

离子色谱

牟世芬 刘开录 编著



科学出版社

54.6471

236

离子色谱

牟世芬 刘开录 编著

54.6471/15

科学出版社

内 容 简 介

本书较系统地介绍离子色谱的基础理论,分离方式和机理,检测器,实验技术以及应用实例。其中以抑制型离子色谱为主,也介绍了非抑制型离子色谱的有关内容。

本书对于从事环境保护、能源、化工、冶金、医药卫生、食品、电镀、水文地质、农业、半导体工业等方面的分析工作者,以及高等院校分析化学教学人员、研究生和高年级学生均有参考价值。

离 子 色 谱

牟世芬 刘开录 编著

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年12月第一版 开本:787×1092 1/32

1986年12月第一次印刷 印张:10 7/8

印数:精1—5,150 插页:精2
平1—1,800 字数:245,000

统一书号:13031·5412

本社书号:5382·13—4

定价:布脊精装 3.15元
平 装 2.55元

斯 莫 尔 序

离子色谱是近年来色谱领域中发展最快的重要技术之一。这本书对有兴趣详细了解这项新技术的分析工作者是非常必要和及时的。牟世芬女士作为本书作者的突出资格是她在离子色谱的很多应用方面具有第一手的实际经验。她通晓离子色谱技术发展的全过程和最新发展。我确信，牟女士和她的同事写的这本书对初学者和已有离子色谱经验的分析工作者都会有很大帮助。

Hamish Small

1986年9月

约 翰 逊 序

离子色谱自 1975 年问世以来,已成为最通用的分析技术之一。这本书将会使此项技术更加普及。牟世芬女士在离子色谱研究中倾注了大量心血,此书仅表明了她在这方面献身的一小部分。我相信,该书的出版为很多科学家,特别是我的中国朋友增加了一本有用的书。

Edward L. Johnson

1986 年 9 月

前 言

离子色谱是一种新的液相色谱分析技术。这种方法具有高选择性且灵敏、快速和简便,可同时测定多组分,特别是难以用其它仪器和方法测定的组分。基于这些优点,离子色谱分析方法发展很快,可检测的组分已达数百种,其应用范围几乎遍及人类活动的各个领域。

我国在 1981 年开始引进离子色谱仪,进行应用研究,并开始仪器及柱填料的研制工作。几年来分析工作者应用离子色谱法在大气监测、酸雨分析、水质分析、地质包裹体中液相成分分析、用阴离子勘探矿源以及火力发电和半导体工业的有关分析工作,超纯水分析和化学制品的纯度分析等方面进行了大量研究工作。

鉴于国内尚无介绍离子色谱的著作,为了促进离子色谱技术的普及,推广和应用,有利于离子色谱分析工作的发展和提高,我们撰写了《离子色谱》一书,供广大读者参阅。

本书较全面地介绍了离子色谱的原理、技术及其应用的实例。全书共分为八章。第一章概述。第二章色谱法的基本理论和离子交换树脂。第三章主要介绍抑制型和非抑制型离子色谱的特点,离子色谱的三种分离方式的机理。第四章重点介绍用光度检测器和安培检测器的离子色谱。第五、六、七章为离子色谱装置、检测技术和数据处理。第八章系统介绍离子色谱的应用。书末附有每章的参考文献。

本书完稿之后,承中国科学院化学研究所研究员沙逸仙先生审阅,并给予详尽的指导,提出了宝贵意见。在本书写作

过程中,中国科学院环境化学研究所研究员申葆诚先生给予了热情的鼓励;此外,H. 斯莫尔(离子色谱创始人)和 E. L. 约翰逊(Dionex 公司负责技术工作的副总裁)二人热情为本书作序,在此我们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 刘开录

一九八六年五月 北京

目 录

前言	v
第一章 概述	1
一、历史和定义	1
二、离子色谱的分离方式	2
三、离子色谱系统	3
四、离子色谱法的优点	5
五、离子色谱法的应用和发展	6
第二章 基本原理	8
一、柱色谱的基本原理	8
(一) 色谱过程和过程中的保留作用	8
(二) 谱带的扩展	13
(三) 影响分离的因素	19
二、离子交换剂和离子交换平衡	22
(一) 离子交换剂	22
(二) 离子交换平衡	33
第三章 用电导检测器的离子色谱法	44
一、化学抑制型离子色谱	44
(一) 高效离子色谱 (HPIC)	44
(二) 高效离子排斥色谱 (HPICE)	77
(三) 流动相离子色谱 (MPIC)	85
二、非抑制型离子色谱	97
(一) 单柱阴离子色谱法	98
(二) 单柱阳离子色谱法	118
第四章 采用光度检测器和安培检测器的离子色谱法	127

