci.* 1983, 71, 366-374.
- [3] Trumpolt, C. W.; Crain, M.; Cullison, G. D.; Flanagan, S. J. P.; Siegel, L.; Lathrop, S. Perchlorate: Sources, Uses, and Occurrences in the Environment. *Rem. J.* 2005, 16, 65-89.
- [4] Stanbury, J. B.; Wyngaarden, J. B. Effect of Perchlorate on the Human Thyroid Gland. *Metabolism* 1952, 1, 533-539.

- [5] Jackson, P. E.; Gokhale, S.; Streib, T.; Rohrer, J. S.; Pohl, C. A. Improved Method for the Determination of Trace Perchlorate in Ground and Drinking Waters by Ion Chromatography. *J. Chromatogr., A* 2000, 888, 131-135.
- [6] Jackson, P. E.; Laikhtman, M.; Rohrer, J. S. *J. Chromatogr., A* 1999, 850, 151-158.
- [7] Lin, R.; De Borba, B.; Srinivasan, K.; Woodruff, A.; Pohl, C. Matrix Diversion Methods for Improved Analysis of Perchlorate by Suppressed Ion Chromatography and Conductivity Detection. *Anal. Chim. Acta* 2006, 567, 135-142.
- [8] Wagner, H. P.; Pepich, B. V.; Pohl, C.; Later, D.; Srinivasan, K.; Lin, R.; De Borba, B.; Munch, D. J. Selective Method for the Analysis of Perchlorate in Drinking Waters at Nanogram per Liter Levels, Using Two-Dimensional Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection. *J. Chromatogr., A* 2007, 1155, 15-21.
- [9] Method 314.0; Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Ion Chromatography; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, Ohio, 1999.
- [10] Method 314.1; Determination of Perchlorate in Drinking Water Using In-Line Column Concentration/Matrix Elimination Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, Ohio, 2005.
- [11] Dionex (now part of Thermo Scientific) Application Update 148: Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Reagent-Free™ Ion Chromatography. Sunnyvale, CA, 2006. [Online] http://www.dionex.com/en-us/webdocs/7225-AU148_V30_released121506.pdf (accessed Oct. 25, 2012).
- [12] Dionex (now part of Thermo Scientific) Application Note 176: Determining Sub-ppb Perchlorate in Drinking Water Using Preconcentration/Matrix Elimination IC with Suppressed Conductivity Detection by U.S. EPA Method 314.1. Sunnyvale, CA, 2007. [Online] http://www.dionex.com/en-us/webdocs/48972-AN176_released20070312.pdf (accessed Oct. 25, 2012).
- [13] Method 314.2; Determination of Perchlorate in Drinking Water Using Two-Dimensional Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection; U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati, Ohio, 2008.
- [14] Dionex (now part of Thermo Scientific) Application Note 178: Improved Determination of Trace Concentrations of Perchlorate in Drinking Water Using Pre-concentration with Two-Dimensional Ion Chromatography and Suppressed Conductivity Detection. Sunnyvale, CA, 2006. [Online]. http://www.dionex.com/en-us/webdocs/48897-AN178_V30_released121506.pdf (accessed Oct. 25, 2012).

第四部分

生物、医药

毛细管离子色谱法测定人体尿液中的阳离子

关键词：毛细管离子色谱；尿液；阳离子

Determination of Cations in Human Urine by Capillary Ion Chromatography

Key words: Capillary Ion Chromatography; Urine; Cation

备注：请参考 APPSH_IC-101103

引言

尿中无机阳离子的含量是反映人体健康状况的重要指标。钠和钾是保持人体电解质平衡的基础，尿中钠、钾的测定可反映肾脏病变情况。尿路结石的形成与尿中的草酸、钙离子、镁离子含量有关，草酸钙、磷酸钙、磷酸镁铵等晶体在尿液中饱和度过高，则易引起析出、沉淀、结聚，以致尿石形成。尿氮的增高则是提示肝功能异常，而过低的尿氮与营养不良症有关。

目前，测定尿液中钙离子、镁离子主要用滴定法^[1]，该方法操作复杂，受干扰因素较多，容易导致测定结果不准确。而离子色谱法操作简单、快速、方便^[2]，测定结果准确可靠，常规型离子色谱通常的流速为1 mL/min，当样品测定任务量大时，溶剂消耗量大且需要频繁人工加水。作为离子色谱发展的一个方向，毛细管型离子色谱法解决了常规方法存在的一些问题^[3-4]，它采用0.01 mL/min流速，一年水消耗量仅为5.25 L，大大降低了人工加水频率，且具有灵敏度高，进样量少等优点^[5]，同时该系统稳定性好，可长期处于待测状态，对临床诊断工作中大量的尿液样品即时分析具有重要意义。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器；

色谱柱：IonPac CS12A，250×0.4 mm（P/N：079914）；

IonPac CG12A，50×0.4 mm（P/N：072067）；

柱温：30℃；

淋洗液：MSA等度淋洗，18 mmol/L；

流速：10 μL/min；

进样量：0.4 μL，AS-AP自动进样器；

检测方式：抑制型电导检测，阳离子自动电解连续再生微膜抑制器CCES-300（P/N：072053），自循环模式，抑制电流7 mA。

样品前处理

量取新鲜尿液1.0 mL到25 mL容量瓶中，以去离子水定容至刻度，充分混匀后依次经过Onguard II RP固相萃取小柱（经甲醇和水活化）和0.22 μm滤膜，弃去初滤液，续滤液收集后进样分析。

结果和讨论

毛细管离子色谱

离子色谱仪的应用已经深入到各个领域，包括环境、制药、化学化工、核电、生物化学等等，作为离子色谱发展的重要方向，毛细管离子色谱已经渐渐为大家所熟悉。ICS-5000毛细管离子色谱系统与常规离子色谱相比，具有以下几方面的优势：1. 流速较低，仅为0.01 mL/min，溶剂消耗量小，可保证长时间不间断运行，从而实现样品的随到随测；2. 色谱柱柱内径为0.4 mm，降低了离子在柱内的扩散效应，极大增加了质量灵敏度，检出限低至ng/L；3. 进样体积较小，特定内置0.4 μL定量环的进样阀，尤其适合珍贵稀少样品的测定；4. 仪器实现小立方模块，大大减少了死体积。这些优点使离子色谱技术产生了飞越式的发展，为满足不同领域更广泛的应用奠定了基础。

淋洗液浓度和抑制电流对阳离子分离的影响

考察了不同浓度的MSA淋洗液（10 mmol/L、15 mmol/L、18 mmol/L和22 mmol/L）对几种阳离子分离的影响，在较低浓度的时候，钙离子的保留时间较长且峰展宽严重，而浓度较高时钠和铵根离子之间的分离度小于1.5，因此选择18 mmol/L的MSA作为最优的淋洗液条件，色谱图见图1。根据选择的淋洗液浓度和流速，抑制电流选择为7 mA。

