

## 离子色谱法分析衣康酸成品中的 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$

周海云

(中山大学测试中心, 广东广州 510275)

**摘要** 采用离子色谱法分析衣康酸成品中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 。通过改变淋洗液碳酸盐的总浓度和  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的比例, 比较衣康酸与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  在 AS14 阴离子交换柱上的保留行为。结果表明, 衣康酸和  $\text{SO}_4^{2-}$  的保留行为相似, 二价离子受影响程度较一价离子大; 另外, 选择 AS11 阴离子交换柱进行比较, 两柱均适合衣康酸成品中痕量  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的分析, 但溶质的出峰顺序有所不同。在 AS14 分析柱上,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的检出限分别为 20、40 和 50  $\mu\text{g/L}$ 。在 0.5~200  $\text{mg/L}$  内其浓度与峰面积均有良好的线性关系。

**关键词** 离子色谱法; 保留行为; 衣康酸;  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$

中图分类号 O658

文献标识码 A

文章编号 1000-871X(2003)01-0069-03

## Analysis of $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ and $\text{SO}_4^{2-}$ in Itaconic Acid Products by Ion Chromatography

ZHOU Haiyun

(Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract** : In analyzing concentrations of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in itaconic acid products using ion chromatography, chromatographic retention behavior of itaconic acid and other anions were studied using an AS14 column with different total concentrations of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ , and varying ratio of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$  in mobile phase. It was found that the retention behavior of itaconic acid was similar to that of  $\text{SO}_4^{2-}$ . The effects on bivalent anions of itaconic acid and  $\text{SO}_4^{2-}$  were much more profound than those on  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . In comparison of AS11 column and AS14 column for separation efficiency, results showed that both columns were suitable for analysis of itaconic acid,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , though elution orders were different. The elution orders were  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and itaconic acid for the AS11 column, and  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , itaconic acid and  $\text{SO}_4^{2-}$  for the AS14 column. Using the AS14 column, limits of detection for  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  were determined to be 20, 40 and 50  $\mu\text{g/L}$  respectively. Great linear relationships were observed for the anions over a range of 0.5 - 200  $\text{mg/L}$  with correlation coefficient ( $r$ ) of 0.98 - 0.99.

**Key words** : ion chromatography; retention behavior; itaconic acid;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$

衣康酸(亚甲基丁二酸, itaconic acid)是一种应用极广泛的二元有机酸<sup>[1,2]</sup>, 同时也是一种重要的有机合成原料。衣康酸与单烯丙基胺等单体的聚合物主要应用于抗静电剂、螯合树脂、废水处理、石油回收剂、造纸用药剂等。以衣康酸为原料制成的涂料能保护光学塑料, 由衣康酸制成的塑料填充纤维即成高强度玻璃钢, 除此以外, 衣康酸还广泛应用于合成纤维、合成树脂、粘接剂等工业领域。

衣康酸的生产以发酵法为主, 采用廉价的糖类、农副产品为发酵原料, 加入氮源、无机盐 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 和菌种, 在适宜的温度下经生物发酵制得。

衣康酸成品质量要求  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的含量不能超过 50  $\mu\text{g/g}$ , 化学分析方法的灵敏度达不到这个要求, 离子色谱因灵敏度高、速度快而成为痕量无机阴离子分析的首选方法, 此外, 它还可以实现无机阴离子与共存有机酸的同时分离<sup>[3-5]</sup>。本文以  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  为淋洗液, 在 AS14 分析柱上定性定量检测衣康酸中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ , 观察淋洗液组成的改变对衣康酸保留值的影响, 另外还选择了 AS11 阴离子分析柱与 AS14 进行比较。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

美国 Dionex 公司 DX-600 型离子色谱仪, 四元

梯度泵, 25  $\mu\text{L}$  定量管, CD25 电化学检测器, 自再生微膜阴离子抑制器。色谱柱有 Dionex AS14, AS11 阴离子交换柱及其相对应的 AG14, AG11 保护柱。AS14 柱是烷基季铵盐阴离子交换柱, 具有中等偏高的疏水性, AS11 柱的官能团是脂肪醇季铵盐, 具有很强的亲水性。

衣康酸成品由雷州衣康酸厂提供。

配制淋洗液和标准溶液的试剂均为分析纯或基准试剂, 水为高纯水(购自广州试剂厂)。

### 1.2 色谱方法

以 AS14 为分析柱进行分离时, 以 3.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 1.0 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  混合溶液作淋洗液, 流速为 1.2 mL/min, 抑制后的背景电导约为 16  $\mu\text{S}$ ; 用 AS11 分析柱进行分离时, 以 8 mmol/L  $\text{NaOH}$  作淋洗液, 流速为 0.8 mL/min, 抑制后的背景电导约为 4  $\mu\text{S}$ ; 电导检测。淋洗液经超声脱气后充氮气保护, 尽可能减少气泡产生。样品进柱前先经 0.45  $\mu\text{m}$  膜过滤。

