

- [7] 上路 雅子,金沢纯,分析化学(日), 22(1), 16 (1973).
 [8] Wheeler, W. B. et al., *J. Agric. Food. Chem.* 26 (6), 1333 (1978).

- [9] Burns, G. W. and R. A. Currie, *J. AOAC*, 63 (1), 56—60 (1980).
 [10] Khalifa, S. and R. O. Mumma, *J. Agric. Food. Chem.* 20, 632(1972).

无抑制柱离子色谱装置的研制

张 新 申 宋 清

(华南工学院化学系)

离子色谱法 (Ion Chromatography) 是 1975 年由 Small 等人^[1] 首先建立的。分离柱所用的填料是一种低交换容量的薄壳型离子交换树脂,在分离柱的后面连接一根“抑制柱”以消除洗提液的本底电导,因而分离后的离子可借电导仪进行检测, Dionex-10, 12, 14, 16 型离子色谱仪都属具有抑制柱的仪器。

1979—1980 年期间, Fritz 等人^[2,3] 发展了一种无抑制柱的离子色谱法。

我们从 1981 年开始制备了一套无抑制柱的色谱装置,着重研制阳离子分离柱和相配合的差示电导检测器。实践证明这套装置的性能良好,用于水中 Na^+ , NH_4^+ , K^+ 离子的测定获得满意的结果。

一、仪器装置

1. 仪器的结构 见图 1。

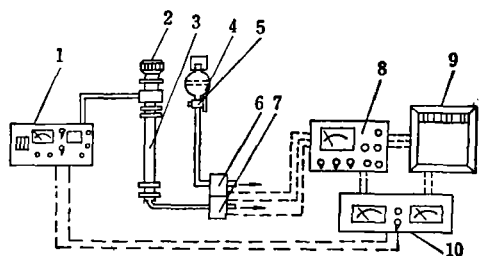


图 1 离子色谱装置图

1. YSB-2 高压泵 2. 选样器 3. 色谱柱 2×500mm
 4. 参比液瓶 5. 活塞 6. 参比电导池 7. 工作电导池
 8. 差示电导仪(带记录调零装置) 9. 记录仪(满刻度 5mv) 10. 电子稳压器

2. 阳离子分离柱 CS-831

用 300—320 目自制的聚乙烯-二乙烯苯树脂小球磺化并经匀浆装柱等步骤而制成。

3. 差示电导检测器

为了适应无抑制柱的离子色谱法的需要,本文设计了一种差示电导检测器,它包括电导池和电导仪两部分。电导池是由工作电导池和参比电导池组成,构造如图 2 所示。

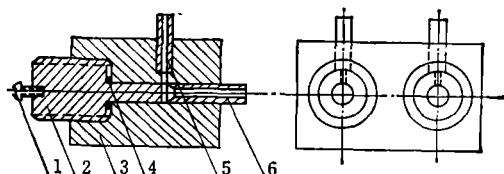


图 2 上流式电导池构造图

1. 电极引线螺钉 2. 可调电极(不锈钢) 3. 电导池本体(有机玻璃) 4. 密封垫(耐酸塑料) 5. 溶液出口导管(不锈钢) 6. 溶液进口兼固定电极(不锈钢)

电导池本体是用有机玻璃制造,有一个可调电极,溶液的人口兼作固定电极,出口导管向上,故称上流式电导池。工作电导池和参比电导池的尺寸、形状和导电性能等参数要求尽可能一致。

工作电导池和参比电导池组合成一个测量电桥,电桥的电压由晶体管多谐振荡器提供,当工作电导池的电导发生变化时,电桥产生输出讯号,讯号经放大和整流后输入记录仪。差示电导仪的工作原理见图 3。

二、装置的性能

这套装置的性能经过测试, 所得结果如下:

1. 噪音 (按图 4 统计) 0.8 毫米/时.
2. 重复性 (按图 4 计算)

以含 Na 3.5 ppm 和含 K 9.8 ppm 的试样溶液, 连续进样 8 次, 所得色谱图见图 4, 取其中第一至第五次的色谱峰, 按峰高和保留时间分别计算其标准偏差和变异系数, 所得结果见表 1.

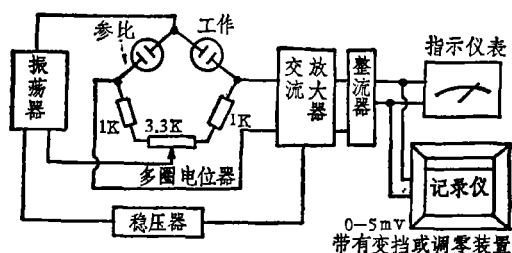


图 3 差示电导仪工作原理方框图

表 1 峰高和保留时间的重复性实验

	顺序	1	2	3	4	5	平均值	标准偏差	变异系数
Na	峰高(格)	24.2	25.3	24.8	24.2	24.8	24.7	0.46	1.8%
	保留时间(分)	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5	0.05	3.3%
K	峰高(格)	24.0	25.5	25.5	24.8	25.5	25.1	0.60	2.4%
	保留时间(分)	3.0	2.7	3.0	2.7	2.7	2.8	0.16	5.8%