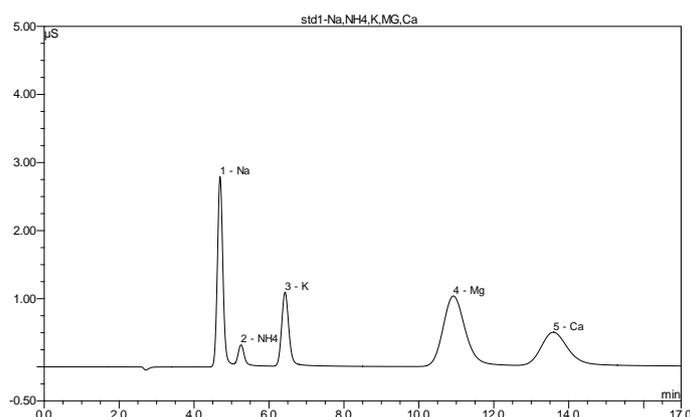


图1. 阳离子混和标准溶液色谱图（1.0mg/L）

实际样品测定结果

对样品进行前处理后，直接在ICS-5000毛细管系统上进行检测，见图2，灵敏度高，选择性好。

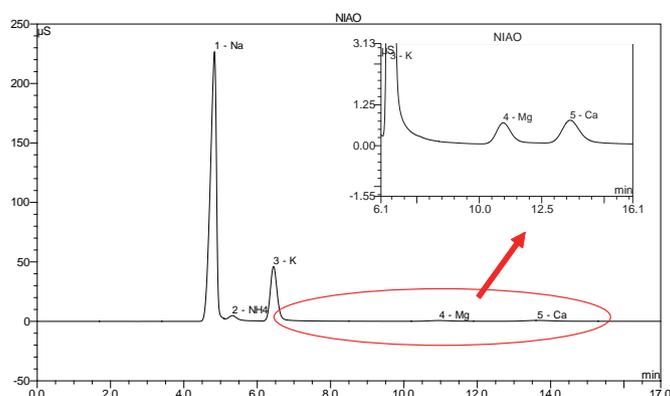


图2. 尿液样品色谱图

线性关系、线性范围及检出限

将标准品用超纯水稀释得到一浓度系列,对上述系列浓度各测定3次后,取其峰面积的平均值,以峰面积为纵坐标,标准液质量浓度为横坐标建立标准工作曲线, Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 五种阳离子在线性范围内相关系数 $r^2 > 0.9998$ 。方法的线性关系及检出限见表1。

表1. 方法的线性关系及检出限

检测离子	线性方程	r^2	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/L) (S/N=3)
Na^+	$Y=0.4210+0.0317X$	0.9999	0.1~20	0.0005
NH_4^+	$Y=0.0305+0.0238X$	0.9998	0.05~5	0.0015
K^+	$Y=0.2623-0.0129X$	0.9999	0.1~20	0.0009
Mg^{2+}	$Y=0.7417-0.0373X$	0.9999	0.05~5	0.001
Ca^{2+}	$Y=0.4068+0.0074X$	0.9999	0.05~5	0.001

Y: 峰面积; X: 浓度 mg/L

重现性

吸取五种阳离子 (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 质量浓度为1 mg/L的混合标准溶液,重复进样7次,它们保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差 (RSD) 均小于2.0% (n=7), 方法的重现性较好。

样品测定及回收率

按照“样品前处理”对尿液样品进行处理,外标法定量,其分析结果见表2。为检验方法的准确性,作加标回收试验,回收率结果见表2,结果表明该方法符合样品分析的要求。样品及加标叠加色谱图如图3所示。

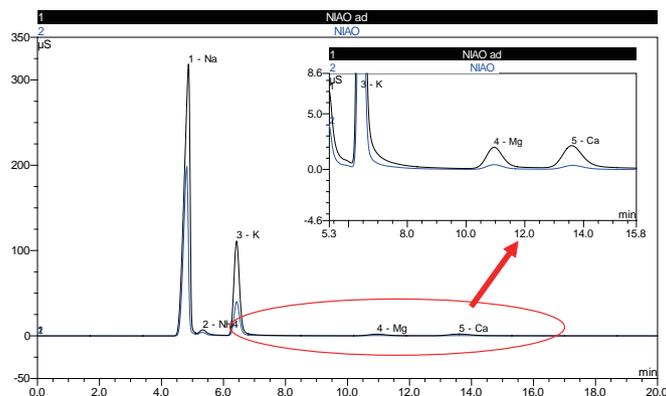


图3. 尿液样品及加标叠加色谱图

表2. 尿液样品中阳离子的含量及回收率测定结果 (mg/L)

测定成份	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
原含量	117.8	2.29	44.6	0.74	1.95
加标量	50	1.0	50	1	2
测得值	166.3	3.28	93.4	1.74	3.98
回收率 (%)	97.0	99.0	97.6	100.0	101.5

结论

建立了毛细管离子色谱测定人体尿液中阳离子的分析方法。结果表明,毛细管离子色谱法能满足阳离子含量的测定要求,系统稳定不易堵,在灵敏度方面优于常规离子色谱系统。该方法能够快速、准确地测定尿液中的5种阳离子(钠、铵、钾、镁和钙),实际样品的加标回收率为97.0%~101.5%。该方法具有灵敏度高,操作简单,环境友好的特点,在临床标本检验中具有很大的应用前景。

参考文献

- [1] 闫美兴,武彩霞,许秀华.胆结石中各组分的光谱和化学分析.福建医药杂志,2000,22(4):37-39
- [2] 朱岩.离子色谱及其应用[M],杭州:浙江大学出版社,2002
- [3] Boon K. Ng, Robert A. Shellie, Greg W. Dicoski, Carrie Bloomfield, Yan Liu, Christopher A. Pohl, Paul R. Haddad. Methodology for porting retention prediction data from old to new columns and from conventional-scale to miniaturised ion chromatography systems[J], Journal of Chromatography A, 2011, 1218(32): 5512-5519
- [4] 叶明立,胡忠阳,潘广文.毛细管离子色谱法同时测定饮用水中痕量碘离子、硫氰酸根和草甘膦[J],分析化学,2011,39(11):1762-1765
- [5] 朱岩,杨丙成.毛细管离子色谱及相关新技术[J],色谱,2011,29(05):373-374

毛细管离子色谱-积分安培检测法测定 生物样品中的磷酸肌酸

关键词：毛细管离子色谱；生物样品；磷酸肌酸

Determination of Phosphocreatine in biogetic samples by Capillary Ion Chromatography

Key words: Capillary ion chromatography(CIC); phosphocreatine; biogetic

备注：请参考 APPSH_IC-110317

引言

磷酸肌酸（PCr）是肌酸贮存高能磷酸键的形式。由ATP提供高能磷酸键，通过肌酸激酶催化而生成。耗能时分解，重新生成ATP和肌酸（见图1）。PCr是机体肌肉和脑组织中主要的能量贮存形式，是心肌保护研究领域中的重要生化指标。PCr对肌肉组织缺氧最为敏感，其含量直接反映了肌肉组织缺氧后机体能量物质的变化情况。测定肌肉组织中的PCr含量有助于判断心脏等器官组织的功能状态，有助于研究某些药物的心肌缺氧耐力与改善能量代谢的关系^[1]。

有报道采用分光光度法和化学发光法等非特异方法检测PCr，这些测定方法准确性有限。近年来，也有文献报道采用反相离子对液相色谱法测定磷酸肌酸^[2]。根据磷酸肌酸在水中呈离子态的结构特点，采用离子色谱法测定生物样品中的PCr，更具有与生物体系的相兼容性。与常规离子色谱法相比，毛细管离子色谱的色谱柱更细，降低了柱外效应，极大的增加了质量灵敏度，检出限更低，而且所需进样量仅为常规色谱的1/100即0.4 μ L，适合于珍贵生物样品的分析。本文使用内径为0.40 mm的强阴离子交换毛细管离子色谱柱，成功地利用ICS-5000，建立了一种直接进样，积分安培检测法测定生物样品中磷酸肌酸的分析方法，取得了令人满意的结果。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级安培检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器；

