

自搭建离子色谱仪及其在无机阴离子检测方面的应用

李思媛, 李嘉辉, 刘泰恒, 陈招斌*, 任斌*

厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

摘要: 为了帮助学生深入理解化学分析仪器的构造和工作原理, 训练学生的创新思维、实践能力和团队协作能力, 增强学生在化学分析仪器相关的基础实验中的参与感, 设计了可供学生自行搭建离子色谱仪的新创实验, 并将其应用于无机阴离子的检测。实验包含具有完整功能的离子色谱仪整机以及关键部件“电化学离子抑制器”的组装搭建, 仪器基本功能的调试和性能测试以及自来水、湖水和茶水等实际水样中阴离子的定性和定量检测。该项目采用商品化的标准组件和自行加工的部件来搭建仪器, 实验复现性高, 还可以有效训练指导教师专业综合素质, 显著提升基础实验教学效果和水平。与商品化整机比较, 价格低廉, 对教学经费投入要求低, 适合在高校中化学及相关专业的仪器分析基础实验教学中推广。

关键词: 离子色谱; 抑制器; 无机阴离子

中图分类号: G64; O6

Self-Built Ion Chromatography and Its Application in Testing Inorganic Anions

Siyuan Li, Jiahui Li, Taiheng Liu, Zhaobin Chen *, Bin Ren *

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

Abstract: Self-built ion chromatography and its application in testing inorganic anions offers an experiment for students of chemistry major to build and debug the ion chromatography by themselves. The new experiment includes the assembly and construction of ion chromatographic system including its key component of electrochemical ion suppressor, the debugging of the function and measurement of the performance of the instrument, and the qualitative and quantitative analysis of the inorganic anions in real samples, such as tap water, lake water and tea drink. It is conducive to deepening students' understanding of the principle and configuration of the instrument for chemical analysis. It also helps improve the creative thinking, practical ability, and team work of students. Furthermore, the students can be heavily involved during the experiment. As the project uses commercially available standard components and home-built components to construct the instrument, the experiment can be finished with a high reproducibility and success rate. This experiment can also serve as a tool to improve the capability of instructors and the teaching performance. This self-built ion chromatography is much cheaper than the commercial one and has low request on the teaching cost, which is suitable to be extended to the fundamental laboratory course in Instrumental Analysis in most universities.

Key Words: Ion chromatography (IC); IC suppressor; Inorganic anions

收稿: 2022-11-26; 录用: 2023-01-11; 网络发表: 2023-03-21

*通讯作者, Emails: chenzb@xmu.edu.cn (陈招斌); bren@xmu.edu.cn (任斌)

基金资助: 国家基础科学人才培养基金项目(J1310024); 国家自然科学基金创新研究群体项目(21021002)

1 引言

随着全国推广建设国家检验检测高技术服务业集聚区,以及日趋严重“卡脖子”的精密高端科研仪器,社会对既了解物质化学组成、结构及测量原理,又熟悉仪器原理开发和制造的复合型人才的需求日趋迫切,国家自然科学基金委化学部也已经成立了化学测量学学科处^[1]。但是,现有化学本科基础仪器分析实验教学中多采用一体化、自动化、商品化的化学仪器,一体化所带来的“黑箱”现象使得多数实验中学生仅限于操作仪器,难以深入理解仪器的原理和构造,更是难以根据目标检测需求发展新的仪器方法。自动化程度越来越高的教学仪器虽然可以保障实验的顺利进行并获得很好的测试结果,但也存在成本高昂、无法有效激发学生改造仪器和开发新仪器方法的兴趣等问题。面向仪器分析相关的课程或专业的实验教学需求,通过引导学生对离子色谱原理的深入理解,自行搭建离子色谱仪,让学生从底层理解仪器的构造和原理,增强学生动手能力,并在自搭建仪器上进行样品检测。通过自行搭建实验用的检测仪器,不但能培养和提升化学类学生使用、维护、设计和研发仪器的能力和兴趣,还为培养未来能够根据目标检测需求进行仪器研发和设计制造等方面的人才打下基础。此外,各高校还可以根据各自的师资和学生知识背景,进行模块化设计,从而满足不同教学目的、难度和教学学时的需求。

