

## 2,3-聚季铵盐附聚型离子色谱固定相的制备 及其在 $\text{SO}_4^{2-}$ 分析中的应用

王慕华<sup>1</sup>, 刘军伟<sup>2</sup>, 黄忠平<sup>3</sup>, 张嘉捷<sup>2</sup>, 朱岩<sup>2\*</sup>

(1. 丽水学院化学系, 浙江 丽水 323000; 2. 浙江大学化学系, 浙江 杭州 310028;  
3. 浙江工业大学化工学院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**以四甲基乙二胺和1,3-二溴丙烷为原料,合成了聚电解质阳离子功能基——2,3-聚季铵盐功能基。以聚苯乙烯为种子,通过种子溶胀法制备了多孔型聚(苯乙烯-二乙烯基苯)微球(PS-DVB),并对其进行磺化。以附聚的方式在磺化的PS-DVB微球上附聚2,3-聚季铵盐功能基,得到附聚型离子交换固定相,通过匀浆法装入色谱柱,并将其用于 $\text{SO}_4^{2-}$ 的分离分析。 $\text{SO}_4^{2-}$ 能与其他常见的6种阴离子在8 min内完成分离,实现 $\text{SO}_4^{2-}$ 的快速测定。其中, $\text{SO}_4^{2-}$ 的线性范围为0.5~50 mg/L,线性相关系数 $r$ 为0.999 2;加标回收率在99.2%~101.8%之间;峰面积和保留时间的相对标准偏差分别为2.4%和3.1%;根据信噪比( $S/N=3$ )计算出检出限为0.04 mg/L。结果表明该自制色谱柱适用于复杂基质中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的快速测定。

**关键词:**2,3-聚季铵盐;附聚型离子色谱固定相;硫酸根离子;制备

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2015)07-0678-05

## Preparation of an agglomerated ion chromatographic stationary phase with 2,3-ionene and its application in $\text{SO}_4^{2-}$ analysis

WANG Muhua<sup>1</sup>, LIU Junwei<sup>2</sup>, HUANG Zhongping<sup>3</sup>, ZHANG Jiajie<sup>2</sup>, ZHU Yan<sup>2\*</sup>

(1. Department of Chemistry, Lishui University, Lishui 323000, China;

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China;

3. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** The poly-electrolyte cation functional group of 2,3-ionene was synthesized with tetramethyl ethylenediamine and 1,3-dibromopropane as the raw materials. Multiporous polystyrene-divinylbenzene microsphere particles (PS-DVB) were produced by swelling method with polystyrene as seeds and sulfonated. Then the 2,3-ionene was bonded on the sulfonated multiporous polystyrene-divinylbenzene microsphere particles by agglomeration to get the agglomerative ion-exchange stationary phase. After optimizing the synthetic conditions, the new stationary phase was characterized by the techniques including scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analysis. The chromatographic column was packed by slurry method and applied in the analysis of  $\text{SO}_4^{2-}$  with a conductivity detector.  $\text{SO}_4^{2-}$  and other six common anions including  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , were separated and analyzed rapidly on the self-regulating chromatographic column within 8 min. The linear range was from 0.5 to 50 mg/L with correlation coefficient ( $r$ ) of 0.999 2. The LOD was 0.04 mg/L with  $S/N$  of 3. The relative standard deviations (RSDs,  $n=6$ ) were 2.4% and 3.1% for the peak area and retention time, respectively. The recoveries were between 99.2% and 101.8%. The retention times of  $\text{SO}_4^{2-}$  did not change significantly after long time use of the self-regulating chromatographic column. The self-regulating chromatographic column is

\* 通讯联系人.E-mail: zhuyan@zju.edu.cn.

基金项目:浙江省自然科学基金项目(Y4110532, LY12B05003);浙江省高等学校访问学者专业发展项目(FX2013148);国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ09022903);浙江省公益性科技计划(分析测试)项目(2012C37038)。

收稿日期:2015-02-05

suitable for the detection of  $\text{SO}_4^{2-}$  in complex matrix samples.

