

# 氧弹燃烧-离子色谱法测定海藻酸钠中的氯离子和硫酸根离子<sup>\*</sup>

王敬花 张锦梅

(青岛盛瀚色谱技术有限公司,青岛 266101) (青岛洲际化工实业有限公司海阳海藻分公司,烟台 265128)

胡加鹏

**摘要** 采用氧弹燃烧法对海藻酸钠样品进行燃烧,用碳酸钠作为吸收液进行吸收,建立了离子色谱-抑制电导法检测海藻酸钠中阴离子的方法。实验采用SH-AC-1型离子交换色谱柱,最佳色谱条件为:以3.6 mmol/L碳酸钠为淋洗液,柱温45℃,流速0.7 mL/min。在此条件下,可同时分离Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子,且色谱峰型对称。所测Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子的检出限(S/N=3)分别为0.005、0.011 mg/L。用该方法测定Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>离子,加标回收率分别为96%~107%、97%~104%。方法简单、准确、可靠,具有较好的实用性。

**关键词** 离子色谱 氧弹燃烧法 海藻酸钠 阴离子

海藻酸钠(Sodium alginate, SAL)是一种从天然褐藻中提取的聚阴离子多糖(海藻酸)的钠盐,由β-D-甘露糖醛酸(M糖)和α-L-古洛糖醛酸(G糖)连结而成,因其独特的理化性质和良好的生物相容性,被广泛应用于药物制剂、细胞培养、食品加工等领域<sup>[1-3]</sup>。在提取海藻酸钠过程中引入的Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,在药物制剂中会干扰药物的纯度,在细胞培养中会影响微生物厌氧工艺,其含量在食物中过高代谢后会在人体内产生酸性反应等,因此Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量的高低对海藻酸钠的特殊应用有重要意义。目前,检测该类物质中Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的方法主要有重量法、光度法、比色法、离子色谱法等。其中,离子色谱法因其快速、准确、选择性好,以及可同时测定多组分的优点而被广泛应用<sup>[4]</sup>。有机高分子聚合物中的元素一般不能直接测定,需要将其进行样品前处理分解为无机阴离子来检测。随着离子色谱应用领域的不断扩大,样品前处理变得尤为重要,其目的主要是使处理后的样品符合离子色谱的要求,以得到准确结果<sup>[4]</sup>。目前,样品处理的主要方法有高温焙烧、高温水解、氧瓶(弹)燃烧、碱熔和紫外线分解等。与其它方法相比,氧弹燃烧法是在密闭的高压容器中,整个实验过程干扰性小,经氧弹燃烧将待测的元素转化为离子色谱可以测定的离子,通过离子的测定计算出样品中元素的含量<sup>[5-8]</sup>。该方法灵敏度高、选择性好、操作简单,有利于保护环境。

笔者对海藻酸钠中的Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>进行离子色谱-抑制电导法测定,通过超声波提取和氧弹燃烧法两种前处理方式的对比,摸索出最佳的色谱条件,建立了海藻酸钠中阴离子精密分析方法。样品经过氧弹燃烧法处理,稀释过滤后直接进样,可在30 min内

同时检测出其中的Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

离子色谱仪: CIC-200型,青岛盛瀚色谱技术有限公司;

高效液相泵: UC-3281型,北京优联光电技术有限公司;

超声波清洗器: HS10260D型,北京华运安特科技有限责任公司;

卤素测定预处理装置: SLSY型,南京桑力电子设备厂;

工作站: HW-2000型,上海千谱软件有限公司;

阴离子色谱柱: SH-AC-1型,青岛盛瀚色谱技术有限公司;

阴离子保护柱: SH-AC-1型,青岛盛瀚色谱技术有限公司;

海藻酸钠样品: 青岛洲际化工实业有限公司海阳海藻分公司;

KCl基准试剂: 分析纯,上海山浦化工有限公司;

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>基准试剂: 分析纯,天津市光复精细化工研究所;

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 分析纯,上海山浦化工有限公司;

实验用水为18.2 MΩ·cm的二次去离子水。

### 1.2 样品处理

#### (1) 超声波提取法

称取一定量海藻酸钠样品,不断搅拌下加入到一定体积的超纯水中,搅拌至均匀状态,置于超声波

\* 科技型中小企业技术创新基金项目(09C26213711749)

收稿日期: 2011-08-11

清洗器中超声 30 min 提取阴离子,转移到 100 mL 容量瓶中用超纯水定容至刻度,摇匀备用。提取后的样品经过 0.22  $\mu\text{m}$  有机系微孔滤膜后直接进样,进样体积为 100  $\mu\text{L}$ 。

### (2) 氧弹燃烧法

吸收液的配制:精密称取 0.3816 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  至 1000 mL 的容量瓶中,加超纯水适量,溶解后用超纯水稀释至刻度,摇匀即得吸收液。