离子色谱仪可以同时分析多种离子,快速方便,灵敏度高,且可以分离不同形态和价态的离子,是少数几种能够有效检测复杂基质中痕量无机阴离子的方法之一,在液体样品电解质阴阳离子的分离检测中有其特有优势,在环境水样质检、食品检测及科学研究中已经得到广泛应用,是常见的分离分析检测仪器。同时,离子色谱仪的原理构造清晰易懂,有助于学生深入理解。特别是,商品化离子色谱仪的重要元件——离子抑制器是采用我国科学家田昭武院士提出的电化学抑制法^[2]。在本科教学中引入该实验,有利于增强学生民族自豪感与学习兴趣。利用标准溶液检验自主搭建离子色谱仪的性能,然后将该仪器应用于实际水样中无机阴离子的检测,具有实际应用价值。该实验有助于学生深入理解离子色谱仪的原理与构造,实现非常好的教学效果。

2 实验部分

2.1 实验原理

离子色谱是分析无机阴阳离子和极性有机小分子的一种液相色谱方法^[3]。其与电化学、光学等检测方法联用即可实现对样品离子浓度的分析。图1为离子色谱仪的装置示意图,由输液系统(包括淋洗液瓶和高压恒流泵)、进样系统(包括六通阀)、分离系统(包括离子色谱柱)、电化学抑制系统、电导检测系统和数据处理系统等组成。管路连接采用PEEK(聚醚醚酮)材质、不锈钢材质或PTFE(聚四氟乙烯)材质的泵头及连接管,耐腐蚀、耐高压。本实验采用电导检测法,该检测方法对水溶液中的离子没有选择性,淋洗液中的离子也会产生很高的电导信号,干扰被测样品离子的信号。为解决该问题,在分离阴离子时,可以使用强碱弱酸盐作为阴离子淋洗液,其中的弱酸盐在通过离子抑制器

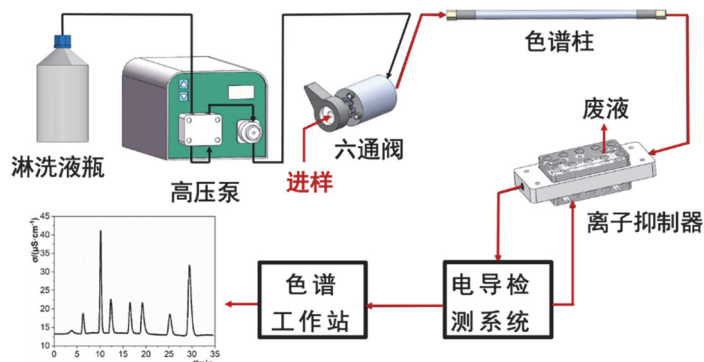


图1 离子色谱仪装置示意图

(含强酸型阳离子交换树脂)时发生质子化生成弱酸。在分离阳离子时, 可以采用无机强酸作为阳离子淋洗液, 其中的强酸在通过离子抑制器(含强碱型阴离子交换树脂)时被中和生成水。两种做法都能有效降低淋洗液本身的电导^[4], 但存在离子交换树脂饱和后需再生、无法连续使用的问题。

因此, 我们选用了树脂填充型电化学自再生离子抑制器, 其基本原理是基于电渗析效应, 淋洗液中高电导的离子在电场和离子交换膜的共同作用下, 发生定向迁移, 选择性地通过离子交换膜而被除去。电化学阴离子抑制器结构如图2所示, 由上下两片平板铂电极组成, 电极间用两片阳离子交换膜隔开, 依次形成阴极室、抑制室和阳极室。在阳极和阴极上施加直流电压, 阳极室中的水被氧化成H⁺和O₂, 阴极室中的水被还原成OH⁻和H₂。Na₂CO₃和NaHCO₃淋洗液从左到右通过抑制室, 而阳极室电解产生的H⁺在电场作用下通过阳离子交换膜进入淋洗液, 与淋洗液中的CO₃²⁻、HCO₃⁻结合生成碳酸, 极大降低背景电导。同时, 在电场作用下, 抑制室的Na⁺通过另一侧阳离子交换膜进入阴极室与OH⁻结合形成废液。

