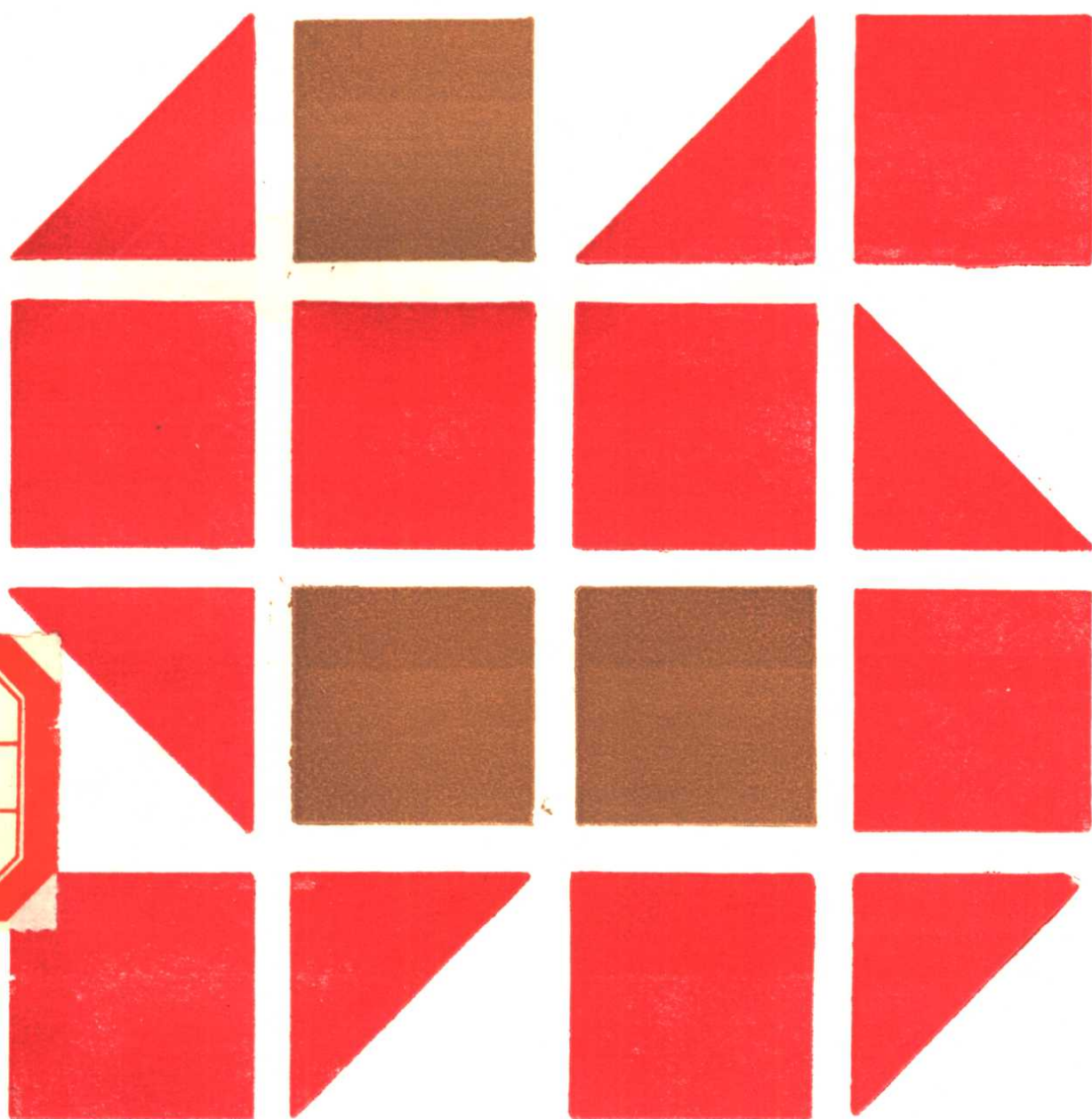


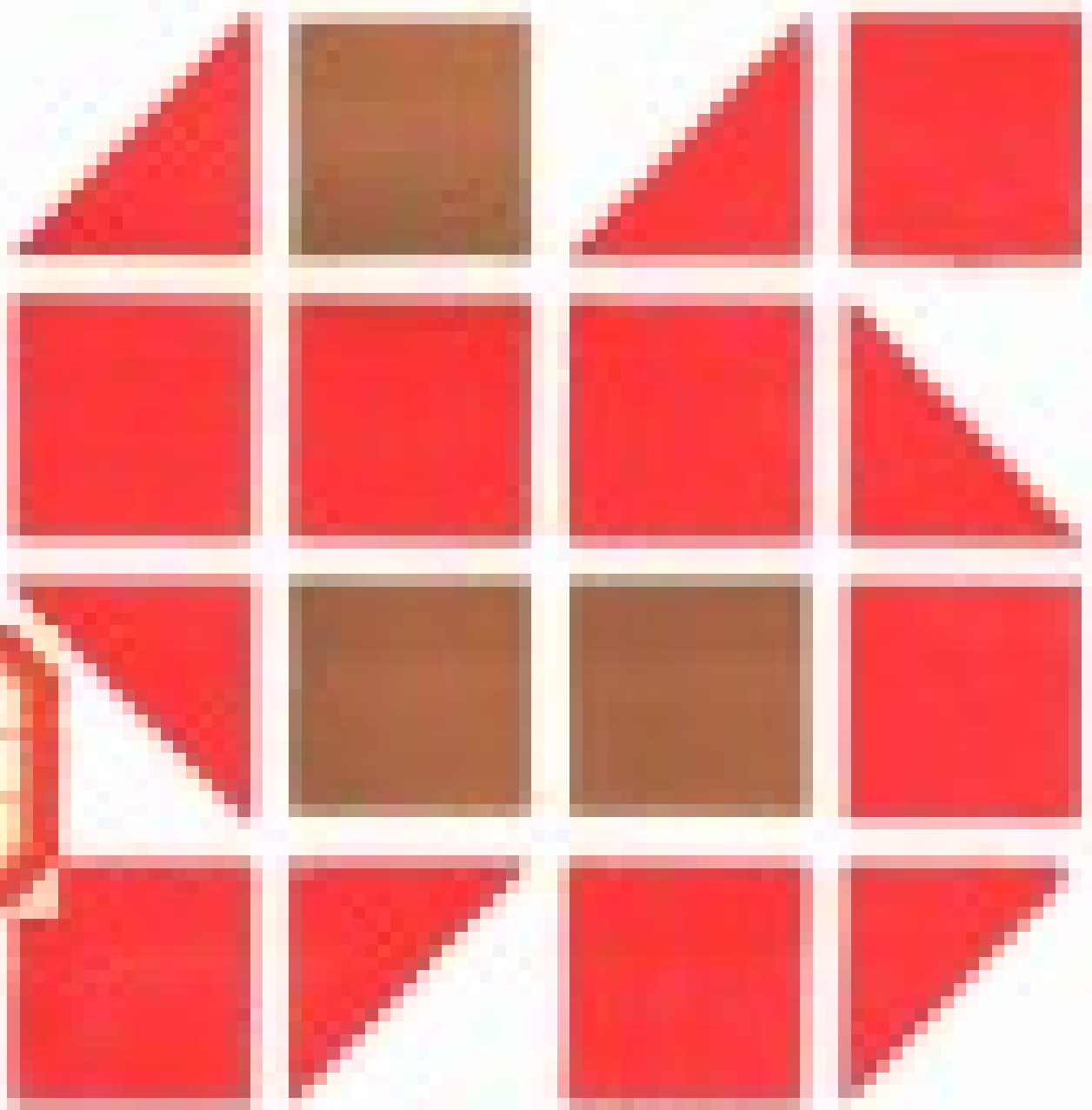
无机离子 色谱分析

高家隆 张光 白皓 编译



陕西师范大学出版社

无机离子 色谱分析



无机离子色谱分析

无机离子色谱分析

高家隆 张光白 皓 编译

陕西师范大学出版社

内 容 提 要

本书是为高等学校《分析化学》课程编译的教学参考书。内容共十章，分别介绍无机离子色谱分离与测定原理，检测器，抑制器，双柱法与单柱法阴离子色谱及阳离子色谱，离子排阻分配色谱法（含流动相离子色谱）和离子色谱法实践。书中对离子色谱法的应用作了归纳，列出了许多很有实际参考价值的色谱图和表。