色谱柱：IonPac AS19，250 \times 0.4 mm（P/N：072064）；

IonPac AG19，50 \times 0.4 mm（P/N：072065）；

柱温：30 $^{\circ}$ C；

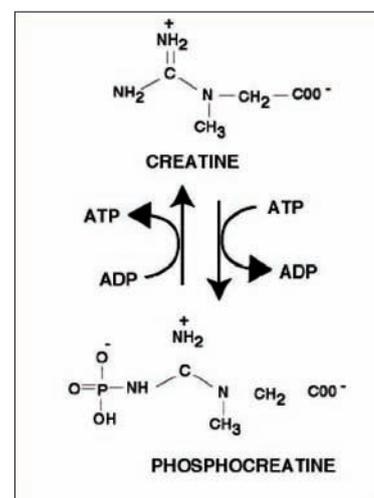


图1. 肌酸-磷酸肌酸转化示意图

淋洗液：KOH梯度淋洗，0-10 min, 10 mmol/L；10-25 min, 10-45 mmol/L；25-30 min, 10 mmol/L；
流速：10 μL/min；
进样量：0.4 μL，AS-AP自动进样器；
检测方式：积分安培检测，pH 模式；

样品前处理

将肌肉组织剪碎，混匀，称取0.1 g肌肉样品于10 mL试管中，加入2 mL冷的高氯酸溶液，制成匀浆。低温离心后，取上清液1 mL，将pH值调至7后，再于低温下以9000 r/min的转速离心10 min，上清液直接进样分析。

结果和讨论

色谱柱的选择及淋洗液梯度条件优化

由于生物样品中PCr含量很低，而其它离子如Cl⁻等含量很高。本文选用内径为0.40 mm的强阴离子交换毛细管柱IonPac AS19 Capillary，经过不断优化色谱分离条件，最终将PCr与其它离子实现了很好的分离，色谱图见图1。

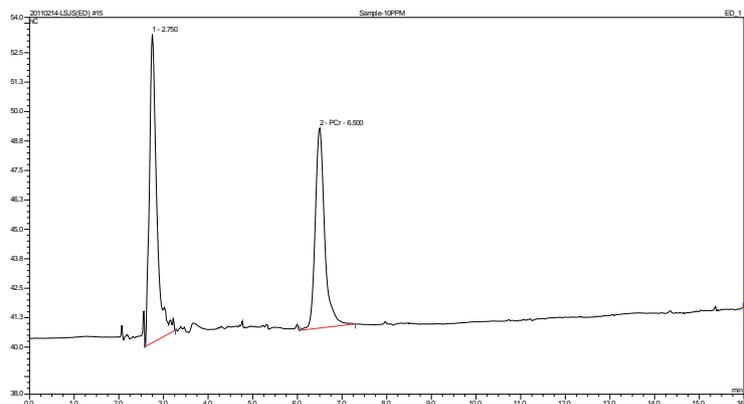


图1. 磷酸肌酸标准溶液色谱图

重现性、线性和灵敏度

将含有PCr的样品按选定的色谱条件进行分析，连续进样8次，考察其检测的重现性。PCr保留时间、峰面积和峰高等主要指标的RSD值分别为0.14%，1.1%，0.96%，该方法具有很好的重现性。

将1000 mg/L的PCr标准储备液用二次去离子水稀释成一系列不同浓度的标准溶液：0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L、10 mg/L、20 mg/L。按选定的色谱条件依次进样分析，绘制标准曲线，PCr在0.2~20 mg/L的范围内，线性方程为 $y = 0.1341x - 0.3910$ （y为峰面积，x为浓度mg/L），相关系数 R^2 为0.9996，检出限（以信噪比S/N=3计）为0.03 mg/L。

实际样品分析及加标回收

取新鲜处理母鸡大腿肌肉和鱼肉样品，按选定的色谱条件分别测定了其PCr的含量。在测得的样品中加入一定量的标准溶液，照同样方法测定了样品加标后的含量，计算加标回收率。样品测定结果及加标回收率列于表1。

表1. 样品的测定结果及其加标回收率、精密度

样品	样品含量 mg/Kg	加标量 mg/Kg	检出量 mg/Kg	回收率%	RSD (n = 7) %
鸡肉	131.2	100	224.4	93.2	1.9
鱼肉	53.7	50	100.2	93.0	1.4

结论

毛细管离子色谱法具有灵敏度高、准确性好等优点。采用毛细管离子色谱法测定生物样品中的磷酸肌酸，无需复杂的样品前处理，所需样品量极微，直接进样 $0.4\mu\text{L}$ ，即可测得低至 0.03mg/L 的磷酸肌酸，且不受其它高浓度离子及杂质离子的干扰。该方法稳定可靠，完全适合生物组织中磷酸肌酸研究的检测要求，结合毛细管消耗试剂少、绿色等优点，具有很高的实用价值和应用前景。

参考文献

- [1] 郗恒, 韩国柱, 吕莉等, 色谱: 2011 (29) 10: 1000~1004
- [2] 邹玲莉, 李秋莎, 韩国柱等, 分析化学. 2011(39),1:45~50

毛细管型离子色谱-脉冲安培检测枸杞多糖的单糖组成

关键词：毛细管离子色谱；脉冲安培检测；单糖；枸杞多糖

Determination of Monosaccharide Constituents in Lycium Barbarum Polysaccharide using Capillary Ion Chromatography with Pulsed Amperometric Detection

Key words: Capillary Ion Chromatography; amperometric detection; Monosaccharide; Lycium Barbarum Polysaccharide

备注：请参考 AN_C_IC-16

引言

枸杞是我国一种传统中药材，枸杞多糖是其主要功能活性成分，具有抗癌、增强免疫力、降血糖、防衰老、抑制肿瘤生长和细胞突变等功效^[1,2]。近几年来随着对枸杞多糖的研究不断深入，发现其具有良好的研究和应用前景^[3]。而能准确测定枸杞多糖中单糖的组成则对研究其化学结构和性质具有重要意义。

枸杞多糖中单糖组成测定方法常见有气相色谱法、液相色谱、毛细管电泳等，这些方法大多需要经过复杂的衍生化处理，并不同程度的存在灵敏度不高、分离效果差等问题^[4]。与之相比，离子色谱法则无需衍生即可分离测定样品中的糖类化合物，分离度好，检测灵敏度高^[5]，因此在单糖分析领域得到很快发展。

毛细管离子色谱分离-脉冲安培检测（Capillary IC-PAD）是离子色谱电化学检测发展的一个重要新阶段，具有高灵敏度、高效率、低消耗等特点，在单糖组分测定中展现了许多优势。微升级的流量需求，使毛细管离子色谱淋洗试剂的消耗量很小，因此电解产生相同浓度的淋洗试剂时所需电流会明显降低，电解过程中产生的热量等也会有所下降，为更高浓度的淋洗液自动产生提供了条件。目前，新型的毛细管淋洗液自动发生装置可产生的淋洗液最高浓度已提高至200mmol/L，此技术改进显著提高了淋洗液发生装置的使用灵活性和应用范围。同时，高纯淋洗液的自动电解产生，使得仪器的工作状态更佳，基线更为平稳，基线噪音更低，分析灵敏度更高。因此，本实验采用新型淋洗液自动发生装置产生淋洗液，Capillary CarborPac PA20色谱柱分离，毛细管安培池检测，成功对枸杞多糖中单糖组成进行了测定。

测试条件

仪器：ICS-5000离子色谱仪（ThermoFisher公司），配DP-5毛细管级等度泵，毛细管级电导检测器，EG-KOH毛细管淋洗液发生器，AS-AP自动进样器；电热恒温鼓风干燥箱（黄石市恒丰医疗器械公司）；氮吹仪（天津恒奥科技发展公司）；水解管（北京欣维尔玻璃仪器公司）；

色谱柱：CarboPac PA20 Capillary, 150×0.4mm (P/N: 072072)；

CarboPac PA20G Capillary, 35×0.4mm (P/N: 072073)；

柱温：30℃；

淋洗液：KOH梯度淋洗，由毛细管淋洗液自动发生装置Capillary EGC-KOH Cartridge产生KOH；

条件 (1) 0-15 min, 8 mmol/L; 15.1-23 min, 200 mmol/L; 23.1-28 min, 8 mmol/L;

