

默克純水報 H₂O 教室

親愛的純水用戶：

您好。

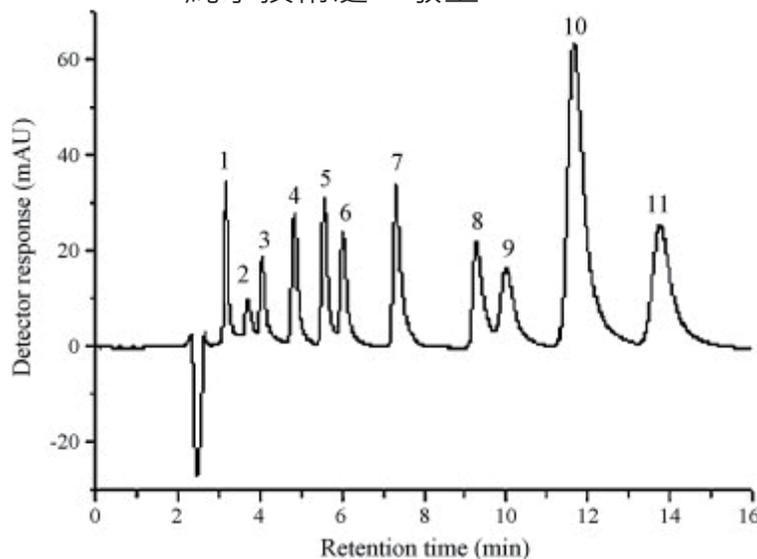


在上一期，我們針對在分析實驗室中極普遍的工具：高效能液相層析儀 (HPLC) 的用水進行討論，而且著重在 HPLC 實驗用水的品質要求，及各種水中可能存在污染物對實驗造成的影響。

接下來的純水報，內容將著重於另一系列的新儀器，首先將介紹離子層析儀 (Ion chromatography)。除了為您介紹離子層析儀的原理之外，更會進一步說明水的純度對此分析方法的重要性，以及分析用水的品質將直接及間接影響離子層析法的結果。

再次感謝您的閱讀，也希望此篇文章對您的實驗或研究有很大的幫助！

默克密理博事業體
純水技術處 敬上



第十二期

1

「離子層析儀的用水品質需求及水中污染物質對於分析結果的可能影響」

2013. 01. 07

離子層析儀法 (ion chromatography) 概述

離子層析儀 (Ion chromatography) 是用來分析水溶液中普遍存在的陰離子 (如氯離子、亞硝酸根離子、硝酸根離子、硫酸根離子等) 及陽離子 (如鈉離子、銨離子、鉀離子等)。同時也普遍被使用在分析如胺基酸、蛋白質及醣類等帶電荷的較大分子。

雖然還有其他分析陽離子的技術，例如：原子吸收光譜儀 (Atomic Absorption Spectroscopy)、感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 等，但對陰離子來說，幾乎沒有其他比離子層析儀更迅速的分析技術。而且離子層析儀是唯一可以偵測陰離子濃度到 ppb 程度的技術。

離子層析儀通常用於環境分析、發電工業、化學工業、製藥工業、食品飲料產業等等。超微量離子層析儀 (Ultra-trace ion chromatography) 則可用於半導體產業。

● 原理

離子層析法是藉由待分析離子與固定相 (stationary phase) 上帶相反電荷的官能基之間的庫倫作用力 (Coulombic interaction) 來達成結合的。待測物質的滯留則與其和管柱中離子交換樹脂間之親和力的大小有關。

離子層析法包括數種分離的方式：離子交換法 (此為較普遍的方式)、離子排除法 (ion exclusion) 與離子配對法 (ion pairing) 等。

● 管柱

離子層析管柱通常是接有官能基的共聚物樹脂，如聚苯乙烯二乙烯基苯 (polystyrene divinylbenzene)、二乙烯基苯 (ethylvinylbenzene divinylbenzene) 等等，或是接有官能基的矽樹脂所組成。