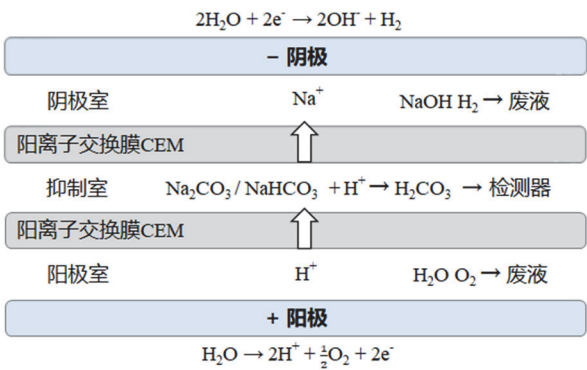


图2 电化学阴离子抑制器工作原理示意图

电化学离子抑制器可以显著降低淋洗液的电导, 提高检测灵敏度。同时, 该电化学离子抑制器可以有效避免树脂填充式抑制器中树脂达到交换容量后需再生的问题, 实现长期连续使用^[2]。

2.2 试剂或材料

本实验所用主要试剂及材料如表1所示。

表1 本实验所用试剂及材料

试剂及材料名称	纯度及规格	制造商或提供商
无水碳酸钠	≥ 99.8%, 色谱纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
碳酸氢钠	≥ 99.0%, 色谱纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
硝酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氟化钠	分析纯	东阳化工厂
溴化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸钠(磷酸三钠)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
亚硝酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水硫酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
离子色谱(IC)调试溶液	色谱纯	北京北方伟业计量技术研究院
一次性针筒式过滤器	0.22 μm孔径, 水系聚醚砜	天津科亿隆实验设备有限公司
SP-葡聚糖凝胶C-25 (阳离子交换剂)	40–120 μm	中国医药(集团)上海化学试剂公司
阳离子交换膜	CEM8040	杭州华膜科技有限公司

2.3 仪器和表征方法

本实验所用主要仪器零件如表2所示。

表2 本实验所用主要仪器零件

仪器名称	型号	制造商
色谱柱	SH-AC-3, 250 mm × 4.0 mm, 5 μm	青岛盛瀚色谱技术有限公司
色谱柱	Metrosep A Supp 5, 250 mm × 4.0 mm, 10 μm	瑞士万通中国有限公司
高压恒流泵	UC-3281 Mini HPLC Pump	北京秦方科技有限公司
六通阀	Rheodyne 7725i	美国罗丹妮公司
数据采集卡	CT 22-USB	上海千谱软件有限公司

2.4 实验步骤/方法

2.4.1 仪器设备搭建

2.4.1.1 离子色谱仪整机搭建

如图3所示将离子色谱仪各部分摆放整齐，按照图4所示六通阀连接方式接好管线。其中1、4口连接20 μL定量环，2口外接高压泵，3口接色谱柱，5、6口为废液口，连接废液缸承接废液。手柄位于取样(Load)位置时，样品经微量进样针从进样孔注入定量环，定量环充满后，多余样品从放空孔6排出；将手柄转动至进样(Inject)位置时，定量环与液相流路接通，由高压泵推动淋洗液流过定量环后，将定量环中的样品注入色谱柱进行分析。

