

化学工业出版社

化学工业出版社

ANALYTICAL CHEMISTRY CONGRESS



离子色谱方法及应用

牟世芬 刘克纳 编著

色谱技术丛书

离子色谱方法及应用

牟世芬 刘克纳 编著

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

离子色谱方法及应用/牟世芬, 刘克纳编著. —北京:
化学工业出版社, 2000
(色谱技术丛书/傅若农主编)
ISBN 7-5025-2944-6

I. 离… I. ①牟… ②刘… II. 离子交换色谱
IV. 0652.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 37797 号

色谱技术丛书

离子色谱方法及应用

牟世芬 刘克纳 编著

责任编辑 凌任惠敏

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11½ 字数 311 千字

2000 年 9 月第 1 版 ~ 2000 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2944-6/TQ·1282

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

色谱技术丛书

傅若农 主编

汪正范 刘虎威 副主编

各分册主要执笔者:

- | | | | |
|---------------|-----|-----|---------|
| 《色谱分析概论》 | 傅若农 | | |
| 《色谱定性定量》 | 汪正范 | | |
| 《气相色谱检测方法》 | 吴烈钧 | | |
| 《液相色谱检测方法》 | 张晓彤 | 云自厚 | |
| 《气相色谱方法及应用》 | 刘虎威 | | |
| 《高效液相色谱方法及应用》 | 于世林 | | |
| 《平面色谱方法及应用》 | 何丽一 | | |
| 《离子色谱方法及应用》 | 牟世芬 | 刘克纳 | |
| 《毛细管电泳技术及应用》 | 陈义 | | |
| 《色谱分析样品处理》 | 王立 | | |
| 《色谱联用技术》 | 汪正范 | 杨树民 | 吴倬天 岳卫华 |
| 《色谱柱技术》 | 刘国铨 | 余光楼 | |
| 《色谱仪器维护与故障排除》 | 吴方迪 | | |

000914

序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有 100 年的历史，虽然在前 30 多年间这种方法未受到应有的重视，但自 40 年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入 21 世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占 25%~30%。2000 年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化工出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自 1998 年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为 13 册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国诠、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效

液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

离子色谱是高效液相色谱的一种模式，主要用于阴、阳离子的分析。离子色谱法具有选择性好，灵敏、快速、简便，可同时测定多组分，特别是难以用其他仪器和方法分析的组分。基于上述优点，离子色谱法自 1975 年问世以来发展很快，已在环境监测、电力、半导体工业、食品、石油化工、医疗卫生和生化等领域得到广泛应用，并有数十项获有关国家批准的标准方法。

本书作者（之一）15 年前与刘开录先生合作撰写了《离子色谱》一书，1986 年由中国科学出版社出版。15 年在近代科学发展史中应是一段较长的时间，离子色谱技术在硬件、软件、理论及应用等方面都有了很大的发展。其应用从主要用于无机阴离子的分析发展成为在无机离子和有机离子分析中起重要作用的分析技术。

为了促进离子色谱技术的普及和发展，有利于离子色谱分析工作的开展和提高，我们撰写了本书，供广大读者参阅。

本书较系统地阐述了离子色谱的原理、新技术及应用。全书分十章：第一章绪论，介绍了离子色谱的定义概念及各种分离方式的特点；第二章介绍了离子色谱的固定相；第三、四、五章分别系统地讨论了离子色谱的 3 种分离方式——离子交换、离子排斥和离子对色谱的分离机理及抑制机理，影响保留的主要参数，流动相的选择，用于无机阴离子、有机阴离子以及阳离子分析的典型色谱条件；第六章主要介绍非抑制型电导检测离子色谱；第七章重点介绍离子色谱常用的电化学和光学检测器；第八、九两章较系统地讨论了分析方法的开发和在环境、高纯水、食品、生化和石化等领域中的应用。第十章介绍仪器常规故障的排除和柱子的保护及清洗。

在本书中全面贯彻了国家标准《GB 3100~3102—93 量和单位》中的有关原则与规定，书中量和单位均按标准进行规范化，对于过去文

献中使用的“当量”及相关的术语等，全部改用以“物质的量”为基准的表达。为保持与文献数据的一致性，在采用物质的量的单位“摩尔”(mol)时，其基本单元全部用“当量粒子”。