**Key words:** 2,3-ionene; agglomerative ion chromatographic stationary phase; sulfate ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ); preparation

硫酸盐被广泛应用于实验室及化工、制药、石油、选矿、印染、造纸、电解、制革、冶金、农药等行业中<sup>[1-3]</sup>。如果将反应产生或剩余的硫酸盐随意排放,水体及土壤将会受到不同程度的污染。电解液中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的控制是保证产品质量的前提<sup>[4]</sup>。 $\text{SO}_4^{2-}$  的存在也会对一些生物物质的物理化学性质及生物活性产生重要影响<sup>[5]</sup>。测定  $\text{SO}_4^{2-}$  的方法有 NaOH 间接滴定法<sup>[1]</sup>、X 射线荧光光谱法<sup>[4]</sup>、比浊法<sup>[5,6]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[7]</sup>、分光光度法<sup>[8]</sup>、重量法<sup>[9]</sup>、流动注射光分析法<sup>[10]</sup>、离子色谱法<sup>[2,11-14]</sup>等。其中离子色谱是常见阴、阳离子分析的首选方法,具有较高的灵敏度和分离能力,已经广泛应用于食品、电力、环境、半导体、药物化工等领域<sup>[15,16]</sup>,也是复杂基质中  $\text{SO}_4^{2-}$  测定的主要方法。

色谱的选择性主要取决于固定相,固定相的研究一直是色谱领域的热点课题之一<sup>[17,18]</sup>。离子色谱固定相是由不溶性基质和固定的带电离子两部分组成。不溶性基质主要包括无机基质和有机聚合物基质,其中有机聚合物基质包括聚(苯乙烯-二乙烯基苯)(PS-DVB)和聚甲基丙烯酸酯类聚合物<sup>[19,20]</sup>,可以耐受更宽的 pH 值范围,因此应用更为广泛。通过对聚合物基质微球表面进行直接离子化、附聚乳胶或者接枝交换基团,实现功能化修饰<sup>[21]</sup>。聚季铵盐是一种主链中含有季 N 原子的聚合物,N 上带有正电荷,是常见的聚阳离子<sup>[22-24]</sup>,可作为不溶性基质的修饰剂。

本文以多孔聚(苯乙烯-二乙烯基苯)有机微球为基质,磺化使其带负电荷;采用四甲基乙二胺和 1,3-二溴丙烷为原料,合成了 2,3-聚季铵盐的阳离子聚合物。通过附聚法制备得到新型聚电解质附聚型离子色谱固定相。该色谱固定相的制备操作简单方便,具有较好的稳定性、耐酸碱性。将自制色谱柱应用于废酸液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的分离和分析,具有较好的分离效果和应用前景, $\text{SO}_4^{2-}$  能与其他 6 种常见的阴离子在 8 min 内很好地分离。方法简单快捷,结果可靠。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国 Dionex ICS-90 离子色谱仪,配 DS5 电导

检测器,Dionex ASRS 300-4 mm 电化学自再生抑制器;Chromleon 6.80 色谱工作站;1 mL 固相萃取柱 On Guard II Na 柱(Thermo Fisher Scientific 公司);0.22  $\mu\text{m}$  尼龙滤膜过滤头;超声波细胞破碎仪(宁波新芝生物科技有限公司),不锈钢柱管(20 cm $\times$ 0.46 cm),Millipore 纯水器。

1,3-二溴丙烷(纯度 98%)、四甲基乙二胺(纯度 99%)(阿拉丁试剂),其余试剂均为分析纯。 $\text{SO}_4^{2-}$  标准溶液由 1 g/L 的贮备液配制,溶液均用 18.2 M $\Omega$ ·cm 的超纯水配制。

PS-DVB 微球的制备和磺化参考文献<sup>[25,26]</sup>,以聚苯乙烯为种子,采用种子溶胀法制备多孔型 PS-DVB 微球,并对其进行磺化,使 PS-DVB 表面带负电荷。

### 1.2 样品处理

钢筋加工过程产生的废酸性洗液(钢材酸洗和水洗的混合液),稀释 10 000 倍;使用硫酸进行酸蚀产生的废酸液,稀释 200 倍。稀释后的样品溶液处理过程参考文献<sup>[27]</sup>。用注射器取稀释后的样品溶液,缓慢推入 On Guard II Na 柱和 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,进样速度小于 3 mL/min,弃去 6 mL 初始流出液后采集续滤液作为供试液,用于离子色谱测定。