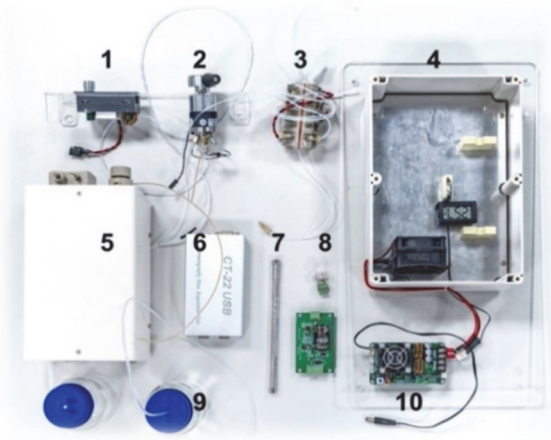


图3 离子色谱仪部件图

1-离子抑制器电源；2-六通阀；3-离子抑制器；4-恒温箱；5-高压泵；6-数据采集卡；
7-色谱柱；8-电导池；9-淋洗液瓶；10-恒温控制器

然后按照图1顺序，使用耐高压PEEK材质接头、PEEK管连接其余各部分。其中，高压泵与色谱柱连接管道应选用较短的PTFE管以减小死体积。特别是，PTFE材料透明，便于观察管路中是否有气泡，避免气体进入色谱柱，影响分离效果。将对温度敏感的离子抑制器、色谱柱、电导检测器置于恒温箱中，设置控温器目标温度，使其温差控制在±0.1 °C内。最终将所有部件装配到有机玻璃框架上，形成整机(实物结构如图5所示)。依序连接后，将电导检测器信号线连接到CT 22-USB型色谱数据采集卡，并将采集卡通过USB接口与计算机相连，打开色谱工作站，按照本文2.4.2.2方法即可开始分析。

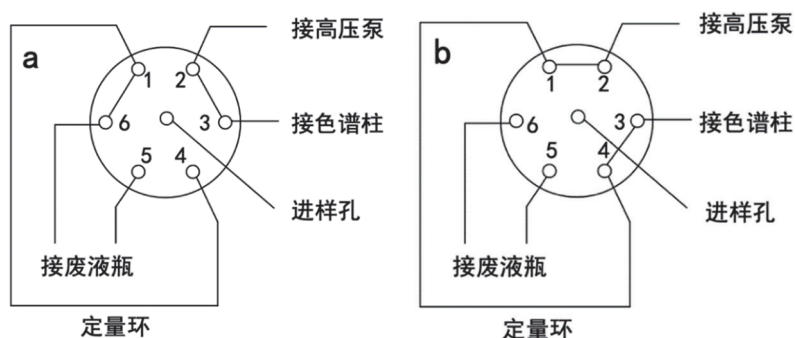


图4 离子色谱仪六通阀连接原理及方式

(a) 手柄位于load位置; (b) 手柄位于inject位置

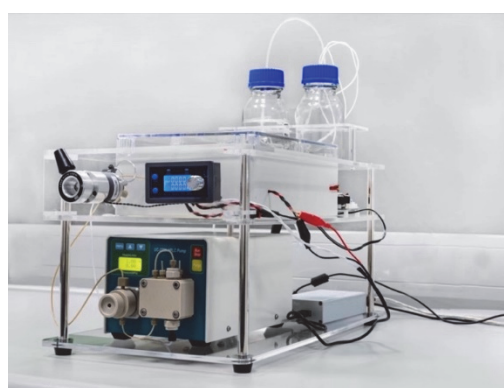


图5 搭建好的离子色谱仪器实物照片

2.4.1.2 离子抑制器的填充

图6A为商品化离子色谱仪中的重要元件——电化学离子抑制器的完全拆解图，该抑制器可以实现较好的抑制效果。首先进行离子色谱仪的电化学离子抑制器填充、组装。先将电极部分平放，上盖两层硅胶膜，小心地将阳离子交换树脂填充进凹槽中，并尽量减少填充次数，以防造成较大的死体积。然后将其表面刮至平整，盖上与其对称的硅胶膜与电极，用螺丝固定后备用。在此结构中，涉及三个腔室，填装过程对操作人员的熟练度要求较高。须避免操作不当导致的填充死体积过大，出峰拖尾严重等问题。图6B为组装好的电化学离子抑制器的抑制效果对比图，可以看出与未加电化学抑制器的情况比，淋洗液的电导显著降低，检测灵敏度得到提升。

