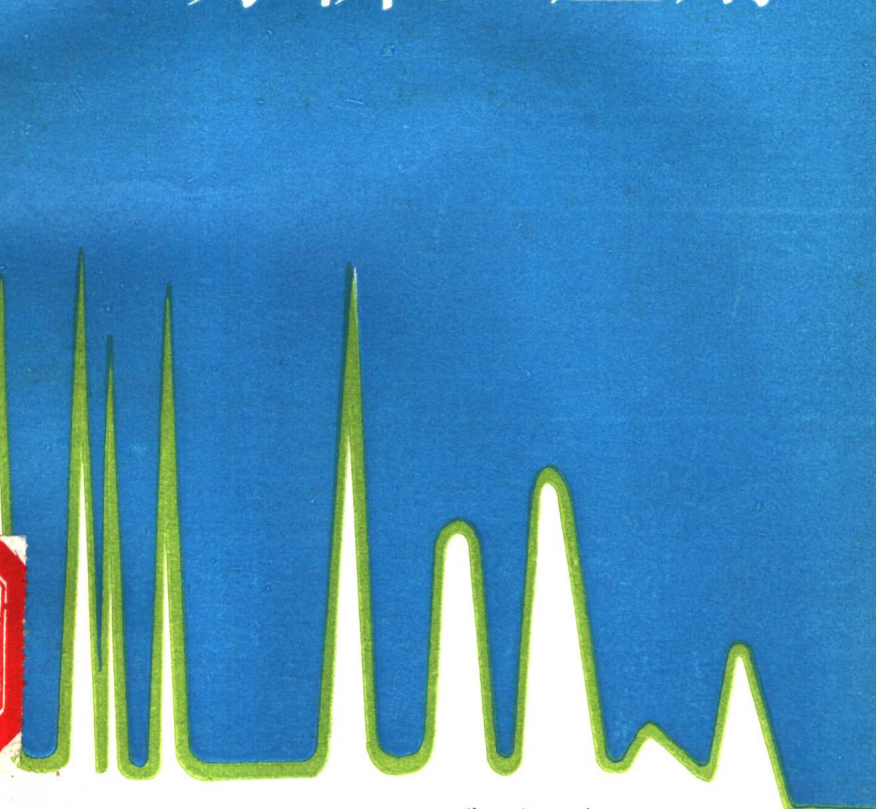


离子色谱 分析及应用



张新申 编著

四川科学技术出版社

离子色谱分析及应用

张 新 申 编著

责任编辑：李世勋

封面设计：李勤

技术设计：李世勋

离子色谱分析及应用

张新申 编著

四川科学技术出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

百花潭中学印刷厂 印刷

国际书号：ISBN 7—5364—0051—9/TQ·4统一书号：15298·334

1987年6月第一版 开本 850×1168

1987年6月第一次印刷 字数 110 千

印数 6000 册 印张 5 插页

定 价：1.25元

序

离子色谱法是七十年代中期出现的一种新颖的分析技术，十多年来发展很快，在国外已有几本专著出版，在我国离子色谱亦已为分析化学界所重视并得到广泛地应用。因此，编写一本自己的离子色谱专著是十分需要和具有相当意义的。

本书著者是一位年青的科技工作者，他于1979~1982年在华南工学院攻读硕士学位期间，曾以离子色谱为研究课题，写过“离子色谱综述”和“离子色谱法”的研究论文，自己动手装配仪器和合成分离柱用的树脂，这项科研成果已通过技术鉴定，毕业后在成都科技大学工作，在研究室主任何先祺教授的鼓励和支持下，继续从事离子色谱的研究并取得了新的进展和可喜的成果，还编写了这本《离子色谱分析及应用》，在书中搜集了大量文献资料，不仅综合了前人的许多著作，而且还引入自己的研究工作，因而使本书具有技术性、实用性较强的特点。