### 1.3 2,3-聚季铵盐附聚型离子色谱固定相的制备

2,3-聚季铵盐功能基的合成参考文献<sup>[22-24]</sup>并进行适当修改。反应方程式如图 1 所示。以 1,3-二溴丙烷和四甲基乙二胺为原料,以乙腈为溶剂。单体浓度均为 2 mol/L,在 70  $^{\circ}\text{C}$  水浴中搅拌反应 36 h。分层除去乙腈溶剂,加水溶解,过滤除去不溶性物质,并稀释成稀溶液。加入到已磺化的 PS-DVB 微球悬浮液中,70  $^{\circ}\text{C}$  水浴中搅拌反应 30 min。用去离子水过滤洗涤,得到附聚型的离子色谱固定相。

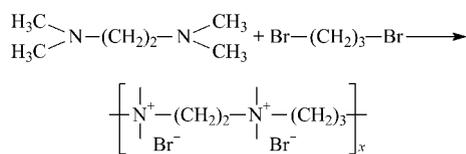


图 1 2,3-聚季铵盐功能基的合成反应式

Fig. 1 Reaction equation of 2,3-ionene functional group

### 1.4 离子色谱柱的装填

采用匀浆法填充不锈钢柱管(20 cm $\times$ 0.46 cm),以去离子水为顶替液,保持 30 MPa 恒压,流

出顶替液体积不少于 500 mL,装柱时间约为 2~3 h。使用前,用 40 mmol/L 的 NaOH 溶液冲洗 12 h 以上。

### 1.5 色谱条件

淋洗液为 30 mmol/L NaOH 溶液,流速 1 mL/min,进样量 25  $\mu$ L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2,3-聚季铵盐附聚型离子色谱固定相的表征

对 PS-DVB 微球、磺化的 PS-DVB 微球以及 2,3-聚季铵盐附聚后的 PS-DVB 微球进行了红外光谱表征、扫描电镜表征和元素分析。

红外光谱表征结果如图 2 所示,与 PS-DVB 微球相比,磺化的 PS-DVB 微球在 1060  $\text{cm}^{-1}$  处有 S=O 伸缩振动产生的吸收峰;附聚的 PS-DVB 微球在 1236  $\text{cm}^{-1}$  处有一个中等强度的吸收峰,而 C-N 的伸缩振动在 1340~1020  $\text{cm}^{-1}$ ,由此可见,磺化的 PS-DVB 微球上已经附聚了聚季铵盐功能基。

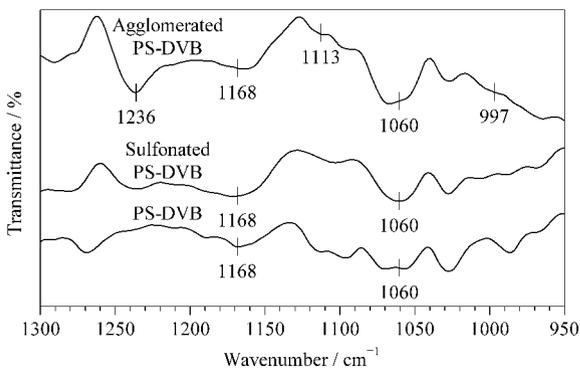


图 2 PS-DVB 微球、磺化后的 PS-DVB 微球以及 2,3-聚季铵盐附聚后的 PS-DVB 微球的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 Fourier transform infrared spectra of raw PS-DVB particles, sulfonated PS-DVB particles and 2,3-ionene agglomerated PS-DVB particles

图 3a 为 PS-DVB 微球的扫描电镜图,共聚合物微球的球形度很好,粒径约为 7.9  $\mu$ m,表面光滑,分散均匀。图 3b 为磺化后 PS-DVB 微球的扫描电镜图,可以看出形状上没有发生明显改变,没有塌缩现象。图 3c 为附聚后 PS-DVB 微球的扫描电镜图,在磺化的基础上,2,3-聚季铵盐功能基受静电引力的作用附聚在微球上,形成了微球簇。