条件 (2) 0-20 min, 3 mmol/L; 20.1-28 min, 200 mmol/L; 28.1-33 min, 3 mmol/L;

流速: 8 μ L/min;

进样量: 0.4 μ L;

检测方式: 脉冲安培检测, 金电极, 钯/氢 (Pd/H) 参比电极, 糖测定四电位波形, 见表1。

表1. 糖测定四电位波形(v.s. Pd/H参比电极)

时间Waveform time (s)	电位Potential (V)	积分Integration
0.000	0.950	
0.200	0.950	On
0.400	0.950	Off
0.410	-1.150	
0.420	-1.150	
0.430	1.450	
0.440	0.750	
0.500	0.750	

样品前处理

精确称取0.5 g枸杞多糖于50 mL超纯水中, 振荡使之充分溶解。在水解管中分别加入上述1 mL枸杞多糖溶液和4 mol/L的三氟乙酸溶液1 mL, 摇匀后在100 $^{\circ}$ C下恒温水解120分钟, 氮气吹干后加5 mL水溶解, 取上述溶解液0.5 mL稀释至10 mL, 稀释液分别过0.22 μ m尼龙滤膜和OnGuard II RP前处理柱, 弃去前面3 mL流出液, 收集后面溶液进样。

结果和讨论

毛细管离子色谱分离-安培检测系统

毛细管离子色谱系统的流速仅为常规离子色谱系统的百分之一, 因此对水和试剂的需要量同时降低了两个数量级, 同时也可大大减少废液排放量。毛细管系统对淋洗液的消耗很低, 因而可以24小时持续不停机工作, 仪器始终保持平衡稳定状态, 使用者可随时进样分析, 大大节省以前分析所需的开机平衡时间, 并提高了结果稳定性。毛细管系统对于完成一次常规分析所需的进样量也大为降低, 此特点则可为珍贵稀少样品的检测提供方便, 而此类样品以往总因为样品量极少而难以实现准确定量。“谱立方”模块是毛细管离子色谱的核心部件之一, 其将色谱柱、进样阀等毛细管色谱部件集中整合为一体, 安培池的位置与“谱立方”模块较近, 可有效减少管路长度。毛细管系统的管路有半数都已预连接好, 因此需要使用者操作的连接大大减少, 提高了仪器操作的简便性。

Capillary CarboPac PA20毛细管单糖分析柱, 延续了CarboPac系列色谱柱快速高效, 分离度好的优点。同时, 可与毛细管淋洗液自动发生装置 (Capillary EG) 配合使用, 由淋洗液发生装置产生比手工配制的淋洗液纯度更高, 所得浓度也更加精确, 可显著提高测试的长期稳定性。

为了与毛细管离子色谱的流速相匹配, 毛细管型安培池设计也进行了改进。池体流路的内径减小和参比池的设计改变, 均可以有效降低安培池死体积。同时参比池的改进使得新型安培池可兼容pH/Ag/AgCl型复合参比电极和新型-钯/氢型参比电极。pH/Ag/AgCl参比电极使用的膜结构相对比较脆弱, 并且参比电极电解质

溶液在使用过程中会发生变化,因而参比电极的推荐使用时间一般在半年左右。而钿/氢型参比电极则采用固态参比电极技术,机械稳定性和化学稳定性都得到了根本性的提高,参比电极的使用寿命会大大延长,并且其使用和保存方法都非常简便。毛细管离子色谱-安培检测系统的上述特点,使其能够在单糖组分测定中展现独特的优势。

色谱淋洗条件优化

Capillary CarboPac PA20毛细管色谱柱,对单糖分离度高,峰型好,因而灵敏度高,分离速度快。枸杞多糖水解液中含有多种待测单糖组分,本文中使用两种色谱淋洗条件,对水解液10种单糖进行了定性和定量分析,具体淋洗浓度见1、2色谱条件。

其中条件1用于测定岩藻糖(Fuc),鼠李糖(Rha),阿拉伯糖(Ara),氨基葡萄糖(GlcN),半乳糖(Gal),葡萄糖(Glc),以上六种单糖所有实验数据均采用淋洗液条件1获得。

条件2用于测定木糖(Xyl),甘露糖(Man),果糖(Fru),核糖(Rib),以上四种单糖所有实验数据均采用淋洗液条件2获得。两种淋洗条件下样品分离色谱图见图1和图2。

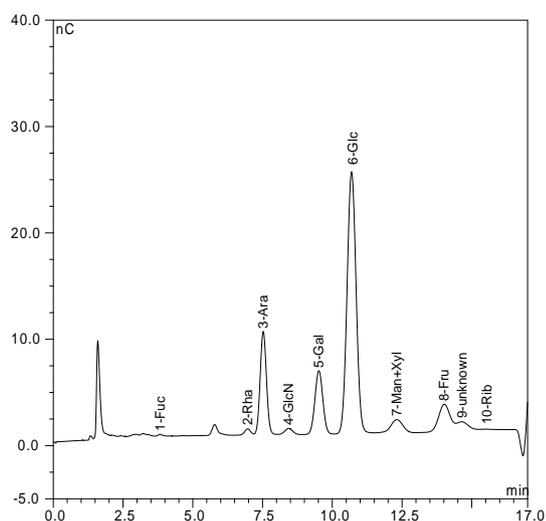


图1. 淋洗条件1样品分离色谱图

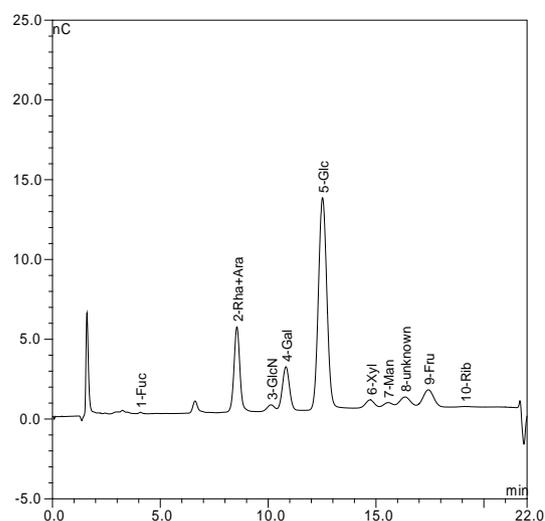


图2. 淋洗条件2样品分离色谱图

使用阴离子交换色谱柱分离单糖,淋洗液中OH⁻有两种作用,首先是作为淋洗离子,OH⁻浓度增大,淋洗强度增大,使单糖在色谱柱上保留减弱。同时OH⁻提供糖解离所需的高pH值环境,常见单糖的pKa基本在12~14之间,单糖的离子化程度随pH增加而增大,其在色谱柱上保留能力也会随之增强。单糖的保留行为是上述两种作用共同影响的结果^[6]。

