

文章编号: 0254-5357(2006)01-0087-02

抑制型离子色谱法同时测定水中锂和锶

桂建业, 张永涛, 张莉

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803)

摘要: 对离子色谱法测定水中的锂、锶含量及其影响因素进行了研究。以甲烷磺酸为流动相, 用 IonPac CS12A 阳离子色谱柱分离后, 电导检测器同时测定矿泉水中锂和锶, 其检出限分别为 0.003 mg/L 和 0.006 mg/L。对 Li^+ 和 Sr^{2+} 的离子色谱条件进行了优化, 并对流动相的选择及干扰离子的影响进行了讨论。

关键词: 离子色谱法; 锂; 锶; 水; 甲烷磺酸

中图分类号: O657.75; O614.111; O614.232

文献标识码: B

Simultaneous Determination of Lithium and Strontium in Water Samples by Suppression Ion Chromatography

GUI Jian-ye, ZHANG Yong-tao, ZHANG Li

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengding 050803, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of Li^+ and Sr^{2+} in mineral water samples by suppression ion chromatography with IonPac CS12A cation exchange column as stationary phase and methane sulphonic acid (MSA) as the mobile phase is developed. The experimental conditions are optimized and the selection of mobile phase, ion interference and other factors influencing determination of Li^+ and Sr^{2+} are discussed. The detection limits of the method are 0.003 mg/L for Li^+ and 0.006 mg/L for Sr^{2+} .

Key words: ion chromatography; lithium; strontium; water; methane sulphonic acid

锂、锶是机体生长发育必需的微量元素。在地壳元素的地球化学分类中都属于亲氧元素组的亲石元素, 成矿分布的比例较大, 因此在很多天然矿泉水中这两种微量元素的含量较高, 很多国家已经把锂和锶作为矿泉水的达标元素。

传统的锶的测定方法为光谱法^[1], 电感耦合等离子体发射光谱法^[1]和 EDTA-火焰原子吸收法的检出限较高, 尤其后者的最低检测浓度仅为 0.1 mg/L^[1]; 高浓度钼-火焰原子吸收分光光度法^[1]检出限较低, 但实验需要加入大量高浓度钼作为增感剂, 还需要补充与样品浓度相当的钾、钠含量, 操作十分繁琐; 无火焰原子吸收分光光度法^[1]因石墨管的质地而使测定结果差异很大。本文介绍的抑制型离子色谱法克服了以上诸方法的缺点, 降低了锂、锶的检出限, 并实现了两种元素的同时测定, 提高了工作效率。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

DIONEX ICS-1500 离子色谱仪(美国戴安公司); 电导检测器; IonPac CS12A-CG12A 色谱柱; CSRS-ULTRA 自我再生模式抑制器。

1.2 主要试剂

H_2SO_4 为优级纯, 甲烷磺酸(MSA)为分析纯, 高纯水: 电导率 $< 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.3 标准溶液

锂标准溶液: 100 mg/L (国家标准物质研究中心制备, 编号 BW 3131); 锶标准溶液: 100 mg/L (国家标准物质研究中心制备, 编号 GBW(E) 080242)。工作曲线所用的标准溶液为上述标准溶液用纯水稀释而得。

1.4 仪器条件

淋洗液 25 mmol/L MSA; 淋洗液流速 1.0 mL/min; 抑制电流 70 mA; 背景电导 1.60 μS ; 进样体积 50 μL 。

1.5 实验方法

标准配制: 将浓度为 100 mg/L 的锂、锶标准溶液逐级稀释至 0.01、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、10.00 mg/L 绘制标准曲线。

样品制备: 矿泉水可直接进样测定; 污水要用直径为 0.25 μm 的微孔滤膜过滤, 然后用稀 HNO_3 将其 pH 值调节至 1.3~12 即可直接进样。

收稿日期: 2005-05-21; 修订日期: 2005-08-15

作者简介: 桂建业(1979-), 男, 河北石家庄市人, 助理工程师, 从事分析测试工作。E-mail: agui_mail@163.com。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

H₂SO₄ 和甲烷磺酸都可以作为 IonPac CS12A 的淋洗液,但甲烷磺酸的效果较好,因在水中常存在的 Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺ 及 Sr²⁺ 等离子都与 SO₄²⁻ 形成难溶的硫酸盐沉淀,影响测量结果,甚至堵塞离子交换膜,造成抑制器的损坏。本实验采用甲烷磺酸作为流动相。

