

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

色 谱 技 术 丛 书

离子色谱方法及应用

牟世芬 朱 岩 刘克纳 编著

第三版



化学工业出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

色谱技术丛书

离子色谱方法及应用

第三版

牟世芬 朱 岩 刘克纳 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《色谱技术丛书》的一个分册,系统阐述了离子色谱的原理、仪器、技术及应用。全书首先概述了离子色谱的定义、特点及发展趋势,在此基础上详细介绍了离子交换色谱、离子排斥色谱和离子对色谱3种离子色谱的分离机理及影响因素,离子色谱柱填料,离子色谱的抑制技术,离子色谱常用的电化学和光学检测器,离子色谱样品前处理技术以及离子色谱在环境、食品、工业、医疗卫生、药物、农业等领域中的应用。最后,介绍了离子色谱仪器常见故障的排除和色谱柱的清洗。

本版在内容结构上较前两版做了较大的调整,增补了离子色谱在理论、应用、软件和硬件方面的最新进展,提供了如何利用离子色谱进行物质分离分析的思路、策略、方法和实例。

本书可作为从事离子色谱分析的研究人员、仪器开发人员和分析技术人员的参考书,同时可供环境、食品、化工、化学、医药、农业等领域的分析工作者参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

离子色谱方法及应用 / 牟世芬, 朱岩, 刘克纳编著. —3 版.
北京: 化学工业出版社, 2018.3
(色谱技术丛书)
ISBN 978-7-122-31489-5

I. ①离… II. ①牟… ②朱… ③刘… III. ①离子色谱法-研究
IV. ①O657.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 024867 号

责任编辑: 傅聪智
责任校对: 王 静

文字编辑: 向 东
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷: 中煤(北京)印务有限公司
装 订: 中煤(北京)印务有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张27 字数548千字 2018年5月北京第3版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

《色谱技术丛书》从2000年出版以来,受到读者的普遍欢迎。主要原因是这套丛书较全面地介绍了当代色谱技术,而且注重实用、语言朴实、内容丰富,对广大色谱工作者有很好的指导作用和参考价值。2004年起丛书第二版各分册陆续出版,从第一版的13个分册发展到23个分册(实际发行22个分册),对提高我国色谱技术人员的业务水平以及色谱仪器制造和应用行业的发展起了积极的作用。现在,10多年又过去了,色谱技术又有了长足的发展,在分析检测一线工作的技术人员迫切需要了解和应用新的技术,以提高分析测试水平,促进国民经济的发展。作为对这种社会需求的回应,化学工业出版社和丛书作者决定对第二版丛书的部分分册进行修订,这是完全必要的,也是非常有意义的。应出版社和丛书主编的邀请,我很乐意为丛书第三版作序。

根据色谱技术的发展现状和读者的实际需求,丛书第三版与第二版相比,作了较大的修订,增加了不少新的内容,反映了色谱的发展现状。第三版包含了15个分册,分别是:傅若农的《色谱分析概论》,刘虎威的《气相色谱方法及应用》,陈义的《毛细管电泳技术及应用》,于世林的《高效液相色谱方法及应用》,牟世芬等的《离子色谱方法及应用》,赵睿、刘国詮等的《色谱柱技术》,白玉、汪正范等的《色谱联用技术》,李攻科、汪正范等的《样品制备方法及应用》,袁黎明等的《色谱手性分离技术及应用》,欧阳津等的《液相色谱检测方法》,张庆合等的《色谱仪器维护与故障排除》,蔡亚岐、江桂斌等的《色谱在环境分析中的应用》,吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》,胡昌勤等的《色谱在药物分析中的应用》,宋德伟等的《色谱在生命科学中的应用》。这些分册涵盖了色谱的主要技术和主要应用领域。特别是第三版中《样品制备方法

及应用》是重新组织编写的，这也反映了随着仪器自动化的日臻完善，色谱分析对样品制备的要求越来越高，而样品制备也越来越成为色谱分析、乃至整个分析化学方法的关键步骤。此外，《色谱手性分离技术及应用》的出版也使得这套丛书更为全面。总之，这套丛书的新老作者都是长期耕耘在色谱分析领域的专家学者，书中融入了他们广博的知识和丰富的经验，相信对于读者，特别是色谱分析行业的年轻工作者以及研究生会有很好的参考价值。

感谢丛书作者们的出色工作，感谢出版社编辑们的辛勤劳动，感谢安捷伦科技有限公司的再次热情赞助！中国拥有世界上最大的色谱市场和人数最多的色谱工作者，我们正在由色谱大国变成色谱强国。希望第三版丛书继续受到读者的欢迎，也祝福中国的色谱事业不断发展。是为序。