样品制备:精密称取一定量海藻酸钠样品,置于坩埚内,用点火丝连接到两个电极柱,弯曲点火丝使其仅与样品保持良好接触,小心拧紧氧弹盖,向氧弹中缓慢冲入氧气,直至压力为 1.5~2.0 MPa。连接点火电极,通电点火,氧弹内燃烧,用 20 mL 吸收液吸收。燃烧结束后,将弹筒在冷水中冷却,振荡充分吸收不少于 30 min。将氧弹从水中取出,小心开启放气阀,缓慢、均匀地减压至常压,打开弹筒,用超纯水冲洗氧弹内壁、盖、杆、放气阀、燃烧皿内外部位,然后收集全部溶液过滤至 100 mL 容量瓶并定容至刻度,摇匀备用。

空白样品制备:不加入海藻酸钠样品,按照样品制备的方法制备空白样品。

制备的海藻酸钠样品和空白样品经过 0.22  $\mu\text{m}$  有机系微孔滤膜后直接进样,进样体积为 100  $\mu\text{L}$ 。

### 1.3 色谱条件

离子色谱柱:SH-AC-1 阴离子交换柱(250 mm  $\times$  4.0 mm)和 SH-AC-1 阴离子保护柱(50 mm  $\times$  4.0 mm);淋洗液:3.6 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,等度淋洗,流速:0.7 mL/min;色谱柱为 45  $^\circ\text{C}$  恒温;进样环:100  $\mu\text{L}$ ;电流:70 mA。

### 1.4 标准溶液的配制

称取 0.2103 g KCl 于 100 mL 容量瓶中定容,配制成 1000 mg/L 的  $\text{Cl}^-$  离子标准溶液,在 4  $^\circ\text{C}$  下避光保存;称取 0.1480 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  于 100 mL 容量瓶中定容,配制成 1000 mg/L 的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子标准溶液,在 4  $^\circ\text{C}$  下避光保存。配制 10 mg/L  $\text{Cl}^-$ 、20 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  离子混合标准溶液,逐级成稀释 2 倍、10 倍、20 倍、100 倍得到系列混合标准溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品前处理方法的选择

由于海藻酸钠具有一定的粘度,直接溶于水后成黏稠状,阴离子的含量偏低,用超声波提取法处理的样品,进样难度偏大,容易损失样品,引入误差。

氧弹燃烧法对海藻酸钠样品进行预处理过程

是在密闭体系内进行,可以减少样品污染和损失,而且由于在富氧的环境中燃烧充分,使氯元素、硫元素较完全转化为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。因此,选用氧弹燃烧法对样品进行前处理。

### 2.2 色谱条件的优化

单纯使用碳酸盐型淋洗液时,测定的噪音大,并且检测灵敏度低,笔者选用内置 SHY-2 自再生阴离子抑制器,在线使通过的淋洗液转变为碳酸,并部分电离出  $\text{H}^+$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ,降低噪音,提高灵敏度,改善信噪比,从而改善仪器的性能。选择 3.6 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液为淋洗液可以同时检测多种阴离子,得到较好的保留时间重现性,较低的背景电导和检出限。分析样品时,淋洗液流速分别为 0.3、0.5、0.7、0.9、1.1 mL/min。淋洗液流速过低时,检测灵敏度高,但所需时间较长;流速过高时,所需时间短,但柱压升高。因此,实验选择淋洗液流速为 0.7 mL/min。恒温 45  $^\circ\text{C}$  时,离子分离效果好,峰型尖锐,对称性好。综上所述,确定最佳色谱条件见 1.3。

### 2.3 线性关系和检出限

在 1.3 色谱条件下测定 1.4 配制的系列混合标准溶液,以离子的浓度  $x$ 、对应的峰面积  $y$  作标准曲线,所得方法的线性方程和检出限列于表 1。

表 1 离子浓度与峰面积的线性关系和检出限

阴离子	测定范围/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	线性方程	$r^2$	检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	0.1~10	$y=1.3 \times 10^6 x - 1.729 \times 10^5$	0.999	0.005
$\text{SO}_4^{2-}$	0.2~20	$y=8.859 \times 10^5 x - 3.047 \times 10^5$	0.998	0.011

### 2.4 精密度试验

分别取与样品浓度接近的含有 0.30 mg/L  $\text{Cl}^-$ 、4.00 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  的混合标准溶液连续进样 7 次。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  保留时间相对标准偏差分别小于 0.16%、0.32%,峰面积的对标准偏差分别小于 0.43%、1.6%。说明该分析方法具有良好的精密度。

### 2.5 加标回收试验

在样品中添加 3 种不同浓度的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  混合标准溶液,加标后连续测定 3 次取平均值,回收试验结果见表 2。

图 1 和图 2 分别是海藻酸钠样品中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子的色谱图和海藻酸钠样品中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子的加标色谱图。