鼠李糖和阿拉伯糖在不同浓度淋洗液中的分离情况既是上述共同作用的体现。25℃时阿拉伯糖pKa为12.43,L型鼠李糖的pKa为12.04,二者差异相对较大。当淋洗液浓度低于10 mmol/L时其pH值低于12,两种单糖都处于不完全电离状态,在低浓度淋洗液中保留时间基本相同,而当淋洗液浓度升高时,两种单糖的保留时间虽然都在减小,但因为两糖间较大的pKa差距而产生的色谱保留时间的差别也随之逐渐增大,因此二者分离度增加。实验中发现,在2-10 mmol/L的范围内,鼠李糖和阿拉伯糖的分离度随淋洗液浓度升高而不断增大,在8 mmol/L时即可实现基线分离。淋洗液浓度的增大,会使得其余单糖的分离度受到影响,因此选择8 mmol/L为淋洗条件1。在8 mmol/L淋洗时,甘露糖和木糖分离效果较差,甘露糖和木糖的pKa值相近,因此OH⁻的淋洗强度对于分离效果的影响更占主导,淋洗液浓度越低时,单糖与离子交换基团相互作用时间长,从而获得更大分离度。实验数据显示,淋洗液浓度为3 mmol/L时,可以实现木糖与甘露糖的有效分离,在实际样品中存在的其它干扰峰也能与待测单糖较好分离,选择3 mmol/L为淋洗条件2。两种淋洗条

件分离完成后都使用200 mmol/L KOH冲洗8分钟，以保证测定的长期稳定性。

多糖水解条件优化

多糖的水解效果与所使用酸的种类和浓度、水解温度和水解时间有关，本文分别对以上几种因素进行研究，得出了优化的枸杞多糖水解条件。

文献报道多糖水解常可使用硫酸、盐酸和三氟乙酸 (TFA) [7]，其中三氟乙酸具有更易挥发的特性易通过氮吹等手段去除，并且其酸性相对较弱，水解过程中单糖降解的副反应小，因此使用较为广泛。方法使用三氟乙酸水解多糖后通过氮吹除酸，再以水溶解水解产物，所得溶液组成简单，容易控制稀释倍数，操作过程简单易行。

在反应温度和时间相同并适中的条件下，分别考察三氟乙酸浓度为1 mol/L, 2 mol/L, 4 mol/L时的水解效果，大部分单糖在TFA为2 mol/L时达到最高水解浓度。酸度继续增大则存在单糖分解，浓度会有所降低，因此选择2 mol/L三氟乙酸溶液进行水解。

使用2 mol/L三氟乙酸水解，在相同水解时间下考察80、90、100、110、120℃时枸杞多糖的水解效果，结果见图3，大部分单糖浓度随水解温度增加而增大，而果糖的浓度呈现急剧下降的趋势，说明果糖的稳定性与温度关系很大，高温会导致果糖的分解或转化。考虑到待测单糖的整体水解效果，选择水解温度为100℃。

在2 mol/L三氟乙酸，水解温度100℃条件下，考察水解时间30、60、90、120、150、210 min条件下的水解效果，测定结果见图4，大部分单糖尤其是半乳糖在水解时间为120 min时，浓度可达到或接近最大值，而果糖的浓度随时间增加而减小。考虑所有单糖的综合水解效果，最终选择水解时间为120 min。此时获得果糖浓度约为水解30 min时浓度的50%。

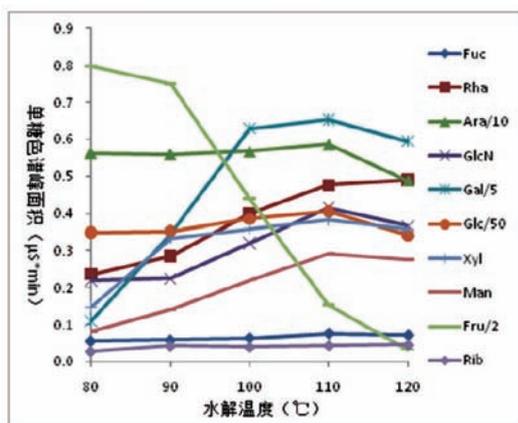


图3. 温度对水解效果的影响

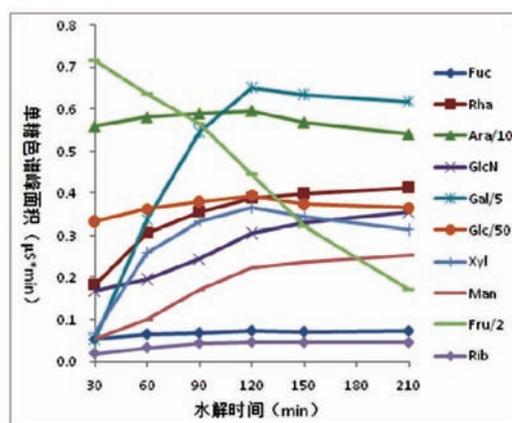


图4. 时间对水解效果的影响

线性范围、相关系数、最小检出限

考察10种单糖浓度与峰面积的线性关系。线性方程和相关系数见表2，其中y为峰面积 (nC*min)，x为组分的质量浓度 (mg/L)。以信噪比3:1为检测限计算10种单糖的最小检出限，结果列于表2。

样品测定和加标回收率

按照优化后的多糖水解条件制备样品溶液，测定枸杞多糖中单糖含量，并以半乳糖摩尔数为基准，计算各种单糖与半乳糖的摩尔数之比，结果见表3。目前报道的枸杞多糖单糖组分的检测方法多为气相色谱法，王战勇^[1]，朱彩平^[2]，郑国琦^[8]等分别采用柱前衍生气相色谱法测定枸杞多糖单糖组成，所报道的单糖种类

表2. 线性方程、相关系数和检出限

	线性范围 (mg/L)	线性方程	相关系数 (r ²)	检出限 (mg/L)
岩藻糖 Fuc	0.01-5.0	y =1.11x -0.007	99.96%	0.0025
鼠李糖 Rha	0.02-10	y =0.911x +0.031	99.93%	0.0039
阿拉伯糖 Ara	0.02-10	y =0.864x -0.021	99.98%	0.0052
氨基葡萄糖 GlcN	0.02-10	y =1.83x -0.015	99.99%	0.0030
半乳糖 Gal	0.02-5.0	y =0.920x -0.046	99.90%	0.0063
葡萄糖 Glc	0.05-12.5	y =0.946x -0.088	99.96%	0.0069
木糖 Xyl	0.1-10	y =0.606x -0.034	99.97%	0.0153
甘露糖 Man	0.1-10	y =0.345x -0.028	99.96%	0.0306
果糖 Fru	0.2-10	y =0.171x -0.032	99.92%	0.0750
核糖 Rib	0.1-5.0	y =0.571x -0.032	99.90%	0.0189

相同, 分别为阿拉伯糖、鼠李糖、木糖、甘露糖、半乳糖和葡萄糖6种单糖。何晋浙^[9]采用衍生气相色谱法检测到岩藻糖, 但未对岩藻糖进行定量测定。

采用高灵敏度的毛细管离子色谱-脉冲安培检测方法, 除可检测常见的几种单糖组分外, 还可以实现岩藻糖、氨基葡萄糖、核糖这三种低浓度单糖与其它单糖组分的良好分离和准确定量, 具有更高的糖组分识别能力。在色谱图中还分离出多个未知色谱峰, 有待进一步研究。枸杞多糖水解液中果糖的浓度与前处理方法有关, 上述文献中多糖水解的温度或时间均高于本文中的水解条件, 可能导致果糖降解而未被检测到。下表中果糖的测得数据也存在降解因素的影响, 仅起到参考作用。

表3. 单糖检测结果和加标回收率

组分	溶液浓度 (mg/L)	样品含量 (mg/g)	摩尔比 (%)	样品加标浓度 (mg/L)			加标回收率 (%)		
				1	2	3	1	2	3
岩藻糖 Fuc	0.026	0.260	0.020	0.048	0.069	0.125	85.8	85.5	98.5
鼠李糖 Rha	0.152	1.52	0.100	0.245	0.346	0.525	92.6	96.7	93.1
阿拉伯糖 Ara	3.18	31.8	2.36	3.41	3.65	4.11	89.7	94.1	93.0
氨基葡萄糖 GlcN	0.076	0.760	0.050	0.125	0.166	0.278	98.8	90.3	101
半乳糖 Gal	1.62	16.2	1.00	1.84	2.10	2.52	89.7	96.8	90.0
葡萄糖 Glc	10.2	102	6.34	10.5	10.7	11.3	90.5	100	104
木糖 Xyl	0.354	3.54	0.260	0.460	0.580	0.856	85.3	90.7	100
甘露糖 Man	0.399	3.99	0.250	0.504	0.626	0.905	84.0	90.9	101
果糖 Fru	4.00	40.0	2.48	4.46	5.15	7.34	45.1	57.1	83.5
核糖 Rib	0.038	0.380	0.030	0.073	0.101	0.167	93.8	84.1	86.0