2017年12月于大连

离子色谱 (IC) 是液相色谱 (LC) 的一种模式, 主要用于阴、阳离子的分析。对难以用其他仪器和方法分析的常见阴离子、阳离子、小分子有机酸和有机胺类等组分的分析, 离子色谱法具有选择性独特、可同时分析多组分、很少用有机溶剂等突出优点。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、食品分析、工业生产、医疗卫生、生化与药物等领域得到广泛应用, 特别是近 10 年来在生化与药物分析中的应用发展迅速。近 10 年新增加的用离子色谱的标准方法多达 80 余项。

本书的第一版于 2000 年由化学工业出版社出版, 2005 年出版的第二版在第一版的基础上对各章节做了必要的修改和补充, 增加了五年发展的新内容。第二版出版至今已有十余年, 在此期间离子色谱技术在理论、应用及软件和硬件等方面都有新的发展, 其应用从主要用于无机阴、阳离子的分析发展成为在无机离子和有机离子的分析中起重要作用的分析技术。因此本版内容的改动较大。将离子色谱的三种分离方式 (2005 年版的第三~五章) 合并成一章 (本版的第二章), 增加了使用广泛的离子交换分离的内容, 压缩了应用较少的离子排斥与离子对色谱的内容; 将离子色谱的关键部件抑制器单独作为一章 (本版的第四章); 对离子色谱的应用, 除增加了最近十余年来的新应用以及在生化与药物分析中的应用之外, 还增加了对方法发展的阐述; 参考文献中尽可能增加国内期刊的文章。

离子色谱不同于高效液相色谱 (HPLC) 的独特选择性, 是其快速发展的推动力。两项成就加速了离子色谱的发展, 一项是淋洗液在线发生器, 只用水即可在线得到高纯氢氧根 (OH^-) 淋洗液与碳酸盐淋洗液,

使用氢氧根淋洗液的梯度淋洗可成功实施；另一项是高效电解抑制器的发展。只用水不用化学试剂进行一项分析，而且废液也是清洁的水，对使用者来说，除标准溶液与样品，水是唯一的试剂。这样绿色环保的分析技术在分析化学中几乎找不到先例。

与 HPLC 不同，IC 中影响选择性的关键因素是固定相，分离柱是 IC 的关键部件，新的离子交换剂的研究一直是 IC 发展中最具挑战性的目标，是 IC 研究的热点。抑制器是离子色谱不同于 HPLC 的关键部件，构成离子色谱应用最广的抑制型电导，近年来有较多的改进与发展。因此本书将离子色谱的固定相与抑制器分别单独作为一章来讨论。

在离子色谱应用一章中，较系统地介绍了其在环境、食品、工业、生化和药物等领域的应用，还重点讨论了根据待测化合物的化学和物理性质如何选择固定相、流动相以及检测器，为读者做方法发展提供参考。

本书在编写过程中，得到中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室、赛默飞世尔科技有限公司中国应用实验室的大力支持；浙江工业大学黄忠平老师、浙江省中医药研究院王娜妮老师与宁波疾病预防控制中心金米聪研究员参加了部分编写工作；丁晓静博士为样品前处理提供了基础资料（第二版）；丛书副主编汪正范教授对书稿进行了审阅。在此一并表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限，本书中的不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编著者

2017 年 10 月于北京

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、九两章较系统地介绍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 年 4 月于北京

离子色谱是高效液相色谱的一种模式，主要用于阴离子、阳离子的分析。对难以用其他仪器和方法分析的常见阴离子、阳离子、有机酸和有机胺类等组分的分析，离子色谱法具有选择性好，灵敏、快速、简便，可同时测定多组分的突出优点。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，已有数十项成为有关权威机构的标准方法。

本书的第一版于 2000 年由化学工业出版社出版。至今已过去 5 年，在此期间离子色谱技术在理论、应用及软件和硬件等方面都有新的发展，其应用从主要用于无机阴离子、阳离子的分析发展成为在无机离子和有机离子的分析中起重要作用的分析技术。本书在第一版的基础上对各章节都做了必要的修改和补充，增加了近 5 年来发展的新内容。

近年来离子色谱发展的一项重要突破是对氢氧根离子 (OH^-) 选择性的高效亲水性固定相以及可产生高纯氢氧化钾淋洗液的“在线”淋洗液发生器的商品化。这一技术提高了离子色谱方法的灵敏度，扩展了离子色谱的应用，用等浓度泵作梯度淋洗，使梯度淋洗与等浓度淋洗同样方便，对使用者来说，水是唯一的试剂。