所有操作均在室温下进行。实验数据的采集处理和系统操作由 PeakNet 6.0 色谱工作站控制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淋洗液浓度对衣康酸保留值的影响

$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  混合淋洗液, 可以通过改变  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的比例或总浓度得到不同的选择性<sup>[6]</sup>。衣康酸的  $\text{p}K_1=3.68$ ,  $\text{p}K_2=5.14$ , 故在此色谱条件下以二价离子形式存在。将碳酸盐的总浓度从 1.35 mmol/L 增加到 7.80 mmol/L, 随着碳酸盐总浓度的增加, 淋洗液离子强度增加, 从而减弱待测离子与离子交换基之间的相互作用, 使洗脱加快, 如图 1 所示, 衣康酸和  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  一样, 保留因子随总浓度增大而减少。

调节  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的比例, 首先, 从 1.0

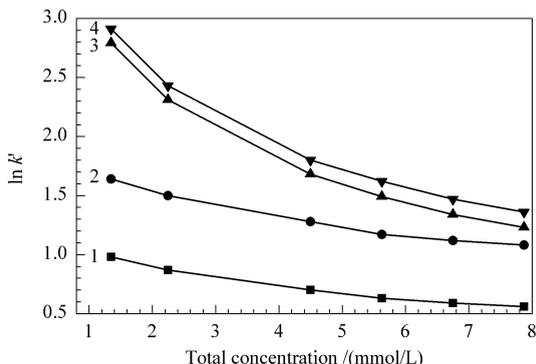


图 1 淋洗液总浓度对保留行为的影响

Fig. 1 Relationship between  $\ln k'$  and total concentration of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$

1.  $\text{Cl}^-$ ; 2.  $\text{NO}_3^-$ ; 3.  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 4. itaconic acid.

mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 3.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  出发, 保持  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的浓度为 3.5 mmol/L, 从 1.0 mmol/L 到 16.0 mmol/L 改变  $\text{NaHCO}_3$  的浓度; 然后保持  $\text{NaHCO}_3$  的浓度为 1.0 mmol/L 不变, 从 3.5 mmol/L 到 10 mmol/L 改变  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的浓度, 如图 2 所示。随着  $\text{CO}_3^{2-}$  或  $\text{HCO}_3^-$  浓度增加, 所有离子的保留因子均减少。

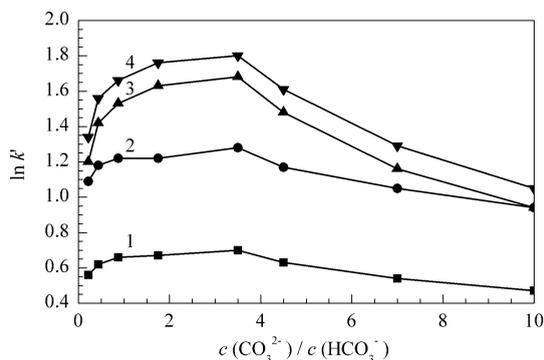


图 2 淋洗液中  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的比例对保留行为的影响

Fig. 2 Relationship between  $\ln k'$  and ratio of  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$  in mobile phase

1.  $\text{Cl}^-$ ; 2.  $\text{NO}_3^-$ ; 3.  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 4. itaconic acid.

不论淋洗液总浓度还是  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$  的比例改变, 衣康酸和  $\text{SO}_4^{2-}$  均有相近的保留值, 因而两者的分离度变化很少, 二价离子衣康酸和  $\text{SO}_4^{2-}$  保留时间减少的速度比一价离子  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  快, 以至于影响到  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  的分离度, 造成峰的重叠。通过对实际样品的分析, 选择 3.5 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1.0 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  溶液为采用 AS14 分析柱进行定性定量分析衣康酸成品中  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子含量的较佳淋洗液。

### 2.2 AS14 与 AS11 分析柱的比较

样品在 AS14 与 AS11 分析柱上的色谱图如图 3-a, b 所示, 在所选择的淋洗条件下, AS14 和 AS11 分析柱均在 15 min 内完成所有溶质的分离, 但出峰顺序有所不同, 前者  $\text{SO}_4^{2-}$  在衣康酸之前出峰, 而后者  $\text{SO}_4^{2-}$  在衣康酸之后出峰。从图 3 可以看出, AS14 和 AS11 均适合  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  的分析; 如果要进一步对衣康酸成品中的杂质酸进行测定时, AS11 柱比 AS14 柱体现出更好的选择性, 图 3-b 中的未知峰可能为低分子杂质酸。

