

离子色谱法

北京大学出版社
化学工业出版社
北京

北京大学出版社

目 录

序—创始人的话	(4)
前言	(5)
1. 历史和展望	(6)
1.1 色谱法的历史	(6)
1.2 离子色谱法的发展	(7)
1.3 离子色谱法的展望	(8)
2. 原理和装置	(9)
2.1 原理	(9)
2.2 装置	(11)
2.2.1 装置的基本构成	(12)
2.2.2 流动相储槽	(12)
2.2.3 输液泵	(12)
2.2.4 进样装置	(12)
2.2.5 分离柱	(12)
2.2.6 抑制装置	(13)
2.2.7 检测器	(16)
3. 离子交换剂和流动相	(22)
3.1 离子交换剂的机能	(22)
3.2 离子交换剂的种类	(25)
3.3 色谱柱装填法	(29)
3.4 流动相的选择	(30)
3.4.1 流动相对灵敏度的影响	(30)
3.4.2 流动相对分离的影响	(31)
3.4.3 流动相选择的实例	(33)
3.5 其他填充剂	(35)
4. 离子色谱的实际	(40)
4.1 样品溶液的配制和保存	(40)
4.1.1 样品溶液的配制	(40)

4.1.2	样品溶液的保存	(40)
4.2	流动相、抑制液、标准液的配制	(41)
4.2.1	水的纯度和条件	(41)
4.2.2	流动相的配制	(41)
4.2.3	抑制液的配制	(42)
4.2.4	标准溶液	(43)
4.3	定量方法	(43)
4.4	色谱柱的保养	(45)
4.4.1	样品溶液的注入和预柱	(46)
4.4.2	色谱柱顶端污染物的清除	(46)
4.4.3	分离柱的再生	(46)
4.5	色谱柱的保存	(47)
5.	新的离子色谱技术	(49)
5.1	排斥型离子色谱法	(49)
5.1.1	ICE的原理	(49)
5.1.2	流动相的组成	(50)
5.1.3	检测器的响应特性	(52)
5.1.4	ICE的应用	(52)
5.2	反相离子色谱法	(55)
5.2.1	原理	(55)
5.3	金属离子的离子色谱法	(58)
5.3.1	过渡金属的分析	(58)
5.3.2	用反相离子色谱法分析金属	(58)
6.	离子色谱的应用	(62)
6.1	环境污染物的分析	(62)
6.1.1	酸雨	(62)
6.1.2	大气气溶胶	(63)
6.1.3	大气中的微量气体	(63)
6.1.4	劳动环境	(65)
6.1.5	烟道废气和特殊试样	(65)
6.1.6	今后的发展方向	(66)
6.2	地球化学方面的分析	(67)

6.2.1	河水、湖沼水	(67)
6.2.2	海水、温泉水	(68)
6.2.3	土壤、岩石、火山灰	(68)
6.2.4	雨水、高层空间的粒状物	(70)
6.3	食品化学	(71)
6.3.1	食品成份的分析	(71)
6.3.2	食品添加剂的分析	(71)
6.3.3	食品中毒物的分析	(72)
6.4	医药分析	(73)
6.4.1	输液剂	(73)
6.4.2	培养基	(73)
6.4.3	季铵盐	(75)
6.4.4	其他	(75)
6.5	临床分析	(76)
6.5.1	生化分析	(76)
6.5.2	有机酸的分析	(76)
6.5.3	无机电解质	(77)
6.5.4	过渡金属	(77)
6.6	元素分析	(77)
6.7	质量管理	(78)
6.7.1	固体试样	(79)
6.7.2	液体试样	(79)
6.7.3	气体试样	(81)
6.8	半导体工业分析	(81)
6.8.1	超纯水的分析	(81)
6.8.2	集成电路被膜材料中离子的分析	(81)
6.8.3	杂质的分析	(81)
6.9	电力和能源工业分析	(83)
6.9.1	火力发电、锅炉	(83)
6.9.2	原子能发电	(84)
6.9.3	其他	(84)

序—创始人的话

离子色谱法是比较新的离子分析技术。自1975年问世以来，已经有了惊人的发展。现在这一方法已广泛应用于盐水、土壤、血液、尿、乳制品、锅炉水等试样的分析之中，也用于造纸、核燃料再处理、烟道气洗涤、电镀等工业废水和大气中粉尘以及柴油机废气等的分析之中。

近几年来离子色谱法的分析技术有了显著提高，灵敏度已达ppb级，精度也极好。一些离子的ppm级常规定量法正在建立，其分析定量快速而准确。现在欲从成份复杂的样品溶液中分离出一种离子，有的只需20秒，最多也不超过一分钟。

为介绍离子色谱法的基础理论和实验技术，现在出版《离子色谱法》这本书，是十分必要的，也是非常及时的。

我能为本书作序，感到无限欣喜。愿读者—无论是从事离子色谱分析的科技工作者还是初学者，均能从本书中得到许多新的知识和启示。

Hamish Small

1983年8月

前 言

近年来仪器分析迅速发展。不仅其灵敏度和分辨率很高，而且其仪器均带有微型计算机。因而可以迅速地进行连续自动地操作，可以分析超微量样品。在这里向读者介绍的是其中的离子色谱法。这一方法一经问世，不到数年，就被广泛应用于各个领域。

离子色谱法是1975年由美国Dow Chemical公司的Small、Stevens和Bowman发明的。由于离子色谱法解决了超微量离子分析的困难，而且分析速度相当快，因此引起了各界的重视，特别是得到了美国环境保护厅的积极支持。最先生产离子色谱仪的厂家不只是美国的Dionex公司，日本也有两家公司。