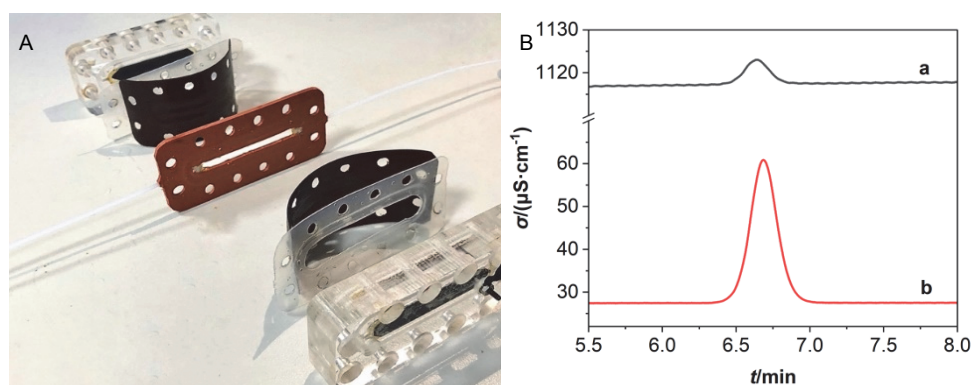


图6 (A) 传统电化学离子抑制器结构; (B) 通过离子抑制器前(a)、后(b)背景电导示意图

样品: $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl溶液

2.4.2 仪器性能测试

仪器搭建完成后, 使用标准溶液对仪器的连接情况及分析效果进行验证。

2.4.2.1 标准溶液及样品溶液的配制、前处理

分别准确配制 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaF、 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl、 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaBr、 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO₂、 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO₃、 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Na₃PO₄和 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Na₂SO₄等7种不同阴离子的标准溶液, 经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 一次性针筒式过滤器过滤后待用。

配制浓度为5、10、15、20、25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的5种NaCl标准工作溶液, 经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 一次性针筒式过滤器过滤后, 用于定量分析测试。

自来水、茶水、湖水等实际样品须先经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 一次性针筒式过滤器过滤后备用。

2.4.2.2 标准溶液的定性分析

首先对自搭建离子色谱仪定性分析性能进行检测。采用7种不同阴离子的标准溶液分别测试其保留时间, 后续检测中根据该保留时间判断待测样中阴离子组分。再分别用两根不同型号的色谱柱(Metrosep A Supp 5色谱柱及SH-AC-3色谱柱)分析七组分混合标液, 检验自搭建离子色谱仪的性能。前者的色谱条件为: 流速 $0.7\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 恒温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 淋洗液 $3.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na₂CO₃ + $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO₃混合液, 抑制电流 300 mA ; 后者的色谱条件为: 流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 恒温 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 淋洗液 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na₂CO₃ + $8.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO₃混合液, 抑制电流 300 mA 。仪器预热约15 min后开始实验。

将六通阀置于“Load”位置, 用微量进样针取 0.2 mL 调试溶液注入六通阀。点击HW-2000色谱工作站“开始分析”按钮, 将手柄转至“Inject”位置, 定量环与液相流路接通, 由高压泵推动流动相流过定量环后, 将样品注入色谱柱进行分析。

等待大约10 s后, 样品完全进入流动相, 将六通阀从“Inject”位置转回“Load”位置, 由HW-2000色谱工作站获得混合标液中七组分保留时间及谱峰数据。图7为在两根色谱柱上获得的离子色谱图, 表3为通过分别加标实验后确定的混合标样中七种阴离子的保留时间。可以看出, 两款色谱柱均能对混合标液实现有效分离检测, 通过各组分的保留时间和峰底宽可以计算得到相邻组分的分离度均大于1.50, 说明本仪器可适用于不同的色谱柱、淋洗液浓度、流速、柱温等色谱条件, 能对7种混合阴离子实现完全分离。如果不同离子的电导信号差异较大, 还可以采用对数轴呈现电导信号。

2.4.2.3 标准溶液的定量分析

然后分别检测5种不同浓度的NaCl标准溶液, 以峰面积对NaCl浓度作图, 获得标准工作曲线^[5], 如图8所示, 在检测的浓度范围内, 峰面积和浓度间呈现很好的线性关系, R^2 为0.999, 且平行测试3次的实验结果非常相近, 具有较高的精密度。说明自搭建离子色谱仪可以用于样品的定量分析。