本书在编写过程中得到中国科学院生态环境研究中心离子色谱组和美国 Dionex 公司的大力支持，并得到天美公司的赞助。本书完稿之后，承北京理工大学傅若农教授审阅，并提出宝贵意见。在此一并表示衷心的感谢。

由于我们水平所限，书中不妥和错误之处在所难免，敬请读者指正。

牟世芬 刘克纳

2000, 4, 北京

内 容 提 要

本书较系统地阐述了离子色谱的原理、新技术及应用。全书分10章。第一章为概述。第二章介绍了离子色谱的固定相。第三、四、五章分别系统地讨论了离子色谱的3种分离方式——离子交换、离子排斥和离子对色谱的分离机理及抑制机理，影响保留的主要参数，流动相的选择，用于无机阴离子、有机阴离子以及阳离子分析的典型色谱条件。第六章主要介绍非抑制型电导检测离子色谱。第七章重点介绍离子色谱常用的电化学和光学检测器。第八、九两章较系统地讨论了分析方法的开发和在环境、高纯水、食品、生化和石化等领域中的应用。第十章介绍仪器常规故障的排除和柱子的保护及清洗。为便于读者查询，本书附录一和二分别给出了部分已经被实施的环境、高纯水及半导体材料等行业标准分析方法和有机酸的 pK_a 值，供读者参考。

本书是为中等以上文化水平的分析化学工作者编写的。可供离子色谱分析方面的研究、研制和分析人员参考，以及中专、大专院校有关专业的教学参考书。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 离子色谱的定义和发展	1
第二节 离子色谱的分离方式	3
第三节 离子色谱系统	4
第四节 离子色谱的优点	6
参考文献	8
第二章 离子色谱的柱填料	10
第一节 离子交换剂	10
一、概述	10
二、离子交换树脂的聚合物前体	13
三、阳离子交换树脂	14
四、阴离子交换树脂	15
五、制备低容量离子交换剂的表面附聚法	17
六、硅基离子交换剂和甲基丙烯酸基离子交换剂	20
七、带弱官能团的交换剂	20
八、螯合树脂	24
第二节 中性非极性固定相	25
参考文献	26
第三章 离子交换色谱	28
第一节 基本原理	28
一、离子交换分离	28
(一) 离子交换选择性和离子交换平衡	28
(二) 分配系数 K_D	33
二、抑制器的工作原理及发展	34
(一) 抑制器的工作原理	34
(二) 树脂填充的抑制器	36
(三) 自动再生连续工作的抑制器	38

(四) 其他类型的抑制器	41
第二节 影响保留的因素	43
一、影响保留的一般参数	43
(一) 淋洗液流速	43
(二) 分离柱的长度	44
二、抑制型离子色谱中影响保留的因素	44
(一) 离子交换选择性	44
(二) 与固定相有关的因素	45
(三) 与流动相有关的因素	54
第三节 阴离子交换色谱	64
一、无机阴离子的分析	64
(一) 淋洗液	64
(二) 淋洗液中的有机改进剂	67
(三) 无机阴离子的洗脱顺序	69
(四) 典型的分离柱和色谱条件	70
(五) 在线淋洗液发生器	77
(六) 弱保留离子的分析	79
(七) 易极化阴离子的分析	83
二、有机阴离子	87
(一) 有机酸	87
(二) 多价阴离子	95
(三) 糖类的分析	97
第四节 阳离子分析	107
一、碱金属、碱土金属及胺类的分析	107
二、重金属和过渡金属的分析	113
(一) 基本理论	113
(二) 重金属和过渡金属的直接电导检测分析	117
(三) 过渡金属和重金属的光度检测分析	119
(四) 镧系元素的分析	125
参考文献	128
第四章 离子排斥色谱	132
第一节 离子排斥色谱的分离机理	132
第二节 离子排斥色谱的固定相	133

