

多种离子色谱法检测矿泉水中的硅酸盐

薛京昌¹ 王洪昌² 刘肖^{3*} 李静³

(¹ 常州市疾病预防控制中心 常州 213003; ² 吉林省产品质量监督检验院 长春 130022;

³ 戴安中国有限公司应用研究中心 北京 100085)

摘要 本文新开发出多种检测矿泉水中硅酸盐的离子色谱方法,包括等度非抑制型电导检测法、等度非抑制型紫外检测法和抑制型紫外检测法,并将三种方法与已有梯度非抑制型电导检测法进行了详尽的比较。文中三种新方法选取的色谱柱均为高容量选择性 IonPac AS22 色谱柱,配合使用 IonPac AG14A 保护柱,碳酸盐等度淋洗。几种方案各具特点,均可准确分析矿泉水中硅酸盐的含量,可按照实际情况灵活选用。后期配合 Chromeleon 6.8 色谱工作站的丰富功能,辅助完成数据处理工作,以得到满意结果。

关键词 离子色谱;硅酸盐;方法比较;软件应用

中图分类号 O655.7

Multiple Ion Chromatography Methods to Analyse Silicate in Mineral Waters

Xue Jingchang¹, Wang Hongchang², Liu Xiao^{3*}, Li Jing³

(¹ Changzhou Centers for Diseases Control, Changzhou, 213003, China; ² Product Quality Supervision Inspection, Changchun, 130022, China; ³ Dionex China Limited Corporation, Application Center, Beijing 100085, China)

Abstract The present paper developed three new ion chromatography methods to analyse silicate in mineral water including isocratic non-suppressed conductivity method, isocratic non-suppressed UV/Vis method and isocratic suppressed UV/Vis method. We compared the three methods with the existing gradient non-suppressed conductivity method in detail. All three methods were developed based on high capacity IonPac AS22 analyse column and Ionpac AS14A guard column with carbonate/bicarbonate isocratic eluent. Above three method have different advantages and all of them can be used to accurately measure silicate concentration in mineral water. We can choose appropriate method for different status. We use some useful functions of the Chromeleon 6.8 software for data processing, which can help getting better result.

Key words Ion Chromatography; Silicate; Methods comparison; Software application

偏硅酸是有益人体健康的微量元素,易被吸收,能有效地维持人体的电解质平衡和生理机能。对心血管、骨骼生长等具有保健功能。有关资料报道:偏硅酸具有良好的软化血管的功能,可使人的血管壁保持弹性,故对动脉硬化、心血管和心脏疾病能起到明显的缓解作用。水中硅含量高低与心血管病发病率呈负相关。硅在骨骼化过程中具有生理上的作用,它对骨骼化的速度有影响,并且具有防癌抗衰老的功能^[1]。

在新的 GB/T 8538-2008 饮用天然矿泉水检验方法中,偏硅酸是用以评价天然矿泉水的重要指标之一^[2,3],也是目前世界范围内矿泉水最常用、最重要的质量界限指标之一。

传统硅酸盐的检测方法主要有氢氟酸转化分光光度法、重量法、气体分割连续流动光度分析法^[4-6],

标准方法中采用硅钼黄分光光度法和硅钼蓝分光光度法检测硅酸盐。操作较复杂,也会对环境造成污染,而且无法涵盖所有实际样品,特别是复杂基体样品。偏硅酸在碱性环境下呈现硅酸根形态,可电离,故可采用离子色谱法进行分离检测。戴安应用中心实验室曾开发了梯度非抑制型离子色谱技术检测偏硅酸的方法,该法需要使用梯度才能实现硅酸盐与弱保留阴离子的分离,成本相对较高^[7]。

本文选用 IonPac AS22 型阴离子交换色谱柱,与 IonPac AG14A 保护柱配合使用,碳酸盐等度淋洗。分别采用非抑制型电导检测、非抑制型紫外检测和抑制型紫外检测的方法对 mg/L 级的硅酸盐进行了准确定量。针对非抑制法检测过程中谱图的一些问题,利用软件进行了负峰转正峰以及扣除空白的操作。方便准确定量。

收稿日期: 2011-04-25

作者简介: 刘肖(1980-),男,英国曼彻斯特大学毕业硕士,研究方向为离子色谱

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Dionex ICS-1100AR 型离子色谱仪, VWD 紫外检测器(带有 PEEK 材质检测池), Chromeleon 6.8 色谱工作站。硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) 购自大兴亦庄中学化工厂。所有用水均为 MilliQ 纯水仪产生的电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的去离子水。矿泉水样品均购自超市。