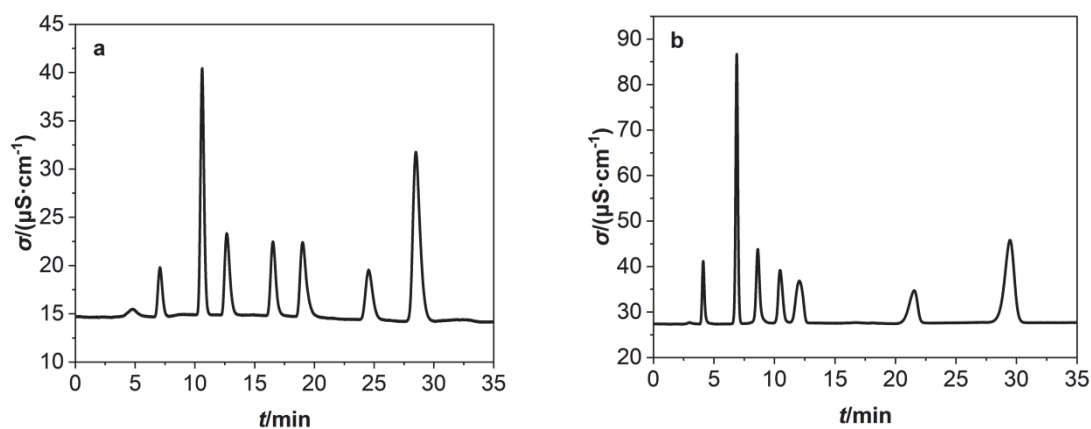
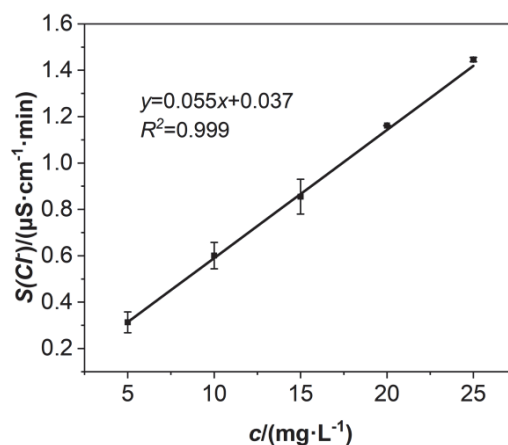


图7 不同色谱柱上获得的七组分混合标液色谱图

(a) Metrosep A Supp 5 色谱柱; (b) SH-AC-3 色谱柱

表3 7种阴离子混合标液的自搭建离子色谱分析数据

组分	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
(a) <i>t</i> /min	7.082	10.608	12.662	16.528	19.015	24.539	28.499
(b) <i>t</i> /min	4.109	6.883	8.621	10.654	12.071	21.532	29.447

图8 5种不同浓度NaCl标准溶液(分别为5、10、15、20、25 mg·L⁻¹)的标准工作曲线

3 结果与讨论

3.1 实际样品的定性分析

实际样品分析实验选用SH-AC-3色谱柱, 仪器操作及色谱条件参见2.4.2.2。茶水、自来水、湖水的分析结果如图9所示, 通过加标实验, 可知实际水样中可以检测出Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻等几种常见的阴离子, 在茶水中还可以检测到F⁻和PO₄³⁻等阴离子。

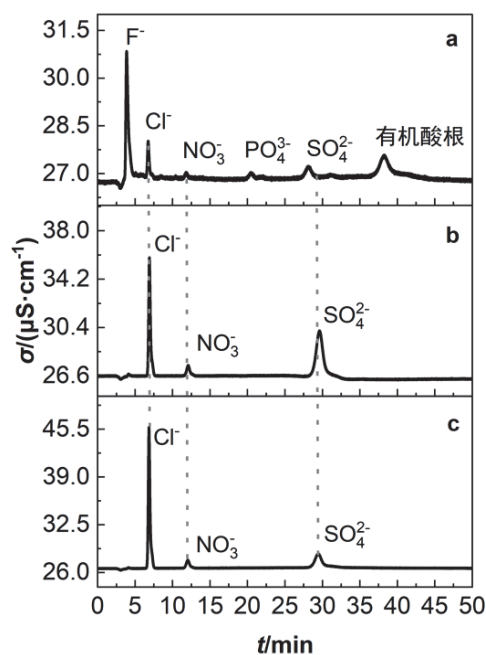


图9 自搭建离子色谱仪检测实际样品色谱图

(a) 茶水; (b) 自来水; (c) 湖水

3.2 实际样品的定量分析

本实验以 Cl^- 为例,将3种样品检测到的 Cl^- 的电导值与 Cl^- 标准工作曲线比对,即可获得 Cl^- 的浓度,实现对实际样品的定量分析。结果表明,茶水中 Cl^- 含量为 $5.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相对极差1.3%;自来水中 Cl^- 含量为 $14.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相对极差0.9%;湖水中 Cl^- 含量为 $18.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相对极差0.2%,可以实现实际样品的定量分析。各高校可以根据实验课时安排,选择多种阴离子进行分析测试。