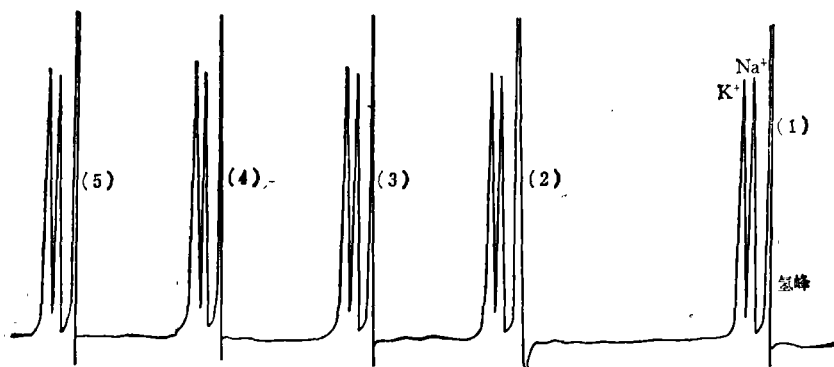


图 4 噪声和重复性的测试

洗脱剂 $6 \times 10^{-4} \text{ M HNO}_3$; 纸速 120 mm/h; 进样量 50 μl ; 电导仪高周第三档; 柱 CS-831 树脂 $\phi 2 \times 500 \text{ mm}$ 不锈钢柱; 流量 0.8 $\mu\text{l}/\text{min}$; 压力 12 kg/cm^2

3. 线性关系

为了检验测定的线性关系和适用范围, 取含 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 及 Mg^{2+} , Ca^{2+} 的标准溶液进行三种标准液的测定并分别绘成校正曲线, 所得回归线的回归系数 r 均在 0.997 以上, 测定的溶液浓度在 ppm 的数量级都是适用的. 图 5 为 K^+ , Na^+ 标准溶液的定量校正曲线, NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 的校正曲线图略.

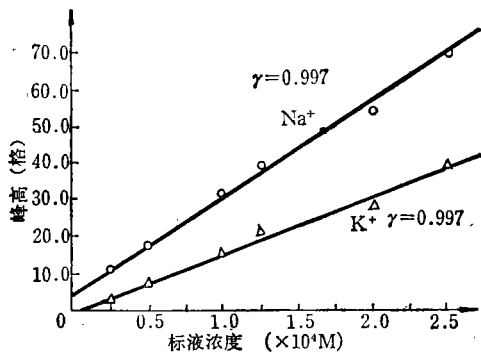
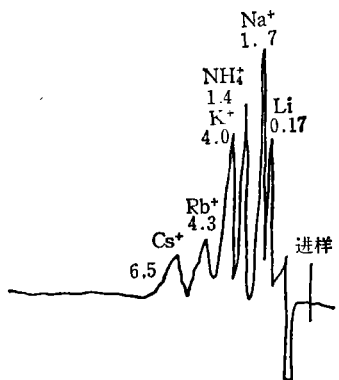
4. 分辨率

分辨率的计算式为

$$\% \text{ 分辨率} = \frac{a-b}{a} \times 100$$

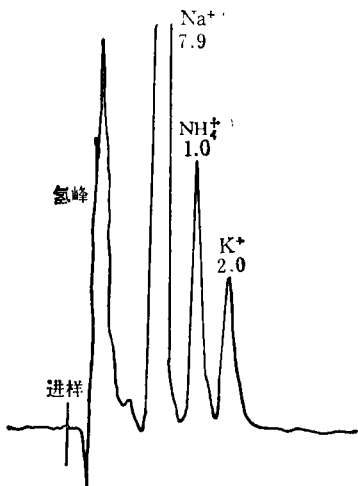
式中 a 为前一峰高; b 为两峰交叉点的高度.

图 6 为碱金属 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 6 种离子同时分离的色谱图, Li^+ 与 Na^+ , NH_4^+ 与 K^+ 的分辨率均达 90% 以上. 当有大量 Na^+ 存在时, NH_4^+ , K^+ 的分

图 5 Na⁺, K⁺ 测定的校正曲线图 6 Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ 6 种离子分离色谱图

进样量 50 μl, 纸速 60 mm/hr

其他条件同图 5 图中离子浓度为 ppm

图 7 大量 Na⁺ 与 NH₄⁺, K⁺ 分离色谱图

进样量 50 μl, 其他条件同图 4

图中离子浓度为 ppm

离仍是良好的, 见图 7. Mg²⁺、Ca²⁺ 的检测灵敏度低于碱金属离子, 但 Mg²⁺ 与 Ca²⁺ 的分辨率仍近 100%, 图略。

5. 最低检测限量

最低检测限量是按基线的变动性标准偏差的 2.5 倍计算, 进样量为 50 μl, 灵敏度为第 3 档(共 5 档), 根据色谱图估算各种离子的检测限量 (ppm) 如下:

表 2 几种离子的检测限 (ppm)

Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
0.1	0.2	0.2	2.0	2.5

这套装置的灵敏度还有相当的潜力, 当进样量为 100 微升, 灵敏度为第 4 档时按色谱图估算 Na⁺, NH₄⁺, K⁺ 的最低检测限量分别为 0.02, 0.05, 0.08 ppm.