1.2 色谱条件

分离柱: Dionex IonPac AS22 分离柱和 IonPac AG14A 保护柱, $4.8 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3/1.0 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 等度淋洗, 流速为 1.0 mL/min , 进样体积为 $100 \mu\text{L}$ 。

紫外检测柱后衍生液组成为 20 mmol/L 钼酸钠, 200 mmol/L 硝酸和 6 mmol/L 十二烷基硫酸钠, 衍生液流速为 0.5 mL/min 。

1.3 标准溶液配制

准确称取 0.4737 g 硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), 溶于 80 mL 水中, 并定容至 100 mL , 制得 1000 mg/L (以 SiO_2 计) 标准溶液。根据不同方法稀释至相应浓度已制作标准曲线定量。

2 试验讨论

2.1 色谱条件的选择

在硅酸盐的检测过程中, 由于其保留时间较短, 易受其它弱保留组分干扰。经分离条件优化, 我们搭配 IonPac AS22 色谱柱与 IonPac AG14A 保护柱使用, 可很好的避免常见阴离子共淋洗产生的假阳性干扰。

本体系采用 AS22 标准浓度碳酸盐淋洗液。如果淋洗液浓度较低, 会导致整体分析时间的延长。若浓度较高, 则有可能出现背景过高, 水负峰过大的问题。并且导致硅酸根出峰进一步靠近水负峰, 影响分离定量。

2.2 非抑制型电导检测硅酸盐原理

电导检测器是离子色谱常规检测器, 不具选择性。电导检测的响应信号值为特定时间位于电导池内离子的摩尔电导值总和。采用非抑制梯度法时, 因流经电导池淋洗液主成分为碱性淋洗液(氢氧根体系为氢氧化钠或氢氧化钾, 碳酸根体系为对应碳

酸盐), 背景电导值高。当检测组分硅酸根到达电导池时, 由于其电导小于对应淋洗液背景电导, 所以出峰为负峰^[8]。

硅酸盐与偏硅酸在水中存在动态平衡, 相对浓度比例受 pH 值影响。若采用抑制型电导检测, 淋洗液主成分由碱性变为 pH 中性或弱酸性。此时偏硅酸主要以分子形式存在。电离度低,

使用电导检测较困难。若选择非抑制型电导检测法, 进入电导池溶液为碱性淋洗液。被测物以硅酸盐形式存在, 可产生较强电导信号, 电导检测效果好。

2.3 柱后衍生紫外检测法(抑制型, 非抑制型)

非抑制型电导检测法最为经济便捷, 灵敏度可满足基本检测要求。但是, 针对复杂基体样品(如饮料), 抗干扰能力较弱; 另外, 一般常规阴离子使用抑制法检测效果更好, 因此无法实现与硅酸盐的同时检测。

我们分别采用抑制型和非抑制型两种方式, 紫外检测柱后衍生液组成为 20 mmol/L 钼酸钠, 200 mmol/L 硝酸和 6 mmol/L 十二烷基硫酸钠, 衍生液流速为 0.5 mL/min 。

非抑制紫外法灵敏度最高, 抗干扰能力强, 同理阴离子与硅酸盐需要分别检测。抑制型紫外法灵敏度与非抑制型电导法接近, 另外可以同时检测阴离子和硅酸盐。检测效果较理想, 但仪器配置最复杂, 操作相对繁琐。图 1 和图 2 为实际橙汁样品使用非抑制和抑制紫外法检测谱图, 如图所示: 非抑制法抗干扰能力强。

2.4 软件应用

本实验使用戴安公司 Chromeleon 6.8 色谱工作站进行后期数据处理, 上文我们介绍: 在使用非抑制过程中, 会产生巨大水负峰; 而且硅酸盐出峰的负峰较接近水负峰, 这给样品峰的准确积分定量造成了较大影响。为了符合一般操作习惯, 我们通过工作站功能将谱图信号采集值转化为相应负值, 实现负峰转正峰。