由于离子色谱法从问世到广泛应用相距时间太短，以至于虽然在一些学术刊物上登载了综述文章，但并未汇集成册。根据各方面的要求我们编写了此书。

因为这是一本入门书，故将其理论部份尽量缩减，主要介绍其基础知识和实验技术，并尽可能多地列举一些应用实例。本书主要委托各方面在第一线从事研究的人员撰稿，执笔者均理解了这一用意并迅速编写。为此，我们谨代表读者向各位执笔者表示衷心的感谢。

读者若能通过本书，了解离子色谱法并应用于实际，那将使我们感到无限欣慰。

武藤义一

及川纪久雄

1983年9月

1. 历史和展望

1.1 色谱法的历史

为介绍离子色谱法、有必要先回顾一下色谱法的历史。色谱法的创始人是Mikhail Semenovitch Tswett.他出生于意大利,其父是俄国人,母亲是意大利人。他在瑞士受过高等教育,后在波兰任教。他曾对植物色素进行过研究。1903年,当他将叶绿素的石油醚提取液流经装有碳酸钙的玻璃管时,发现玻璃管内装填物出现两个色带,这两个色带就是现在所知的叶绿素a和叶绿素b。他将这种方法用希腊语的色(chroma)和谱图(graphos)合在一起,命名为色谱法,并发表于1906的德国植物学会志上。1941年,著名的A.J.P.Martin将硅胶装于玻璃管中进行实验,结果研究成功了分配色谱法。此后,在1944年和1952年,他又分别研究成功了纸色谱法和气相色谱法。1956年,E.Stahl发明了薄层色谱法。至此,色谱法在分离方法中占了主导地位。

离子交换分离法与色谱法密切相关。1938年,T.I.Taylor和H.C.Urey将无机离子交换树脂用于同位素的分离并获得成功。1939年以后,应用有机离子交换树脂的方法迅速发展,它被应用于直到核分裂生成物的分离分析等许多方面,成为当时的分离分析方法的主流。1951年,S.Moore和W.H.Stein用这一方法成功地分离了氨基酸。在这一基础上,1958年制成了自动记录式氨基酸分析仪。此后,这一方法的应用范围更加扩大,尤其是离子色谱法占据了独特的地位。

在色谱法中,要用固定相和流动相。流动相有气体和液体之分,因此,色谱法也就分为气相色谱法和液相色谱法。液相色谱法依其固定相形式的不同又分为柱色谱法、纸色谱法和薄层色谱法。通常讲的液相色谱法(Liquid Chromatography, LC),狭义地讲是指柱色谱法(Column Chromatography)。柱色谱法又因其固定相的分离机理不同而分为分配吸附色谱法、离子交换色谱法和凝胶色谱法。欲研究其分离机制,必须先研究热力学的分配平衡。由于分配和吸附这两种机制不易区别,所以将二者合在一起,称为分配吸附型色谱。由于凝胶的立体空间网目结构具有分子筛的作用,故将利用这种作用的色谱法称为立体排除色谱法。最近发现它未必只起分子筛的作用,因而称为凝胶型色谱法。同样,离子交换型也是如此,主体当然是离子交换,但其中也含有分配吸附和凝胶作用的机制。

若将液相色谱法和气相色谱法进行比较,其流动相一个是液体,另一个是气体,二者的线速度大约相差一千倍。在这方面,气相色谱法显示了一定的优越性。为此,在液相色谱法中采用高压泵输送流动相。但是,这样就有可能破坏柱内的固定相。由于J.J.Kirkland发明了耐高压的固定相,从而解决了这一问题。根据这一发明,研制成了以 $350-700\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力输送液体的高效液相色谱仪(High Performance Liquid Chromatography,简称HPLC)于1969年投放市场,并迅速被广泛应用。

高效液相色谱法所用的检测器有紫外吸收光度计、分光光度计、示差折光计、荧光光度计和电化学检测器等。但较为理想的检测器尚待进一步研究和选择。与此相比,气相色谱法

则由于很早就使用热导检测器，故应用范围迅速扩大。另外，还根据某些特殊要求使用了氢焰离子化检测器（FID）、电子捕获检测器（ECD）、热离子检测器（TID）、火焰光度检测器（FPD）等。还将气相色谱仪与质谱仪联用（GC-MS），这样就可使分离与测定同时进行。在进行分析测定时，由于使用了计算机，而且有标准图谱可以参照，这就为确定有机化合物的结构提供了可靠的信息。因此，为寻求适用于液相色谱法、特别是高效液相色谱法的检测器，将液相色谱仪与质谱仪联用。但因一方是液体，另一方需高真空，二者联用时，其连接技术尚有困难。另外，液相色谱法的分析对象有天然物也有高分子物质，有挥发性物质也有不易挥发的物质，还有热稳定性较差的物质。凡可溶于任一溶剂中的物质均可做为分析对象。因此，不能仅只考虑以质谱分析仪为检测器，核磁共振波谱仪NMR、ESR、原子吸收光谱、付利叶转换红外和电子分光光度计均可做为检测器。

液相色谱主要以有机化合物、特别是复杂的有机化合物和生物样品为分析对象，还得根据不同目的选择各种检测器，而对于无机化合物和金属样品的分析应用较少。此外，对于高效液相色谱法来说，针对不同样品进行固定相的选择也是个重要问题。在这种情况下，使用特定的固定相、特定的通用检测器、以超微量离子为分析对象的离子色谱法将占据特殊的地位。

