



TN46 浓乙二酸中痕量阴离子的检测

前言

我们需要一个可靠方法来检测浓乙二酸溶液中的痕量阴离子。乙二酸可以用来焊接，而存在于乙二酸中的这些离子会腐蚀电子部件^[1]。大量的乙二酸盐的存在会影响其它离子的分析。如果稀释浓样品的话，可以减弱其它高浓度离子对检测结果的干扰，但有可能造成我们感兴趣的污染物离子无法被检测出来。为了解决了这个难题，一个改良了的检测浓弱酸中痕量阴离子的方法被建立起来^[2,3]。我们可以先使用离子排斥色谱，再使用离子交换分离，将痕量无机阴离子从高浓度的乙二酸盐离子中分离出来。

这个技术手册描述了检测 0.7-17.5 % (v/v) 乙二酸盐中低 mg/L (ppm) 级的氯离子和硫酸根离子这一方法的理论、建立和分析方法。

方法摘要

首先我们使用 IonPacICE-AS6 离子排斥柱进行样品的在线前处理，将我们所需分析的离子从高浓度乙二酸离子溶液中分离出来，再将分离收集的组分通过 4-mm IonPac AG9-HC 离子交换浓缩柱进行浓缩，最后将浓缩后的样品通过 2-mm IonPac AS9-HC 色谱柱装置进行分离，并用抑制型电导检测器进行检测。

设备

戴安公司 DX-500 离子色谱系统包括：

GP50 梯度泵，微孔结构

带有温控电导池的 CD20 电导检测器 (DS3)

LC20 柱温箱，含有两个 Rheodyne 阀，PEEK 材料，后方装样

戴安 RP-1 单活塞泵

加压储液罐 (P/N 37053)

AC2 动力控制设备

CAM (气控装置)

低压 4 通阀，10-32 接头 (P/N 45010)

3 个四升的塑料瓶，其中两个装外加水，一个装淋洗液 (P/N 39164)

1 个 O 型垫圈，聚四氟乙烯材料，用于淋洗液瓶 (P/N 43523)

2 个 O 型垫圈，聚四氟乙烯材料，用于贮水瓶 (P/N 55703)



一个压力表，范围在 0-171 kPa (25 psi) (外加水瓶需用)

305 cm (120 英寸) 长的绿色 PEEK 管，内径为 0.75 mm (0.03 英寸)，用于连接管路和制作 750 μ L 定量环

高密度聚乙烯瓶，用来盛装样品

PeakNet 色谱工作站

色谱柱

IonPac AG9-HC 保护柱，2 mm (P/N 052248)

IonPac AS9-HC 分析柱，2 mm (P/N 052244)

IonPac AG9-HC 浓缩柱，4 mm (P/N 51791)

IonPac AG10 (作为捕获柱使用)，4 mm (P/N 043119)

IonPac ICE-AS6 前处理柱 (P/N 046023)

阴离子自动再生抑制器 (ASRS[®]-ULTRA)，2 mm (P/N 53947)

试剂和标准溶液

去离子水，一级试剂纯，电阻率不小于 17.8 M Ω -cm

氢氧化钠，50 % (w/w) 水溶液 (Fisher Scientific)

0.5 M 碳酸盐阴离子淋洗液浓缩液 (戴安，P/N 37162)

氯离子标准 1000 mg/L，100 mL (戴安，P/N 37159)

硫酸盐标准 1000 mg/L，100 mL (戴安，P/N 37160)

条件

离子排斥

色谱柱：IonPac ICE-AS6

捕获柱：IonPac AG10，4mm

淋洗液：去离子水

流速：0.55 mL/min

离子色谱

分析柱：IonPac AS9-HC，2 mm

保护柱：IonPac AG9-HC，2 mm



浓缩条件

浓缩柱: IonPac AG9-HC, 4 mm

淋洗液: 8 mM 碳酸钠, 1.5 mM 氢氧化钠

流速: 0.25 mL/min

进样量: 750 μ L

检测器: 抑制型检测器, ASRS, 外加水模式

抑制条件

抑制电流: 100 mA

预期系统压力: 13.8 MPa (2000 psi) (含在线浓缩柱)

预期背景电导值: 20 μ S

溶液和试剂的配制

淋洗液

8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠混合液的配制:

将 16.80 g 0.5 M 碳酸钠溶液和 0.12 g 50 % (w/w) 氢氧化钠溶液直接加入到 900 g 脱气去离子水中 (电阻率不小于 17.8 M Ω -cm), 用去离子水稀释到 1000 g。将其转至淋洗液瓶中, 真空脱气 5 分钟。

200 mM 氢氧化钠 (AG10 捕获柱再生液):

将 16.00 g 50 % (w/w) 氢氧化钠溶液脱气后, 用去离子水 (电阻率不小于 17.8 M Ω -cm) 稀释到 1000 g, 加入到淋洗液瓶中。操作过程中要尽量避免空气中的二氧化碳污染 50 % (w/w) 氢氧化钠和去离子水。

标准溶液

标准储备液 (1000 mg/L):

使用戴安公司或者其它公司商品化的 1000 mg/L 的离子标准溶液。

工作标准溶液 (1 mg/L):

从各种阴离子储备溶液各取 1.00 mL, 用去离子水定容到 1000 mL, 得到混合标准工作溶液。



样品准备

此样品准备方法可以配制从 0.7 到 17.5 % (v/v) 的乙二酸溶液。我们可以选取与样品预计浓度近似的稀释液。配制 0.7 % (v/v)，在干净的 100-mL 的容量瓶中加入 90 mL 去离子水。在通风橱中操作，缓慢地小心滴加 1 mL (1.27 g) 70 % 的浓乙二酸溶液到去离子水中，并逐渐将酸混入水。通常情况下是加酸入水而不是加水入酸。定容至 100 mL。

用去离子水稀释各个样品，使它们的分析响应值在一个理想范围内 (<100 uS)。通过稀释标准工作溶液，配制至少三种浓度的标准曲线溶液。选择一个接近于样品预计浓度的范围作为标准曲线浓度范围。使用标准添加法（即在样品中添加样品离子浓度整数倍的一种或者几种标准溶液）可以降低浓乙二酸溶液对分析物电导值测定的干扰^[4]。在标准溶液中加入水，可以将浓乙二酸从 70 % (w/w) 稀释到 0.7 % (v/v)。下面公式给出了计算稀释液浓度 (mg/L) 的方法。

