

戴安 (DIONEX) 园地

AN69 螯合离子色谱法测定复杂基体中的铝

复杂基体中痕量金属的测定是一项分析难度很大的挑战。干扰物浓度高, 加上浓度和检测方案都不确定, 造成许多组分的检出限受到严重影响。下面提出的技术——螯合离子色谱, 成功地应用于大量过渡金属及其之后金属的测定。

螯合离子色谱是将选择性螯合浓缩与分离和检测相结合的一项技术。螯合离子色谱可将高浓度基体盐、酸或碱中的铝预浓缩。在选择性浓缩之后, 铝被洗脱到阳离子交换柱上进行分离。选择性检测通过 Tiron 柱后衍生, 在 UV 310nm 完成。可用于废水、组织/生物样品、土壤、地下水/地表水、海水/盐水、高纯酸、碱和盐等的分析。

本文描述的方法扩大了这项技术的应用范围, 测定了复杂基体中的铝。

1 试剂制备

0.75mol/L H^+ 盐酸 将 62ml (73.8g) 痕量金属级浓盐酸置于 500ml 水中, 混合稀释至 1L。使用前脱气。

Tiron 柱后衍生试剂 在 RIM 试剂输送装置中制备柱后试剂, 为减少污染, 在通风橱中进行。将 206ml (186g) 痕量金属级氢氧化铵加到 200ml 水中。混合, 缓慢加入 172ml (180g) 痕量金属级醋酸 (警示: 溶液很热!), 然后加入 98mg Tiron (4,5-二羟基-1,3-苯二磺酸, 一水合磷酸氢二钠) 到溶液中, 并混合溶解。用去离子水稀释至 1L, 超声搅拌脱气。使用前冷却。

2 色谱条件

浓缩柱: MePac CC-1 (P/N 042156-2pack), 捕获柱: MePac CC-1, 分析柱: IonPac CS-5 (P/N 37028), 淋洗液: 0.7mol/L H^+ 盐酸, 流速: $1\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 螯合浓缩试剂: 2mol/L 超纯醋酸铵, 柱后衍生试剂: 0.3mol/L Tiron, 3mol/L 醋酸铵, 柱后流速: $0.5\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱后混合: 膜反应器 (P/N 035354), 反应管: P/N 036036 或 039349, 反压调节器: 100psi (P/N 039760)。

3 标准和样品制备

所有样品和标准分析前必须缓冲到 pH 5.5。在所有样品和标准中加入等量的超纯 2mol/L 醋酸铵。加入用于缓冲特殊样品的醋酸铵体积的大小取决于样品的 pH 值。中等 pH (2—10) 样品通常只要求加入 20% 缓冲液即可调节到 pH 5.5。强酸性样品则需要 50% 2mol/L 醋酸铵调节到 pH 5.5。某些情况下, 在缓冲样品之前要稀释样品。标准和空白加入缓冲液的量与加到空白中的量一样。这样背景或空白才能一致。

当基体中含有高浓度盐 (特别是高浓度磷酸盐) 和/或络合剂进行分析时, 铝加标回收数据合理。铝加标回收率低的基体应稀释再分析。

进行所有痕量操作时, 要注意防止污染。铝在大多数实验室是很常见的。避免使用移液管和其它玻璃容量器具。试剂和样品的制备用重量法可减小污染。

4 系统准备与安装

图 1 的阀动图为螯合离子色谱系统的组件。螯合离子色谱要用三个泵。梯度泵 (GM) 控制螯合浓缩液, 执行时间和阀切换功能。一个脉冲阻尼 DQP 泵用于输送 0.75mol/L H^+ 盐酸淋洗液, 另一个 DQP 泵用于装样。运转螯合离子色谱系统需要两个四通阀 (双烟道)。样品浓缩装置 SCM 由两个 DQP, 一个脉冲阻尼器和阀组成。梯度系统由两个 GM, 一个 DQP 和两个阀组成。

工厂中配置 SCM 是用于 IC/ICP 接口。SCM 手册中包括一个程序可将 SCM 转成螯合离子色谱系统浓缩装置。下面的程序与 SCM 手册中的程序相似, 但管路有些变化。