對於陰離子分析來說，管柱中的樹脂常常使用強四級銨離子基團 (quarternary ammonium group) 或是以三級胺基團 (tertiary amine groups) 為主的弱陰離子交換樹脂。對於陽離子的分析來說，有許多陽離子交換樹脂可供選擇，例如：羧酸鹽 (carboxylates)、磺酸鹽 (sulfonates)、磷酸酯類 (phosphonates)、冠醚類 (crown ethers) 等。

● 移動相 (mobile phases)

通常使用在離子層析儀的移動相都是水溶液 (典型是使用稀釋的酸類、鹼類或鹽類溶液)。陰離子的沖提液可能是羧酸 (carboxylic acids)(芳香族 aromatic 或脂肪族 aliphatic)、磺酸 (sulfonic acids) 和氫氧化鉀 (potassium hydroxide)。陽離子的沖提液可能是無機酸 (如硝酸等)。

有時可使用微量水可溶有機溶劑做為沖提液的修飾劑。

● 偵測方法

離子層析儀最常使用的偵測方式是導電度 (conductivity) 測定。其他偵測方式包括吸收光譜偵測法 (紫外光或螢光)，電位差偵測法 (potentiometric detection)，或電化學偵測法 (electrochemical detection)(如測定電壓、電流或庫倫作用力)。

● 離子抑制 (ion suppression)

離子抑制劑經常被使用來降低移動相或沖提液中的離子所造成的背景值導電度，進而改善待測離子的導電度偵測。此方式可以增加分析方法的靈敏度，及校正曲線的線性程度。

● 樣品製備

離子層析儀的樣品必須是水溶液，而且可能需要經過過濾、稀釋、淨化以去除干擾物。固態的樣品可用水來萃取以樣品表面的離子進行分析。有機溶液亦需以水萃取得到可進行離子分析的水溶液。

實驗用水的品質對離子層析法的影響

不同種類的水中污染物質可能會對離子層析系統及分析結果造成影響。要判斷分析用水是否為高純度水，這些污染物質的影響及其他測得的品質參數，皆會被考量。

● 離子

離子是主要需被去除的汙染物質，因為它們會：

- 干擾樣品
- 干擾標準品
- 污染移動相：當污染物質在移動相中的含量比在待測樣品中的含量還高時，會形成層析圖譜上的污染峯。

另外，當分析用水中所含污染離子極少時，沖提液產生器 (eluent generator) 及抑制劑 (suppressor) 會有較好的效能、較高的穩定度及較低的背景導電度 (baseline conductivity)。**純水品質指標**：通常水中對於離子的純度指標為比阻抗值 (導電度的倒數)，若比阻抗值顯示為 18.2 MΩ·cm，即可表示該純水中幾近不含離子。

● 有機物質

有些有機物質與聚合物填充的管柱具有親和性 (affinity)，因此會隨著時間對管柱效能產生影響：

- 減低管柱壽命
- 改變分析物質被沖提出來的時間

有些帶電荷的有機物質，例如銨 (ammoniums) 或羧酸鹽 (carboxylates)，亦會干擾分析。它們可能會於圖譜中被偵測出來，甚或與待測有機離子形成複合物。**純水品質指標**：通常水中對於有機物質的純度指標為 TOC (Total Organic Carbon)，TOC 值 < 10 ppb 是研究者所追求的目標，因其代表水中有機污染物含量極低。

● 顆粒 (particulates)

顆粒會增加管柱的背壓，且對注射幫浦造成影響。**純水品質指標**：於水純化系統出水口裝置一孔徑 0.22 μm 的篩網濾膜 (screen filter) 可非常有效攔阻顆粒的釋放。