一、采用紫外-可见光度检测方式的离子色谱法	127
(一) 概述	127
(二) 过渡金属和重金属的离子色谱分析法	133
二、采用安培和脉冲安培检测方式的离子色谱分析法	152
三、采用柱后反应衍生荧光光度检测方式的离子色谱分析法	155
第五章 离子色谱的检测器	156
一、引言	156
二、电导检测器	160
(一) 基本原理	160
(二) 电导检测器使用中的一些问题	165
三、紫外-可见光度检测器	166
四、荧光光度检测器	169
五、安培检测器	172
(一) 基本原理	172
(二) 安培检测法	178
(三) 安培检测法中工作电极的选择	179
(四) 安培检测器的结构	182
六、其它类型的检测器	183
七、离子色谱检测器特性的总结	183
第六章 离子色谱装置	187
一、引言	187
二、淋洗剂贮罐	189
三、泵系统	190
四、进样系统和流路转换系统	192
五、色谱柱系统	196
六、数据处理系统	197
七、其它	198

第七章 定性和定量分析	199
一、定性分析.....	199
二、定量分析.....	200
峰面积测定.....	200
三、定量方法.....	203
(一) 校正曲线法.....	203
(二) 标准加入法.....	204
四、定量分析数据的处理.....	205
第八章 离子色谱的应用	209
一、概述.....	209
(一) 分离和检测方式的选择.....	210
(二) 样品的前处理.....	214
(三) 分析样品时色谱条件的选择.....	219
二、无机阴离子的分析.....	226
(一) 概述.....	226
(二) 硼酸盐的测定.....	226
(三) 二氧化硅的测定.....	234
(四) 盐水分析.....	235
(五) 痕量 NO_3^- 的测定.....	237
(六) 化学试剂中痕量杂质的测定.....	239
(七) CN^- 和 S^{2-} 的测定.....	242
(八) 痕量 I^- 的测定.....	245
(九) 酸雨分析.....	249
(十) 三价砷和五价砷的测定.....	251
(十一) 多价阴离子和其它阴离子的测定.....	251
三、无机阳离子的分析.....	253
(一) 概述.....	253
(二) 碱金属和碱土金属的分析.....	253
(三) 重金属和过渡金属的分析.....	261
四、有机物的分析.....	270

(一) 概述	270
(二) 有机羧酸和取代羧酸的分析	276
(三) 有机磷酸盐及某些有机硫化物的分析	289
(四) 有机磷化合物的分析	290
(五) 胺羧络合剂, 胺基磷酸和多聚磷酸的分析	292
(六) 醛和酮及一些有机化合物的间接离子色谱测定法	294
(七) 胺类化合物的分析	298
(八) 糖的分析	304
(九) 氨基酸的分析	308
(十) 核碱、核苷和核苷酸的分析	311
五、有机元素分析	313
结束语	314
参考文献	317

第一章 概 述

一、历史和定义

色谱是一种分离技术。其分离原理是使混合物中各组分在两相间进行分配,其中一相是不动的,称为固定相;另一相则是推动混合物流过此固定相的液体,称为流动相。当流动相中所含有的混合物经过固定相时,即与固定相发生相互作用。由于各组分的性质与结构不同,这种相互作用遂有强弱的差异。因此在同一推动力作用下不同组分在固定相中的滞留时间有长有短,从而按先后不同的次序从固定床中流出。这种借助在两相间的不同分配而使混合物中各组分获得分离的技术称为色谱分离技术或色谱法。流动相有气体和液体两种,用气体作流动相时,称为气相色谱,用液体为流动相时,称为液相色谱。离子色谱是液相色谱的一种新的分支。

离子色谱(简称 IC)是 70 年代才发展起来的一项新的液相色谱法。1975 年, Small, Stevens 和 Baumen 发表了“应用电导检测器的新颖离子交换色谱法”的重要论文^[1],他们用低容量薄壳型阳离子或阴离子交换树脂为分离柱。当流动相(淋洗液)将样品带到分离柱时,由于各种离子对离子交换树脂的相对亲和力不同,样品在分离柱上分离成不连续的谱带,并依次被淋洗脱。测定溶液中多种离子应采用总体性质检测器,如电导检测器。这种检测器灵敏而通用,所检测的电导是溶液中离子的共性,在低浓度时是离子浓度的简单函数,并与之成线性关系。但由于用于离子交换分离的淋洗液几乎都是