1.2 离子色谱的发展

随着生物学和环境科学的发展，要求对超微量离子进行快速分析。例如水中的硫酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、氯离子、钠离子、钾离子、铵离子，当其量为 ppm、ppb、ppt 时，欲快速准确地定量只有采用离子色谱法。

离子色谱法是美国 Dow Chemical 公司的 Hamish Small, Timothy S. Stevens 和 A. Blaine Bauman 于 1972 年发明的。1975 年发表在美国分析化学杂志上 (47, 1801, 1975)。在离子色谱法中，用离子交换树脂做固定相，弱电解质溶液做流动相，以电导检测器为通用检测器。为消除流动相中强电解质背景离子，设置了抑制柱。也就是说，离子色谱法是采用分离柱、抑制柱和电导检测器装置，对阴离子和阳离子进行分离定量的方法。1976 年 Dionex 公司将离子色谱仪投放市场。在美国环境保护厅将其应用于公害分析之后，离子色谱法被广泛应用于环境科学之中。许多科技工作者对这一方法进行了改良，使其更加简便。详情请见本书各个章节。下面只介绍一些最新成就。

1979 年 Iowa 州立大学的 J. E. Gjerde 提出用一种柱代替两种柱（分离柱和抑制柱）的方法。他在提高电导检测器性能的同时，对离子交换树脂进行了选择，从而实现了以单柱代替双柱的设想。其实践结果证明，可见光吸收光度计可以代替电导检测器。1981 年由于将高效液相色谱法的技术引进离子色谱法中，从而能在 10 分钟内测定 8—10 种离子。就在这一年，T. Stevens 等和日本的花冈等几乎同时提出用离子交换膜代替离子交换树脂，从而解决了有关抑制柱存在的若干问题：例如，在色谱图上出现负峰；在测定亚硝酸根离子和醋酸根离子时因抑制柱恶化而产生峰变化；以及抑制柱的频繁再生操作等问题。应该说，这是划时代的成果。此外，利用凝胶型填充剂的离子排除色谱法也得到了应用。还对检测器进行了改良，采用了二至三级的脉冲检测器，也使用了电化学测定法。特别是将广泛应用于高效液相色谱法的紫外吸收检测器引进离子色谱法中，结果使一些不具有紫外吸收的离子，通过离子交

换，使其产生紫外吸收。根据其变化值间接地进行定量。这样离子交换色谱法的应用范围就更加扩大了。

除了Dionex公司之外，1981年，日本也有两家公司——横河北辰电机公司和东洋曹达工业公司开始制造并出售离子色谱仪。这就给使用者带来了更大的方便，因而离子色谱仪的应用也就更加广泛。

1.3 离子色谱法的展望

最初的离子色谱法是使用分离柱、抑制柱和电导检测器组成的离子色谱仪进行分析的方法。但是，最近使用了单柱，并用凝胶型柱代替离子交换柱。检测器也不仅是用电导检测器，电化学检测器特别是紫外和可见吸收检测器也均被应用了。展望未来，这一方法不仅可以测定离子，而且可以测定多种有机化合物和无机化合物。随着正在发展中的高效液相色谱法的技术进步，势必不断地将其先进技术引进离子色谱法之中。同样，在离子色谱法中所使用的诸如使用粒径为5—15 μm 、交换容量为0.01—0.02meq/g的离子交换树脂，提高理论塔板数，开扩离子交换膜的用途，使用微型柱等先进技术也必将引入高效液相色谱法之中。二者互相促进，不断发展。

离子色谱法的应用还是刚刚开始，也许很快就可确定为常规分析法。目前，离子色谱法主要应用于大气中的公害分析、食品分析、临床分析等方面。此外还用于锅炉水、半导体工业用水等样品的分析，也用于药品分析、元素分析、地球化学分析等方面，其用途极为广泛。

用离子色谱法可以分析的离子正在逐渐增多，从无机和有机阴离子到金属离子，从有机阳离子到糖类和氨基酸均可用此法进行分析定量。所以说，离子色谱法是一个很有发展前途的分析方法。

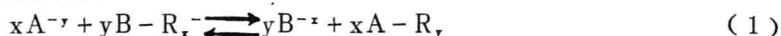
2. 原理和装置

2.1 原 理

Small^[1]等人研究成功的离子色谱法(IC)是使样品同强电解质的流动相一起流经低容量离子交换剂填充的色谱柱,将待测离子依次分离,然后再流经抑制柱,使充当流动相的强电解质溶液变为低电导的溶液,而后送往电导池进行测定。后来出现了不用抑制柱的方法^[2]即单柱系统。另外,引进了高效液相色谱的先进技术,使离子排除型离子色谱(ICE)^[3]和反相离子对型离子色谱法相继出现。