标准储备液浓度 (mg/L) × 标准储备液体积 (mL) = 标准稀释液浓度 (mg/L) × 标准稀释液体积 (mL)

100 mL 0.7 % (v/v) 乙二酸标准添加液的配制方法如下：

- 1, 配制 1000 µg/L 的氯离子和硫酸根离子混合标准液。
- 2, 按照表 1 中的体积值将此混合标准溶液加入到去离子水中。
- 3, 在 99.00 mL 稀释后的混合标准溶液和去离子水中，分别小心滴加 1.00 mL 70 % (w/w) 乙二酸溶液。

表 1 乙二酸标准添加液的配制方法

去离子水体积 (mL)	需移取 1000 µg/L 阴离子储备液体积 (mL)	阴离子浓度	0.7 % (v/v) 乙二酸溶液体积 (mL)
98	1.000	10	100
96	3.000	30	100
89	10.00	100	100
69	30.00	300	100

IonPac AG10 捕获柱的再生

AG 10 柱在使用前需要再生。空白试验的结果可以告诉我们何时需要再生。一般说来，一个月需要再生一次。但是也要取决于使用的去离子水的质量和设备的使用频率。在空白实验中，如果我们看到污染物在增多，这时 AG 10 就需要再生了。再生步骤如下：

- 1, 以 1.0 mL/min 速度泵入 AG 10 柱 200 mM 氢氧化钠溶液 50 分钟；
- 2, 使用去离子水以同样速度泵入 20 分钟。



方法讨论

此方法着重针对于检测浓乙二酸中痕量污染物离子如氯离子和硫酸根离子。分两步进行：首先使用离子排斥的方法（ICE）前分离，然后将分离收集的一部分样品进样，经过离子交换色谱方法进行分离。

离子排斥的分离机理是将离子化的物质从未离子化物质或者弱离子化物质中分离出来。这是因为在固定相表面附着的一层带负电荷水合层所起的作用。这个水合层被称为Donnan膜^[5]。在图 1 中，我们可以看到使用ICE-AS6 离子交换柱从 0.7 % (v/v)乙二酸中分离痕量阴离子的ICE分离机理的应用。这是采用离子排斥色谱进行分离并用非抑制型电导检测器进行检测而得到的色谱图。强酸离子，如氯离子和硫酸根离子，在 11 分钟左右的时候被洗脱，呈现一个小峰。而弱离子化乙二酸离子则被洗脱出峰较晚，并且呈现出一个巨大的峰。

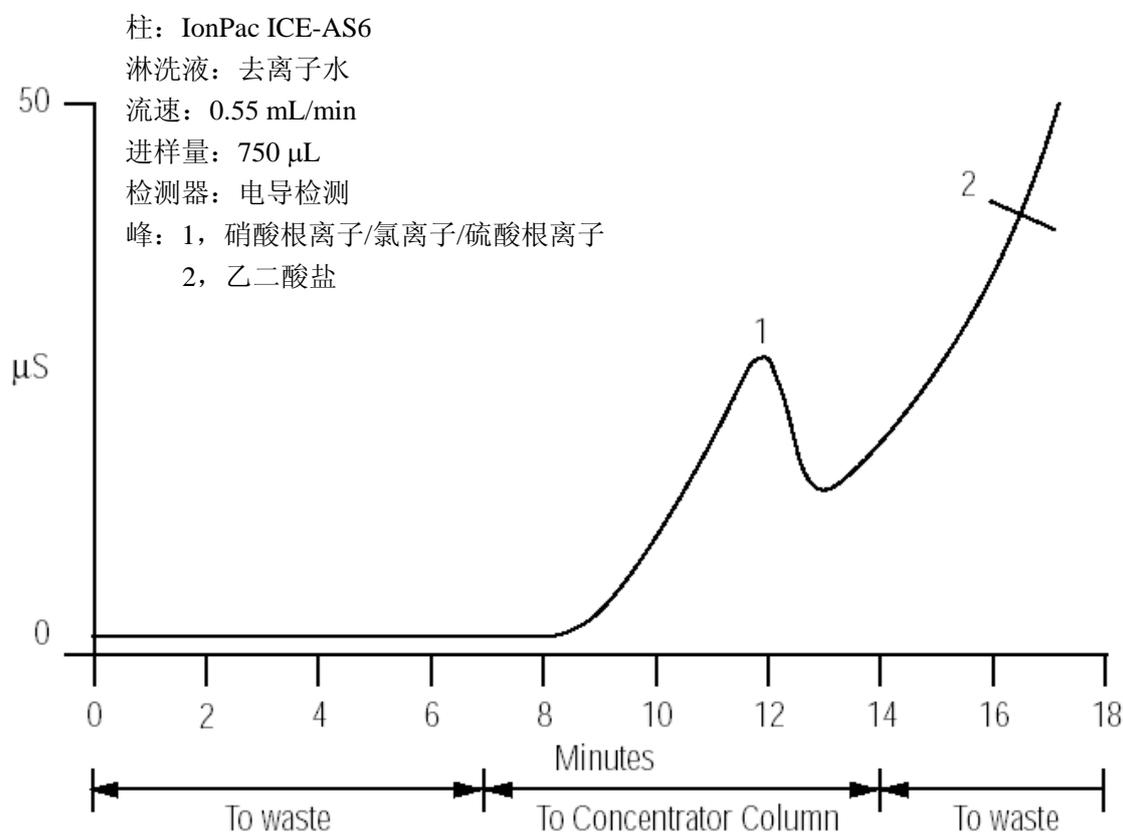


图 1 0.7 % 乙二酸盐的离子排斥分离

图 2-5 这一系列示意图给出了色谱系统的工作过程。浓乙二酸从加压储液罐中被装填到 750- μ L 的定量环（图 2）。我们使用压力为 34.5 KPa（5 psi）的氦气或者氮气推动样品从样品瓶中以约 1 mL/min（1.27 g/min）的速度流到定量环中去。这个技术确保了浓乙二酸样品