书稿完成后，著者寄给我审稿并要求写一序言，本人作

为分析化学教育工作者和著者的导师，十分欣喜地看到年青一代的成长，理应担负一点指导的义务，但著者编书的经验不足，审稿又比较匆忙，更不能越俎代庖，有些内容可能还不够成熟，不当之处亦在所难免，但是，著者的贡献应该是肯定的，这本书的出版能引起广大读者对离子色谱这个新领域的兴趣，对推动新分析技术的发展将是很有意义的，是为序。

宋 清

1986年4月于华南工学院

前 言

离子色谱分析技术是70年代中期才开始发展的、新颖的分析方法，本书对此作了较全面的介绍，并对其在各领域中的应用，进行了详细的叙述。书中重点论述了离子色谱分离柱的填料及其制备，离子色谱法的检测技术及洗脱剂的选择，进而讨论了有关离子色谱的其它问题，如抑制柱技术等，并列出了相当数量的离子色谱分析应用的实例。

著者近几年来，对离子色谱分析技术的方法和材料，进行了较为深入的研究，如差式电导检测器的研制，双重网阳离子交换树脂的制备及可见分光光度检测离子色谱仪的研制等，在论述中均给予了较详细的介绍。

全书共搜集有插图约90幅和近期国内外发表的专著材料100余篇，为读者了解其现在和发展中的概貌提供了方便，并可供选用和参考。

著者所研制的可见分光光度检测离子色谱仪已于1986年4月在成都科技大学通过鉴定，在武汉举行的第二届全国发明展览会上获发明奖，并正由重庆四川分析仪器厂和江苏泰

州无线电仪器厂生产。

成书之际，特别感谢我的指导老师——宋清教授为此作序，以及成都科技大学何先祺教授的大力支持。

在探索新的科技领域中，著者深感还应继续努力，书中偏颇不足之处，诚望读者，大力指正，藉以鞭策自己前进。

著者

1986. 10于成都科技大学

目 录

一 概 述	1
二 离子色谱法的仪器装置	6
三 离子色谱分离柱的填料及其制备	11
1. 阳离子分离柱的填料	11
2. 阴离子分离柱的填料	13
3. 表面磺化双重网树脂的制备	20
四 离子色谱法的检测技术及洗脱剂的选择	26
1. 检测技术	26
2. 离子色谱中洗脱剂的选择	36
五 离子色谱法中有关问题的讨论	49
1. 抑制柱技术	49
2. 有抑制柱IC与无抑制柱IC的比较	54
3. 无抑制柱IC分析阳离子时, 其色谱峰的特点 及产生的原因	55
4. IC用树脂表面磺化的影响因素	59
5. 表面磺化树脂的交换容量, 磺化层厚度与 分离检测之间的关系	61
6. 表面磺化的双重网树脂的动力学研究	64
7. 离子排斥色谱	73
六 离子色谱法的分析和应用	78
1 分析实例	78

2. 分析工作中的应用示范.....	(80)
七 可见分光光度检测离子色谱仪简介.....	(110)
1. 特点.....	(110)
2. 工作流程.....	(110)
3. 检测原理.....	(112)
4. 分离的离子及适用范围.....	(115)
5. 实际分析 应用举例.....	(116)
八 展望.....	(123)
参考文献.....	(127)
附录	
1. 采用耗用了一半的树脂抑制柱时应答的变化	(138)
2. 无抑制柱离子色谱分离——差式电导检测 离子色谱装置的性能.....	(139)
3. 电导池常数的测定.....	(141)
4. 差式脉冲安培检测法 (DPD) 简介.....	(142)