第三节	离子排斥色谱的淋洗液	134
第四节	离子排斥色谱中的抑制器和抑制反应	135
第五节	离子排斥色谱的应用	137
一、	无机弱酸的分析	137
二、	有机酸的分析	137
三、	离子排斥色谱与离子交换色谱联用	141
四、	醇和醛的分析	142
参考文献	144
第五章	离子对色谱 (MPIC)	145
第一节	分离机理	145
第二节	影响保留的实验参数	148
一、	离子对试剂的类型和浓度	148
二、	有机改进剂的类型和浓度	149
三、	无机添加剂和 pH 的影响	151
第三节	离子对色谱的抑制反应	152
第四节	非表面活性离子的分析	152
第五节	表面活性离子的分析	155
参考文献	158
第六章	非抑制型电导检测离子色谱法	159
第一节	概述	159
第二节	非抑制型离子色谱的检测	161
第三节	非抑制型离子色谱的柱填料	164
第四节	淋洗液	166
第五节	系统峰	169
参考文献	170
第七章	离子色谱常用检测器	171
第一节	电导检测器	172
一、	化学抑制型电导检测器	172
(一)	电导检测器的基本原理	172
(二)	化学抑制型电导检测器的应用范围	175
(三)	影响电导测定的几个因素	176
(四)	电导检测器的常见故障以及处理方法	177
二、	安培检测器	178

一、伏安法	179
二、直流安培检测器	180
(一) 施加电位 (E_{app}) 的选择	181
(二) 直流安培检测器的应用范围	181
三、脉冲安培检测器	182
四、积分安培检测器	183
五、工作电极	187
(一) 电位极限	187
(二) 氧化还原反应中电极的作用	188
(三) 电荷迁移反应动力学	189
六、安培检测器的常见故障及排除	189
第三节 光学检测器	190
一、紫外-可见光检测器的基本原理与结构	190
(一) 基本原理	190
(二) 紫外-可见光检测器的基本结构	191
二、紫外检测器的应用	191
三、可见光检测器与柱后衍生技术	193
(一) 可见光检测器与柱后衍生技术的应用	193
(二) 紫外-可见光检测器常见故障的排除与维护	193
四、荧光检测器	194
第四节 离子色谱的联用技术	195
一、与原子吸收、原子发射光谱和电感耦合等离子体 原子发射光谱法的联用	195
二、与电感耦合等离子体-质谱的联用技术	196
参考文献	199
第八章 离子色谱分析方法的开发步骤	202
第一节 分离方式和检测方式的选择	202
第二节 色谱参数(条件)的优化	205
一、改善分离度	205
二、减少保留时间	207
三、改善检测灵敏度	208
四、离子色谱的负峰	210
第三节 样品前处理	211

一、化学法	211
(一) 概述	211
(二) 固相萃取	212
(三) 高温水解	213
(四) 紫外光分解	214
(五) 碱熔法和氧瓶燃烧法	214
二、在线浓缩富集和基体消除	214
(一) 基本原理	215
(二) 基体中阴离子、一价阳离子、碱土金属和过渡 金属离子的消除	216
(三) 有机溶剂中痕量阴、阳离子的分析	219
(四) 浓酸和浓碱中痕量阴、阳离子的分析	220
三、抑制型离子色谱中的“核心切换”	222
参考文献	225
第九章 离子色谱的应用	228
第一节 概述	228
第二节 离子色谱在环境分析中的应用	229
一、饮用水、生活污水和工业废水的分析	229
(一) 饮用水分析	229
(二) 生活污水和工业废水分析	234
二、大气飘尘与降水的分析	244
(一) 二氧化硫	245
(二) 氮氧化物	246
(三) 湿沉降	246
第三节 微电子、电力工业中的痕量分析	248
一、在线浓缩富集技术	248
(一) 样品采集与分析前的准备	249
(二) 样品的富集	251
二、高纯水的痕量分析	257
(一) 测定淋洗液的空白	257
(二) 测定结果的质量保证与质量控制	258
(三) 在微电子工业中的应用	258
(四) 在电力工业中的应用	261