本书可供从事无机分析、地质、冶金、半导体，生物、生化、环境保护、临床等工作的有关科技人员及大专院校师生参考。

无机离子色谱分析

高家隆 张光 白皓 编译

陕西师范大学出版社出版

（西安市陕西师大120信箱）

陕西省新华书店经销 陕西蓝田县印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张9 字数185千

1989年3月 第1版 1989年3月第1次印刷

印数：1—1000

ISBN7-5613-0182-0

0.6 定价：2.90元

前 言

色谱分析历来是分析化学中的一个重要的分析方法与技术。但由于某种技术限制，长期以来在无机分析中除于某些有限的分离富集应用外，在分析测定中一直未能获得有效的广范应用。70年代中期，离子-交换色谱法作为一门实用、快速、灵敏、准确、分离与测定连续自动操作的出现，从而改变了无机色谱在实用上长期无所作为的落后面貌。不到十年，离子色谱法已广泛应用于各项科技领域，并在其实践中不断完善，迅速发展。

阴离子的分析，以往大多借助于湿法化学分析来完成。现在，应用离子色谱法已能快速、灵敏、准确地解决一次同时测定多种阴离子混合物的问题。据资料介绍，数十种无机阴离子大都有了满意的离子色谱分析法。碱金属和碱土金属是最早研究成功的无机阳离子色谱法。其他重金属、过渡金属、过渡后元素、以及镧系元素等等都进行了离子色谱研究和实际应用。随着新型树脂、新型检测器、新的抑制器以及新型耐腐蚀材料的研制成功，无机离子色谱分析的应用正持续地高速发展。

几年前，国产离子色谱仪研制成功。我国的色谱工作者对离子色谱的理论与应用作出了贡献。鉴于目前国内有关无机离子色谱分析与技术的专著甚少。我国的有关工作经验没有总结，为此我们编译了《无机离子色谱分析》这本书。旨在为无机分析工作者提供一本较为系统的有关离子色谱理论、操作技术以及广泛的应用信息参考书。

本书主要取材于Fritz等编著的《离子色谱》(1982年出版, 英文本)。还参考了Smith等的《离子色谱实践》(1983年英文本)。该书较详细地介绍了离子色谱分析原理与操作技术, 并列举了较丰富的应用实例。书中不足之处, 如离子色谱的三种基本方式(IC, IEP和MPIC)中流动相色谱(MPIC, 一种新的离子色谱法, 属离子色谱法的一个补充), 书中没有论述。编者作了较多的补充, 考虑到离子色谱近几年的发展, 增述了某些有关理论, 收进了许多近期实际应用的资料, 特别是对国内色谱工作者的工作作了较广的汇集。讨论了离子色谱的实践问题。

本书大部分由白皓译, 小部分由高家隆、张光编译。高家隆、张光作全书总校。全部图由徐建国复制。本书在编译过程中得到许多同志的热情帮助和提出宝贵意见, 在此致以深切谢意。

限于编译者的学识水平及实践经验, 书中难免有不少欠妥和错误之处, 希广大读者批评指正。

编译者

一九八八年二月

目 录

第一章	绪论	(1)
1.1	名称与定义	(1)
1.2	经典的离子交换分离	(3)
1.3	现代离子交换分离	(4)
1.4	本书的编排	(5)
	参考文献	(6)
第二章	离子交换树脂与分离原理	(7)
2.1	离子交换树脂	(8)
2.1.1	有机树脂	(8)
2.1.2	硅胶基树脂	(10)
2.1.3	螯合树脂	(10)
2.2	离子交换平衡	(11)
2.2.1	分配系数	(12)
2.2.2	容量因子	(12)
2.3	阳离子交换柱的色谱分离	(13)
2.3.1	利用亲和力差别的分离	(13)
2.3.2	利用络合淋洗剂的分离	(14)
2.3.3	有机溶剂的影响	(15)
2.4	阴离子交换柱的色谱分离	(16)
2.4.1	利用亲和力差别的分离	(16)
2.4.2	利用形成络合物的分离	(17)
2.4.3	有机溶剂的影响	(18)
2.5	利用螯合树脂分离金属离子	(19)
2.5.1	亚氨基二乙酸树脂	(19)
2.5.2	异硫脲树脂	(20)