对以上微球分别进行元素分析的结果如下:PS-DVB 微球:C 88.84%, H 7.88%, N 0.00%;磺化后的 PS-DVB 微球:C 88.89%, H 7.80%, N 0.00%, S 0.38%;附聚后的 PS-DVB 微球:C 69.72%, H 6.18%, N 0.36%, S 0.35%。附聚后 N 含量明显增加,说明 2,3-聚季铵盐功能基已经通过静电作用力

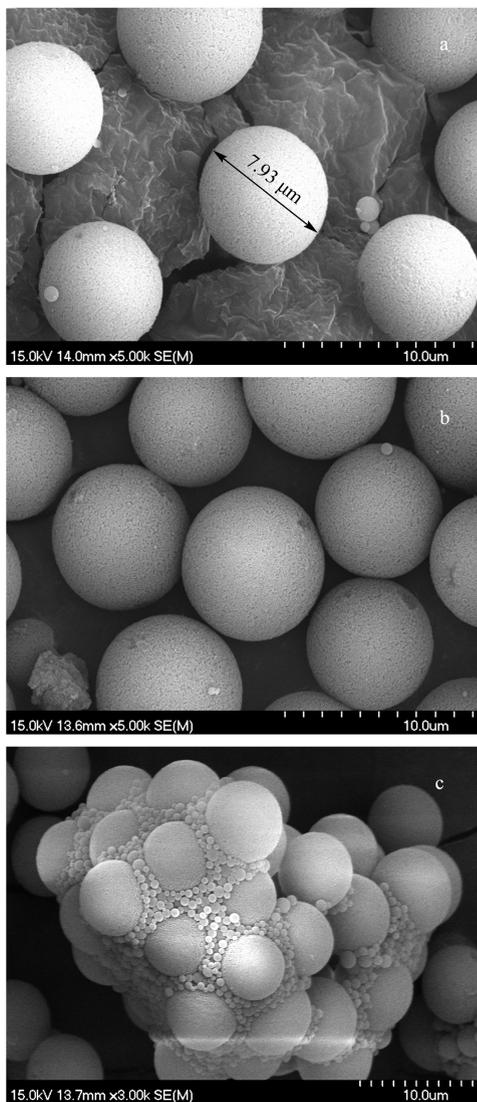


图 3 (a) PS-DVB 微球、(b) 磺化后的 PS-DVB 微球以及 (c) 2,3-聚季铵盐附聚后的 PS-DVB 微球的扫描电镜图

Fig. 3 Scanning electron micrographs of (a) raw PS-DVB particles, (b) sulfonated PS-DVB particles and (c) 2,3-ionene agglomerated PS-DVB particles

附聚在磺化后微球的表面上。

### 2.2 2,3-聚季铵盐附聚型离子色谱固定相在 $\text{SO}_4^{2-}$ 分析中的应用

如图 4 所示,在 1.5 节的色谱条件下, $\text{SO}_4^{2-}$  与其他常见阴离子实现了较好的分离,并在 8 min 内出峰。以峰面积  $Y$  对  $\text{SO}_4^{2-}$  质量浓度  $X$  (mg/L) 进行线性回归,在 0.5~50 mg/L 范围内呈现良好的线性关系,回归方程为  $Y=0.3666X-0.2215$ ,相关系数  $r$  为 0.9992;检出限 ( $S/N=3$ ) 为 0.04 mg/L;  $\text{SO}_4^{2-}$  保留时间的 RSD 为 3.1%, 10 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  峰面积的 RSD ( $n=6$ ) 为 2.4%,重现性较好。