能够被准确地装载到定量环中去。先用 4 倍于定量环体积的样品液冲洗定量环是很重要的，这样可以保证定量环中全部是样品溶液^[6]。

0.7 % 的乙酸样品随着高纯水流入 IonPac ICE-AS6 柱。我们在 RP-1 泵后，使用 AG10 柱捕获去离子水中阴离子。任何水中的离子污染物都可能影响空白试验的结果。ICE 分离出的前 7 分钟的样品都直接被通入到废液中去（图 3）。然后将浓缩柱与 ICE 柱在线连接，来浓缩收集 7.0-14.0 分钟这一段的样品（图 4）。14 分钟后，我们再将 4-mm AG9-HC 浓缩柱与 2-mm AS9-HC 分析柱系统在线连接来分离剩余的浓的乙酸离子（图 5）。这样的时间安排，可以保证我们得到含有最低浓度乙酸盐的全部氯离子和硫酸根离子浓缩液。

离子交换色谱采用 AS9-HC 柱，8 mM 碳酸钠和 1.5 mM 氢氧化钠混合液等度淋洗进行分离。AS9-HC 的高容量允许进样这些高浓度样品，而不会造成过载。图 6 是采用 2-mm AS9-HC 对去离子水中阴离子分离的色谱图。在此色谱条件下，我们可以将乙酸盐和氯离子以及碳酸根离子很好的分开。

我们选用 2-mm 微孔柱，因为它的质量灵敏度比标准孔柱高 4 倍。因为我们需要小体积进样，所以样品装载速度加快。微孔柱还可以减小淋洗液的消耗，也可以减少废液的排放量。我们采用 50×4 mm 的 IonPac AG9-HC 离子交换柱来富集样品，而不使用 50×2 mm 的，是因为 4-mm 的柱子的柱容量比 2-mm 柱子高 4 倍，并且在微孔流速下，使用 4-mm 柱子的系统压力值比较低。把 4-mm 浓缩柱与 2-mm 分析柱系统连接使用，分离效果没有显著降低。

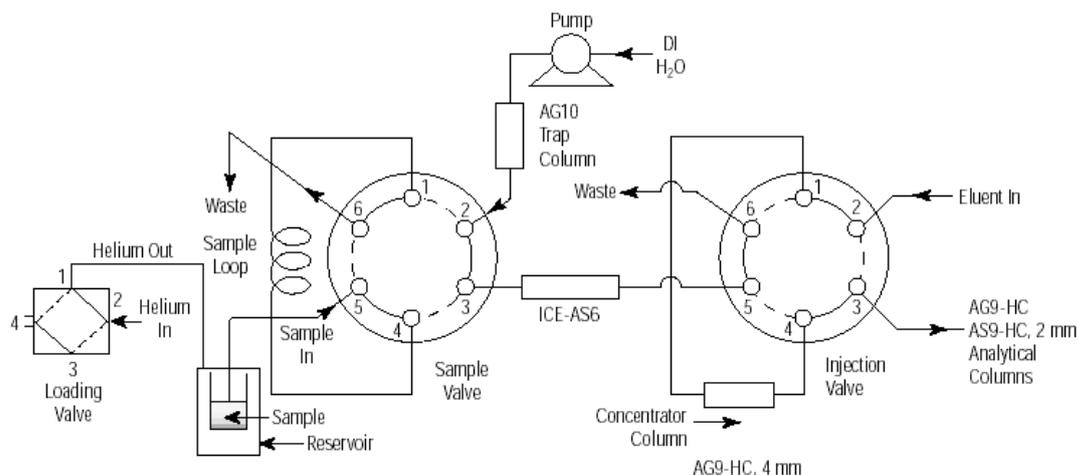


图 2 装载到定量环

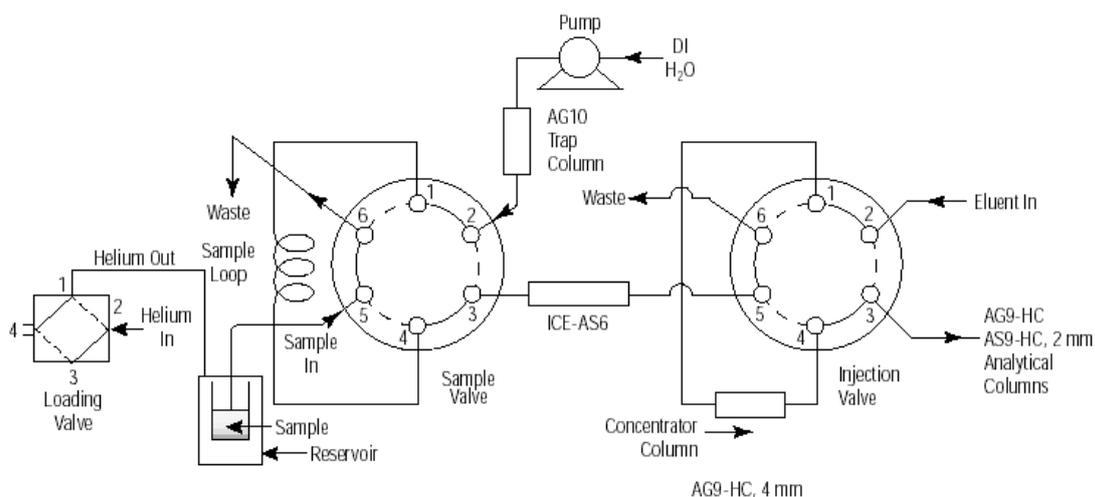


图 3 ICE 分离出的第一个时间段 (0.0-7.0 分钟), 进入废液

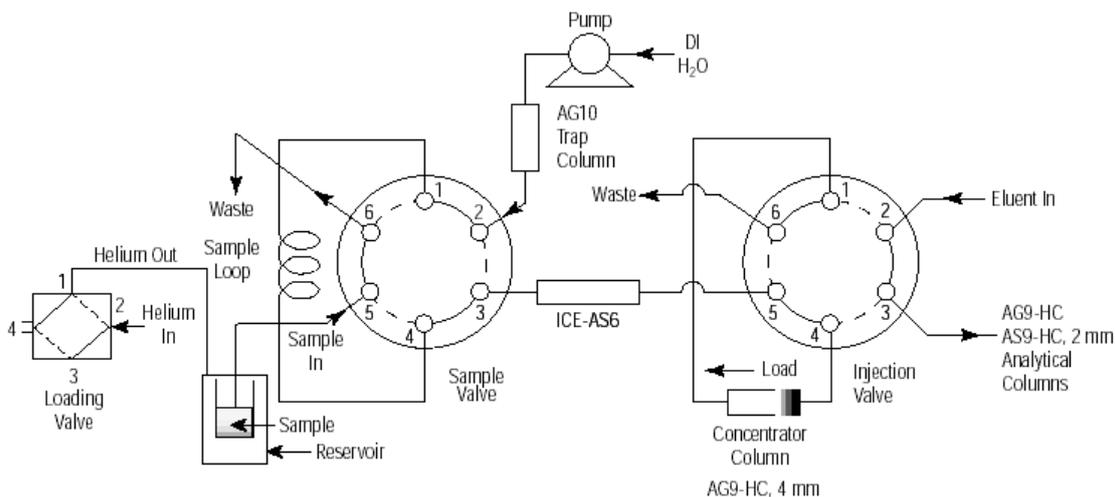


图 4 富集 ICE 分离中所需的片断 (7.0-14.0 分钟)