	2.5.3 近代树脂.....	(20)
	参考文献.....	(23)
第三章	检测器.....	(26)
3.1	引言.....	(27)
3.1.1	选择性检测器与通用型检测器.....	(27)
3.2	电导检测器	(28)
3.2.1	电导原理.....	(28)
3.2.2	电导池工作原理.....	(32)
3.2.3	电导测量.....	(34)
3.2.4	检测器的构件和操作.....	(35)
3.3	紫外-可见检测器	(36)
3.3.1	直接监测.....	(36)
3.3.2	柱后衍生检测.....	(41)
3.3.3	检测器的构件与操作.....	(43)
3.4	电化学检测器.....	(45)
3.4.1	检测器原理.....	(46)
3.4.2	检测器类型.....	(46)
3.4.3	柱后衍生检测.....	(47)
3.4.4	脉冲技术.....	(48)
3.4.5	检测器构件与操作.....	(48)
3.5	其他检测器.....	(50)
	参考文献.....	(50)
第四章	电导检测阴离子色谱法 I 双柱法.....	(54)
4.1	引言.....	(54)
4.2	分离和检测原理.....	(56)
4.2.1	仪器.....	(56)
4.2.2	分离柱.....	(58)
4.2.3	抑制柱.....	(59)
4.2.4	空心纤维离子交换抑制器.....	(63)

	4.2.5 酸的电解及淋洗剂与样品的电导	(66)
	4.2.6 淋洗剂	(68)
4.3	应用.....	(71)
	4.3.1水和大气污染.....	(71)
	4.3.2 工业应用	(78)
	4.3.3临床化学	(81)
	4.3.4超痕量阴离子分析	(81)
	4.3.5金属阴离子.....	(82)
	4.3.6固体样品和食品.....	(83)
4.4	样品溶解	(84)
4.5	离子色谱中的干扰	(85)
4.6	双柱离子色谱法的发展	(89)
	参考文献	(90)
第五章	电导测量阴离子色谱法 I 单柱法.....	(98)
	5.1 引言	(99)
	5.1.1 本底与理论.....	(99)
	5.1.2 色谱分离.....	(101)
	5.1.3 色谱峰解释.....	(103)
	5.2 淋洗剂.....	(104)
	5.2.1 概述.....	(104)
	5.2.2 苯甲酸盐.....	(106)
	5.2.3 苯二甲酸盐.....	(106)
	5.2.4 柠檬酸盐.....	(107)
	5.2.5 苯甲酸.....	(108)
	5.2.6 碱性淋洗剂.....	(110)
5.3	离子交换树脂.....	(112)
	5.3.1 表面覆盖硅胶.....	(112)
	5.3.2 XAD-1阴离子交换剂	(113)
	5.3.3 树脂粒度对分离效率的影响.....	(115)

5.4	阴离子的保留时间	(117)
5.4.1	使用苯甲酸和苯二甲酸盐的保留时间	(117)
5.4.2	淋洗剂浓度的影响	(119)
5.4.3	树脂交换容量的影响	(122)
5.4.4	pH影响	(126)
5.5	灵敏度	(127)
5.5.1	方法的灵敏度比较	(127)
5.5.2	本底电导	(128)
5.5.3	样品峰的电导	(131)
5.6	富集技术	(134)
5.7	应用	(138)
5.7.1	饮用水中的阴离子	(138)
5.7.2	蒸汽冷凝物和锅炉给水中的阴离子	(139)
5.7.3	发酵麦芽浆中的阴离子	(140)
5.7.4	环境样品	(141)
	参考文献	(142)
第六章	电导阳离子色谱法 I 双柱法	(144)
6.1	引言	(144)
6.2	分离与检测原理	(146)
6.2.1	分离柱	(146)
6.2.2	抑制柱	(146)
6.2.3	淋洗剂	(149)
6.3	应用	(150)
6.3.1	环境	(151)
6.3.2	工业	(152)
6.3.3	临床	(153)
6.4	阳离子分析的进展	(153)
	参考文献	(154)
第七章	电导阳离子色谱法 II: 单柱法	(157)