3.3 讨论

对7种阴离子混合标液进行检测,实现相邻峰间大于1.50的分离度,且色谱峰尖锐、对称、无拖尾现象,表明该自搭建离子色谱仪可以对无机阴离子实现有效分离检测,满足定性分析的要求。通过检测系列不同浓度的 NaCl 标准溶液,获得呈现很好线性关系的标准工作曲线,多次测量结果接近,精密度高、重现性好,表明自搭建离子色谱仪可以满足定量分析的要求。

在实际样品的检测中,将3种样品的分析数据与标准溶液的保留时间进行比对,根据其保留时间判断其组分。可见,自搭建离子色谱仪具有较好的灵敏度及分离度,可以实现日常生活水样的定性分析。实际样品分析图的基线会出现少许波动,但在标样中基线是平稳的,我们推测可能因为实际样品中含有极少量不同种类的有机酸根离子,而每一种酸根离子和色谱柱有多个作用位点,这导致产生宽而连续的背景。如果检测中对背景要求特别高,可以在色谱柱前增加保护柱。但在对无机阴离子的分析中,自搭建离子色谱仪展现了较好的灵敏度及分离度,重现性好。同样,实际样品的定量分析中,茶水的相对极差较大,也可能是来源于茶水中的有机酸的影响。

4 结语

本新创实验打破传统化学实验对仪器结构理解存在“黑箱”的现象,基于化学分析基本原理,采用商品化部件和自行开发的元件,成功搭建了基于电导检测的离子色谱仪,对标准溶液和不同水样中的多种阴离子实现定性和定量分析,完成了从仪器搭建到实际样品分析的完整仪器分析实验流程。该实验不仅可以让学生学习到如何使用仪器,更可以从仪器设计制造者视角,从机械设计、电子技术、仪器分析等多方面全方位深入理解仪器原理,锻炼学生动手能力和分析问题、解决问题的能力,增强实验参与感,训练创新思维,提高专业综合素养。该实验所需仪器的成本也远低于传统仪器分析实验,可以作为仪器分析实验、综合化学实验和未来化学测量学与技术专门化实验,还适用于药学、环生等学科,推广性好。

实验学时说明:经全流程复现,该课程总共分为三个阶段。第一阶段为学生课前认识仪器原理,需要2学时;第二阶段为离子抑制器组装、整套仪器搭建、整机性能的测试,需要10学时;第三阶段为实际样品检测及数据处理,需要4学时。共16学时,为综合性本科实验项目。各高校可以根据各自的师资和学生知识背景,进行模块化设计,从而满足不同教学目的和教学学时需求。

5 创新性及特色声明

- (1) 自行从头搭建具有完整功能的离子色谱仪,加深学生对化学仪器原理的理解;
- (2) 以我国科学家发明的电化学离子抑制器作为仪器关键部件,具有很好的思政效果;
- (3) 使用自搭建离子色谱仪对实际样品进行定性及定量分析,得到较好的结果。

参 考 文 献

- [1] 王春霞,毛兰群,黄岩谊,陈拥军. 中国科学: 化学, **2021**, 51 (7), 944.
- [2] Tian, Z. W.; Hu, R. Z.; Lin, H. S.; Wu, J. T. *J. Chromatogr.* **1988**, 439 (1), 159.
- [3] 赵新颖, 屈锋, 牟世芬. 色谱, **2017**, 35 (3), 223.
- [4] Small, H.; Riviello, J. *Anal. Chem.* **1998**, 70 (11), 2205.
- [5] 邹月利. 食品工业科技, **2006**, No. 8, 172.