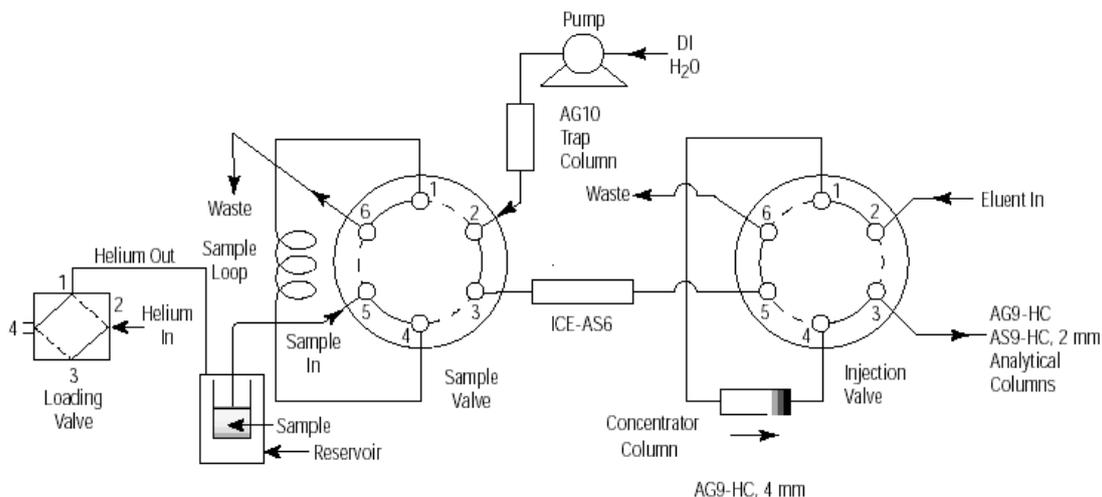


图 5 分离强保留的离子



在离子色谱分离时，我们用去离子水冲洗 ICE-AS6 和连接管路，确保下次分析中没有先前样品中的残留的污染。为了减小样品的损耗，PeakNet 中的方法在 2.90 分钟的时候，也就是有足够的样品进入定量环后，停止向样品瓶中通氮气。

系统准备和测试

图 2-5 中的系统构造图和表 2（系统构造中各个管路的类型和长度）描述了本分析分离系统的构成。色谱硬件可以分为两个部分：使用 ICE-AS6 进行的离子排斥预处理部分和使用 AS9-HC 进行的离子交换色谱分析部分。

表 2 乙二醇中痕量阴离子测定管路构造细节

连接点	管路描述	长度 (cm)	备注
ICE 出口到进样阀接口 5	绿色 0.75 mm (0.030 英寸)	30	-
ICE 入口到样品阀接口 3	绿色 0.75 mm (0.030 英寸)	70	-
样品阀接口 1 到接口 4	绿色 0.75 mm (0.030 英寸)	165	750- μ L 定量环
AG9-HC 到进样阀接口 4	红色 0.125 mm (0.005 英寸)	3	越短越好
AG9-HC 到进样阀接口 1	黑色 0.25 mm (0.010 英寸)	25	-
进样阀接口 3 到分析柱	红色 0.125 mm (0.005 英寸)	3	越短越好

离子交换色谱系统

- 1, 根据快速启动手册（包括 ASRS 说明书和故障排除指南，Dionex 文件 031368-02）对阴离子 SRS 抑制器进行使用前准备。
- 2, 用一根红色的 0.125-mm (0.005 英寸) 的红色管路将 2-mm AG9-HC 和 AS9-HC 连接好。为了减小死体积，应采用尽量短的管路。另外要保证管路两端都没有扭曲。
- 3, 截取 9.9-cm (3.9 英寸) 黑色 PEEK 管 (0.25-mm, 0.010 英寸)，用来制作一个 5- μ L 的定量环。
- 4, 将此 5- μ L 定量环安装在离子色谱分析系统中进样阀的 1 号和 4 号接口中间。
- 5, 将 ASRS 抑制器安装好并依照 SRS 手册将其接为外加水模式。
- 6, 让淋洗液流过 2-mm AG9-HC 和 AS9-HC 分析柱装置。预计的背景电导值大约为 20



μS。(注意：对于痕量分析来说，至少需要 5 个小时时间来让系统达到稳定的背景电导。)

- 7, 进一针低 ppm 级的标准溶液来重复柱检测色谱图，以期找到最理想的操作条件。
- 8, 取下 5-μL 定量环，将一根 4-mm IonPac AG9-HC 柱接在原定量环位置。确认柱子上箭头所指的流路方向为从进样阀接口 1 到接口 4。从柱子出口到接口 4 之间的管路越短越好。
- 9, 将离子色谱系统的阀设定好，使 4-mm AG11-HC 浓缩柱与 2-mm AG9-HC 保护柱 AS9-HC 分析柱装置在线连接好。检查系统是否有漏液。当流速为 0.25 mL/min 时这三根柱子的预计系统压力为大约 13.8 MPa (2000 psi)。

进行样品预处理使用的离子排斥系统

这部分将介绍用来进行预处理的离子交换系统的准备方法。为了能够成功完成这个分析实验，我们需要使用和表 2 中类型和长度都一样的管路。改变管路的长度，将会造成从 ICE-AS6 中收集并流入 AS9-HC 浓缩柱的组分有所变化。