三、高纯试剂中痕量杂质的测定	265
第四节 离子色谱在食品和饮料分析中的应用	270
一、概述	270
二、无机阴离子与阳离子	271
(一) 无机阴离子	272
(二) 无机阳离子	280
三、有机酸	281
(一) 脂肪酸	281
(二) 人工合成食用色素	283
四、胺和其他有机碱	286
(一) 阳离子与低分子量胺	286
(二) 有机碱	287
(三) 水溶性维生素	288
五、碳水化合物(糖类)	288
第五节 离子色谱在生化分析中的应用	290
一、体液中无机和有机阴、阳离子的分析	290
(一) 体液中阳离子的分析	290
(二) 人血清中 NO_2^- 和 NO_3^- 的测定	291
(三) 尿液中无机阴离子和有机酸的分析	293
二、糖类化合物和蛋白质的分析	295
(一) 糖类化合物的分析	295
(二) 蛋白质的分析	295
第六节 离子色谱在石油化工分析中的应用	305
一、石油勘探和钻井	305
(一) 油田水中阴、阳离子的分析	305
(二) 预报水垢的形成	307
(三) 阻垢剂的检测	307
二、石油精炼过程中阴、阳离子和胺的分析	307
三、石油化学产品分析	311
(一) 石油化学产品中有机酸的分析	311
(二) 浓酸中痕量阴离子的分析	313
参考文献	315
第十章 仪器常见故障的排除和色谱柱的清洗	326

第一节 仪器的例行保养与常见故障的排除	326
一、分析泵和输液系统	326
(一) 分析泵常见故障与排除	327
(二) 分析泵的日常维护	330
二、检测器常见故障	330
三、色谱柱常见故障	331
(一) 柱压升高	331
(二) 分离度降低	331
(三) 死体积增大	332
(四) 保留时间缩短或延长	333
四、抑制器使用中的常见故障	334
(一) 峰面积减小	334
(二) 背景电导高	334
(三) 漏液	334
第二节 色谱柱和抑制器的保存与清洗	335
一、色谱柱的保存方法	335
二、微膜抑制器的保存方法	335
(一) 阴离子抑制器	335
(二) 阳离子抑制器	335
三、色谱柱与抑制器的清洗	336
(一) 色谱柱的清洗	336
(二) 抑制器的清洗	336
附录	338
一、离子色谱的标准分析方法	338
二、有机酸 pK_a 值	341
符号表	344

第一章 绪 论

第一节 离子色谱的定义和发展

离子色谱(以下简称 IC)是高效液相色谱(简称 HPLC)的一种,是分析离子的一种液相色谱方法。现代 IC 的开始源于 H. Small 及其合作者的工作,他们于 1975 年发表了第一篇 IC 论文^[1],同年商品仪器问世。

Small 等人将第二支柱子(后来称为抑制器)连接于离子交换分离柱之后,通过在抑制柱中发生的化学反应,于测定所分离的离子前,将淋洗液转变成弱电导成分。1979 年 Fritz 等人提出另一种分离与检测无机阴离子的方式^[2],将电导检测池直接连接于分离柱之后,不用抑制柱,叫做非抑制型离子色谱法(或称为单柱离子色谱法)。用低容量的离子交换树脂作柱填料,低离子强度的溶液作流动相,低摩尔电导的淋洗离子使样品离子能被灵敏地检测。两种方法所用柱填料和淋洗液各不相同,各有其优缺点。从离子色谱问世到现在,已经发生了巨大的变化。在其初期,IC 主要用于阴离子的分析,而今,IC 已在非常广的范围得到应用,已经成为在无机和有机阴、阳离子分析中起重要作用的分析技术。虽然离子交换仍是 IC 的主要分离方式,离子排斥和离子对色谱在离子型和高级化分子的分析中也起着重要的补充作用。就其主要应用而言,电导检测器是最通用的检测器,紫外-可见(UV-Vis)、安培、荧光以及原子吸收光谱等元素特征检测器也得到了广泛应用。IC 法早期发展的主要推动力是阴离子的分析,如一次进样,8min 内可连续测定低 $\mu\text{g/L}$ 至数百 mg/L 数量级的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 等多种阴离子,因此 IC 问世之后很快就成为分析阴离子的首选方法。IC 法分析无机阳离子的方法发展较慢,其主要原因是已广泛使用的原子吸收法具有快速、灵敏和选择性好等突出优

1108011