

离子排斥色谱法快速分析饮用矿泉水中的重碳酸盐

刘京生, 刘肖, 蔡亚岐, 牟世芬

(中国科学院生态环境研究中心 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085)

关键词: 离子排斥色谱法(ion exclusion chromatography), 重碳酸盐(bicarbonate), 矿泉水(mineral water)

中图分类号: O658 文献标识码: B 文章编号: 1000-8713(2006)06-0661-01 栏目类别: 技术与应用

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与样品

Dionex ICS-2000型离子色谱仪, Chromeleon 6.5 色谱工作站。碳酸氢钠(分析纯, 天津津科精细化工研究所)。所有实验用水均为电阻率大于 18.2 MΩ·cm 的超纯水。矿泉水样品购自超市。

1.2 色谱条件

分离柱: Dionex IonPac CS17 分离柱(4 mm i. d. × 250 mm)和 IonPac CG17 保护柱(4 mm i. d. × 50 mm); CR-ATC 连续再生阴离子捕获柱, 超纯水为淋洗液, 流速为 1.0 mL/min, 进样体积为 200 μL, 柱温和检测池温度均为 30 °C。样品不经处理, 直接进样分析。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 色谱柱的选择

采用羧基阳离子交换柱 IonPac CS17 作分离柱, 用超纯水作淋洗液, 此时溶液的酸度近中性, 色谱柱填料的羧基大部分处于离解状态而带负电荷, 具有一定的阴离子排斥作用, 因此可对某些弱酸离子进行分离。本文采用 IonPac CS17 分离柱, 超纯水作淋洗液, 非抑制电导检测, 快速分离测定了样品中的重碳酸盐, 测定时间不足 10 min。

2.1.2 淋洗液的选择

考察了淋洗液 pH 值对分离机理和重碳酸盐分离测定的影响。当淋洗液中 H⁺ 浓度较高(pH < 6)时, 溶液中的阳离子(如 Na⁺ 与淋洗液中的 H⁺)对固定相的亲和能力很强, 它们竞争固定相上的离子交换位点, 此时分离的机理主要是阳离子交换, 即阳离子 Na⁺ 随淋洗液中 H⁺ 浓度升高而被洗脱。用纯水(pH 6~8)作淋洗液时, 碳酸主要以 HCO₃⁻ 形式存在^[1], 并与 H₂CO₃ 存在一定的平衡, 在近中性的条件下, 由于 H⁺ 的浓度小, 固定相上的功能基—COOH 主要以—COO⁻ 状态存在, 其电荷密度增大。以中性分子存在的碳酸, 由于不受 Donnan 排斥, 可以通过 Donnan 膜与固定相作用, 导致其相对于流动相的流速被延缓^[2], 在固定相上具有一定的保留, 而 HCO₃⁻ 与固定相之间存在较弱的排斥作用, 因此可同其他常见的弱保留离子进行分离。由于用水作淋洗液, 且同时使用 CR-ATC 连续再生阴离子捕获柱^[3]捕获水中的碳酸盐, 所以本实验的背景电导值很低(G = 1.2 μS), 基线平稳, 噪声很低, 不用抑制器也可得到较好的分离和高的灵敏度。

为了改善峰形, 尝试在水中加入少量的甲基磺酸作淋洗液。实验表明, 在不使用抑制器的条件下, 由于背景电导较高(G = 96 μS), 碳酸虽有响应, 但灵敏度不高。

2.2 线性范围、精密度和最低检出限

在选定的色谱条件下, 50 mg/L 重碳酸盐标准溶液连续

7 次进样, 重碳酸盐离子的保留时间、峰面积和峰高的相对标准偏差分别为 0.39%、0.58% 和 1.02%, 表明重现性良好。以 10~600 mg/L 之间 7 个浓度的标准溶液做标准曲线, 线性良好, 线性方程为 $y = 0.0259x + 2.4603$ ($r = 0.9934$), 其中 y 为峰面积(μS·min), x 为质量浓度(mg/L)。用超纯水作淋洗液, 基线很平稳, 以 3 倍信噪比计, 得到重碳酸盐最低检出限为 3.1 μg/L。

2.3 回收率及矿泉水样品中重碳酸盐的测定

为考察本方法的可靠性, 采用标准加入法进行了样品回收率实验, 其结果列于表 1。在选定的色谱条件下对市售的 4 种品牌的矿泉水样品进行了分析, 结果见表 1。图 1 为市售娃哈哈桶装天然矿泉水样品的色谱图。

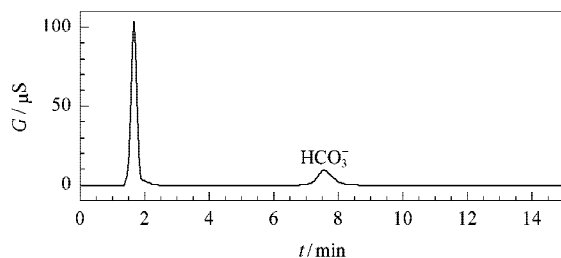


图 1 娃哈哈桶装天然矿泉水样品测定的色谱图

表 1 4 种市售饮用矿泉水样品中重碳酸盐及其加标回收率的测定

样品	本底值/ (mg/L)	添加值/ (mg/L)	测定值/ (mg/L)	回收率/ %
娃哈哈矿泉水	122.9	100	229.3	106.4
泉阳泉矿泉水	20.34	20	40.76	102.1
农夫山泉矿泉水	52.37	60	115.5	105.2
康师傅矿泉水	12.30	10	22.75	104.5

2.4 干扰实验和色谱柱的维护

在水作淋洗液条件下, 常见的无机阴离子和有机酸阴离子被强排斥, 而阳离子则被强保留在树脂柱上, 因此均不干扰重碳酸盐的测定。

由于本实验用水作淋洗液, 样品溶液中的阳离子被强保留在柱上而无法被洗脱, 因此需对色谱柱做日常的维护。每日操作完毕, 应使用 IonPac CS17 柱的淋洗液(6 mmol/L 甲基磺酸)清洗柱 50 min, 将强保留组分从柱中洗脱出来, 并用甲基磺酸淋洗液作柱的储存液, 以避免柱效降低。

参考文献:

- [1] 侯小平, 阎炎, 栗欣, 沈冬青, 牟世芬. 环境化学, 1996, 15(6):555
- [2] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 110