- 1, 截取一段 165-cm (66 英寸) 的绿色 PEEK 管路 (0.75 mm, 0.030 英寸)，用来制作 750 μL 的定量环。将定量环安装在样品阀的接口 1 和接口 4 之间。
- 2, 依照“IonPac AG10 捕获柱再生”这一章节，预备 AG10 捕获柱。(警告：在将 AG10 与系统连接前，确定系统管路中绝对没有氢氧化钠。因为 ICE-AS6 与氢氧化钠淋洗液不兼容。)
- 3, 从 RP-1 泵到样品阀接口 5 之间的所有管路都应使用内径 0.75 mm (0.030 英寸) 的 PEEK 绿色管路。将 AG10 与 RP-1 泵的出口相连。
- 4, 将 ICE-AS6 柱出口与进样阀 5 号接口用一段 70-cm 长的绿色管路连接好。用 30-cm 长的绿色管路将样品阀 3 号接口与 ICE-AS6 的进口连接好。
- 5, 检查看到，当去离子水流入 RP-1 泵后，头压大约为 34.5 KPa (5 psi)。
- 6, 用 0.75-mm (0.030 英寸) 的绿色管路将试剂瓶出口与样品阀接口 5 连接好。
- 7, 将样品阀接口 6 用绿色管路通向废液缸。
- 8, 向试剂瓶中通入约 34.5 KPa (5 psi) 的氦气
- 9, 开始时先用装有去离子水的试剂瓶替代样品瓶，用去离子水冲洗样品管路中所有的痕量污染。
- 10, 通过 RP-1 泵上的刻度盘将流速调为 0.55 ± 0.02 mL/min。在测量流速时应把 4-mm AG9-HC 浓缩柱移除。通过计算进样阀接口 6 的流出废液速度来测量流速。流速是否稳定是影响此方法成功与否的重要因素。
- 11, 在移除 4-mm AG9-HC 的情况下，以 0.55 mL/min 的速度泵入去离子水大约 1 小时，是去离子水通过 ICE-AS6 到废液缸。这样可以将 0.4 mM 的全氟丁酸存储液清洗出



系统。硫酸根经常在空白中被检测出来。

- 12, ICE-AS6 还可以被进一步处理。我们可以先用 100 mM 的乙二酸以 0.55 mL/min 的速度冲洗 2 个小时, 再用电阻率为 17.8 MΩ-cm 的去离子水冲洗 1 小时。这样可以将第一针中的硫酸盐浓度降为 50 μg/L 甚至更低。持续观察空白实验结果, 尤其是在系统空闲 2 天或 2 天以上的时候。
- 13, 按照图 7 中的线路图, 将 GP50 与 AC2 线路连接好。确保在电压输出时的充电状态下, 泵在 off 的位置。
- 14, 将 RP-1 泵与 AC2 的 1 号出口接好, 将气控装置 (CAM) 与 AC2 的 2 号出口相连。
- 15, 将 CAM 上不同颜色的导气管连好 (参看图 7)。一个低压控制滑阀可以利用直接通向 CAM 的 689 KPa (100 psi) 的大气压, 将通往储液罐的氦气气流流速控制在 34.5 KPa (5 psi)。
 - (1) 红色管路直接通向大气;
 - (2) 黄色管路位于滑阀顶端的铁丝口相连 (定位槽标于阀的顶部);
 - (3) 绿色管路位于滑阀底端的铁丝口相连;
- 16, 将滑阀上的各个端口连接如下:
 - (1) 端口 1—氦气出口, 与储液罐相连;
 - (2) 端口 2—氦气入口;
 - (3) 端口 3—封闭;
 - (4) 端口 4—打开;
- 17, 确定通过 1 号继电器, 可以控制 RP-1 泵的开关。同样, 确定通过 2 号继电器, 可以控制通入储液罐氦气的开关。
- 18, 为了降低空白实验中的硫酸根离子含量, 可以连续隔夜地往 ICE-AS6 中泵入去离子水。

前处理:

离子排斥色谱:

柱: IonPac ICE-AS6

淋洗液: 去离子水

进样量: 750 μL

流速: 0.55 mL/min

离子交换色谱:

分析柱: IonPac AS9-HC, AS9-HC,
2 mm

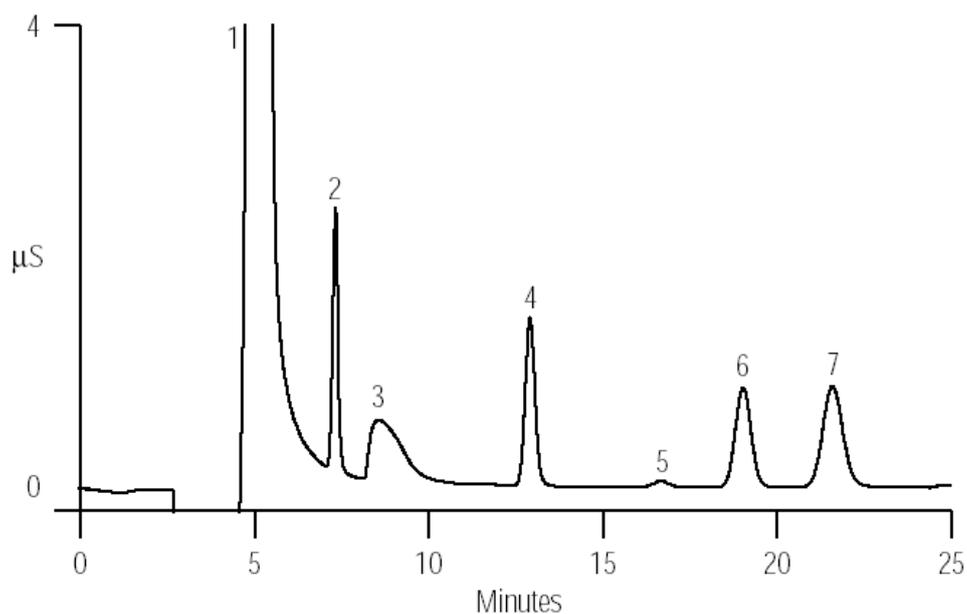
浓缩柱: IonPac AG9-HC, 4 mm

淋洗液: 8.0 mM 碳酸钠 /1.5
mMNaOH 混合液

流速: 0.25 mL/min

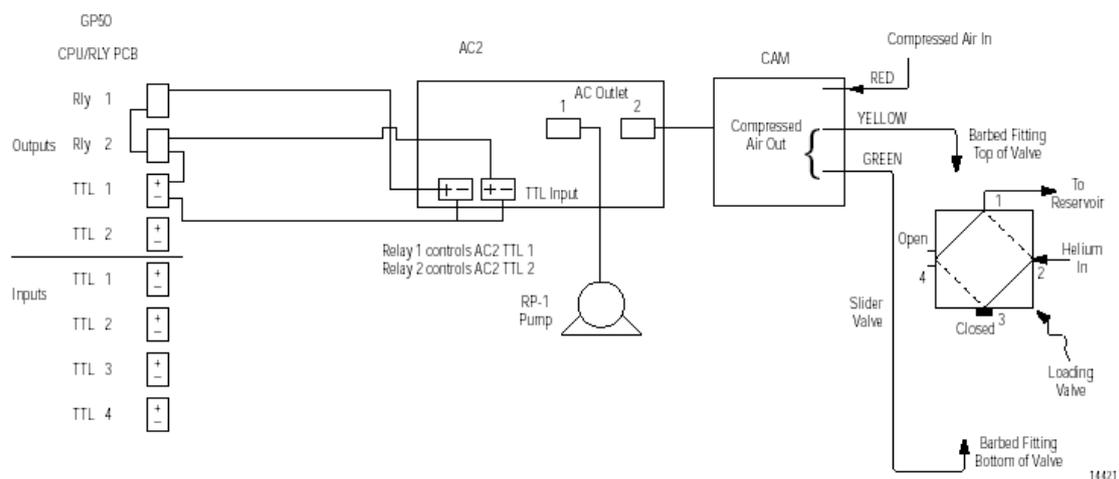
检测器: 抑制型电导检测器
ASRS-ULTRA, 自动抑制,
外加水模式

峰: 1, 氯离子	- μg/L
2, 氯离子	30
3, 碳酸根	-
4, 硝酸根	100
5, 未知峰	-
6, 硫酸根	187
7, 磷酸根	150



14101

图 6 去离子水中的痕量阴离子检测



14421

图 7 AC2 与 CAM 的连接线路

系统操作

当所有的设备都准备好以后，就可以进行实验分析了。

- 1, 载入 PeakNet 工作站中的方法（见表 3）
- 2, 让去离子水充满 750- μ L 定量环。利用氦气的压力将试剂瓶中的去离子水样品推入到定量环中（见图 2）。
- 3, 进样去离子水，得到空白结果。可能需要多进几针水才能够将系统中的污染物冲洗干净。



- 4, 参照先前样品准备部分所描述, 将 70 % (w/w) 的浓乙二酸稀释到 0.7% (v/v)。使用浓乙二酸时的操作警告。请参看适用的实验器材安全数据单 (MSDS), 以获得更多的细节, 如保护器具、药品反应性能、储藏、遗弃和对健康的影响。
- 5, 稀释后的 0.7 % (v/v) 的乙二酸, 可以直接进样到 750 μL 的定量环中。通过收集样品前处理阀的 6 号接口流出的液体, 可以确认定量环中是否已经充满样品。进样至少 4 倍于定量环容量的样品, 可以保证已经样品已经充满定量环。在进行离子色谱分离时, 试剂储存瓶可以将样品推入到定量环中去。在 34.5KPa (5 psi) 的压力下, 3 mL 乙二酸可以在 2.90 分钟内被推入到定量环中。
- 6, 确保 RP-1 泵的泵出流速稳定在 0.55 ± 0.02 mL/min。我们可以从图 8 中的色谱图看出, 当流速过快或者流速过慢时产生的结果。当流速过慢时, 我们从 ICE 分离中所收集的样品不足, 这样就会造成分析物回收率过低。将流速从 0.55 mL/min 降到 0.50 mL/min 后, 我们可以看到氯离子的响应值降低了一半。当流速过快时, 我们则收集到过量的 ICE 分离物, 导致乙二酸盐、氯离子和碳酸根离子的分离度降低。
- 7, 其它的因素也可能对 ICE 预分离的效果和重现性造成影响。改变方法中收集分离组分的时间 (7.0-14.0 分钟) 将会改变进入浓缩柱的样品中被测物离子和其它干扰离子的浓度。改变样品进样体积也会影响 ICE 分离的效果。方法的发展需要综合考虑各方面因素的变化。

表 3 PeakNet 浓乙二酸分析方法

总时间 (min)	ICE 时间 (min)	IC 时间 (min)	进样阀状态	色谱柱阀状态	继电器 2	A %	参考图	评述
初始	-	-	进样	进样	开	100	-	-
0.00	-	-	进样	进样	关	100	2	装载样品到定量环
2.90	-	-	进样	进样	开	100	3	结束装样
3.00	0.00	-	进样	装样	开	100	-	ICE 分离开始
10.00	7.00	-	装样	装样	开	100	4	将 ICE 分离的收集组分进入到浓缩柱中
17.00	14.00	0.00	进样	装样	开	100	5	开始 IC 分离, 浓缩柱在线



47.00	-	30.00	进 样	装 样	开	100	5	结束 IC 分离
-------	---	-------	--------	--------	---	-----	---	----------

前处理:

离子排斥色谱:

柱: IonPac ICE-AS6

淋洗液: 去离子水

进样量: 750 μ L

离子交换色谱:

分析柱: IonPac AG9-HC, AS9-HC, 2 mm

浓缩柱: IonPac AG9-HC, 4 mm

淋洗液: 8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠
混合液

流速: 0.25 mL/min

检测器: 抑制型电导检测器
ASRS-ULTRA, 自动抑制外
加水模式

峰: 1, 乙二酸盐

2, 氯离子

3, 碳酸根

4, 硫酸根

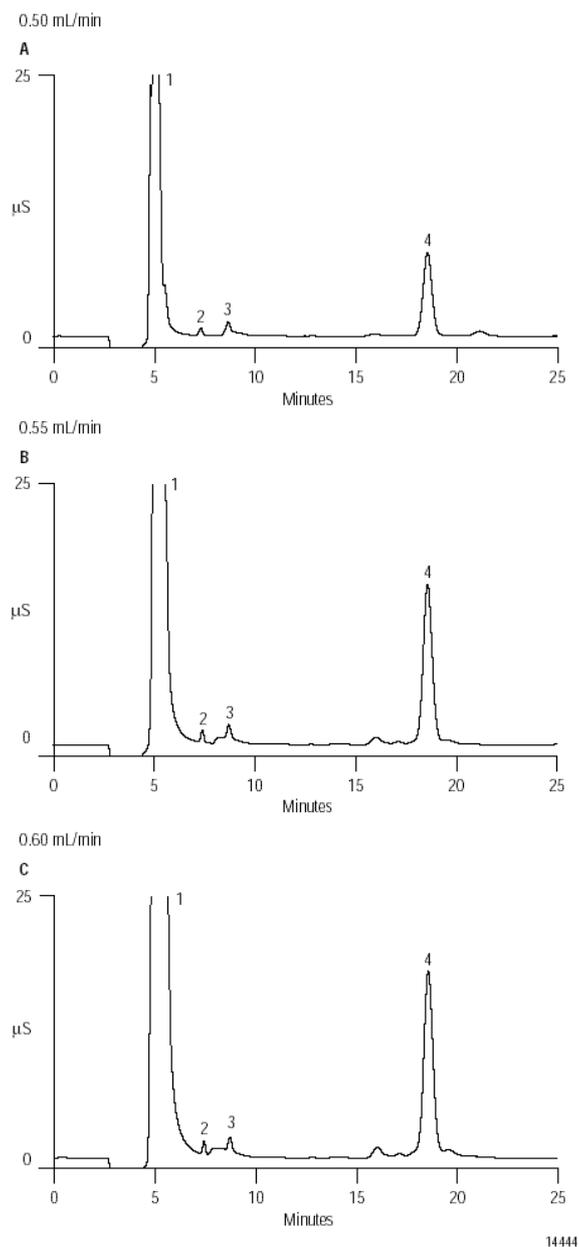


图 8 流速对 ICE 分离的影响

结果与讨论

我们以去离子水做为空白进样。这样我们可以用色谱的方法得到污染物的背景水平。在去离子水空白进样中，唯一比较明显的污染物离子就是浓度约 $130 \mu\text{g/L}$ 的硫酸根离子。这个浓度值是根据去离子水中硫酸根离子的标准曲线得到的。在用去离子水冲洗色谱柱后，连续 25 次进样 24.5 % 乙二酸可将空白试验中硫酸根离子的浓度降为 $30 \mu\text{g/L}$ （如图 9 所示）。最终乙二酸中硫酸根离子的浓度值，将用实际测量值，减去在水中的检测值得到。



前处理:	流速: 0.25 mL/min
柱: IonPac ICE-AS6	检测器: 抑制型电导检测器
淋洗液: 去离子水	ASRS-ULTRA, 自动抑制外加水模式
流速: 0.55 mL/min	峰: 1, 氟离子 - $\mu\text{g/L}$ (ppb)
进样量: 750 μL	2, 碳酸根 -
离子交换色谱:	3, 未知峰 -
分析柱: IonPac AS9-HC, AS9-HC, 2 mm	4, 硫酸根 32
浓缩柱: IonPac AG9-HC, 4 mm	
淋洗液: 8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠混合液	

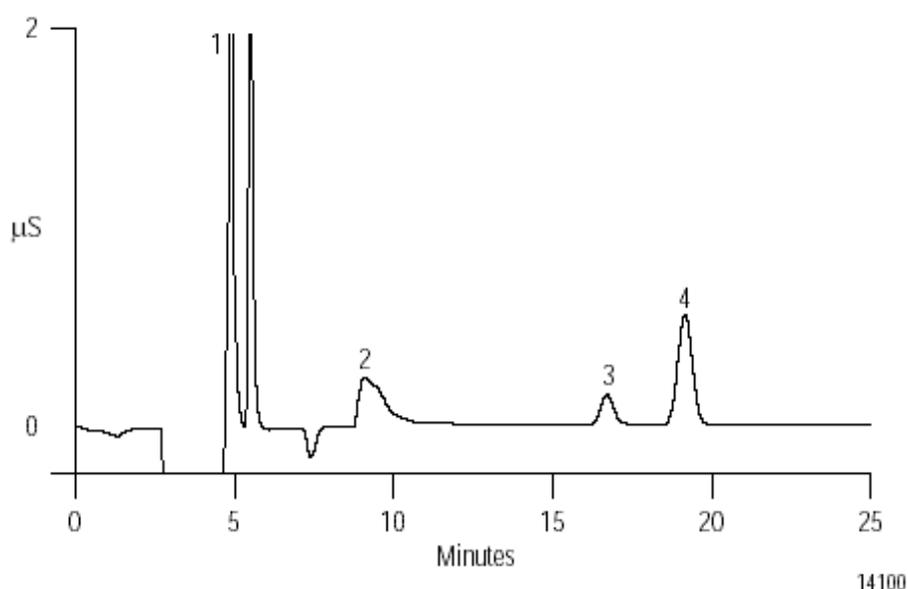


图 9 系统空白色谱图

图 10 是一张对将 70 % (v/v) 乙二酸稀释 100 倍得到进行分析的色谱图。巨大的乙二酸盐离子峰被很好地与氯离子峰分开。使用 8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠淋洗液可以将氯离子和碳酸根很好的分开。使用对氢氧根有选择性的柱子如 IonPac AS10 或者 AS11 走梯度, 可以增加氟离子和氯离子的分离度。这个方法的缺点是将分离时间增至 75 分钟。所以均衡分离效果和分析时间这两个因素, AS9-HC 柱是最好的选择。

为了验证乙二酸中其它被测物浓度的准确性, 我们在由 70 % 乙二酸盐溶液中添加一些较高浓度的氯离子硫酸根离子。我们用 10, 30 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的氯离子、硝酸根离子和 300, 1000 和 3000 $\mu\text{g/L}$ 的硫酸根离子的标准添加做标准曲线, 呈现良好的线性, r^2 值都在 0.999 以上。

通过这个标准曲线, 我们可以计算得到标准添加 20 $\mu\text{g/L}$ 的氯离子和 500 $\mu\text{g/L}$ 的硫酸根离子时样品的回收率, 如表 4 所示。



表 4 0.7 % (v/v) 乙二醇中痕量阴离子添加回收率的计算

阴离子	乙二醇空白实验 ($\mu\text{g/L} \pm$ 标准偏差) *	添加量 ($\mu\text{g/L}$)	检出浓度减去空白 中浓度($\mu\text{g/L} \pm$ 标准 偏差)	回收率 (%)
氯离子	10 ± 0.2	20	21 ± 0.3	105
硫酸根根	340 ± 3.0	500	558 ± 6.7	112