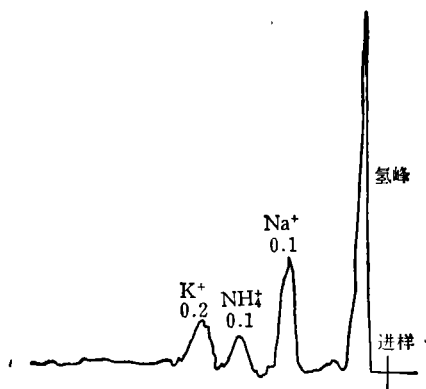


图 8 检测限的测定

进样量 100 μl, 纸速 120 mm/h, 电导仪灵敏度第四档,

自配标样 其他条件同图 4. 图中离子浓度为 ppm

6. 分析时间

按色谱图计算分析时间, 分析每一离子约 2—3 分钟, 但为了提高分辨率, 适当地降低洗提液的流速, 稍增长一些分析时间是合理的。

三、在水分析中的应用

为了检验这套装置在实际分析中的应用, 曾取各种水样进行分析, 着重 NH₄⁺ 的测定。这是环境监测的项目而且用经典的蒸

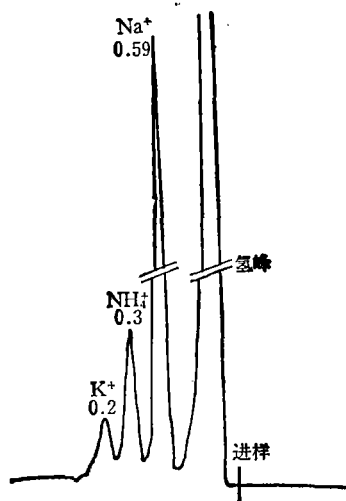


图9 华南工学院稀释5倍自来水水样 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 的测定 进样量100 μl ，其他条件同图4。图中离子浓度为 ppm

馏-比色法是困难的。

本文测定了华南工学院自来水稀释5倍的水样。 NH_4^+ 的测定结果为1.5 ppm。经稀释5倍的水样， K^+ 仍可定量检出(图9)。分

析东莞县某泉水的水样，含 NH_4^+ 为0.05 ppm，在色谱图中仍可满意的分离(图略)。

四、结语

1. 所研制的阳离子分离柱是成功的。对碱金属和碱土金属离子都具有良好的分离效果并具有渗透性能好和对铵灵敏度高的特点。

2. 所研制的差示电导检测器也是成功的，体积小，在灵敏度较高条件下，基线仍然稳定。

3. 采用无抑制柱结合电导检测的方法是可取的，结构简单，容易装配。

4. 本装置在水的分析中是有效的，水中铵的测定在环境监测中有特别意义。

参 考 文 献

- [1] Small, H., *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- [2] Gjerde, D. T. and J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, **186**, 1081 (1979).
- [3] Gjerde, D. T. and J. S. Fritz, *J. Chromatogr.*, **187**, 34 (1980).

BOD 快速监测器的基本原理和应用*

杨林青 伍正贤 戚惟慧

(兰州化学工业公司环保所)

标准稀释五天生化需氧量(BOD_5)试验主要缺点是①实验条件与水样实际状态相差甚远；结果的重现性和再现性差；②五天，20℃培养不具确切的理论意义，更不适宜作污水厂控制分析；③试验结果不代表废水在处理过程中的实际氧消耗，所以，做为设计和控制参数，实际意义不大。在近半个世纪中，为改进BOD实验技术，人们进行了大量的工作^[1]。其中电解呼吸计虽已广泛使用^[2]，但仍要3—5天才能得出结果。Lamb等^[3,4]提出的短期BOD测定技术，每次测定只要30—60分钟，但由于可利用的溶解氧不足等缺

点，也未受到重视。

目前水污染控制、废水处理研究和工艺设计等工作广泛开展，急待提出一种简单快速的相应技术，为此，我们对上述短期BOD技术进行了较大的改进，不仅使灵敏度和精密度有所提高，而且提高了自动化程度，扩大了方法的使用范围，尤其在下述三个方面：①快速测定废水BOD，试验各种毒物对生化过程的可能影响；②对活性污泥系统进行

* 本工作承蒙省科委刘渊、周化尧同志大力支持，谨表谢意。本所刘鹏、赵桂元、孙毅、陆立荣、颜玉东也参加了部分工作。