另取枸杞多糖加入三种浓度的单糖混合标准溶液,按相同的方法制备加标样品溶液并测定,加标回收率见表3,除果糖外加标回收率范围在84%-104%。而果糖加标回收率在50%左右,此现象与优化水解条件时出现的结果基本一致。

结论

本文使用毛细管离子色谱-安培检测研究了枸杞多糖的单糖组成,对其中几种低含量单糖的浓度也可进行准确测定。对水解使用酸种类和浓度、水解温度和时间等前处理条件进行了考察优化,并结合离子色谱糖分析柱对单糖的良好分离能力和脉冲安培检测的高灵敏度,可以对枸杞多糖中单糖组分进行更全面的剖析,为多糖结构研究提供更多更全面有效的信息。

参考文献

- [1] Wang Zhan-Yong (王战勇), Yan Song (闫松), Shang Li-Ying (商丽颖), Yao Cai-Lin (晁彩林). *Amino Acids and Biotic Resources (氨基酸和生物资源)*, 2008, 30(1): 22~24
- [2] Zhu Cai-Ping (朱彩平), Zhang min (张民), Zhang Sheng-Hua (张声华). *Chinese Traditional and Herbal Drugs (中草药)*, 2006, 37(6): 872~874
- [3] Zhuang Wen-Bin (庄文斌), Chen Ji-Sheng (陈吉生), Lin Jie-Shan (林洁珊). *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy (中国现代应用药学)*, 2009, 26(13): 1131~1133
- [4] Li Fa-Sheng (李发胜), Xu Heng-Gui (徐恒瑰), Li ming-Yang (李明阳), Liu Hui (刘辉). *Physical Testing and Chemical Analysis Part B(Chemical Analysis) (理化检验-化学分册)*, 2008, 44(4): 342~344
- [5] Li Guo-Qiang (李国强), Yin Ping-He (尹平河), Zhao Ling (赵玲), Ou Yun-Fu (欧云付), Huang Xue-Song (黄雪松). *Journal of Instrumental Analysis (分析测试学报)*, 2007, 26(3): 401~403
- [6] Mu Shi-Fen (牟世芬), Liu Ke-Na (刘克纳), Ding Xian-Jing (丁晓静). *Method and Application of Ion Chromatography (离子色谱方法及应用)*, 2005
- [7] Tao Le-Ping (陶乐平), Ding Zai-Fu (丁在富), Zhang Bu-Chang (张部昌). *Chinese Journal of Chromatography (色谱)*, 1994, 12(5): 351~354
- [8] Zheng Guo-Qi (郑国琦), Lu Jie (罗杰), Xu Xing (许兴), Wang Jun (王俊). *Journal of Agricultural Sciences (农业科学研究)*, 2008, 29(3): 1~4
- [9] He Jin-Zhe (何晋浙), Hu Fei-Hua (胡飞华), Sun Pei-Long (孙培龙), Zhang An-Qiang (张安强), Shao Ping (邵平). *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2008, 34(5): 48~50

高压毛细管离子色谱快速分离过敏药片中的反离子

关键词：离子色谱，IonSwift MAX 200，HPIC，ICS-5000⁺，医药，氯化物

目标：实现药物反离子的快速分离和定量

Fast Separations of Counter Ion in a kind of Allergy pills Tablet Using High-Pressure Capillary IC

Key words: Ion Chromatography, IonSwift MAX 200, HPIC, ICS-5000⁺, Pharmaceutical, Chloride

Goal: Demonstrating the rapid separation and quantification of a pharmaceutical counter ion.

简介

许多药物都是以盐的形式生产的，以此来提供良好的溶解度、生物利用度和稳定性。反离子的测定非常重要，它可以确认正确的化学计量、药物的配方重量，同时也可以用于药物杂质检测。高压毛细管离子色谱是对离子色谱仪器的最新改进。对于典型的免试剂离子色谱（RFIC）系统来说，由于RFIC配件材料性能的局限性，系统压力被限制在3000psi以下。现在随着高压系统的升级，赛默飞世尔科技戴安的ICS-5000⁺ HPIC毛细管系统能够在5000psi的压力下工作。这种技术的进步允许我们提高流速，而且在降低水耗(30~40 mL水/天)和降低废液量方面，具有与标准压力毛细管离子色谱相同的优势。在毛细管离子色谱中，该系统对资源的消耗非常之低，仪器可以持续运行，随时准备进行测定分析。这些优势表现在：

- 易于使用
- 更长的淋洗液发生罐寿命
- 更低的使用成本

此外，随着质量灵敏度的增加，我们只需0.4 μ L的进样量就可达到与标准孔径系统相当的结果。在先前的研究报告应用摘要AB 136中，药用水提物中反离子的检测采用的是标准压力毛细管离子色谱法^[1]。我们使用赛默飞科技戴安IonSwift™ MAX 200毛细管离子色谱整体柱，对抗过敏药片水溶液中的无机阴离子进行了分离。Dionex™ IonSwift™ MAX 200色谱柱是用整体材料制作的，并且按照赛默飞世尔™戴安™ IonPac™ AS19阴离子交换化学方式进行了优化。考虑到这根柱子具有高柱效、高流速的特点，因此被选择用于此次高压毛细管离子色谱的一系列实验中。在这些实验中，我们采用了电解生成的淋洗液浓度梯度，使得氯反离子在10、20和25 μ L/min流速条件下得到分离。在25 μ L/min的流速条件下，系统背压接近于4500psi，但这仍在新系统耐压范围内，同时分析时间也从20min缩短到了8min。分析物从柱中洗脱出并通过抑制电导检测，抑制器采用专门为毛细管离子色谱优化过的赛默飞世尔™戴安™的ACES阴离子毛细管电解抑制器。

设备

戴安高压ICS-5000⁺ HPIC免试剂毛细管离子色谱

- ICS-5000⁺ SP单泵或DP双泵模块

- ICS-5000⁺ EG淋洗液自动发生器模块
- ICS-5000⁺ DC检测器/色谱模块 带高压脱气盒及赛默飞世尔™戴安™ IC谱立方
- 赛默飞世尔 戴安AS-AP自动进样器
- 赛默飞世尔™戴安™ Chromeleon™ 数据处理软件 (CDS)

试剂与标准品

- 18 MΩ-cm 脱气去离子水
- 赛默飞世尔 戴安 七种阴离子混合标准品II (戴安 P/N 057590)

样品

用于治疗季节性过敏的药片

色谱条件	
色谱柱	戴安Ion Swift MAX 200, 0.25 × 250 mm
淋洗液来源	赛默飞世尔 戴安 EGC KOH毛细管淋洗液发生器罐 (配有毛细管CR-ATC连续再生阴离子捕获柱)
梯度	2-50 mmol/L KOH
流速	A: 10 μL/min
	B: 20 min
	C: 25 μL/min
戴安IC 谱立方 温度*	30°C
柱温箱温度	15 °C
进样量	0.4 μL
检测条件	抑制电导, 戴安 ACES 300, 赛默飞世尔 戴安 CRD 200二氧化碳去除装置 (毛细管), 自循环模式
	A: 8 mA; B: 15 mA; C: 18 mA
背景电导	0.5–0.8 μS
噪音	< 0.3 nS
系统背压	A: 1900 psi; B: 3700 psi; C: 4500 psi