强电解质,其电导一般较待测离子高2个数量级,往往完全掩盖待测离子的信号。Small等人巧妙地在分析流程中引入了抑制柱,解决了这个问题。方法是使由分离柱流出的携带待测离子的洗脱液,在检测前先进入一个填充电荷与分离柱相反的离子交换树脂的抑制柱。在抑制柱上发生两个简单而重要的化学反应:一个反应是将淋洗液转变成低电导组分,以降低来自淋洗液的背景电导;其二是将样品离子转变成其相应的酸或碱,以增加其电导。对阴离子的分离,抑制柱填充常规强酸性(H^+)阳离子交换树脂;对阳离子的分离,填充常规强碱性(OH^-)阴离子交换树脂。抑制柱的工作过程起到将无选择总体性质检测器转变成选择性电导检测器的作用,并且增加待测离子的检测灵敏度。通常将抑制柱和电导检测器的结合称为抑制型电导检测器。新的高效分离柱与抑制型电导检测器的结合,与传统的离子交换色谱相比具有独特的分析性能,这种新的液相色谱法称为离子色谱。

二、离子色谱的分离方式

根据三种不同分离方式,离子色谱可分为高效离子色谱(简称HPIC)和离子排斥色谱(简称HPICE)和流动相离子色谱(简称MPIC)。用于三种分离方式的柱填料的树脂骨架基本上都是苯乙烯/二乙烯基苯的共聚物,但树脂的离子交换容量各不相同。HPIC用低容量的离子交换树脂(0.01—0.05毫克当量/克),HPICE用高容量的树脂(3—5毫克当量/克),MPIC用不含离子交换基团的多孔树脂。三种分离方式各基于不同的分离机理。HPIC的分离机理主要是离子交换,HPICE主要是利用离子排斥原理,而MPIC则主要利用吸附和离子对的形成。

HPIC 用于 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 等无机阴、阳离子、多价阴离子和碳水化合物的分离。HPICE 用于有机酸和氨基酸等的分离，以及从有机物中分离无机组分。MPIC 主要用于疏水性阴、阳离子的分离，以及金属络合物的分离。

三、离子色谱系统

离子色谱仪由淋洗液贮器、泵、进样阀、分离柱、抑制柱、电导检测器和数据处理等部分组成，见图 1-1。

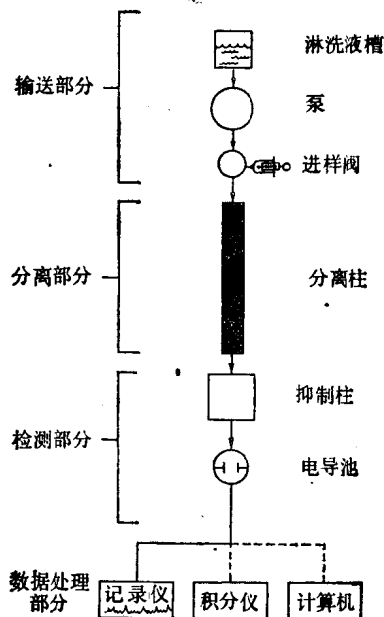


图 1-1 标准离子色谱装置流程图

全塑料系统和无脉冲双往复泵，用微处理机控制泵速和

温度补偿,以及在 0 到 14 的整个 pH 值范围内,性能稳定的柱填料和液体管道系统是现代离子色谱仪的主要特点。金属泵和金属柱显然会带来金属离子的污染,不能用于高精度的 ppb 数量级的金属离子的测定。

离子色谱的最重要部件是分离柱。柱管材料是惰性的,一般均在室温下使用。高效柱和特殊性能分离柱的研制成功,是离子色谱迅速发展的关键。例如 Dionex 公司生产的 HPIC-AS4A 阴离子分离柱,分离七个无机阴离子只需 6 分钟。亲水性较强的柱上强保留 I^- 、 SCN^- 和 $S_2O_3^{2-}$ 离子。填充总体磺化的高交换容量树脂的 HPICE 柱,能分离有机酸。不含离子交换基团的多孔树脂填充柱,可用于疏水性阴、阳离子,以及金属阴离子络合物的分离。兼有阴离子和阳离子交换基团的混合型树脂填充柱,基于两种离子交换机理,可用于过渡金属、重金属离子等的分离。特低离子交换容量(0.007—0.04 毫克当量/克)的柱子不需要抑制柱,可直接用电导检测器检测多种阴、阳离子。