● 細菌

細菌會釋放出無機離子及小分子有機酸 (如乙酸、甲酸、草酸)，並會在陰離子分析圖譜中顯示出來。細菌亦可視為一種顆粒，故也會影響管柱的背壓。**純水品質指標**：於水純化系統出水口裝置一 0.22 μm 的篩網濾膜 (screen filter) 可確保細菌含量 $< 1 \text{ CFU/mL}$ 。

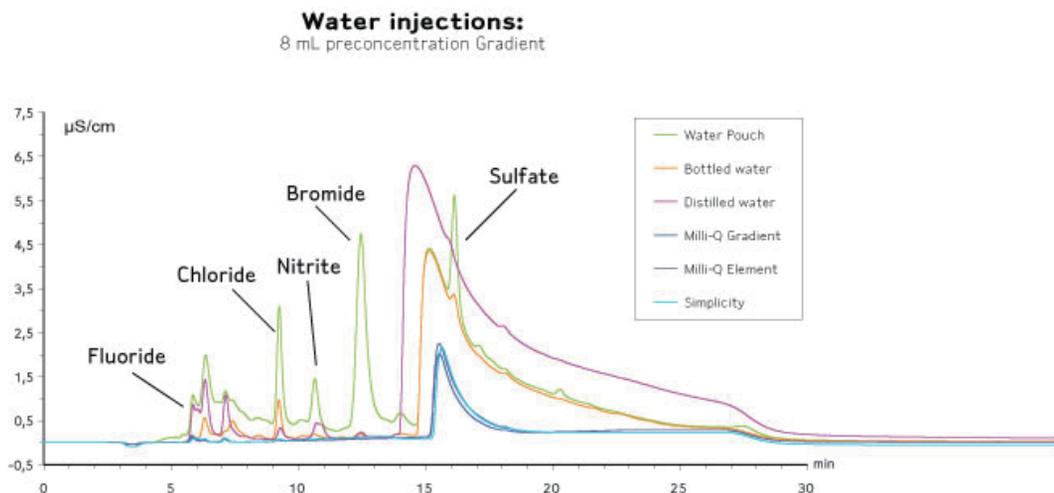


圖 1 不同水來源的層析圖譜比較

因此，比阻抗值 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，TOC $< 10 \text{ ppb}$ ，並系統出水口裝設 $0.22 \mu\text{m}$ 濾膜所產製的高純度水，將使離子層析系統效能最佳化，並防止水造成待測物質的干擾。

水中不同污染物質種類

水純化系統最大的優點就是可以產製新鮮的高純度純水。當水或移動相溶液貯存一段時間，二氧化碳會溶進水中並形成不少數量的重碳酸根離子。這會造成移動相 pH 值的改變，進而使分析過程中待測物質被沖提出來的時間改變。