* 戴安离子色谱谱立方加热模块是通过控制柱盒的温度来控制分离温度的。原始术语“柱温”是用来说明DC柱温箱的底部温度,而不是指毛细管离子色谱的柱温。本方法里面用到的耗材部件号如表1所示。

标准品与样品制备

将戴安的七种阴离子标准溶液适当稀释以用于校正。取抗过敏药物处方中一片重60 mg的药片,用研钵将其研磨至粉末状并混合完全。随后,将约20 mg的药品粉末溶解于20 mL去离子水中,并在80°C条件下搅拌加热30 min。接着将样品混合物冷却至室温,用孔径为0.45 μm的针式过滤器及戴安 RP前处理柱过滤,并用去离子水稀释10倍以备进样。

表1. 耗材清单

产品名称	类型, 毛细管	戴安部件号
戴安EGC-KOH	毛细管淋洗液罐	072076
戴安CR-ATC	连续再生阴离子捕获柱	072078
戴安IonSwift MAX-200	分离柱	075889
戴安 CRD 200	CO ₂ 去除装置	072054
戴安 ACES	抑制器	072052
戴安 高压接头 (蓝色)	接头/卡套	074449/074373
EG 高压脱气盒	高压脱气盒, 到5000psi	074459
戴安 AS-AP 自动进样器小瓶	每包100个,10mL, 聚苯乙烯瓶, 瓶盖, 蓝色垫子	074228
赛默飞世尔™ 戴安™ RP II前处理柱	样品前处理, 48个/包	057084

提示:

配制标准溶液、淋洗液以及自动进样器清洗液要用电阻率为18 MΩ-cm的去离子水, 这一点是非常重要的。用于淋洗液的去离子水最好要脱气(真空脱气是其中一种恰当的方法)。使用低于18 MΩ-cm电阻率的去离子水会导致灵敏度的下降, 引入污染及影响校正, 从而导致定量的不准确。此外, 结果的重复性也会受到影响, 样品带来的污染物还可能会影响色谱谱图。

仪器设置和安装

提示: 为了使毛细管离子色谱得到最好的色谱分析结果, 最重要的是应尽量减少连接管路中的死体积, 我们可以采用经精密切割所得到的连接管, 高压连接器和接头(蓝色), 卡套要离管端超过2 mm。“技术纪要113: 毛细管离子色谱实用指南”^[2]对这些建议进行了非常详尽的讨论。在安装下一个设备前, 应通过观察液体流动的稳定性, 确定不要在任何部件或管道中引入空气。高压Dionex ICS-5000⁺ HPIC毛细管色谱系统是为能够在高达5000psi的系统压下连续运行还具有非常低的系统噪音而设计的。为实现此应用, 根据图1安装部件和Dionex ICS-5000⁺ HPIC系统模块。

安装并活化Dionex EGC-KOH毛细管淋洗液发生器罐及Dionex CR-ATC捕获柱。将EG脱气盒、Dionex CRD200和Dionex ACES阴离子毛细管电解抑制器毛细管装置安装到Dionex IC谱立方中(见图2)。参照产品手册和Dionex ICS-5000安装手册中第3.18节的说明去活化这些设备^[1-5]。根据图1安装色谱柱并完成设置。在技术纪要131、产品手册以及仪器安装指南和操作手册上都有详细的说明和描述。^[1-5]

结果与讨论

药物配方中的反离子可以包括无机阳离子、无机阴离子和有机酸。因此, 为了测定过敏药物中的反阴离子, 我们选择了戴安IonSwift MAX 200色谱柱, 这是因为其阴离子交换的高分辨率及其快速分离卤氧化物和无机阴离子的能力。虽然这个样品只包含氯离子, 但这柱子非常适合分离无机阴离子、卤氧化物和一些有机酸。

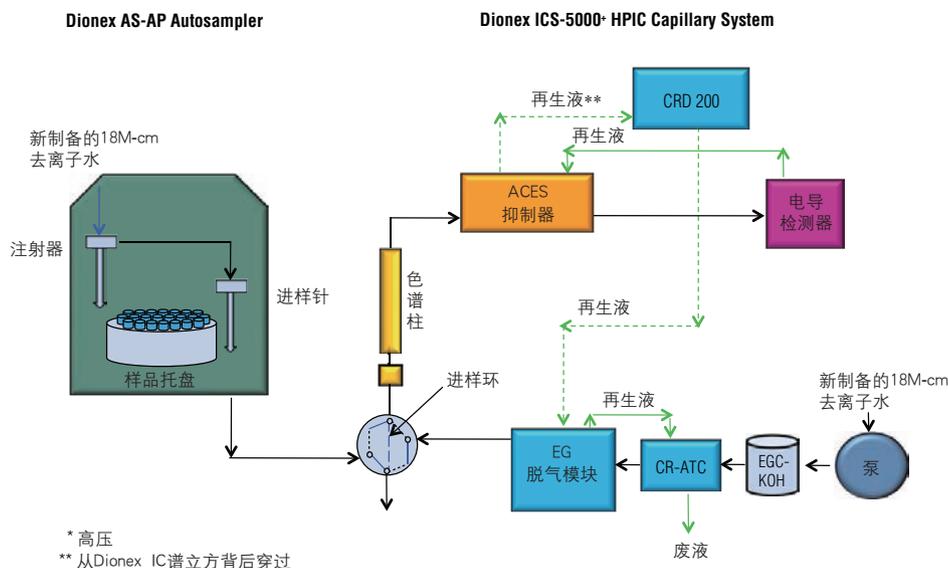


图1. 系统流程图

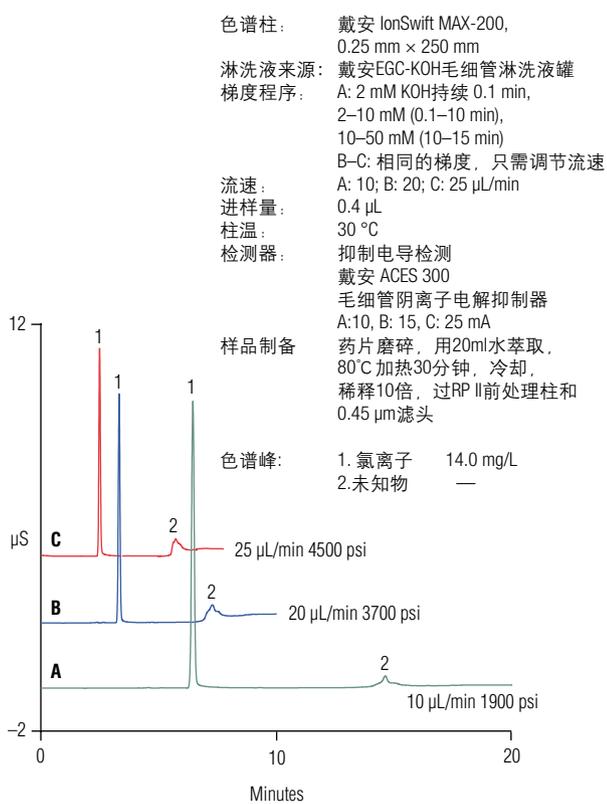


图3. 过敏药片中的反阴离子在高压毛细管离子色谱中的快速分离

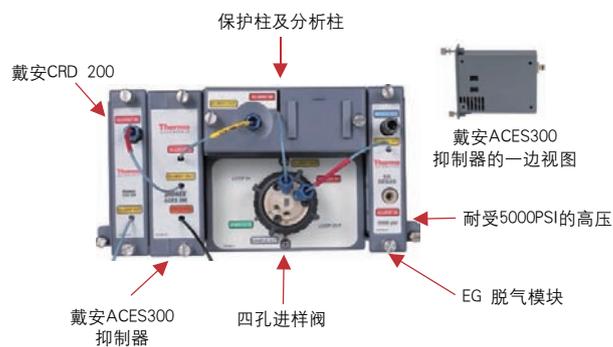


图2. ICS 5000+ IC 谱立方

为确定分析物的浓度，我们将戴安七种混合标样稀释了50倍、100倍和200倍，并重复进样进行校正，从而确定了峰面积对于浓度的响应情况。我们得到了氟离子、氯离子、亚硝酸根离子、硝酸根离子、硫酸根离子、溴离子以及磷酸根离子的线性回归方程，线性相关系数 $r^2 > 0.999$ 。