由于常见的阴离子、阳离子是离子色谱分析的灵敏成分，对离子色谱分析样品的前处理方法有其特殊要求，因此，本书增加了样品前处理方面的内容。

在应用一章中，较系统地介绍了离子色谱在环境、半导体、食品、

生化和石化等领域的应用，还重点讨论了根据待测成分的化学和物理性质如何选择固定相、流动相以及检测器。

本书第一、二、三、四、五章和第八章的第一、二、五、六、七节由牟世芬编写；第六、九章和第八章的第三、四节由刘克纳编写；第七章由丁晓静编写；全书由牟世芬统稿。

本书在编写过程中，得到中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室和美国 Dionex 公司的大力支持，丛书主编傅若农教授审阅全稿，在此一并表示衷心感谢。

由于编者的水平有限，本书中的不妥和错误在所难免，恳请广大读者批评指正。

牟世芬

2005 年 3 月于北京

第一章 概述

◀◀◀◀◀◀

第一节 离子色谱的定义和进展	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	5
一、独特的选择性	6
二、高的灵敏度	6
三、真正的绿色色谱分析技术	7
第五节 离子色谱的发展趋势	7
一、离子色谱固定相的发展	7
二、离子色谱检测技术的发展	10
三、多维离子色谱技术与阀切换技术	12
四、离子色谱的联用技术	13
参考文献	14

第二章 离子色谱的分离机理与影响因素

◀◀◀◀◀◀

第一节 离子交换色谱	16
一、基本概念	16
二、影响分离与保留的因素	20
三、阴离子的分析	48
四、阳离子的分析	72
第二节 离子排斥色谱	86
一、离子排斥色谱的分离机理	86
二、离子排斥色谱的固定相	88
三、离子排斥色谱的淋洗液	89
四、离子排斥色谱中的抑制器和抑制反应	92
五、离子排斥色谱的应用	94
第三节 离子对色谱	99

三、电化学连续再生抑制器	163
第三节 其他类型的抑制器和抑制器辅助装置	167
一、Atlas 抑制器	167
二、DS-Plus 抑制器	168
三、二氧化碳去除装置	169
四、替换反应器与除盐装置	170
第四节 离子色谱抑制器的主要性能指标及使用维护	173
一、主要性能指标	173
二、电化学抑制器的使用	173
三、电化学抑制器的维护	173
参考文献	174

第五章 离子色谱常用检测器

◀◀◀◀◀◀

第一节 概述	176
第二节 电导检测器	177
一、电导检测器的基本原理	177
二、影响电导测定的几个因素	180
三、电导检测器的主要性能指标	181
四、电导检测器的常见故障以及处理方法	181
第三节 电荷检测器	182
一、电荷检测器的工作原理	182
二、电荷检测器使用中的几个问题	184
第四节 安培检测器	186
一、概述	186
二、安培检测器的工作原理及结构	186
三、安培检测器的常见故障及排除	194
第五节 光学检测器	196
一、紫外-可见光检测器的基本原理与结构	196
二、荧光检测器	200
参考文献	200

第六章 离子色谱样品的前处理

◀◀◀◀◀◀

第一节 概述	201
第二节 样品消解方法	203
一、干式灰化法	203

二、氧瓶/氧弹燃烧法	204
三、湿式消解法	206
四、高温水解	207
五、快速水蒸气蒸馏	210
六、紫外光分解法	211
七、微波消解法	214
第三节 样品净化技术	219
一、固相萃取	219
二、膜技术	225
三、阀切换与柱切换技术	229
参考文献	238

第七章 离子色谱的应用

«««««

第一节 分析方法改进和发展中的几个要点	242
一、概述	242
二、分离方式和检测方式的选择	243
三、色谱条件的优化	244
四、离子色谱的负峰	248
第二节 离子色谱在环境分析中的应用	249
一、常见无机阴、阳离子的分析	249
二、环境空气中有机酸的分析	251
三、含氮与含磷化合物的分析	251
四、高氯酸盐的分析	265
五、铬的分析	273
六、砷与硒的价态与形态分析	277
七、氰化物与金属氰络合物的分析	279
第三节 离子色谱在食品和饮料分析中的应用	282
一、概述	282
二、无机阴离子的分析	283
三、有机酸的分析	311
四、胺和有机碱的分析	315
五、甜味剂与人工合成食用色素的分析	319
六、碳水化合物(糖类)和氨基酸的分析	325
第四节 离子色谱在工业分析中的应用	339
一、微电子、电力工业中的痕量分析	339
二、石油化工分析中的应用	344

第一章

概述

第一节 离子色谱的定义和进展

离子色谱(IC)是液相色谱(LC)的一种,是分析阴、阳离子和小分子极性有机化合物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,于进入电导检测器之前,将淋洗液转变成低电导形式、待测离子成高电导形式,降低流动相的背景电导,提高待测离子的电导响应值,称为抑制型电导。1979年Fritz等提出另一种分离与检测离子的模式^[2],不用抑制器,电导检测池直接连接于分离柱之后,用较低容量的离子交换分离柱,较低离子强度的溶液作流动相,称为非抑制型离子色谱法(或称为单柱离子色谱法)。两种方法所用柱填料和淋洗液不同,各有优缺点,抑制型电导的应用较非抑制型广。