这里要讲的是基本的离子交换系统。与此同时,还要选择有代表性的分离系统(亦即使用聚苯乙烯系列薄壳型离子交换树脂的分离系统)来阐述其原理。

IC法是利用离子交换反应的方法



R是离子交换剂, A和B是竞争阴离子, x和y表示价数。

B对A的选择系数 K_B^A 用下式表示:

$$K_B^A = \frac{[A - R_y]^x [B]^y}{[A]^x [B - R_x]^y} \quad (2)$$

其中 $B - R_x$ 等于离子交换剂的交换容量, B是流动相的阴离子浓度。若把容量因子带人,

$$\text{则} \quad K_B^A = k'^x \frac{[\text{Eluent}]^y}{[\text{Capacity}]^y} \quad (3)$$

$$k'^x = \frac{\text{固定相中的A离子量}}{\text{流动相中的A离子量}} = \frac{[A - R_y]^x}{[A]^x} \quad (4)$$

k' 表示A离子的保留时间 t_R 和柱内流动相流出时间 t_0 的关系。

$$\text{即} \quad k' = t_R - t_0 / t_0 \quad (5)$$

其中 t_0 可用柱半径 $r(\text{cm})$ 、柱长 $L(\text{cm})$ 、流动相的流速 $V(\text{cm}^3/\text{秒})$ 来表示。

$$\text{即} \quad t_0 = \pi r^2 L / V \quad (6)$$

因此,式(5)可成为

$$k' = \frac{V(t_R - t_0)}{\pi r^2 L} = \frac{\text{A离子的有效保留体积}(\text{cm}^3)}{\text{离子交换剂的量}(\text{cm}^3)} \quad (7)$$

当流速一定($1\text{ml}/\text{min}$), $V(t_R - t_0) = t_R - t_0 = t$ 时,将 $\pi r^2 L = w$ 代入式(3)

$$\text{则} \quad K_B^A = \frac{t^x}{w^x} \cdot \frac{[\text{Eluent}]^y}{[\text{Capacity}]^y} \quad (8)$$

从式(8)可知,只若离子交换剂的交换容量和柱体积小,那么即使流动相的浓度下降,分离时间也能缩短。稍后将谈及,流动相的浓度低是使用电导检测器场合的必要条件。

将式(8)的两边取对数,

$$\log K_B^A w^x = x \log t^x + y \log [\text{Eluent}] - y \log [\text{Capacity}] \quad (9)$$

当离子交换剂和柱体积固定时,

$$\log t' = -y/x \log[\text{Eluent}] - \text{Const} \quad (10)$$

其中 y 是样品离子的价数, x 是流动相离子的价数。式(10)说明价数不同的阴离子的浓度对 t 的影响很大。

从式(8)可以看出离子交换剂和柱体积的关系。由于在通常的IC中使用的是电导检测器, 故流动相的浓度最好为 mM 级, 离子交换剂的交换容量则以 $\mu eq/g$ 级(薄壳型离子交换剂)为好。

用分离度 R_s 表示A、B两种离子的分离情况:

$$R_s = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k_B'}{1 + k_B'} \right) \sqrt{N} \quad (11)$$

决定 R_s 的有分离系数 $\alpha = R_B'/R_A'$, 容量比 k_B' 以及理论塔板数 N 。

离子交换剂的粒径是提高理论塔板数的重要参数。若交换容量相同, 则粒径越小的离子交换剂越好。

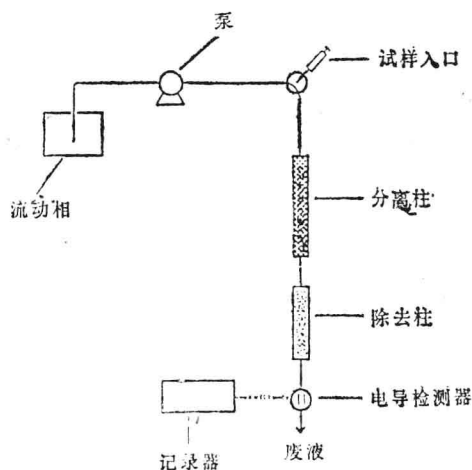


图 2.1 离子色谱法的流程

用装有聚苯乙烯薄壳型离子交换树脂的分离柱, 强电解质流动相, 以及抑制柱(除去柱)组成的离子色谱法流程如图2.1所示。

下面用一些实例说明这一流程。

首先是 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 等阳离子的情况。流动相使用稀盐酸或稀硝酸, 将此溶液用输液泵送入串联的两个柱(一个是分离柱, 另一个是抑制柱)中。分离柱用交换容量低的 H^+ 型阳离子交换树脂。抑制柱用 OH^- 型的强碱性阴离子交换树脂。

将含有 Na^+ 、 K^+ 和 NH_4^+ 的样品注入分离柱时, 各种离子因其与离子交换树脂的亲合力不同、水合离子半径的大小以及与范德华力的相互作用的不同而被分离。作为流动相的稀硝酸

或稀盐酸与被分离的离子同时从柱底流出并进入抑制柱。在抑制柱中, 作为流动相的盐酸或硝酸与 OH^- 型强碱性阴离子交换树脂作用而被除去。背景离子变为水。

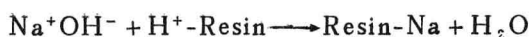


碱金属氯化物或碱金属硝酸盐在分离柱中被分离之后, 随同流动相一起进入抑制柱, 变成氢氧化物。最后流入电导池进行测定。

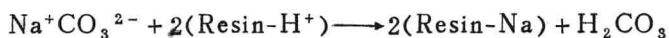


其次是 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等阴离子的情况。流动相是氢氧化钠或碳酸钠和碳酸氢钠组成的稀溶液。分离柱内装 OH^- 型的离子交换容量低的阴离子交换树脂, 抑制柱内装 H^+ 型的强酸性阳离子交换树脂。流动相在抑制柱中的反应如下。

用 $NaOH$ 时:



而用 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 时:



这样流动相通过抑制柱后, 强电解质的背景离子或被除去或变为低电导的物质, 因而对待测离子的分析定量就没有影响了。

待测离子在抑制柱中进行下述反应,



然后进入电导池, 在水或碳酸的背景中测定。

2.2 装 置

Dow Chemical公司的 Small^[1]等人于1975年在美国分析化学杂志上发表的IC装置是由流动相贮槽、输液泵、进样器、分离柱、抑制柱和电导检测器所组成的。其测定装置在第2.1中已作过叙述。样品溶液和流动相一同进入分离柱。待测离子经色谱分离后再与流动相一起进入抑制柱, 流动相中的酸性或碱性物质被除去或转变为低电导的物质。然后再流入电导池, 进行待测离子的测定。

后来, Iowa州立大学的 Gjerde^[2]于1979年发表了不用抑制柱的单柱离子色谱法。他是靠提高离子交换剂和流动相的选择性以及提高电导检测器的性能来实现这一目的的。在这一方法中, 不仅可以使用电导检测器, 而且可以使用电化学检测器(ECD)、紫外吸收检测器(UV)或可见吸收检测器(VIS)。这与原来的由分离柱、抑制柱及电导检测器三部分组成的IC系统有很大的差别。

表 2.1 离子色谱仪专用装置一览表

公司	型号	柱 系 统	检测器(标准)
Dionex(美国)	样机10,14	分离柱 抑制柱	CD
	2000系列	分离柱 多孔纤维管 抑制器(离子交换膜)	二级脉冲型CD
	QIC离子色谱仪	分离柱 多孔纤维管 抑制柱	CD
东洋曹达工业	HLC-601	分离柱 非抑制方式	交流五级法环形 电极方式CD
	简易型离子色谱仪	分离柱 非抑制方式	交流五级法环形 电极方式CD
横河北辰电机	IC-100	分离柱 离子交换膜抑制器 (只用于阴离子分离)	CD
Wescan Instruments (美国)	样机261,262 263	分离柱 非抑制方式	CD Wescan213A型
Biotroniks(西德)	IC-5000	分离柱 非抑制方式	CD
	IC-1002	分离柱 抑制柱	CD

这与原来的由分离柱、抑制柱及电导检测器三部分组成的IC系统有很大的差别。

随着IC技术的发展，在表2.1中所看到的各种类型的专用装置均有商品出售，可以分析的离子种类和应用范围正在扩大。

2.2.1 装置的基本构成

装置由流动相贮槽、恒流加压输液泵、进样器、流动相输入口、分离柱、抑制柱、检测器和记录器所构成。但是有些装置不用抑制柱，也就是说装置可以分为两类。一类是双柱，就是在分离柱之后串联抑制柱，以除去流动相中的酸性或碱性电解质。另一类是单柱，也就是没有抑制柱。

当使用聚苯乙烯系列的离子交换树脂时，如果是阴离子交换树脂，流动相要用碱性的缓冲液，如果是阳离子交换树脂则流动相要用HNO₃或HCl酸性缓冲液。将电解质离子经抑制柱除去，使测定时的背景离子变为水或低电导的物质，结果提高了检出精度和检出灵敏度。而使用硅胶系列的离子交换剂时，由于流动相一般地是用低电导的邻苯二甲酸等的缓冲液，故通常不用抑制柱。图2.2是双柱方式的流程，图2.3是单柱方式的流程。

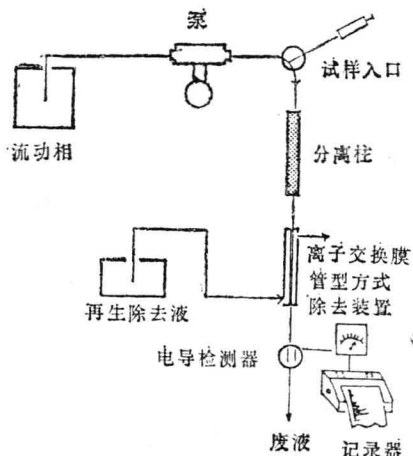


图 2.2 双柱方式的离子色谱法流程图

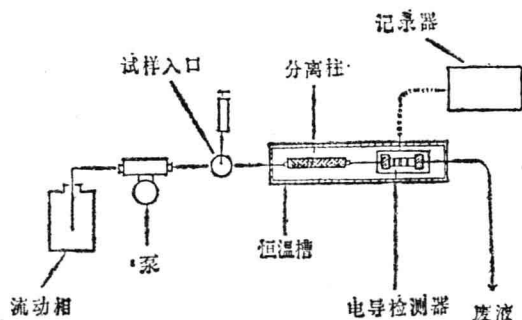


图 2.3 单柱方式的离子色谱法流程图

2.2.2 流动相储槽

因为流动相不能与空气接触，因此贮槽要选用密闭容器。而且容器的材料又必须是不能与流动相起作用的。一般都选用聚苯乙烯或硬质玻璃。

2.2.3 输液泵

为减小检出器流动池的噪声必须选用脉动极小、且流量恒定的泵输送液体。

通常所用的Dionex2000系列是微电脑控制的双活塞往复式恒压恒流量无脉动泵，最大压力为133kg/cm²。东洋曹达工业的HLC-601型泵也是微电脑控制的单活塞方式的无脉动泵，最大压力为350kg/cm²。横河北辰电机的IC-100型则是柱塞式的输液泵，最大压力是200kg/cm²，是通过脉冲调节器消除脉动的。

