

# 使用毛细管离子分析仪对水中有机、无机阴离子的同时测定\*

田春荣, 王怡中, 胡春(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085, E-mail: huchun@mail.rcees.ac.cn)

**摘要:** 研究在使用毛细管离子分析仪测定水中有机阴离子和无机阴离子的过程中, 电压、电解质溶液的种类、浓度和 pH 值以及样品本身浓度对分离效果的影响。在优化条件下, 即二元电解质溶液中铬酸钠和邻苯二甲酸氢钾的浓度分别为 3 mmol/L 和 7.5 mmol/L, 电渗流改性剂 OFM 的加入量为每 100 ml 电解质 2 ml。调节测定溶液的 pH 为 7.4~7.6 时, 可使常见的几种无机阴离子和几种小分子有机酸阴离子同时出峰, 并且能够获得较好的分离度。

**关键词:** 毛细管离子分析(CIA), 有机阴离子, 无机阴离子。

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0100-04

## Simultaneous Analysis of Organic and Inorganic Anions by Capillary Ion Analyzer\*

Tian Chunrong, Wang Yizhong, Hu Chun(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: huchun@mail.rcees.ac.cn)

**Abstract** The factors of influencing the separating results in capillary ion analysis were investigated and a two-electrolyte system was described for the simultaneous separation of organic and inorganic anions by capillary ion analyzer. The results indicated that the optimized condition is when the electrolyte system contains  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  of 3 mmol/L,  $\text{O}-\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{K}$  of 7.5 mmol/L, OFM of 2 ml/100 ml and pH was adjusted to 7.4~7.6 with 0.5 mol/L NaOH solution. This method could be applied for the analyzing of environmental samples.

**Keywords:** capillary ion analyzer (CIA), organic anions, inorganic anions.

毛细管离子分析(Capillary Ion Analyzer, CIA)是毛细管电泳技术的一个新的分支<sup>[1-3]</sup>, 是90年代初专门针对离子分析而发展起来的。与其他GC、HPLC、IC等技术相比, 它的优点是分析速度快, 操作费用低, 样品预处理简便, 适用对象广泛。

使用CIA分析离子时, 由电渗决定出峰速率, 由电泳决定不同离子之间的分离, 分析结果是电泳和电渗共同作用的总和<sup>[4,5]</sup>。分析阴离子时, 采用阴极进样、阳极间接紫外检测的方法, 并加入电渗流改性剂(osmotic flow modifier, OFM), 改变毛细管内壁的表面性质, 有利于提高阴离子出峰速度<sup>[6]</sup>。

尽管有越来越多的有关CE方面的文献报道, 但大多数都是研究对同一类化合物的分离。本文针对环境污染物的特点, 选择有代表性的几种常见的无机阴

离子和小分子有机酸阴离子配成混合溶液, 一方面考察分析过程中电解质溶液的种类、浓度、pH值、外加电压及样品本身浓度对分离效果的影响; 另一方面进一步寻找合适的分离条件, 使二类离子同时出峰。经过对各种影响因素的优化组合, 最终得到一种较为理想的分离条件, 即利用铬酸钠和邻苯二甲酸氢钾配制成二元电解质溶液, 在一定的pH值和OFM浓度情况下, 使各种离子同时出峰, 并且能够获得较好的分离度。这

\* 国家自然科学基金资助项目: 59878051 (Project Supported by the National Natural Science Foundation of China, numbered: 59878051) 以及中科院资源与生态研究重点项目资助(KZ952-S1-231)。

作者简介: 田春荣(1974~), 女, 硕士研究生, 研究方向为染料类化合物多相光催化氧化反应的降解途径与产物分布特征。

收稿日期: 1999-07-02

种方法具有一定的实用价值,为能够使毛细管离子分析仪应用于复杂环境样品的分析做探索性工作。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

毛细管离子分析仪(Waters 公司,毛细管为未涂渍的熔融石英管,75 $\mu\text{m}$   $\times$  60cm,有效长度:50cm,间接紫外检测);CIA-Pak<sup>TM</sup> OFM Anion-BT (Waters 公司,专利产品);其它试剂和样品皆为分析纯,由北京化工厂生产。

### 1.2 实验方法

电解质溶液制备:使用 20ml 三蒸水完全溶解 0.168g  $\text{o-C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ,加 1.8ml 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液和 0.070g  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,转移至 100ml 容量瓶中,再加入 2ml OFM 试剂,加三蒸水到刻度,最后用 0.5mol/L 的

NaOH 溶液调节溶液的 pH 值在 7.4~7.6 之间,0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,超声脱气。其它样品溶液全为三蒸水配制,且用 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,超声脱气。

仪器参数设置:进样方式 hydrostatic;检测波长 254nm;电压 20kV;分析方法 Millennium 2010 (Waters 公司);检测温度 30 $^\circ\text{C}$ ;进样时间 30s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各因素对分离分析的影响