(1) 为了变成螯合离子色谱, 需要去掉 SCM 中阀的液体管路。保存好这些管路, 以便以后重新恢复这台仪器的应用。不要改变 SCM 的气体流路。

- (2) 将 DQP 泵与 SCM 左后面的脉冲阻尼器放在一起。DQP 输送 $0.75\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸淋洗液，因此称为淋洗液泵。另一个 DQP 泵放在 SCM 右后方，用于装样。位置图和管路图见图 1。
- (3) 四个阀横穿置于 SCM 前面。左起三个阀由 GPM 上的 V5 驱动器（或 load/inject）控制，右起远处的阀定为阀 6（V6），由 GPM 上的 V6 驱动器控制。SCM 上只有左起和右起远处的阀应用于本实验。两个中间的阀虽然由 V5 驱动器控制，但不需使用。因此左起远处的阀被定义为阀 5（V5），右面的称为阀 6（V6）。
- (4) 按照图 1 所示，将步骤 1 中去掉的管路重新连接。只有两条线路应经 SCM 通过前面板，即 GPM IN 和 VDM 出口。所有其它连接线路应通过后面板上带有标记的端口。
- (5) 从 GPM 连接至 SCM 前面板，应通过 SCM 上的 MetPac CC-1，然后到 V6。如图 1 所示。注意本方法中使用了两个 MetPac CC-1 柱。连接在 GPM 和 SCM 之间的 MetPac CC-1 是捕获柱，其功能是捕获超纯醋酸铵中的残余金属。用了 $20\text{L } 2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵后要清洗捕获柱。（用 $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ ，以 $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 清洗 10min 再生捕获柱用 $20\text{mL } 2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵。）
- (6) 将管路从反应管经 SCM 前面板到 VDM 连接。连接 VDM 到废液。不要用任何反压装置。
- (7) 两个废液管必须连接至 SCM 后面板上的端口。一根从两个阀连接至废液口。100psi 背压调节器（P/N 039760）应连至这两个废液管（见图 1）。从 V6 废液管连至后面板 GPM OUT 出口。另一个废液管（从 V5）被连至 SAMPLE OUT 的标记端口。背压调节器应安装在端口之前的 SCM 里或废液管末端。
- (8) 淋洗液泵进料线路应连接至 WATER IN 标记端。连接管尺寸为 $1/8$ 英寸（ID）Teflon。一条线路从淋洗液瓶经同一端口连至 SCM。淋洗液瓶必须维持 $5\text{--}7\text{psi}$ 的压力。
- (9) 样品泵的进料线路应用 0.037 英寸（ID）管路连接至 SCM 后面板上 SAMPLE IN 进口。样品管路也是 0.037 英寸（ID），从 SAMPLE IN 端口连至样品储存罐。