一 概 述

离子色谱法 (Ion Chromatography, 简称为IC), 是新发展起来的一项近代分析技术, 在分析化学中有十分重要的用途。

我们都知道, 象卤素、无机酸根及一些弱的有机酸根离子, 往往在可见或紫外区域没有光吸收或吸收很弱, 此时, 用常规液相色谱法进行分离, 用一般的紫外、可见及示差折光检测器进行检测, 则难以获得满意的结果, 而由于无机色谱分析中, 洗脱剂本身通常具有较大的浓度及较高的电导率, (洗脱剂的电导, 通常称之为“本底电导”)。待测离子的电导变化往往会被洗脱剂的本底电导所“淹没”, 故也难以采用电导检测等电化学方法来进行检测。同时, 由于在无机物的液相色谱中, 常常采用较高浓度的酸或碱作为洗脱剂, 对管路及柱子的腐蚀均较大, 由于以上原因, 使无机物的液相色谱分析技术的发展一直比较缓慢, 对于卤素, 无机酸根等离子, 人们往往还不得不采用化学分析法进行测定, 既费时间且又难以完成这些离子的微量分析工作。而离子色谱法, 则是解决这类无机离子的分析问题的极好方法之一。同时, 离子色谱法也能完成 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 或 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等阳离子的快速同时分析。

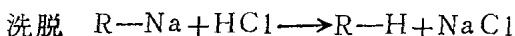
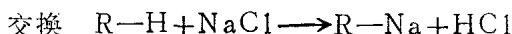
1975年, 美国DOW化学公司的H. Small等人发表了

有关离子色谱法的第一篇论文⁽¹⁾，首先提出在分离柱的后面联接一根“抑制柱”(Stripper)，以消除洗脱剂本底电导的影响，从而可以用电导检测器来测定多种无机离子。人们就把Small方式的离子色谱法称为“有抑制柱离子色谱法”，此方法的流程图如图1-1。

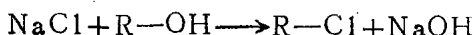
方法原理：

分析阳离子时(以Na⁺离子为例)

分离柱反应：

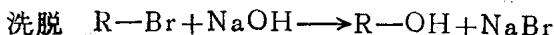
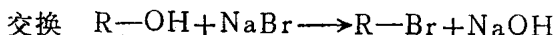


抑制柱反应：

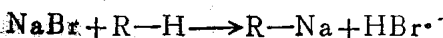


分析阴离子时(以Br⁻离子为例)

分离柱反应：



抑制柱反应：



可见，洗脱离子在抑制柱中生成了难电离的，电导率非常低的水(有时生成H₂CO₃)，从而，消除了本底电导的干扰。

Small的IC有如下特点：

1) 在分离柱中采用了专门制作的交换容量很低，但又有很高分离效能的表层离子交换树脂；在这类树脂上进行的

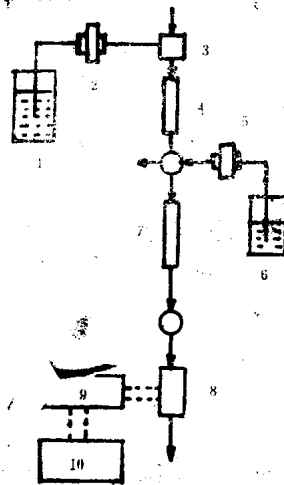


图 1—1 有抑制柱IC的流程示意图

1. 洗脱液液槽； 2. 高压泵； 3. 进样器； 4. 分离柱；
 5. 再生泵； 6. 再生剂液槽； 7. 抑制柱； 8. 电导流温池； 9. 电导检测器； 10. 记录仪； 11. 废液出口。

交换是在其颗粒表面进行的，传质速度快，故能够在较快洗脱剂流速的条件下，实现高速分析（5~20min便可完成多个离子的测定）。

(2) 由于使用高效表面离子交换剂，这样便可以使用很稀浓度的洗脱剂；同时，在分离柱后又引入抑制柱，使洗脱离子变成低电导率物质后再流过电导池，从而解决了无机液相色谱中采用电化学检测时，使人们感到很头痛的洗脱剂“本底电导”干扰问题。于是采用成本较低的电导检测器，便能解决在常规液相色谱法中往往难以检测的许多离子的检测问题，且检测灵敏度高（达ppm甚至ppb数量级，加浓缩

ppt数量级的离子)，选择性好，分析精度高。

不过，抑制柱使用一定次数后，必须加以再生，然后再使用。每次再生后，抑制柱可使用的次数的近似计算公式为：

$$N = \frac{V_B}{V_A} \cdot \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{1}{K_x^y}$$