图3为流速对于稀释5倍的抗过敏药片提取液分析结果的影响。使用耐受压力为5000 psi的高压毛细管离子色谱仪ICS-5000+进行检测，仅将流速从10增加到25 $\mu\text{L}/\text{min}$ ，氯离子的洗脱时间从7 min减少到了2.5 min。

结论

本次的应用实例通过在高压戴安 ICS-5000⁺ HPIC毛细管离子色谱仪上使用高效的戴安阴离子交换毛细管整体柱IonSwift MAX 200, 简单地通过提高流速的方法便实现了高的样品通量, 进而达到了节约成本和时间的目的, 展现了高压毛细管离子色谱的优势。

若想获取更多的药物中反离子的高压和标准压力毛细管离子色谱检测方法的信息, 请参考赛默飞世尔的海报AB 136《高压毛细管离子色谱快速分离药品中相关无机阴阳离子》以及戴安毛细管离子色谱网站上毛细管离子色谱在药物中的应用内容^[6-8]。采用标准孔径和微孔离子色谱测定反离子在AN116、AN164、AN190和AN 210及De Borba et al poster中有更加详细的讨论。^[9-13]

参考文献:

- [1] Thermo Fisher Scientific. Dionex Technical Note 113, Practical Guidance to Capillary IC, Dionex LPN 3043, Sunnyvale, CA, 2012.
- [2] Thermo Fisher Scientific. Dionex ICS-5000 Installation manual. Dionex Doc No. 065343, Sunnyvale, CA, 2011.
- [3] Thermo Fisher Scientific. Dionex Product manual for CES 300 Suppressors. Dionex Doc No. 065386, Sunnyvale, CA, 2010.
- [4] Thermo Fisher Scientific. Dionex AS-AP Operator's manual. Dionex Doc No. 065361, Sunnyvale, CA, 2012.
- [5] Thermo Fisher Scientific. Thermo Scientific Technical Note 131, Configuring High-Pressure Capillary IC on the Modular IC System. Document No. TN70352, Sunnyvale, CA 2012.
- [6] Christison, T., Madden, J. E., Pang, F., Divan, K. Implementation of a Walk-up High Pressure Capillary Ion Chromatograph for the Fast Separation of Pharmaceutical Relevant Inorganic Anions and Cations, Dionex LPN 2967, Presented at the 2011 Chromeleon International Users Symposium (CIUS), London, UK. 2011.
- [7] Thermo Fisher Scientific. Dionex Application Brief 136, Determination of Inorganic Counteranions in Pharmaceutical Drugs Using Capillary IC, Dionex LPN 2917, Sunnyvale, CA, 2011.
- [8] Thermo Fisher Scientific. Counter Ion Determinations in a Atorvastatin Calcium Tablet by Capillary IC.; Counter Ion Determinations in a Fexofenadine HCl Tablet by Capillary IC.; Counter Ion Determinations in a Metformin HCl Tablet by Capillary IC.; Counter Ion Determinations in a Naproxen Sodium Tablet by Capillary IC.; Separation of Fluorodeoxyglucose (FDG) from Fluorodeoxymannose (FDM). Pharmaceutical Capillary IC Applications in Dionex Capillary IC Library website. 2011.
- [9] Thermo Fisher Scientific. Dionex Quantification of Anions in Pharmaceuticals, Application Note 116, Dionex LPN 0924. Sunnyvale, CA, 2004.
- [10] Thermo Fisher Scientific. Dionex Application Note 164, Assay for Citrate and Phosphate in Pharmaceutical Formulations Using Ion Chromatography, Dionex LPN 1643, Sunnyvale, CA, 2004.
- [11] Thermo Fisher Scientific. Dionex Application Note 190. Determination of Sulfate Counter Ion and Anionic Impurities in Aminoglycoside Drug Substances by Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection, Dionex LPN 1946. Sunnyvale, CA, 2007.
- [12] Thermo Fisher Scientific. Dionex Application Note 210, Determination of the Phosphate Content of Phosphorylated Proteins, Dionex LPN 2097, Sunnyvale, CA, 2009.

- [13] De Borba, B. M.; Rohrer, J. S. Determination of Sulfate Counter Ion and Anionic Impurities in Aminoglycoside Drug Substances by Ion Chromatography with Suppressed Conductivity Detection, LPN 2019. Presented at 2008 Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, New Orleans, LA. 2008.

更安全

ThermoFisher SCIENTIFIC

更清洁

更健康

赛默飞致力于帮助您使世界变得

关于赛默飞世尔科技

赛默飞世尔科技（纽约证交所代码：TMO）是科学服务领域的世界领导者。我们的使命是帮助客户使世界更健康、更清洁、更安全。公司年销售额 130 亿美元，员工约 39000 人。主要客户类型包括：医药和生物技术公司、医院和临床诊断实验室、大学、科研院所和政府机构，以及环境与过程控制行业。借助于 Thermo Scientific、Fisher Scientific 和 Unity™ Lab Services 三个首要品牌，我们将创新技术、便捷采购方案和实验室运营管理的整体解决方案相结合，为客户、股东和员工创造价值。我们的产品和服务帮助客户解决在分析领域所遇到的复杂问题与挑战，促进医疗诊断发展、提高实验室生产力。

欲了解更多信息，请浏览公司网站：www.thermofisher.com

赛默飞世尔科技中国

赛默飞世尔科技进入中国发展已有 30 多年，在中国的总部设于上海，并在北京、广州、香港、台湾、成都、沈阳、西安、南京、武汉等地设立了分公司，员工人数超过 2300 名。我们的产品主要包括分析仪器、实验室设备、试剂、耗材和软件等，提供实验室综合解决方案，为各行各业的客户服务。为了满足中国市场的需求，现有 5 家工厂分别在上海、北京和苏州运营。我们在北京和上海共设立了 5 个应用开发中心，将世界级的前沿技术和产品带给国内客户，并提供应用开发与培训等多项服务；位于上海的中国创新中心结合国内市场需求和国外先进技术，研发适合中国的技术和产品；我们拥有遍布全国的维修服务网点和特别成立的中国技术培训团队，在全国有超过 400 名经过培训认证的、具有专业资格的工程师提供售后服务。我们致力于帮助客户使世界更健康、更清洁、更安全。

欲了解更多信息，请登录 www.thermofisher.cn

禹重科技® UZONGLAB

成分分析仪器 | 表面测试仪器 | 样品前处理仪器

上海市闵行区春申路2525号芭洛商务大楼

电话：021-8039 4499 传真：021-5433 0867

上海|北京|沈阳|太原|长沙|广州|成都|青岛|香港

全国销售和售后服务电话：400-808-4598

邮编：201104, China

邮箱：shanghai@uzong.cn

更多信息请访问：www.uzong.cn

ThermoFisher SCIENTIFIC



了解我们



微信公众号