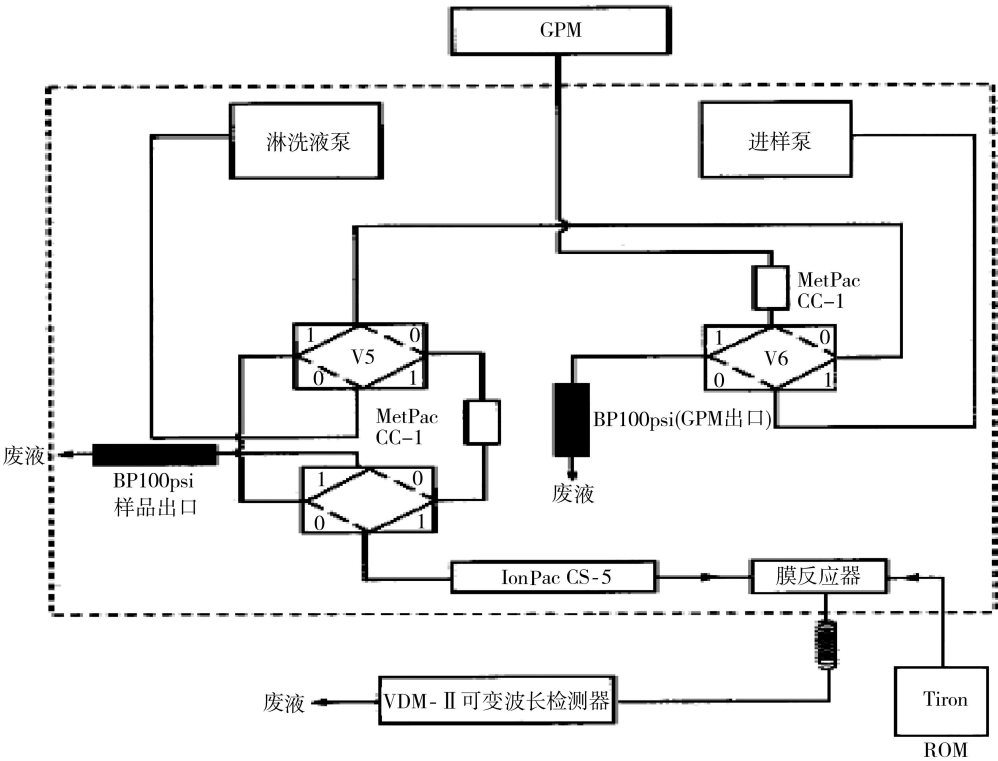


图 1 整合离子色谱流程图

5 程序：运转整合离子色谱

浓缩和分析多种基体中铝的整合离子色谱系统是半自动体系。样品和标准在浓缩前需要缓冲。制备过程见“标准和样品制备”。运转步骤如下：

- (1) 初始淋洗液浓度 $0.75\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，VDM 废液管出口流速 $1.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。柱后衍生试剂输送系统加压，约升至 50psi 从废液管 3 核查流速，并调整 RDM 压力，直至盐酸流速 $1.5\text{--}1.0\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，Tiron 流速 $0.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。建议每天开始流速为 $1.5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，并对 RDM 压力做必要的调整。注意：打开柱后系统压力前总有淋洗液流过。同样，关闭时，在关掉淋洗液泵前关闭柱后压力。可以在关闭前用淋洗液清洗所有的柱后试剂系统管路。

- (2) 系统平衡至少 20min 平衡系统开始时, 驱动阀 2 或 3 次, 然后让它们处于 GPM 程序第一步的特定位置 (见下面步骤 6)
- (3) 用下面的 GPM 程序, 启动 GPM 泵. 程序设定泵入去离子水到废液, 流速 0.5 mL min^{-1} , 此时将样品装样. 系统处于 standby 备用状态.
- (4) 填装样品或标准, 阀状态 $V5=1$ (或 inject 进样), $V6=0$ 进样泵将清洗 SCM 管路, 但不浓缩样品. 核定 GPM OUT 废液管出口流速, 调节装样泵流速约为 $3\text{--}4\text{ mL min}^{-1}$. GPM 时间 = 2.2min 时, 阀状态 $V5=0$ $V6=1$, 样品浓缩到 CC-1 柱上. GPM 程序浓缩样品 3min, 可根据需要增减时间. GPM 装样时间 $t=5.3\text{ min}$ 时, 样品泵被关掉.
- (5) 装样泵在开始分析时应打开. 没有样品浓缩, 但有样品通过管路时, 阀处于备用状态. 不考虑样品泵, 样品在阀状态 $V5=0$ $V6=1$ 时只浓缩.
- (6) 浓缩的铝进样开始在 7.4 min 虽然有意义的数据在 7.4 min 才开始, 但每一步操作的数据采集系统仍在 0.0 min 开始. 此外, 如果所使用的是自动数据采集系统 (如 AF450), 采集数据在 GPM $t=7.4\text{ min}$ 开始. 图 2 色谱图数据由 $t=7.4\text{ min}$ 开始采集而得. GPM 程序如下: 洗脱液 1 = H_2O (去离子水, $18\text{ M}\Omega$), 洗脱液 2 = 2.0 mol L^{-1} 醋酸铵 (超纯).
- GPM 程序: 参考图 1.