共计 7 次进样

我们通过将乙二醇稀释液到 0.7 % (v/v) 后进样, 来衡量这个方法的精密度。连续 7 次进样所得的氯离子浓度硫酸根离子浓度分别为 $11 \mu\text{g/L}$ 和 $560 \mu\text{g/L}$, 相对标准偏差均小于 10 %。方法的检测限 (MDLs), 是由 7 次重复进样而得到的阴离子分析物浓度的标准偏差, 乘以置信水平在 99.5 % 的 t 值获得。氯离子和硫酸根离子的检测限都在较低的 $\mu\text{g/L}$ 级 (ppb) 范围内。如表 5 所列。

表 5 0.7 % (v/v) 乙二醇中痕量阴离子的方法检测限

阴离子	方法检测限 ($\mu\text{g/L}$)
氯离子	0.64
硫酸根离子	4.2

方法检出限 = (SD) \times (t_s)_{99.5%}, 其中 (t_s) 为 n=7 时单边研究 t 检测分布值

注意

当使用浓乙二醇时一定要注意。请参看适用的实验器材安全数据单 (MSDS), 以获得更多的细节, 如保护器具、药品反应性能和对健康的影响。用质量最好的去离子水来配制标准溶液和淋洗液。任何在去离子水中的离子污染物都可能对结果造成重大影响。在进样到进样阀前, 我们推荐使用聚四氟乙烯贮液瓶存放浓酸样品。任何容器在使用前需用电阻率不小于 $17.8 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 的去离子水浸泡至少 24 小时。最好能够将所有进行痕量离子分析的容器在不使用时都灌满去离子水。去离子水中硫酸盐的浓度应该进行规则测定。

一个方法的成功与否, 取决于 RP-1 泵是否能够提供稳定的流速, 以至于能否从 ICE-AS6 后收集正确的组分。实验证明, $0.55 \pm 0.02 \text{ mL/min}$ 是最理想的流速。如果往装去离子水的容器中通入的压力不足 34.5 KPa (5 psi), RP-1 泵则不能给出我们所需要的流速。

周期性地冲洗装载样品用的流变阀。因为残留的乙二醇可能结晶在管路中并造成管路的堵塞。另外, 样品中含有杂质也可能造成色谱柱柱容降低。这将会造成系统压力的增高和样品保留时间的提前。请参看 *IonPac AS9-HC 柱安装和故障排除指南* 以获取更多的信息。

不要让浓乙二醇留置在定量环和样品管路中超过 6 小时。因为 PEEK 材料的管路如果过



长时间接触浓酸的话，将会降解。

前处理：

柱：IonPac ICE-AS6

淋洗液：去离子水；流速：0.55 mL/min

进样量：750 μ L

离子交换色谱：

分析柱：IonPac AG9-HC, AS9-HC, 2 mm

浓缩柱：IonPac AG9-HC, 4 mm

淋洗液：8.0 mM 碳酸钠/1.5 mM 氢氧化钠混合液

流速：0.25 mL/min

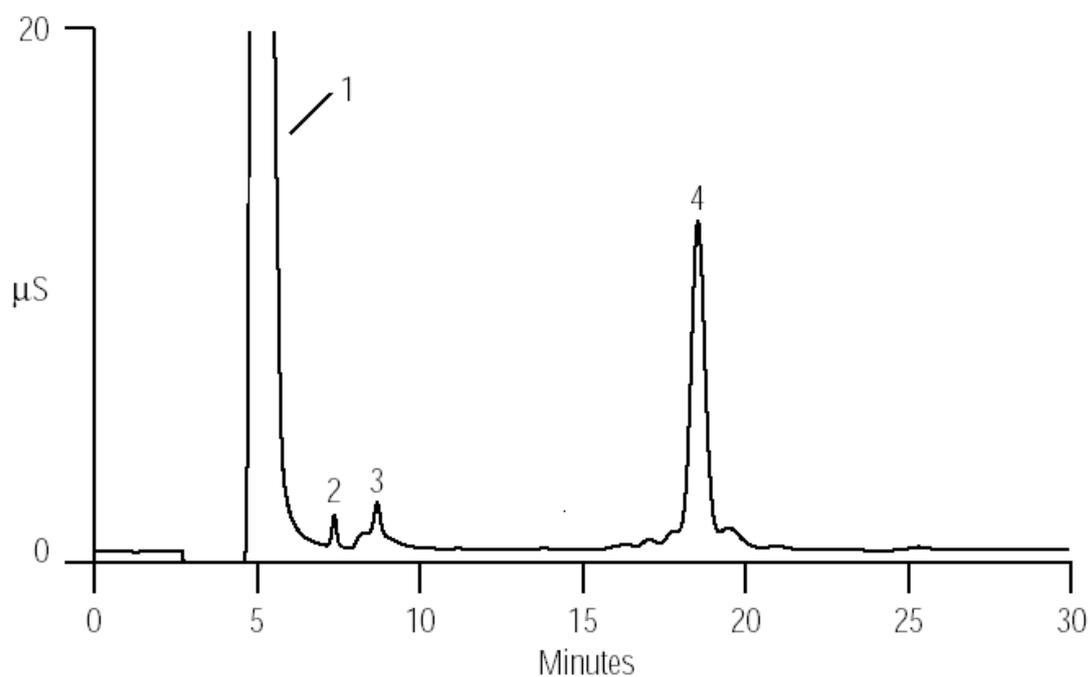
检测器：抑制型电导检测器 ASRS-ULTRA，
自动抑制外加水模式

峰：1，氟离子 - μ g/L (ppb)

2，碳酸根 10

3，未知峰 -

4，硫酸根 336



14102

图 10 高纯度乙二醇中痕量阴离子的测定

参考文献

1. Sinclair, J.D. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 89–95C.
2. Dunn, M. *LCGC* **1989**, *7*, 138–139.
3. Watanabe, K. Presented at the International Ion Chromatography Symposium, Dallas, TX, October 1995; Poster 66.
4. Bader, M. *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 730.



5. Weiss, J. Ion Chromatography, 2nd Ed., VCH, Weinheim, Germany, 1995, 209–210.
6. “Troubleshooting Guide for HPLC Injection Problems”, Rheodyne: Cotati, CA, 1992

供应商名单

- 1, Fisher Scientific, 711 Forbes Ave., Pittsburgh, PA15219-4785, USA. Tel: (800) 766-7000
- 2, VWR Scientific, P.O. Box 7900, San Francisco, CA94120, USA. Tel: (800) 932-5000
- 3, Lab Safety Supply Inc., P.O. Box 1368, Janesville, WI53547-1368, USA. Tel: (800) 356-0722