### 2.3 方法的重现性、线性关系和检测限

采用 AS14 分析柱, 在选定的色谱条件下, 对  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  标准物的混合物连续进样 5 次, 当各离子的质量浓度大于 1 mg/L 时, 所有离子的峰高、峰面积和保留时间的相对标准偏差 (RSD) 均在 1.1% ~ 1.9%; 当  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量浓度低

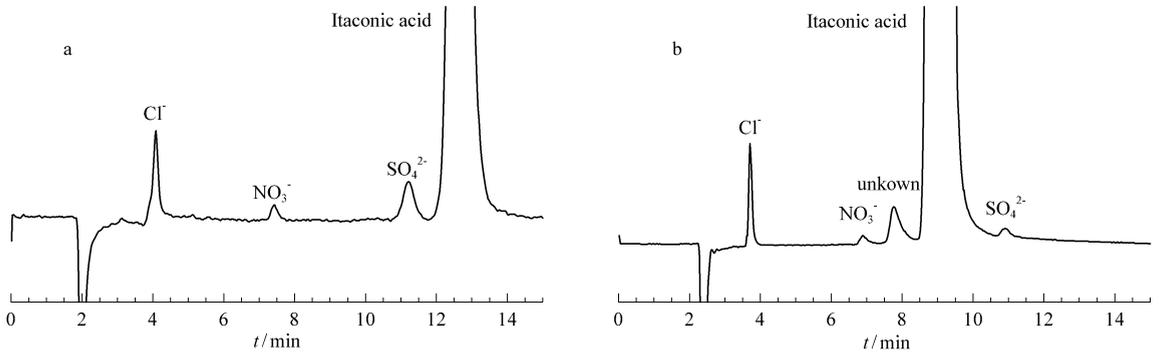


图 3 ASI4 (a) 和 ASI11 (b) 阴离子交换柱上分析衣康酸成品的离子色谱图

Fig.3 Ion chromatograms of an itaconic acid product on ASI4 (a) and ASI11 (b) columns

于  $1 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Cl}^-$  低于  $0.5 \text{ mg/L}$  时,各离子的峰面积和峰高的 RSD 稍高,但仍然不大于  $3.8\%$ 。

$\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  在  $0.5 \sim 200 \text{ mg/L}$  内其峰面积与质量浓度均有很好的线性关系,相关系数 ( $r$ ) 为  $0.98 \sim 0.99$ ,以信噪比为 2 测得其检出限分别为  $20$ 、 $40$ 、 $50 \mu\text{g/L}$ 。

#### 2.4 样品的测定

称取一定量的衣康酸成品,用高纯水定容。待

测离子按照外标法定量,并在其中添加标准品进行回收率试验,结果见表 1。

#### 2.5 影响定量结果的因素

通常衣康酸成品中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的含量都在  $50 \mu\text{g/g}$  以内,样品称取量将会直接影响到测定结果,尤其是  $\text{SO}_4^{2-}$  的测定。称样量太少,待测离子浓度在检测限以下,不能被检出;称样量过多,衣康酸的峰会掩盖  $\text{SO}_4^{2-}$ ,同样不能被检出。

表 1 样品测试及回收率试验结果 ( $n=5$ )Table 1 Results of sample analysis and recovery ( $n=5$ )

Analyte	Sample analysis		Recovery test			
	content ( $\mu\text{g/g}$ )	RSD (%)	background ( $\mu\text{g}$ )	added ( $\mu\text{g}$ )	recovery (%)	RSD (%)
$\text{Cl}^-$	9.0	2.3	0.99	20	98.6	1.7
$\text{NO}_3^-$	13	3.4	1.4	20	96.3	2.5
$\text{SO}_4^{2-}$	48	3.6	5.2	20	92.1	2.3

#### 参考文献:

- [1] Jin Qirong. Jiangsu Food and Fermentation, 1998, 1: 28  
金其容. 江苏食品与发酵, 1998, 1: 28
- [2] Fu Qirong, Zhan Huaiyu, Hu Kaitang, Tan Guomin. Transactions of China Pulp and Paper, 2001, 16: 151  
傅其荣, 詹怀宇, 胡开堂, 谭国民. 中国造纸学报, 2001, 16: 151
- [3] Ludwig R C. Chromatography, 1992, 592: 101
- [4] Mou Shifen, Liu Kena. Methods and Applications of Ion Chromatography. Beijing: Chemical Industry Press, 2000. 229  
牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2000. 229
- [5] Shen Hong, Yan Xiaolong, Zheng Shaoling, Wang Xiurong. Journal of South China Agriculture University, 2001, 22(2): 8  
沈宏, 严小龙, 郑少玲, 王秀荣. 华南农业大学学报, 2001, 22(2): 8
- [6] Weiss J. Ion Chromatography. 2nd ed. Weinheim: VCH, 1995. 45