### 2.6 样品测定

表 3 为 1<sup>#</sup>~6<sup>#</sup> 样品(在相同的生产工艺下的不同批次的产品)的分析结果。由表 3 可知,不同时段生产出的产品中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  含量有略微的差异。

表2 回收试验结果

阴离子	本底值/ mg·L <sup>-1</sup>	加标量/ mg·L <sup>-1</sup>	回收量/ mg·L <sup>-1</sup>	回收率/ %
Cl <sup>-</sup>	0.23	0.10	0.107	107
		0.25	0.24	96
		1.00	1.02	102
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.34	1.50	1.46	97
		3.50	3.63	104
		10.00	9.92	99

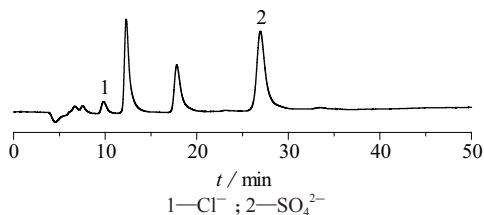


图1 海藻酸钠样品中 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的色谱图

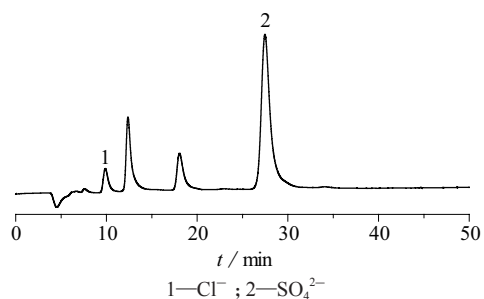


图2 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>加标量分别为 0.25 mg/L、3.50 mg/L 的  
海藻酸钠样品色谱图

在海藻酸钠出口检验中,氯元素不得超过样品含量的0.05%,硫元素不得超过样品含量的0.3%。由表3可以计算出,1<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>样品均未超标,为合格产品。

表3 海藻酸钠样品阴离子分析结果

样品	Cl <sup>-</sup> 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度/mg·L <sup>-1</sup>
1 <sup>#</sup>	112	1 629
2 <sup>#</sup>	104	1 579
3 <sup>#</sup>	107	1 634
4 <sup>#</sup>	133	2 102
5 <sup>#</sup>	200	2 211
6 <sup>#</sup>	173	2 272

### 3 结论

采用离子色谱,氧弹燃烧法处理样品,可实现对海藻酸钠中阴离子的测定,获得了满意的分析结果。该方法对测定高分子聚合物中的阴离子具有一定的借鉴作用。

#### 参考文献

- [1] 陈红,徐静,康晓梅,等.海藻酸钠及其复合材料在生物医药中的研究进展[J].世界科技研究与发展,2010,32(4):536-539.
- [2] 魏靖明,张志斌,冯华,等.海藻酸钠作为药物载体材料的研究进展[J].化工新型材料,2007,35(8):20-22.
- [3] 寇伟姣,刘军海.海藻酸钠提取工艺的研究进展[J].化工科技市场,2009,32(3):14-16.
- [4] 牟世芬,刘克纳,丁晓静.离子色谱方法及应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2010:158-201.
- [5] 李东,孙家义.氧弹分解-高效液相色谱法测定煤中氯[J].分析实验室,2001,20(5):76-77.
- [6] 党民团,刘娟.氧弹燃烧灰化法测定有机物中磷[J].理化检验:化学分册,2002,38(5):238-239.
- [7] 江锦花.氧瓶燃烧-离子色谱法测定鱼样中的氮硫氯元素[J].色谱,2006,24(4):423.
- [8] 叶明立,何仁键,韩小江.氧弹燃烧-离子色谱法测定高分子聚合物的卤素离子[J].化学分析计量,2009,18(4):45-47.

## DETERMINATION OF CHLORIDION AND SULFATE ION IN SODIUM ALGINATE BY OXYGEN BOMB COMBUSTION-ION CHROMATOGRAPHY

Wang Jinghua, Zhang Jinmei

(Qingdao Shenghan Chromatograph Technology Co.Ltd., Qingdao 266101, China)

Hu Jiapeng

(Qingdao Zhouji Chemical Industrial Co.Ltd., Haiyang branch, Yantai 265128, China)

**ABSTRACT** The determination method of anion in sodium alginate by oxygen bomb combustion-ion chromatography suppressed conductivity detection with sodium carbonate aqueous solution as adsorption solution was established. SH-AC-1 ion exchange column was used, the selected chromatographic conditions as follows: 3.6 mmol/L sodium carbonate was as the eluent, column temperature was 45°C, the flow rate was 0.7 mL/min. In these conditions, the separation of Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was carried out with symmetric peak. The detection limit of Cl<sup>-</sup> was 0.005 mg/L, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was 0.011 mg/L. The recoveries of Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were 96%-107%, 97%-104%, respectively. This method is simple, accurate, reliable, and had better practical applicability.

**KEYWORDS** ion chromatography, oxygen bomb combustion, sodium alginate, anion