抑制柱是抑制型离子色谱的关键部件。Dionex 公司最早的抑制柱是树脂填充型,改进型是纤维抑制柱^[2],最新的研究成果是微膜型抑制柱^[3](MMS)。MMS 是用高容量的离子交换膜材料,其抑制容量较纤维抑制柱高 10—15 倍,而死体积小于 50 微升。MMS 的高容量扩大了淋洗液的选择性,而且可用较高浓度的淋洗液和梯度淋洗方式。

离子色谱的检测器分为两大类,即电化学检测器和光学检测器。前者包括电导和安培两种检测器,其中电导检测器最常使用。用于单柱离子色谱的新型电导检测器有五个电极,较双电极电导池增加两个保护电极。这种保护电极使测量电极不受化学极化效应的影响,从而减少基线噪音,提高了灵敏度。安培检测器也有两种。单电位安培检测器可测 ppb

级的电学活性成分,如 CN^- 、 S^{2-} 等。近年研制成功的三电位安培检测器^[4],或称脉冲安培检测器,除工作电极外,另加一个较工作电位正的清洗电位和一个较工作电位负的清洗电位。这样就可测定很多用单电位安培检测器不能测定的使电极中毒的化合物,如糖类和醇类。光学检测器包括紫外/可见和荧光检测器。紫外/可见检测器与普通液相色谱中所用者无明显区别,但 Dionex 公司在分离柱后,引入一个柱后薄膜反应器,被测离子进入检测器之前在薄膜反应器中与显色剂反应,由于薄膜反应器具有特殊结构,使显色剂与待测组分能充分地混合并加速显色反应。主要用于过渡金属、重金属和稀有元素的测定。荧光检测器主要用于氨基酸的测定。

四、离子色谱法的优点

离子型化合物的测定是经典分析化学的主要内容。对阳离子的分析已有一些快速而灵敏的分析方法,如原子吸收、高频电感等离子体发射光谱和 X 射线荧光分析法等,而对阴离子的分析长期以来缺乏快速灵敏的方法,一直是沿用经典的容量法、重量法和光度法等。这些方法大都是操作步骤冗长费时,灵敏度低而且有干扰。离子色谱法具有快速、灵敏、选择性好和同时测定多组分的优点,其中很多是目前难以用其他方法测定的离子,尤其是阴离子。可以说离子色谱对阴离子的分析是分析化学中的一项新的突破^[5]。如果说高频电感等离子体发射光谱是目前同时测定多元素的快速、灵敏而准确的分析法,则同时测定多种阴离子的快速、灵敏而准确的手段当首推离子色谱^[6]。

离子色谱测定的浓度范围是 ppm—ppb 级。通过增加进样量(一般是 50 微升)或采用浓缩柱,可达到 ppb—ppt 级。

通过选择不同的分离方式、检测方式、不同的分离柱和淋洗液,可得到很好的选择性。一般情况下,样品的前处理只作简单的稀释和过滤。

五、离子色谱法的应用和发展

离子色谱问世之后,引起了分析工作者的广泛兴趣,理论研究不断深入,应用范围迅速扩大。十年来,已出版论文集两册^[7]、专著四本^[8-11],研究及应用报道五百余篇,综述文章数十篇。1977年以来,每年的匹兹堡和洛杉矶国际分析化学会议,都有关于离子色谱的专题讨论。这都说明离子色谱是近几年来色谱方法中发展最快的一个分支^[12]。我国从1980年开始进行离子色谱的应用研究^[13,14],同时也开始了柱填料和仪器的研制工作。离子色谱在能源、环境、食品、医疗卫生、水文地质、化工冶金、半导体、电镀、造纸、纺织和生产质量控制等方面已得到广泛应用。能测定的离子和化合物,包括无机阴离子、无机阳离子和有机化合物三大类共二百多种。

离子色谱已发展成两大分支:一种是前述的抑制型离子色谱,另一种是非抑制型离子色谱。1979年^[15] Fritz等人提出用低容量的离子交换树脂和低电导的淋洗液,不用抑制柱的单柱离子色谱法^[16,17],所用仪器较抑制型离子色谱仪简单,在淋洗液选择上不受抑制反应的限制,但其灵敏度则较抑制型低。Small等人1982年提出间接光度离子色谱法^[18],选用在紫外区有强吸收的淋洗液,以负峰来测定无紫外吸收的待测组分。最近许多生产HPLC仪器的厂家也开始配备单柱离子色谱(SCIC)系统。

多种新的检测技术和原子吸收光谱等与离子色谱分离技术的联用,解决了许多棘手的分析问题。离子色谱法也开始