7.1	引言	(157)
7.2	分离原理	(159)
7.2.1	树脂	(160)
7.2.2	淋洗剂	(160)
7.2.3	阳离子色谱峰	(160)
7.3	碱金属离子的分离	(161)
7.4	碱土金属离子的分离	(165)
7.5	胺阳离子的分离	(167)
7.6	络合淋洗剂的作用	(170)
	参考文献.....	(176)
第八章	分光光度检测和电化学检测的离子色谱法.....	(178)
8.1	引言	(178)
8.2	应用分光光度检测的分离	(179)
8.2.1	非金属的阴离子-交换分离.....	(179)
8.2.2	金属的阴离子-交换分离.....	(181)
8.2.3	阳离子-交换分离.....	(188)
8.2.4	螯合树脂的分离	(191)
8.2.5	仪器设计	(191)
8.3	应用电化学检测的分离	(192)
8.3.1	阴离子交换分离	(193)
8.3.2	阳离子交换分离	(193)
	参考文献.....	(194)
第九章	离子排阻分配色谱法.....	(198)
9.1	名称与定义	(198)
9.2	原理及分离示例	(199)
9.3	仪器	(210)
9.3.1	树脂	(210)
9.3.2	淋洗剂	(211)
9.3.3	检测器	(212)

9.4	离子排阻分配色谱与离子色谱组合	(217)
	参考文献	(217)
第十章	离子色谱实践	(219)
10.1	标准条件分离的条件	(219)
10.1.1	标准阴离子IC条件	(222)
10.1.2	标准阳离子IC条件	(226)
10.1.3	标准阴离子排阻分配色谱条件	(228)
10.1.4	组合IC色谱法条件	(228)
10.2	非标准操作条件	(230)
10.3	提高分辨率	(232)
10.4	缩短分析时间	(240)
10.4.1	减小分离柱容量	(241)
10.4.2	增加淋洗剂流速	(241)
10.4.3	改变淋洗剂强度	(242)
10.4.4	有机改进剂	(242)
10.4.5	梯度淋洗	(242)
10.5	检出限	(245)
10.6	反常色谱图	(252)
10.7	定性分析与定量分析	(255)
10.7.1	定性分析	(255)
10.7.2	定量分析	(256)
10.8	样品分析	(260)
10.8.1	样品信息	(261)
10.8.2	样品的前处理	(261)
10.8.3	分离和检测方法的选择	(263)
10.8.4	分析示例	(263)
	参考文献	(270)
附录	在标准IC操作条件下, 各种离子对树脂的 相对亲和力	(273)

附表1	无机阴离子	(273)
附表2	无机阳离子	(274)
附表3	常见有机离子	(275)

第一章 绪 论

1.1 名称与定义

离子交换色谱法是指物质由于在离子交换柱或涂渍离子交换剂的薄板上的离子迁移速度差别而产生的物质分离。各种离子(阳离子或阴离子)是以其特征的离子交换反应为基础来分离的。分子型物质, 比如糖^[1]或羧酸^[2]在离子交换柱上分离, 不算是离子交换反应, 而应叫作离子排阻分配色谱法。

文献中报导了许多有关分离无机离子和有机离子的离子交换法(例如, Samuelson^[3], Korkisch^[4], Reiman 和 Walton^[5]等人的著作以及分析化学期刊中的离子交换双年综述)。这些色谱分离, 大多是用较大粒度的树脂, 利用重力淋洗, 分步收集洗脱液, 然后手工检测被分离的物质。这样的分离往往很慢, 而且能获得分离的离子组分数目很有限。

从分析的观点来看, 色谱法要成为真正吸引人的技术就必须是“高效”分离。所谓高效分离是指使用内径很细、填料粒径小和填充均匀的色谱柱, 以及用样量少、淋速恒定(通常用高压泵输送), 特别是被分离的样品组分的自动检测, 实现了分析速度快, 分离效率高和操作自动化的分离。有机物的高效液相色谱大约开始于1970年, 而无机离子的色谱分离技术进展较慢。

自1971年开始, 文献中报导了多篇有关利用自动分光光

度检测离子交换色谱分离金属离子的论文〔6〕。1975年 Small、Stevens 和 Bauman〔7〕发表了一篇新颖的利用自动电导检测的离子交换色谱分析的论文。该文是一个无机物色谱的重要里程碑，他们首次运用离子色谱分离法实现了常见无机阴离子和有机阴离子的快速分离和测定。提出了“离子色谱法”这个名称。后来许多著者都采用这个名称来表述用一根离子交换柱作分离，第二根抑制柱(抑制器)以除去大部分淋洗剂离子，用电导法检测阴离子或阳离子的分离。