针对水负峰的问题, 我们采用扣除空白的方法, 消除水空白负峰(或其它系统峰) 对实际样品谱图的不良影响。实际效果如图 3 和图 4 所示。

由以上谱图可看出, 原始谱图系统峰较大, 且无论手动积分还是自动积分, 均会出现较大差异。在忠于原始数据情况的基础上, 经过转化后的谱图效果更好, 积分更精确。

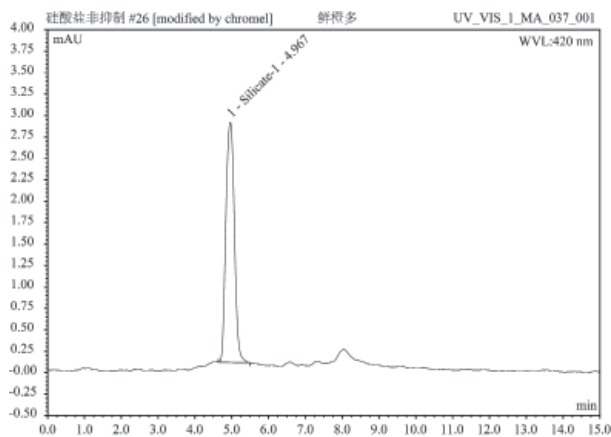


图1 非抑制紫外法检测橙汁样品的硅酸根

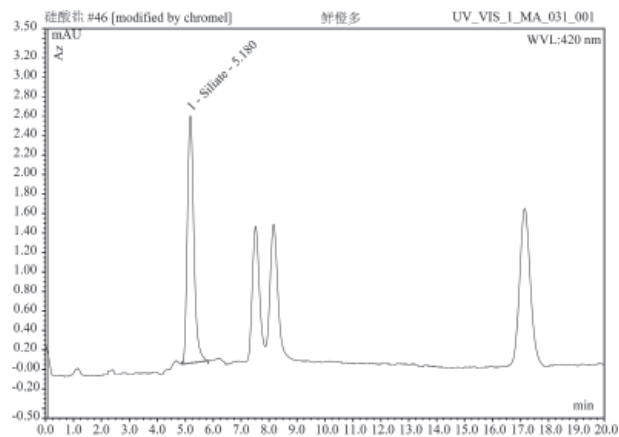


图2 抑制型紫外法检测橙汁样品中的硅酸根

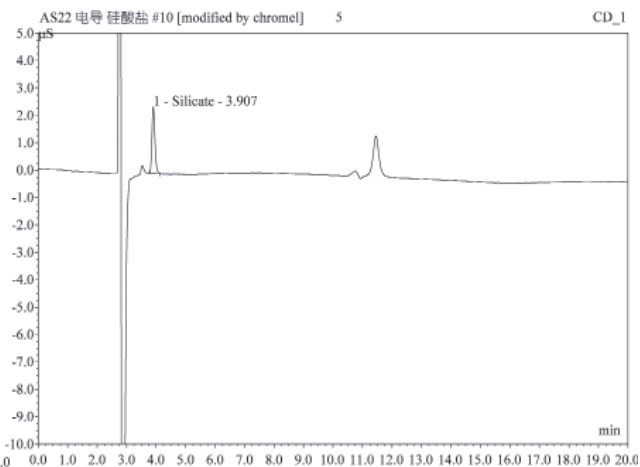
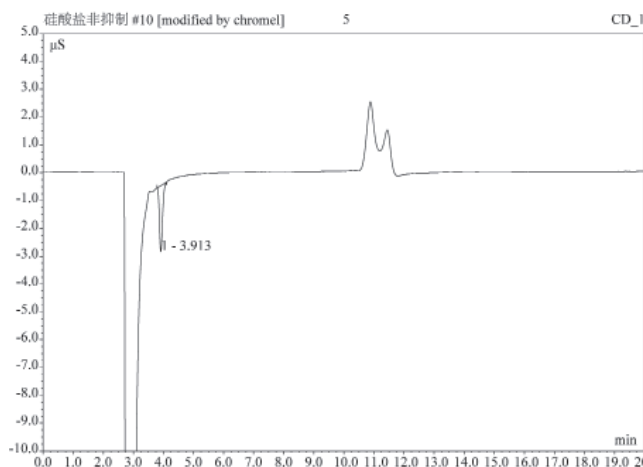


图3 左图为未经处理谱图,右图为负峰转正峰并扣除空白后的样品谱图

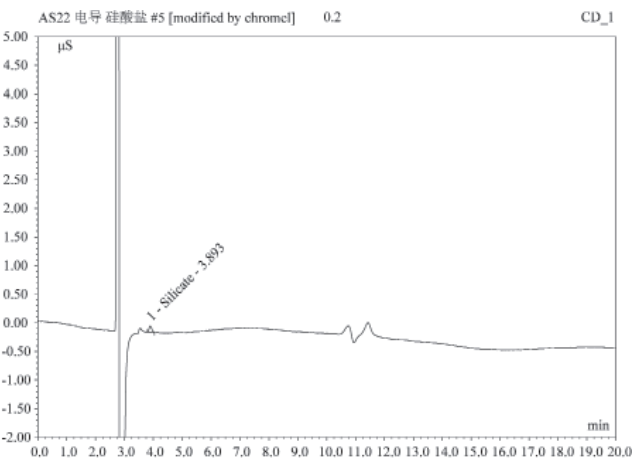
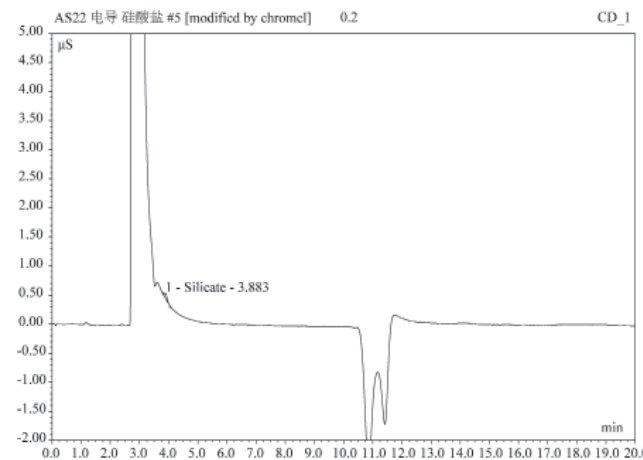