2.2.4 进样装置

一般是用定量管（50μl，100μl）通过六通进样阀向色谱柱进样。

2.2.5 分离柱

离子交换剂的结构有表面复盖形、表面薄膜型、多孔性微粒型三种，其材质为聚苯乙烯系列、聚丙烯酸酯系列和硅胶系列。另外，在阳离子交换剂的表面接有磷酸基。关于这些离

子交换剂的详细情况，将于第三章叙述。

柱管的材质需选用耐压耐腐蚀、内壁光滑且对流动相和样品溶液均不起反应的材料。一般用环氧树脂或玻璃。也有用不锈钢管的，但这对金属离子的分离不利。

2.2.6 抑制装置

抑制柱串联于分离柱之后，将流动相的电解质转化为水或低电导的物质。待测溶液通过抑制柱后再送入电导池进行测定，这样可以提高检测灵敏度。

抑制装置有柱形和离子交换膜管型两种。首先讲柱型：对于阴离子来说，要用苯乙烯系列的强酸型(H^+)树脂装柱；而对于阳离子来说，则用苯乙烯系列的强碱型(OH^-)树脂装柱。但是以往的抑制柱因发生化学反应、离子排除效应以及抑制柱的劣化等问题，存在下述缺点：

1) 抑制柱必须定期地频繁地再生。

2) 在色谱上出现水和碳酸离子的负峰，严重地影响分析精度。

3) 随着抑制柱的劣化会发生峰的位移或峰高上升，对于亚硝酸离子和醋酸离子来说这种倾向尤为显著。

针对上述缺点，Stevens^[4]等人开发了使用离子交换膜的连续再生交换装置，解决了上述问题。这是一种表面经磺化处理的聚苯乙烯多孔纤维管。管内流过流动相，管外流过再生抑制液。借助离子交换作用消除背景离子。其原理如图2.4所示。从图2.4可以看到，当分析阴离子时， Na^+ 穿出纤维管壁进入抑制液(H_2SO_4)中，与硫酸反应生成硫酸钠而被除去。同时 H^+ 穿入管壁，与流动相的 Na_2CO_3 反应生成 H_2CO_3 。

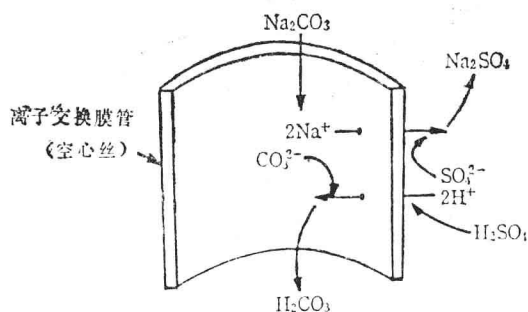


图 2.4 离子交换膜管式抑制系统原理图

若流动相为 $NaOH$ 时，则生成水。但是， CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 因Donnan排除效应不能穿过管壁。另外，样品中的阴离子也不能穿过管壁，而阳离子却可以穿过。Hanaoka等人也开发了原理几乎相同的离子交换膜式抑制装置，所不同的是他们不是用硫酸而是用十二烷基苯磺酸(DBS)做再生抑制液。

在实际应用中如果用 H_2SO_4 做抑制液，环境温度超过 $40^\circ C$ 时，硫酸有可能将管膜破坏。而Hanaoka等人使用的DBS则较为安全。莱以恩油脂公司生产的DBS纯度较高(关于DBS将在4.2.3中详述)。

这个新的再生抑制装置能使 HCO_3^- 减少，从而使负峰变得更小，并且通常都出现于同一位置，使色谱的重现性提高，保留时间不变。但会出现 F^- 峰高变低峰宽增加的问题。Stevens^[6]等通过进一步改进这种装置解决了这些问题。即在离子交换膜管内(多孔纤维管)装填苯乙烯和二乙烯苯的共聚物小球，结果提高了交换效率和色谱图峰的尖锐度。他将这种改良后的装置称之为组合式多孔纤维管抑制器。实践证明，将 $500\mu m$ 的小球装于Nafion 811×(Dupont制)的离子交换膜管内，其效果最好。图2.5中(A)是使用抑制柱时的色谱图例，(B)是使用多孔纤维管抑制装置时的色谱图例，(C)是使用组合式多孔纤维管抑制装置时的色谱图例。从图2.5可知，使用组合式离子交换膜管后负峰现象大大改善。在这里要介绍的是实验室用离子交换膜管型抑制装置的制作方法。首先要准备下述材料。

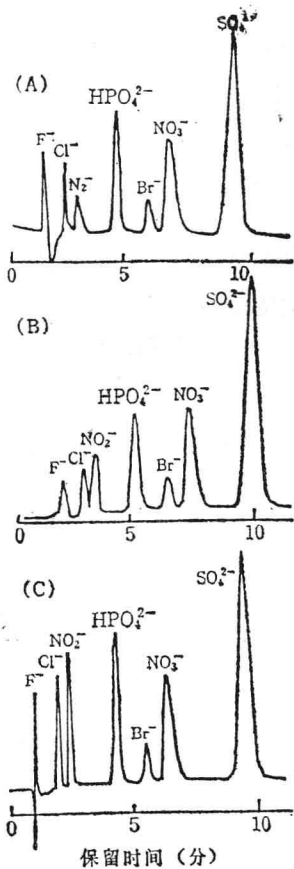


图 2.5 使用不同抑制装置时的负峰色谱图例[6]

- (A) 柱式抑制装置
- (B) 离子交换膜管式抑制装置
- (C) 组合式多孔纤维管抑制装置

- 1) 阳离子交换膜管 (Nafion811X Dupont制) 长度不少于 5 m
- 2) 聚四氟乙烯管 (内径1.0mm, 外径1.6mm), 长度 5 m
- 3) 不锈钢三通 (SUS-316) 二组
- 4) 粘接剂 (粘接剂30)
- 5) 注射筒
- 6) 石英燃烧管 (带加热线圈)