自制色谱柱经过 4 周左右(每天 8 h)的使用后,在相同的色谱条件下, $\text{SO}_4^{2-}$  的保留时间未发生

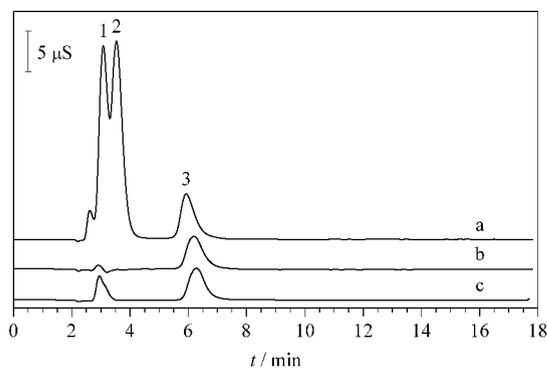


图 4 (a) 混合标准溶液、(b) 单标准溶液和 (c) 废酸液样品的离子色谱图

Fig. 4 Ion chromatograms of (a) a mixed standard solution, (b) a single standard solution and (c) an acid pickle sample

1.  $\text{F}^-$  (2 mg/L),  $\text{Cl}^-$  (4 mg/L),  $\text{NO}_2^-$  (10 mg/L); 2.  $\text{Br}^-$  (10 mg/L),  $\text{NO}_3^-$  (30 mg/L),  $\text{PO}_4^{3-}$  (30 mg/L); 3.  $\text{SO}_4^{2-}$  (10 mg/L).

明显变化,保留时间的 RSD 在 5% 之内,表明其具有较好的稳定性。

将所建立的方法用于废酸液中  $\text{SO}_4^{2-}$  的测定,废酸液样品按 1.2 节方法处理后进样,测定  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量浓度,每个样品平行测定 6 次取平均值。并进行加标回收试验,考察方法的准确度与精密度。结果如图 4c 和表 1 所示。

表 1 废酸液样品中  $\text{SO}_4^{2-}$  测定结果及加标回收率 ( $n=6$ )

Table 1 Results and spiked recoveries of  $\text{SO}_4^{2-}$  in acid pickle samples ( $n=6$ )

| Acid pickle sample | Background/ (mg/L) | Added/ (mg/L) | Found/ (mg/L) | Recovery/ (mg/L) | RSD/% |
|--------------------|--------------------|---------------|---------------|------------------|-------|
| 1                  | 8.17               | 5.0           | 13.13         | 99.2             | 2.78  |
|                    |                    | 10.0          | 18.19         | 100.2            | 2.95  |
|                    |                    | 15.0          | 23.12         | 99.7             | 2.88  |
| 2                  | 7.90               | 5.0           | 12.99         | 101.8            | 2.65  |
|                    |                    | 10.0          | 17.91         | 100.1            | 2.48  |
|                    |                    | 15.0          | 23.00         | 100.7            | 2.64  |

废酸样品 1 为钢精加工过程中产生的废酸性洗液,是钢材酸洗和水洗的混合液,其中  $\text{SO}_4^{2-}$  的含量为 81.7 g/L;废酸液样品 2 为使用硫酸进行酸蚀产生的废酸液, $\text{SO}_4^{2-}$  的含量为 1.58 g/L。

### 3 结论

为了得到亲水性较强的阳离子功能基,本文选择了短链的四甲基乙二胺和 1,3-二溴丙烷为原料,以乙腈为溶剂,70 °C 水浴中合成了聚电解质阳离子功能基——2,3-季聚铵盐功能基,以附聚的方式与磺化的 PS-DVB 微球上结合,得到聚电解质吸附型离子交换固定相并用匀浆法装柱。将该色谱柱用于  $\text{SO}_4^{2-}$  的测定,在优化的色谱条件下, $\text{SO}_4^{2-}$  能在 8

min 内与其他 6 种常见的阴离子很好地分离。方法简单、快捷,线性范围内线性相关性好,准确度高,重复性好,结果可靠,可用于其他样品中  $\text{SO}_4^{2-}$  的测定,具有较好的应用前景。