离子色谱不同于气相色谱(GC)与高效液相色谱(HPLC)的独特选择性,是其快速发展的推动力。从离子色谱问世至今,已经发生了巨大的变化。在其初期,IC主要用于常见阴离子的分析,而今,IC已是一项成熟的分析技术^[3],成为分析无机阴离子与小分子极性有机阴离子的首选方法。离子色谱也广泛应用于阳离子的分析,但由于有多种灵敏的多元素分析方法(特别是ICP-MS),IC在阳离子分析中尚未承担主要作用。离子交换是IC的主要分离方式,离子排斥和离子对色谱在离子型和水可溶有机离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)、安培或脉冲安培、荧光以及ICP-MS等元素特征检测器也得到广泛应用。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 内可同时测定几微克每升至数百毫克每升数量级的 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。阳离子的 IC 法分析也在分析化学中广泛被接受。例如新型的弱酸型阳离子交换分离柱, 一次进样 10min 内就可完成碱金属 (一价)、碱土金属 (二价) 及铵的分离与检测。近年来, IC 在有机和生化分析方面的应用研究也很活跃, 特别是在生化与药物分析方面的应用迅速增长。如用离子排斥柱, 稀酸作流动相, 可分析 30 余种常见的水溶性小分子有机酸, 其中包括用 GC 难以分析的羟基有机酸与难以在 HPLC 柱上保留的极性强的有机酸。又如糖和氨基酸的分析, IC 法中无须柱前和柱后衍生反应^[4], 在强碱介质中, 氨基酸、单糖和低聚糖以阴离子形式存在, 用氢氧化钠 (或氢氧化钾) 作流动相, 阴离子交换分离、脉冲安培检测, 直接进样, 可检测的浓度低至 pmol/L~fmol/L。药物中杂质的监测是制药工业的一项基本任务^[5]。当这些杂质是离子或可离子化的化合物时, 离子色谱法是一个可选择的好分析方法, 因为离子色谱提供的分离选择性是对广泛使用的反相 HPLC 的补充, 由于分离机理不同, 增加了检测杂质的概率。元素的价态与形态分析是分析化学关注的难点之一, 离子的不同价态与形态是影响其在离子交换色谱柱上保留的关键因素, 因此可在离子色谱柱上很好地被保留与分离, 离子色谱与 ICP-MS、AFS 等联用, 检测的浓度可低至 pg/L。

与 HPLC 不同, IC 中改变选择性的关键因素是固定相, 分离柱是 IC 的关键部件, 新的离子交换固定相的研究一直是 IC 发展中最具挑战性的目标, 是 IC 研究的热点。为了改变与改善选择性, 研制离子色谱的公司已发展了数十种分离柱, 如美国 Dionex 公司 (2011 年之后合并入 Thermo Fisher Scientific) 已经商品化的阴离子交换分离柱近 40 种, 阳离子交换分离柱近 20 种。固定相的几个主要发展是: 改进树脂的表面化学性质, 用新的键合官能团与结构获得新的离子交换选择性, 改进离子交换剂的水解与热稳定性和亲水性以扩大应用范围; 增加柱容量, 改进直接进样分析含高浓度基质的复杂样品的能力; 减小树脂的粒度, 提高柱效; 减小柱子的直径, 可与选择性好、灵敏度高的多元素分析仪器 (如 IC-MS、AFS、ESI-MS 等) 联用, 毛细管离子色谱已经商品化。高交联度离子交换树脂填充的阴离子交换分离柱, 除了在 pH 0~14 稳定外, 还可兼容反相有机溶剂 (如甲醇、乙腈等), 可在淋洗液中加入有机溶剂调节和改善分离的选择性, 缩短疏水性较强的离子的保留时间, 以及用有机溶剂清洗有机物对色谱柱的污染以延长柱子的使用寿命。对羟基 (OH^-) 选择性的亲水性固定相的研制成功是对 IC 固定相的又一突破。可用氢氧化钠 (或氢氧化钾) 作流动相, 由于 OH^- 经抑制反应之后转变成水, 淋洗液浓度的改变不影响背景电导, 可作梯度淋洗; 降低了淋洗液的背景电导, 提高检测灵敏度; 水负峰小, 大体积进样时非常小的水负峰不干扰弱保留离子的分离。高效高容量柱 (如阴离子交换分离柱 IonPac AS19 和阳离子交换分离柱 IonPac CS16 的柱容量分别高达 $359\mu\text{mol}/\text{柱}$ 和 $8000\mu\text{mol}/\text{柱}$), 增加弱保留离子的保留, 改善弱保留离子的分离; 可用于高离子浓度基体的样品中痕量阴、阳离子的直接进样分析。具有离子交换、离