#### 2.1.1 电压变化对分离效果的影响

电压的改变将主要影响组分的保留时间,以无机离子  $\text{Br}^-$  ( $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 为例,表 1 中实验结果表明:电压越大,保留时间越短;否则反之。这是因为改变电压会直接导致毛细管中电场强度的变化,从而影响电渗流的速度,对保留时间产生影响。

表 1 电压变化对样品保留时间的影响/m in

电压 /kV	$\text{Br}^-$ , 样品浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )/电解质浓度( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )				$\text{F}^-$ , 样品浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )/电解质浓度( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )			
	10/3.45	10/4.60	100/3.45	100/4.60	2/3.45	2/4.60	20/3.45	20/4.60
15	3.39	3.25	3.2	3.1	4.26	4.07	3.92	3.78
20		2.45		2.33		3.06		2.83
25	1.98		1.88		2.47		2.29	

表 2 电解质溶液浓度对样品保留时间的影响/m in

电解质浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	电压(kV)/样品浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )					
	15/10	20/10	25/10	15/100	20/100	25/100
3.45	3.39		1.98	3.2		1.88
4.6	3.25	2.45	1.86	3.1	2.33	1.79
9.2		2.31			2.24	

电压的改变也会对分离度产生一定的影响,升高电压常常会导致毛细管溶液内部产生焦耳热,形成温度梯度和粘度梯度,加剧组分的扩散从而降低分离度。

#### 2.1.2 电解质溶液浓度变化对分离效果的影响

(1) 电解质溶液浓度变化对样品保留时间的影响  
以无机离子  $\text{Br}^-$  为例进行讨论。从表 2 中可以明显看出:电解质浓度越大,样品保留时间越短。电解质浓度的改变会对毛细管中的场强产生影响,这是因为在电压一定时,电解质浓度越大,溶液的当量电导率越高,电场场强越大,电渗流速度越大,组分保留时间越短。

(2) 电解质溶液浓度变化对分离度的影响  
以  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{F}^-/\text{HPO}_4^{2-}$  2 对离子的分离情况为例。从表 3 中明显可以看出,电解质溶液浓度升高时,组分的分离度增大。这是因为在一般情况下,尤其是在样品组

分之间性质十分相似的情况下,电解质溶液与组分之间离子强度的差别越大,越有利于放大样品组分之间的微小差异,因此,样品组分离子强度一定时,电解质溶液离子强度越大,有利于提高分离度<sup>[6]</sup>。当然,过分增大电解质的浓度,势必带来毛细管中因电渗流增大引起的热效应放大而造成区带展宽,分离度下降。

(3) 电解质溶液浓度变化对基线的影响  
在图 1 中,在电解质溶液浓度为 10mmol/L 左右时,信号曲线达到最大值而噪音曲线恰处于最小状态,应该是电解质分离的最佳浓度。

由上述电解质溶液的浓度对分离保留时间、分离度、信噪比的影响可以看出,选择合适的浓度对于组分的有效分离是非常关键的;增大电解质浓度可以提高分离度,却使灵敏度有所降低,二者互相矛盾,如何得到二者的最佳结合点,只能依据实际工作的不断探索,

寻找优化条件.

表 3 电解质溶液浓度对分离度的影响

离子	电解质浓度 /mmol·L <sup>-1</sup>	电压/kV	分离度 $\alpha^{(2)}$
Cl <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.45	15 <sup>3)</sup>	1.19
	4.60	20	1.33
	9.20	20	2.38
F <sup>-</sup> /HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.45	15	0.730
	4.60	20	0.837
	9.20	20	2.14

1) 组分浓度: Cl<sup>-</sup> 4mg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 8mg/L, F<sup>-</sup> 2mg/L, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 8mg/L; 2)  $\alpha = 2 \times (R_{t2} - R_{t1}) / (W_1 + W_2)$ ,  $R_{t1}$  和  $R_{t2}$  分别为组分 1 和组分 2 的保留时间,  $W$  为峰宽; 3) 降低电压将提高分离度, 因此分离时在 3.45/20 条件下的分离度将比 3.45/15 条件下更低.