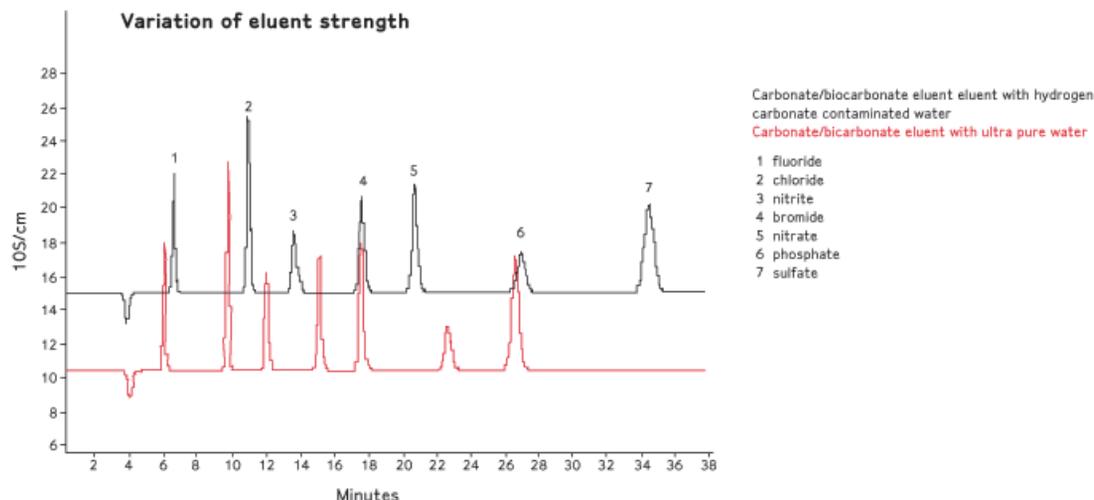


圖 2 碳酸根離子污染的水會改變沖提的強度。尤其是磷酸根或硫酸根離子等陰離子，會較晚被沖提出來。

● 空氣中的污染物質

空氣中的污染離子來源主要是 Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻，而這些離子會快速的污染標準溶液。因獲取實驗數據之前儀器會有歸零動作，污染物質不會被偵測到。然而，通常標準液中會有比想像還要高濃度的 Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻ 離子，使得校正曲線自動補償，而樣品中的離子濃度會被低估。

● 容器的污染物質

容器壁的塑膠物質可能會釋放離子。要有效去除容器內的污染物質非常困難，所以慎選容器品牌及材質，徹底的清洗或潤洗步驟都是很必要的。

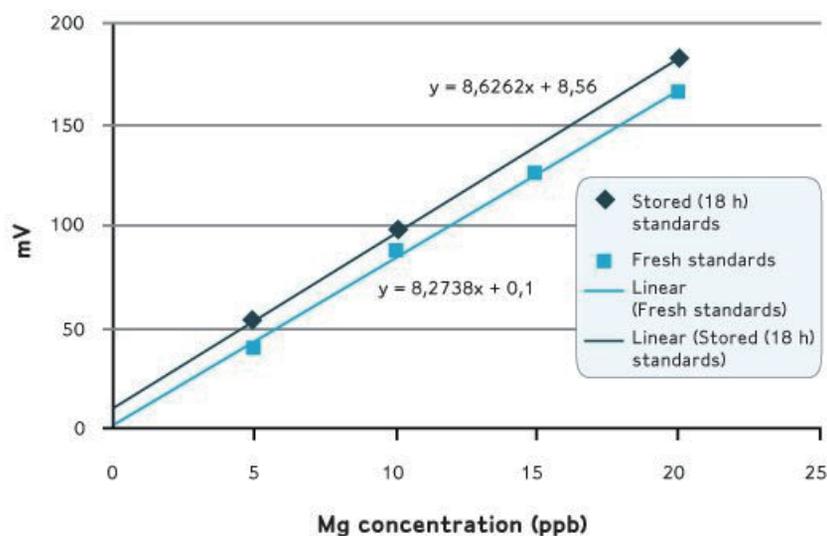


圖 3 標準溶液於放置 18 小時的實驗試管中被污染的情形。

選擇適當的純水做為離子層析實驗用水

默克密理博研發出許多滿足離子層析實驗者所需的超純水製造機。例如：Milli-Q Integral、Milli-Q Advantage、Milli-Q Reference、Synergy UV、Simplicity UV、Direct-Q UV 等機型。

在選擇實驗室離子層析實驗所需超純水時，可根據以下各項因素綜合考量之後，選擇最適當的系統：

- 分析方法
- 研究方法所需的水用量
- 方法的偵測極限 (detection limits)
- 純水系統的確效 (validation) 需求
- 實驗室純水系統的供水來源
- 實驗室日常所需純水/超純水用量
- 實驗室的空間配置

- 線上即時監控系統: 確保純水品質保持在正常規格範圍內
- 實驗室中其他需要使用純水的分析儀器或應用
- 實驗室的分析儀器或實驗應用的未來規劃

備註:

資料來源: http://www.millipore.com/lab_water



默克密理博事業體
純水技術處
www.merck-millipore.com

Merck Millipore is a division of  MERCK