式中：N——用注射试样次数表示的抑制柱的寿命

V_A 、 V_B ——分离柱和抑制柱中的树脂床层的体积

K_x^y ——被测离子x相对于洗脱离子y的选择
(性)系数

C_A 、 C_B ——分离柱树脂和抑制柱树脂的交换容量

1979~1980年期间，美国Iowa州立大学的Fritz等人发表了他们的离子色谱方面的研究成果^[2,3,4]。他们使用交换容量更低的离子交换树脂为分离柱的填料，并使用浓度更低，电导率也更高的洗脱剂，这样，使本底电导降低，从而在去掉了抑制柱的情况下，仍然能进行电导检测。为了区别起见，现将此类离子色谱法称为无抑制柱离子色谱法。目前，采用有抑制柱技术和无抑制柱技术的离子色谱仪均已商品出售。

由于抑制柱容量耗用了一半以上时，往往会产生基线变差的现象（见附表1），也存在由Donnan排斥等引起的一些技术问题（后面将仔细讨论），故后来人们引入了空心的纤维抑制柱^[5]，以克服或减轻这些问题。

近几年来，离子色谱技术获得高速度的发展，有抑制柱IC被广泛地应用，如用于空气和水污染分析^[6]、土壤分析、痕量元素分析^[7]、纯水分析、电镀分析、海水^[8]和腐

蚀性液体分析、雨水^[9,10]分析、电站用水分析、水中有机酸、有机碱分析、锅炉水分析^[11]、水硬度分析^[12]、食品无机添加剂的分析^[7]、血清中 Mg^{2+} 及 Ca^{2+} 含量的测定等许多方面。有关IC的论文发表量逐年增加，其中绝大部分是应用性文章，少量为综述性文章^[12-21]。仪器性能也获得不断改进，自动化程度增加，各国的新的商品仪器及树脂种类不断出现，应用范围也不断扩大，在环境监测方面，有些项目已把离子色谱法列为标准方法。

在我国八十年代初，开始有一些单位引进了美国Dionex公司的离子色谱仪，中国科学院北京环境化学研究所等单位的科研工作者，在有抑制柱离子色谱方面做了许多工作，也曾发表过一些应用和综述性文章^[20-21]。著者于1981~1982年在华南工学院攻读硕士学位期间，在导师宋清教授的指导下，曾以离子色谱为研究课题，研制过一套差式电导检测离子色谱仪装置，同时制备了阳离子分离柱（此套装置是属于无抑制柱IC方式的）。

近年来，离子色谱的应用日益广泛，可以预料，离子色谱技术在我国必将会得到极大的发展。

二 离子色谱法的仪器装置

较早的商品离子色谱仪，均是美国Dionex公司的独家产品，有10，12，14及16等型号，均为有抑制柱IC类型的。目前，日本东洋曹达，美国Wescan公司等也有离子色谱仪商品出售，总的来说，在商品仪器中，还是以有抑制柱IC的产品为多。现以Dionex公司的Model14为例，介绍一下有抑制柱IC的大致构造。

该仪器主要包括以下几个部分

(1) 高压泵 共三台，用来输送阳离子和阴离子洗脱剂的各一台，抑制柱再生用的一台，均为恒流泵，流量为46~460ml/h，压力 ≥ 100 磅/吋²，精度为0.3%。