2.2 淋洗液流速的选择

若淋洗液流速 >1.0 mL/min,则因流速快,色谱峰易叠加而不易检测;流速 <1.0 mL/min,则因流速慢,分析时间延长。综合两者因素,本实验采用1.0 mL/min的流速。

2.3 干扰离子的影响

各离子的出峰顺序如图 1 所示。K⁺、Na⁺、Mg²⁺ 等常量离子在色谱柱的承受范围之内(低于 500 mg/L)对结果没有影响;微量的 Cr⁶⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、V⁵⁺、Zn²⁺、Ba²⁺ 等在 10.00 mg/L 之内均不产生影响;Ca²⁺ 的色谱峰与 Sr²⁺ 较近,浓度太大会影响本实验测量结果,但其浓度低于 100 mg/L 基本没有影响。

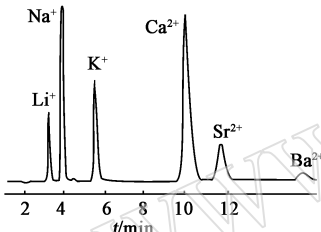


图 1 各离子的色谱峰

Fig. 1 Chromatographic spectra of ions

各离子浓度 (mg/L): Li⁺ (1.0); Na⁺ (10.0); K⁺ (10.0); Ca²⁺ (20.0); Sr²⁺ (10.0); Ba²⁺ (2.0)。

2.4 酸碱度的影响

本实验中样品的 pH 值在 1.3 ~ 12,对测量结果没有影响,范围较宽。但 pH < 1.3,基线严重不稳,因为 IonPac CS12A 色谱柱最高能承受 50 mmol/L H⁺ [2],因此本实验适用的 pH 为 1.3 ~ 12。

2.5 线性范围

对不同质量浓度的标准溶液进行反复实验,测得结果峰面积 (Y)对被测组分质量浓度 (c)以 $Y = K_1 + K_0 \times c$ 进行线性回归 (c 为标准溶液浓度, K₀、K₁ 为系数)。结果表明,浓度为 0.01 ~ 10.00 mg/L 线性关系良好,相关系数均在 0.9999 以上。

2.6 方法检出限及精密度

对浓度为 0.050 mg/L 的模拟样品进行实验,结果见表 1。以 3 倍的标准偏差 (3σ) 计算两离子的方法检出限分别为 Li⁺ 0.003 mg/L、Sr²⁺ 0.006 mg/L。

表 1 精密度试验

Table 1 Results of precision test

离子	$\rho_B /$ (mg · L ⁻¹)	$\bar{A}_p$ ①	$\bar{\rho}_{测定}^{②} /$ (mg · L ⁻¹)	SD	RSD/%
Li ⁺	0.05	48.52	0.051	0.00072	1.41
	0.20	619.5	0.201	0.00142	0.71
Sr ²⁺	0.05	15.63	0.052	0.00181	3.48
	0.20	81.31	0.198	0.00610	3.08

① 峰面积平均值; ② 12 次测定的平均值。

2.7 回收率

对两个溶解性总固体不同的实际样品进行回收率试验,结果见表 2。

表 2 回收率试验

Table 2 Results of recovery test

编号	组分	$\rho_B /$ (mg · L ⁻¹)			回收率 R/%
		样品含量	加入量	$\bar{x}$ ①	
样品 1	Li ⁺	0.120	0.20	0.308	94.0
	Sr ²⁺	0.352	0.20	0.539	93.5
样品 2	Li ⁺	0.202	2.00	2.179	98.8
	Sr ²⁺	0.557	2.00	2.512	97.8

① 6 次测定的平均值。

2.8 实际样品测定

取两个实际样品,分别用本方法与火焰原子吸收光谱法 (AAS) 进行测定,结果见表 3。

表 3 样品测定结果

Table 3 Determination results of Li and Sr in samples

编号	组分	本法		AAS 法	
		$\bar{x}$ ①	RSD/%	$\bar{x}$ ①	RSD/%
样品 1	Li ⁺	0.120	0.90	0.115	0.94
	Sr ²⁺	0.352	1.40	0.361	1.23
样品 2	Li ⁺	0.202	0.82	0.201	0.85
	Sr ²⁺	0.557	1.36	0.569	1.11

① 6 次测定的平均值,含量单位为 mg/L。

3 结语

通过实验可以看出,选择离子色谱法应用以上测量条件,可以很好地测量水中锂和锶的含量,准确度较高,并且实现了离子的同时测定,提高了工作效率。

4 参考文献

[1] 饮用天然矿泉水检验方法 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1996: 52 - 55.
[2] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 107 - 113.