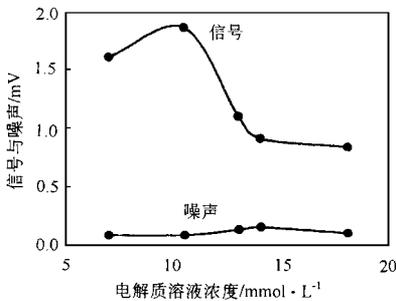


图 1 电解质溶液浓度  $v$ 、信噪比

### 2.1.3 样品溶液浓度变化对分离效果的影响

(1) 样品溶液浓度变化对样品保留时间的影响  
以无机离子 Br<sup>-</sup> 为例, 从表 4 中明显看出, 样品组分浓度越大, 出峰越快, 保留时间越短, 这其中的原因与电解质浓度变化对保留时间的影响相同. 另外, 在实验中发现, 不同的组分, 其浓度的变化对其保留时间的影响不尽相同. 这里, 样品浓度变化能影响样品本身的保留时间是 CIA 与其它分析仪器的不同点, 因此, 在使用 CIA 对溶液中未知离子进行定性分析时, 一方面应尽可能将分析组分的浓度波动控制在较窄的范围内, 另一方面使用的标准化合物浓度应该与样品浓度相近; 而在分析结果时, 也不能简单地只根据信号的保留时间来确定未知离子, 必要时应以内标法加以验证.

表 4 样品溶液浓度对保留时间的影响

Br <sup>-</sup> /mg·L <sup>-1</sup>	1	5	10	50	100	150
保留时间/m in	2.47	2.33	2.29	2.26	2.24	2.22

(2) 样品溶液浓度变化对分离度的影响 以  $\alpha(F^- / HPO_4^{2-})$  为例, 表 5 中样品溶液浓度升高, 分离度减小,

由实验可以看出, 最佳分离的浓度为几到十几 mg/L, 此时几乎所有的组分都能够达到完全分离, 这与增大电解质溶液的浓度可以提高分离度有相通之处: 增大组分与电解质之间离子强度的差异将有利于组分的分离.

表 5 样品溶液浓度对分离度的影响

F <sup>-</sup> /mg·L <sup>-1</sup>	0.2	1	2	10	20
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /mg·L <sup>-1</sup>	0.8	4	8	40	80
$\alpha$	3.14	1.28	0.730	0.370	0.214

### 2.1.4 电解质溶液 pH 值变化对分离效果的影响

电解质溶液的 pH 值主要通过影响组分的电离和背景电解质的电渗而影响分离, 尤其是对有机酸和多元酸的影响更为显著. 在实验中发现, 对于有机酸, pH 值增大, 有利于分离; 但是倘若 pH 值过大, 在各组分保留时间缩短的同时, 分离度又大大下降. 这是因为 pH 值的变化一方面有利于弱酸完全电离从而得到较好的分离信号, 另一方面又直接影响毛细管内壁硅醇基团的氢电离, 从而改变毛细管内表面电荷的大小与分布, 导致 zeta 电位的变化, 改变双电层的厚度, 最终影响电渗流的速度. 因此, pH 值太大, 电渗速度太快, 会使溶质组分没有完全分离就流出分离柱, 造成分离度的下降.

一般情况下, 选择 pH 值的规律是尽可能在组分的  $pK_a$  值附近<sup>[6]</sup>, 这使 pH 值的微小变化就会引起有机酸分布形态的较大差异, 同时又能保持电渗的相对稳定性, 有利于尽快寻找到较好的分离条件. 当然, 实际工作中分离体系混合有机酸的  $pK_a$  不可能总处于较窄的范围内, 这时, 则应该在  $pK_a$  的上下范围以较小的 pH 值变化单位摸索最佳分离条件.

### 2.2 优化条件下, 同时分离无机、有机阴离子

使用 CIA 分离样品, 最关键的一步是选择适当的电解质种类、浓度及 pH 条件, 以提供样品组分分离的背景环境, 这对分离工作的成败起决定性作用.

使用铬酸钠电解液能够很好地分离无机阴离子, 而不能有效分离有机酸阴离子; 而邻苯二甲酸氢钾电解液能够很好地分离有机酸阴离子, 却不能有效分离无机酸阴离子<sup>[7]</sup>. 考虑到二者各自的优点, 将其按一定比例配成二元电解质溶液用于同时分离 2 类酸离子, 经过对 2 者浓度、比例、离子强度、pH 值、OFM 浓度等各种条件的测试和比较, 最终得到较好的分析结果, 即当铬酸钠浓度 3mmol/L, 邻苯二甲酸氢钾浓度为 7.5mmol/L, OFM 溶液的加入量为 2ml/100ml, pH 值为 7.4~7.6 时, 各个组分都有明显的信号峰并且有较好的分离度(图 2).