制作略图如图2.6a、2.6b所示。首先将阳离子交换膜管 (Nafion 811×Dupont制) 在如图2.6b所示的加热管中加热拉伸, 使其内径为0.4mm, 外径为0.55mm。将此管置于内径为1.0mm、外径为1.6mm的聚四氟乙烯管内构成双层管。内管走流动相, 外管走抑制液。靠近Nafion 811X管端的外部接上不锈钢管。在Nafion811X管和不锈钢管之间, 用注射筒注入粘接剂进行密封。然后, 不锈钢三通和不锈钢管就可以如图2.6a的放大图那样进行固定了。

花冈等人[7]则将从检测器出来的废流动相返回送至负峰消除装置 (碳酸盐平衡器) 中来消除负峰。图2.7所示的负峰消除装置 (碳酸盐平衡器) 的构造与抑制器相同。也就是说, 将内径为0.4mm、外径为0.55mm的阳离子交换膜管 (Nafion 811X) 放入内径为1mm的PTEE管内, 做成长5m的双层管, 来自抑制器的流动相从负峰消除器的内管流过, 而外管是从检测器返回来的废流动相。

起初, 负峰消除装置的离子交换膜管内侧和外侧流着完全相同的溶液, 因此不产生什么变化。当样品液到达负峰消除装置的离子交换膜管内侧时, 用外侧供应碳酸的办法令管内外

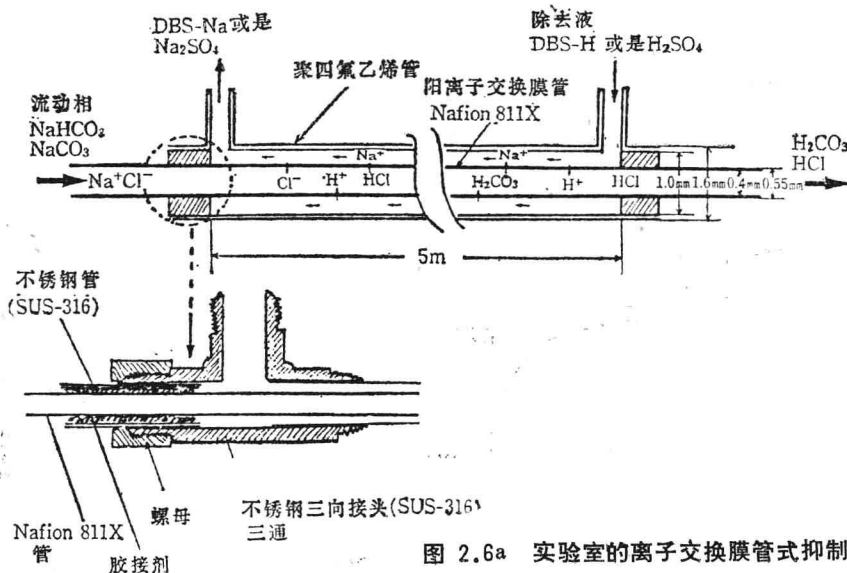


图 2.6a 实验室的离子交换膜管式抑制装置制作图 (之一)

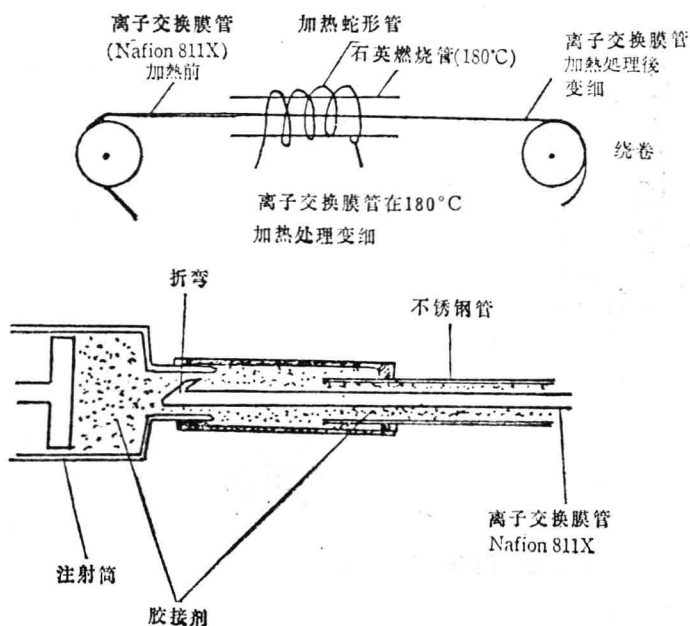


图 2.6b 实验室的离子交换膜管式抑制装置制作图 (之二)