6 AN69整合离子色谱法测定复杂基体中的铝

本文描述的方法是对复杂基体中的铝进行测定. 复杂基体是指任何含有干扰分析物的基体. 分析复杂基体中的许多分析物, 其检出限用传统的分析技术都受到严重影响. 例如, 大量的碱金属和碱土金属会干扰离子色谱或原子荧光色谱法测定铝. 用选择性离子交换物质, 如螯合树脂, 铝可以被选择性预浓缩, 而碱金属和碱土金属被洗脱至废液. 样品的预处理称为预浓缩. 传统的离子交换浓缩方法对同一价态的离子不具有典型的选择性, 与之不同, 螯合浓缩是选择性浓缩方法.

铝的选择性预浓缩在螯合树脂 MetPac CC-1 上完成. $\text{pH } 5.5$ 下, 这种树脂相比对碱金属和碱土金属, 对铝有高选择性. 虽然碱土金属也被浓缩, 但之后用 2.0 mol L^{-1} 醋酸铵可以洗脱至废液. 在铝浓缩和碱土金属选择性洗脱之后, MetPac CC-1 螯合柱在 0.75 mol L^{-1} 盐酸淋洗下在线切换. 低 pH 下, 铝从 MetPac CC-1 洗脱, 在 IonPac CS5 上与其它过渡金属分离.

铝用柱后衍生试剂被选择性检测. Tiron 试剂与铝反应形成有 UV 发光色团的络合物, 检测波长为 310 nm . 铝与 Tiron 的反应只在中等 pH 下发生. 这就需要在柱后系统用缓冲液调节淋洗液 pH 值. 酸性淋洗液柱后与 3.0 mol L^{-1} 醋酸铵混合形成 0.5 mol L^{-1} 醋酸缓冲液 (注意淋洗液与柱后试剂混合比例为 $2:1$). 0.5 mol L^{-1} 醋酸缓冲液可保证柱后系统的 pH 值约保持在 4.8 . 在此条件下, 铝与 Tiron 可以反应.

7 性能特征

方法的检出限为铝 $1\text{--}5\text{ ppb}$ ($10\text{--}20\text{ mL}$ 样品). 总之, 螯合试剂 (2.0 mol L^{-1} 醋酸铵) 中铝杂质的浓度级别将决定方法的检出限. 标准参考物 (河水 SLRS-1) 含有 23.5 ppb 铝, 用本方法分析, 可准确测定, 范围为 $23.5 \pm 0.235\text{ ppb}$ (见图 2).

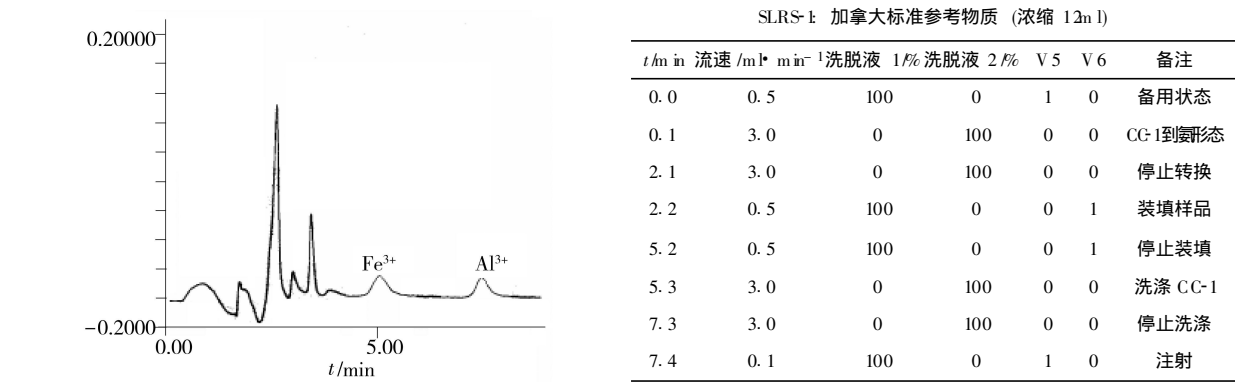


图 2 河水的分析

上面描述的方法可检测多种复杂基体中的铝浓度. 然而, 在某些情况下分析复杂基体需要小体积稀释. 就海水样品而言, 3倍稀释后铝回收率在 98% .