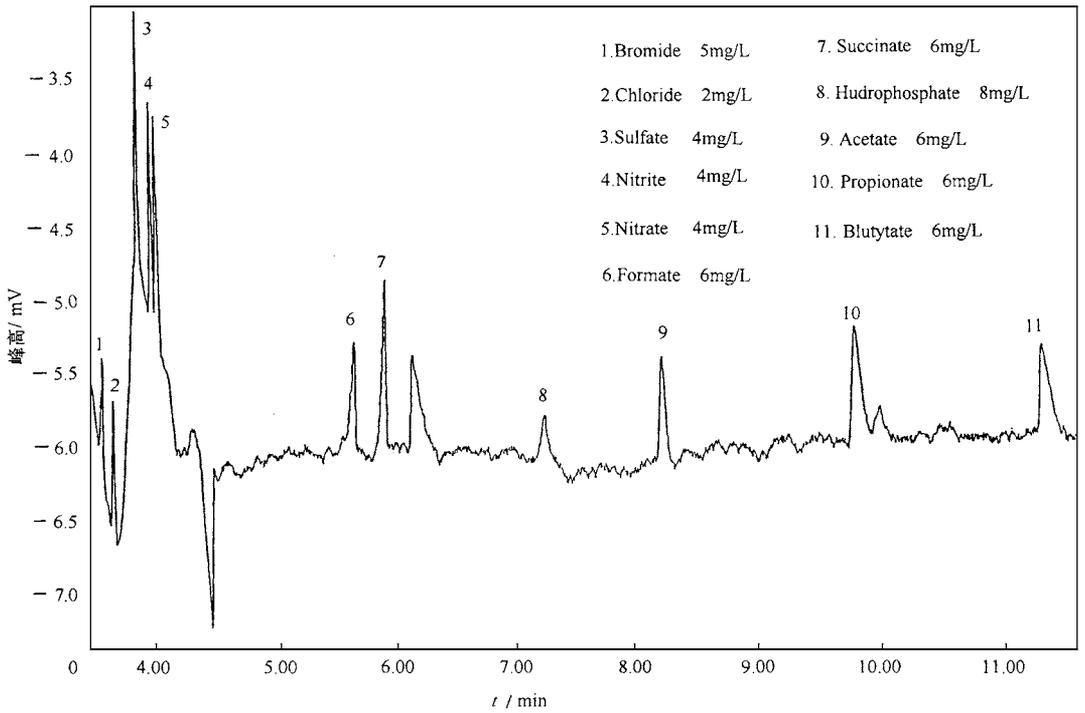


图 2 二元电解质溶液条件下多组分离子同时测定谱图  
探索改进.

### 3 小结

(1) 调节电压能改变组分保留时间, 调节电解质溶液的浓度、pH 值和 OFM 浓度有利于提高分离效率、改善信噪比、提高分析的灵敏度。一般情况下, 样品本身浓度相对较低时(几个 mg/L 左右), 分离效果会更好。

(2) 本工作中同时分析有机、无机阴离子的最佳条件为: 二元电解质溶液中铬酸钠浓度为 3mmol/L, 邻苯二甲酸氢钾浓度为 7.5mmol/L, OFM 溶液投加量为 2ml/100ml, pH 值为 7.4~7.6 时, 各个组分都有明显的信号峰并且有较好的分离度。

(3) 在实验中发现: 使用二元电解质溶液对无机和有机离子同时测定时, 基线不够稳定, 噪音也比使用一元电解质时要大, 组分的最低检测限有所升高。因此, 对多元复杂体系的环境样品, 为了避免样品分离工作的繁琐和对微量组分的丢失, 可采用二元电解质溶液的混合测定方法, 而对于简单体系的样品仍可采用无机离子与有机离子分别测定的方法。多组分同时测定中, 可以通过一些使毛细管内壁惰化的方法提高测定过程中的稳定性。另外值得注意的是, CIA 不能单纯通过信号保留时间确定样品组分, 必要时需要用内标法或与其它方法相结合。总之, 这些问题还有待于进一步

### 参考文献

- 1 林炳承. 九十年代中期的毛细管电泳. 分析测试学报, 1997, 16(1): 85~93.
- 2 丁永生, 薛俊, 林炳承. 毛细管电泳在环境分析中的应用. 色谱, 1998, 16(3): 215~219.
- 3 Salomon D R, Romano J. Applications of Capillary Ion Electrophoresis in the Pulp and Paper Industry. J. Chromatogr., 1992, 602: 219~225.
- 4 Zemann A J. Sub-minute Separations of Organic and Inorganic Anions with Co-electroosmotic Capillary Electrophoresis. J. Chromatogr. A, 1997, 787: 243~251.
- 5 Tomás-Barberán FA, García-Viguera C. Capillary Electrophoresis versus HPLC in Plant Polyphenol Analysis. Analysis Magazine, 1997, 25(8): 23~25.
- 6 McLaughlin G M, Weston A, Hauffe K D. Capillary Electrophoresis Methods Development and Sensitivity Enhancement Strategies for the Separation of Industrial and Environmental Chemicals. J. Chromatogr. A, 1996, 744: 123~134.
- 7 Wu C H, Y S Lo, Y H Lee, T I Lin. Capillary Electrophoretic Determination of Organic Acids with Indirect Detection. J. Chromatogr. A, 1995, 716: 291~301.