(2) 分离柱 使用由Dionex公司提供的低交换容量树脂，为Dionex公司的专利产品，售价为68.5元/g（上海的1982年进口试剂目录）

(3) 抑制柱 使用高交换容量的树脂。

(4) 前置柱 用以保护分离柱免受沾污，延长分离柱的使用寿命。

(5) 检测器 为电导检测器。线性量程分别为0.1、0.3、1、3、10、30、100、1000，输出0~1V。

(6) 其它 包括进样阀，气动阀门，记录仪，积分器及自动温度补偿器（用来校正温度对电导率的影响）

1981~1982年期间，著者在导师宋清教授的指导下 试

制成功了采用差式电导检测器的无抑制柱离子色谱装置，下面以它为例介绍一下无抑制柱IC仪的构造。

1) 流程图：如图2—1^[22]。后来采用上海科学仪器厂生产的YSB—II恒流泵来代替SY—01气动泵，也获得了很好的效果，而且使仪器结构进一步简化。根据试验情况，认为该装置分析灵敏度高，重现性及准确度均可满足分析工作的要求（详细情况见附录2）。

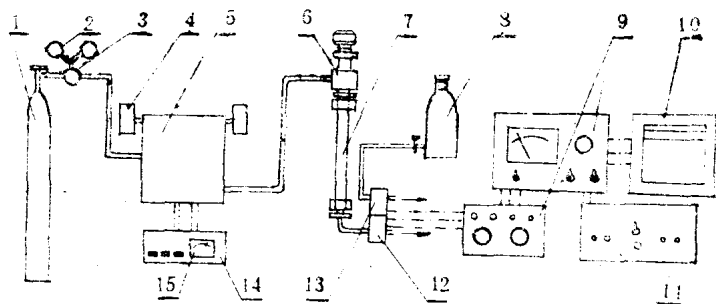


图2—1 无抑制柱离子色谱装置流程图

1. 氮气瓶 2. 压力表 3. 减压阀 4. 洗脱剂槽
5. SY—01气动放大泵（带有调节阀、清洗阀和循环阀）
6. 进样器 7. 色谱柱；8. 参比液贮存瓶 9. 示差电导仪 10. 记录仪；11—稳压器；12. 工作电导池 13. 参比电导池 14. 气动放大泵控制装置 15. 高压指示仪表

2) 装置的特点：在此装置中，分离柱填料为表面磺化双重网阳离子交换树脂（交联度 4.8×5 ），检测器为用国产DDS—11A电导仪改装的差式电导仪，并且采用了自制双

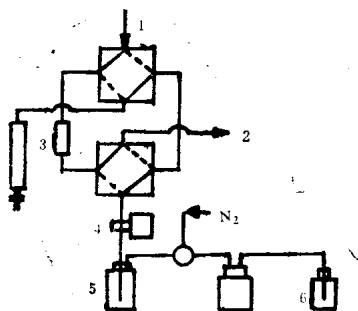


图 2—2 试样装载和注射流动体系

图中实线指示分析时阀门所在位置

图中虚线则指示装载时阀门所在位置

1. 洗脱剂入口 2. 至分离柱 3. 浓缩柱 4. 试样泵
5. 试样 6. 蒸馏水;

池式电导池（后面将要详细介绍），自制树脂和差式电导检测器的配合，便可以不用抑制柱来分析 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等一价阳离子或 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等二价阳离子。

随着离子色谱仪装置的逐步成熟，要求它能更好的用于环境分析，希望能分析含量更少的试样，为此Wetzel^[2,3]提出了浓缩柱技术，从而能测定ppb甚至ppt数量级 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等阴离子。其装置结构如图2—2。

首先用试样泵将用氮气保护的试液装入浓缩柱中（此时浓缩柱与分离柱断开，但分析流路仍然有洗脱剂流动），再让一些蒸馏水流过浓缩柱回路，然后浓缩柱通过转换阀门接入分析回路中，洗脱剂流过浓缩柱而将试样带入分离柱中。

图2—2中的浓缩柱（内径 $\phi 3 \times 50\text{mm}$ ）采用与分离柱