另外,离子色谱固定相的亲水性越强,对离子的亲和力也就越强;若能在功能基上引入亲水基团,结合一定的交联剂,将有望得到分离效果更好、稳定性更强的离子色谱固定相。

### 参考文献:

- [1] Wang R B. Non-Metallic Mines (王瑞斌. 非金属矿), 2008, 31(2): 54
- [2] Li T, Feng Z P, Chen J F, et al. Metallurgical Analysis (黎涛, 冯自平, 陈金发, 等. 冶金分析), 2011, 31(5): 53
- [3] Jiang K L, Long G H, Tan Q Y, et al. Metallurgical Analysis (蒋快良, 龙桂花, 谭群英, 等. 冶金分析), 2012, 32(11): 72
- [4] Wang J H, Liu X L, Gao L, et al. Metallurgical Analysis (王纪华, 刘晓丽, 高龙, 等. 冶金分析), 2012, 32(12): 29
- [5] Chen Q, Ma T X, Guo H J, et al. Journal of Pharmaceutical Practice (陈乾, 马天翔, 郭宏举, 等. 药学实践杂志), 2012, 30(2): 118
- [6] Peng A A, Liu H C, Nie Z Y, et al. Journal of Central South University: Science and Technology (彭安安, 刘红昌, 聂珍媛, 等. 中南大学学报: 自然科学版), 2013, 44(6): 2186
- [7] Yang G Y, Tang P Y. Rock and Mineral Analysis (阳国运, 唐裴颖. 岩矿测试), 2009, 28(2): 176
- [8] Li Y L, Li J, Zhang Y F, et al. Applied Chemical Industry (李源流, 李军, 张永富, 等. 应用化工), 2008, 37(5): 579
- [9] Shi L X, Luo S Y, Liu L G, et al. Aluminium Fabrication (施立新, 罗少义, 刘立国, 等. 铝加工), 2009(3): 23
- [10] Gomes T F, Sasaki M K, Silva C R, et al. Anal Methods, 2014, 6(13): 4889
- [11] Han B H, Zheng H. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (韩宝华, 郑鸿. 理化检验-化学分册), 2008, 44(2): 177
- [12] Yang Y, Chen Q, Zhang G. Instrum Sci Technol, 2013, 41: 37
- [13] Yang H L, Xia H, He X T, et al. Inorganic Chemicals Industry (杨惠玲, 夏辉, 和笑天, 等. 无机盐工业), 2014, 46(4): 63
- [14] Xie S H. Polyester Industry (谢树华. 聚酯工业), 2014, 27(2): 29
- [15] Mou S F, Liu K N. Application of Ion Chromatography. Beijing: Chemical Industry Press (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
- [16] Huang Z P, Yang Y L, Guo W Q, et al. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry (黄忠平, 杨宇玲, 郭伟强, 等. 中国无机分析化学), 2012, 2(3): 55
- [17] Liu S J, Qiao X Q, Yang Y J, et al. Chinese Journal of Chromatography (刘士佳, 乔晓强, 杨艳军, 等. 色谱), 2014, 32(10): 1079
- [18] Peng X T, Feng Y Q. Chinese Journal of Chromatography (彭西甜, 冯钰锜. 色谱), 2014, 32(4): 381
- [19] Liu J Z, Huang Y Y, Yang B, et al. Chinese Journal of Chromatography (刘吉众, 黄嫣嫣, 杨博, 等. 色谱), 2013,

- 31(4): 310
- [20] Huang Y, Mou S F. Chinese Journal of Chromatography (黄源, 牟世芬. 色谱), 2000, 18(5): 412
- [21] He S W, Huang Z P, Zhu Y. Chinese Journal of Chromatography (何世伟, 黄忠平, 朱岩. 色谱), 2013, 31(12): 1146
- [22] Raskop M P, Grimm A, Seubert A. Microchim Acta, 2007, 158: 85
- [23] Pirogov A V, Krokhin O V, Platonov M M, et al. J Chromatogr A, 2000, 884: 31
- [24] Pirogov A V, Platonov M M, Shpigun O A. J Chromatogr A, 1999, 850: 53
- [25] Zhong Y, Zhou W, Zhang P, et al. Talanta, 2010, 82: 1439
- [26] Huang Z, Zhu Z, Qamar S, et al. J Chromatogr A, 2012, 1251: 154
- [27] Zhao H Y, Guo L, Qu W J, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (赵怀颖, 郭琳, 屈文俊, 等. 理化检验-化学分册), 2008, 49(7): 783