“离子色谱法”(IC)这个术语既简便又通俗。不过，把它仅应用于一种以电导检测的特定系统其含义似乎太受限制。我们赞成一个较广的定义。离子色谱法逻辑上必然的是指离子的色谱法。所以本书将采用离子色谱法作为以分析为目的的离子色谱分离过程的通称。附加一条规定是离子色谱法仅包括那些能以某种方式进行自动检测的色谱分离。我们认为，离子色谱是一个现代术语，用这个词，就意味着是一项“高效”含义较多的分离技术。通常的离子色谱法是指应用一根离子交换柱的分离。

有些场合使用“阳离子色谱法”和“阴离子色谱法”这些术语似乎更为明确。阳离子色谱法系指应用自动检测的阳离子分离，而阴离子色谱法表示使用自动检测器的阴离子的色谱分离。

本书将讨论两种应用电导检测的离子色谱类型。其一为 Small 等首次提出的双柱法；其二为 Gjerde、Fritz 和 Schmuckler〔8,9〕的单柱法。精心选择分离柱和淋洗剂，有可能免去抑制柱。有些工作者在比较这两种方法时，曾使用了抑制和非抑制离子色谱法、柱抑制离子色谱法或电子抑制

离子色谱法这些术语。我们认为这些术语会导致误解，表达上也不准确。因为这两类离子色谱都有一个要经电补偿的本底信号。况且某些类型的淋洗，在通过抑制柱以后，实际上还有一个较大的本底电导。此，我们认为，单柱离子色谱法和双柱离子色谱法这些称更明确、更确切。

1.2 经典的离子交换分离

化学文献中有许多应用离子交换色谱法消除定量分析中的干扰离子，以及分离阳离子或阴离子混合物的优良方法。现在看来这些方法尽管在分析色谱中常常很慢，而且缺少自动化，但仍然是些有效且有价值的分离方法。已经证明，把一些优良的经典离子交换法应用于现代色谱法是很成功的。

经典离子交换色谱法跟现代色谱技术不同之处在于向柱中导入淋洗剂和样品的方式不同，柱子和树脂的类型不同以及检测方法不同。经典离子交换色谱使用的是一般商品阳离子交换树脂和阴离子交换树脂，粒度仅按筛分级，常用100目(0.14mm)—200目(0.074mm)；典型柱内径为1—2厘米，长10—50厘米。装柱也无特别要求；将样品溶液加到柱顶后，用适当淋洗剂连续淋洗。样品离子则沿着柱子下移而导致彼此分离。由于淋洗剂仅赖重力流动，流速很慢，也不稳定，分离时间往往很长。

经典离子交换分离的检测方法是间断的，柱洗脱液的流分，用自动分步收集器收集，每份的数量可以滴计，也可以收集固定体积或间隔一定时间改换接收管。将每份流分再作

化学分析，以每份中的质量对淋洗剂的分数或平均体积制作色谱图，不用说，这是一种很麻烦的方法，而且严重地限制了离子色谱的实际分离能。

经典离子交换分离所用树脂的交换容量通常为 2-4 毫当量/克，这种高柱容量(树脂交换容量乘以树脂量)系统，将以各种方式来影响分离效率。比如，要把样品离子完全洗脱，就需要高浓度淋洗剂。为获得最佳分离比或小的淋洗体积，通常要求用梯度淋洗，然而，即使采用一些淋洗条件，总淋洗体积仍然偏大，有时甚至达数百毫升到几升。

1.3 现代离子交换分离

现代离子交换色谱法简单、快速，而且比经典方法具有更大的分离能力。其性能改进主要有四个方面：(1)色谱构件好；(2)离子交换树脂和柱子的效率高；(3)用样量少；(4)分离物质的自动检测。

现代离子交换色谱法用的树脂是球形有机树脂或是键合有有机交换相的多孔硅胶物质。颗粒均匀，直径约 5—10 微米，粒度一般比液相色谱(LC)中的反向填料略大。在有机液相色谱中，离子交换柱为小孔径不锈钢柱，内径 2—5 毫米，长 25—100 厘米。柱间用小内径(~0.3 毫米)的管联接以降低峰扩展。为保证高柱效，装柱必须精心操作。

经典离子交换色谱法的用样量相当多，这可能是为了保证手工检测时有足够的物质存在吧。在高效色谱法中，进样体积很小(一般是 10-100 微升)，每一组分量常在微克级范围，其准确量随检测器灵敏度而定。这些条件导致了十分尖