图4 左图为负峰转正峰后谱图,右图为左图扣除空白后谱图

2.5 方法比较

在色谱分析过程中,单一方法很难涵盖所有的样品类型。针对偏硅酸的检测,表1列出了多种方法间的对比情况。其中,直接电导法最为简便,而紫外法适应样品范围更广。其中,尤以非抑制紫外法灵敏度最高,抗干扰能力最强。当然,抑制型紫外检测是唯一可以同时检测常规阴离子的方法。各有优

势,可灵活运用。

3 结论

本文针对矿泉水中硅酸盐的检测,介绍了三种分析方法:等度非抑制型电导检测法、等度非抑制型紫外检测法和抑制型紫外检测法。并结合原有的梯度非抑制型电导检测法进行了系统性对照说明。在

表 1 离子色谱法检测硅酸盐方法比较图

	直接电导法 (包含氢氧根梯度体系 和碳酸根等度体系)	非抑制型紫外法	抑制型紫外法
方法检出限 (ppb)	20	10	20
方法操作难易程度	最简单	一般	较复杂
耗材	色谱柱	色谱柱	色谱柱, 抑制器
适合样品基体类型	自来水, 矿泉水	自来水, 矿泉水, 饮料等	自来水, 矿泉水, 饮料等
方法特点	操作简单, 不增加仪器成本	选择性好, 可检测多种基体	直接串联抑制型电导检测器, 可同时检测常规阴离子
所需配置	离子色谱仪	离子色谱仪, 紫外检测器, PC-10柱后衍生装置	离子色谱仪, 紫外检测器, PC-10柱后衍生装置
抑制器	不需要	不需要	需要

实际检测过程中,可根据已有离子色谱仪的配置及检测要求进行选择。所有提供方法均可得到满意结果,保证准确性。文中涉及的方案涵盖抑制及非抑制方式,电导及紫外检测器,碳酸根体系及氢氧根体系。真正做到解决方案的完备性。

采用 Chromeleon 6.8 色谱工作站完成,使用了负峰转正峰和扣除空白的功能,很好的辅助了后期谱图数据的处理。

采用离子色谱检测矿泉水中的硅酸盐,操作简单,选择性强,节省时间,不会对环境造成污染。同样可适用于复杂基体样品(如果汁,碳酸饮料)中偏硅酸的检测。

参考文献

[1] 中国地质环境信息网 <http://www.cigem.gov.cn/>

[2] 中国标准出版社出版发行:GBT 8538-2008 中华人民共和国饮用天然矿泉水检验方法
[3] 苏春礼,李义连. 深圳市东湖矿泉水形成机理探讨[J] 地质科技情报,2003,22(4):85-89
[4] Chow, D. T-W., and Rpbinson, R.J. 1953, Forms of silicate available for colorimetric determination. Analytical Chemistry. 25,646-648
[5] EPA Method 366.0 Determination of dissolved Silicate in Estuarine and Coastal Waters by Gas Segmented Continuous Flow Colorimetric Analysis
[6] Isshiki, K., Sohrin, Y, and Nakayama, E., 1991. Form of dissolved silicon in seawater. Marine Chemistry, 32, 1-8
[7] 刘肖,蔡亚歧,刘京生,牟世芬. 非抑制型离子色谱法检测矿泉水中硅酸盐[J] 净水技术,2006,25(5):69-71
[8] 牟世芬,刘克纳,丁晓静. 离子色谱方法及应用(第2版),化学工业出版社,2005. 207

QC 检测仪器网

WWW.QCTESTER.COM

全新改版上线

更便于 搜寻仪器、专业展会、专业期刊

更多 行业信息、供求信息

www.qctms.cn 天下机械网 天下机械

欢迎点击 查看更多 精彩内容