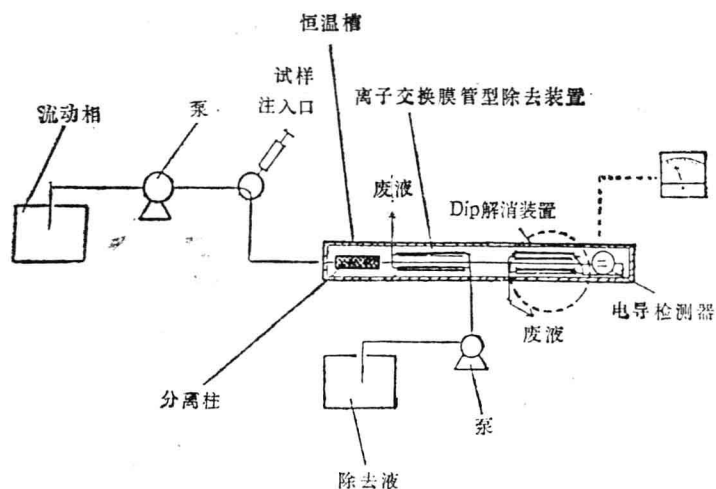


图 2.7 带有负峰消除装置的离子色谱法流程

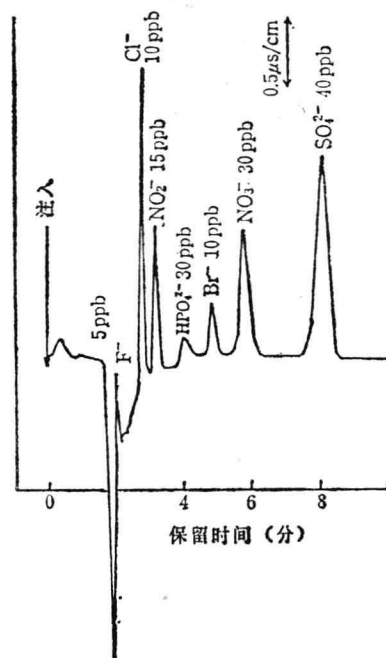


图 2.8 不用负峰消除装置时的色谱图例〔7〕

产生碳酸浓度差。内管中的待测阴离子则因 Donnan 排除效应不会穿出膜管，而是原封不动地进入检测器进行测定。

图2.8是不用负峰消除装置时的色谱图例。图2.9是使用了负峰消除装置的色谱图例。从图2.9可知，负峰现象大大消减。

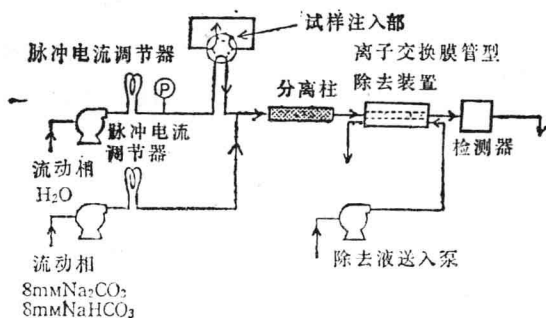
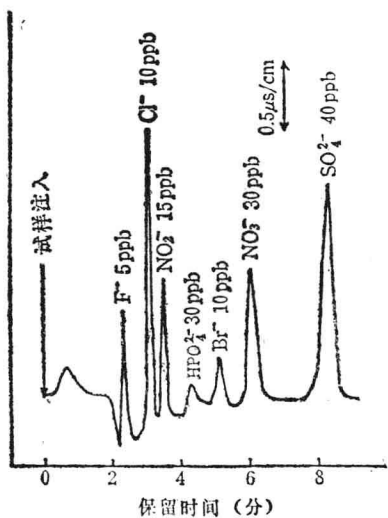


图 2.9 使用负峰消除装置时的色谱图例〔7〕 图 2.10 流动相具有两个流路能消除水负峰的IC法流程图

后来，村山等人〔8〕利用流动注射分析法中的进样方法，研究成功了能完全消除水的负峰的方法。也就是说，流动相的流路有两个系统，在分离柱之前汇合。其略图如图 2.10 所示。在第一流路中，以 1ml/分的流量使水流过，在此流路中，设置注射器并注入样品。在第二流路中，以 1ml/分的流速使 8mM Na₂CO₃/8mM Na₂HCO₃ 流过。在分离柱内自然是 4mM Na₂CO₃/4mM NaHCO₃ 以 2ml/分的流速流动，试样在此柱内进行了适当的分离。用这一方法可以完全不生成水的负峰。

2.2.7 检测器

离子色谱仪的检测器不仅可以用电导检测器，而且可以使用 ECD 检测器、UV 检测器、VIS 检测器和荧光检测器等。这里只介绍其概况和基本特征。

A. 电导检测器

这是离子色谱法中应用最广的一种检测器。

从分离柱流出的流动相和各种离子直接地或经抑制装置后送入电导池中固有的一对电极之间，测定通过的电流值。也就是说，电导检测法是测定通过溶液的电流量的分析方法。

将截面积为 1cm²、长为 1cm 的液体在 25℃ 时所具有的电阻称为该溶液的比电阻 (Ω/cm)，而将其倒数称为电导度(电导率)，以 S/cm 表示。在水的场合以 S/cm 的百万分之一为单位，并以 μS/cm 表示。

在溶液中平行地设置面积为 A(cm²)、彼此相距 L(cm) 的一对电极，如图 2.11 所示。将具有某一周波数的交流电压 e 加在两极之间，随被测物质电导率的变化流经回路的电流 i 也产生变化，把这种变化做为电信号取出。若用数学式表示，则

$$R = 1/K \cdot L/A$$

式中 R 为被测物的电阻，K 为电导率，L/A 被称为电导池常数。

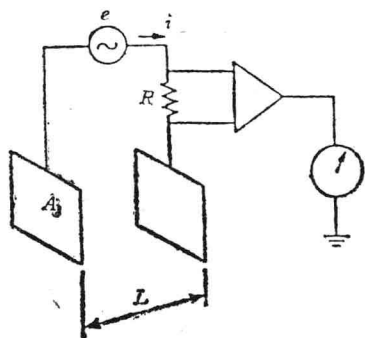


图 2.11 电导检测原理图〔9〕