

清华大学学术专著

离子色谱原理与应用

丁明玉 田松柏 著

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书系统地论述了离子色谱法的基本原理、实验技术和应用。内容包括基础理论、仪器装置、分离模式(离子交换色谱、离子排斥色谱、离子对色谱和金属离子配合物色谱)、检测技术、样品预处理、定性定量分析以及在各个领域的应用实例。书中既介绍了近年来离子色谱法的最新进展,也介绍了作者在这一领域的研究成果。

本书可供化学、化工、环境保护、食品和材料等领域的研究人员和分析人员阅读,也可作为高等院校有关专业高年级本科生、研究生和教师的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

离子色谱原理与应用/丁明玉,田松柏编著. —北京:清华大学出版社,2000
ISBN 7-302-04116-4

I. 离… II. ①丁…②田… III. 离子交换色谱 IV. 0652.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 82250 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者:北京人民文学印刷厂

发行者:新华书店总店北京发行所

开本:787×1092 1/16 印张:20 字数:458千字

版次:2001年3月第1版 2001年3月第1次印刷

书号:ISBN 7-302-04116-4/O·253

印数:0001~2000

定价:38.00元

Principles and Applications of Ion Chromatography

Ding Mingyu Tian Songbai

Abstract

This book was written to present the fundamental principles, experimental techniques and applications of ion chromatography systematically. In this book, the basic theories, instruments, separation models (ion exchange chromatography, ion exclusion chromatography, ion pair chromatography and complex chromatography of metal ions), detection techniques, sample preparation, qualitative and quantitative analysis, and applications are introduced. This book not only discusses the new development of ion chromatography, but also includes the research achievements of authors in this field.

This book is suitable for academic researchers and professionals in the fields of chemistry, chemical engineering, environmental protection, food industry and materials. It can also be referred by undergraduate students, graduate students and teachers in the related fields.

前 言

目前,色谱技术已经成为应用领域最广泛、对复杂样品的分离测定最有效的分析技术之一。为了用高效的液相色谱技术分析常见的无机阴阳离子,1975年诞生了以离子交换剂作固定相和采用化学抑制后的电导检测技术的离子色谱法。20多年来,离子色谱作为液相色谱的一个分支,在环境分析、食品分析等许多领域发挥了相当重要的作用,离子色谱法已经成为许多常见离子分析的标准方法。

随着固定相和检测技术的不断发展,采用普通液相色谱的仪器和分离体系来分离离子性化合物的技术越来越成熟,因此离子色谱与普通液相色谱的界限渐渐变得模糊起来。我们甚至可以把离子色谱法定义为“离子性物质的液相色谱法”。正是基于这种理解,本书的写作有一些不同于以往离子色谱书籍的地方:首先,我们没有按通常的分类方法将离子色谱分为双柱(抑制型)离子色谱和单柱(非抑制型)离子色谱两大类来介绍,而只是把这两种方法看成为电导检测中的两种技术;其次,我们用了比较大的篇幅介绍离子对色谱,并介绍了离子抑制色谱,还专门用一章介绍金属离子配合物色谱法。这些方法所采用的分析体系与普通液相色谱是完全相同的。

另外,离子色谱的应用领域在不断扩大,涉及的样品越来越复杂,因此,样品预处理在离子色谱分析中越来越重要。基于这种认识,我们专门写了一章“样品预处理”。

本书的两位作者曾分别留学日本和德国数年,专门从事离子色谱的保留机理与应用研究,博士论文也都是离子色谱方面的。回国后,作者仍立志在离子色谱领域多做一些有益的工作,但我们发现离子色谱方面的图书极少,而且已有十多年没有离子色谱方面的新书出版,这对提高我国离子色谱的整体研究水平和在各个领域推广离子色谱技术的应用都是很不利的。为此,我们在总结前人研究成果的基础上,加上我们自己的研究与理解,写出了这本书。本书的第7,9,10和11章由田松柏执笔,其余各章由丁明玉执笔。尽管我们期望能把离子色谱的最新知识和技术介绍给读者,但限于我们的学识,疏漏和错误在所难免,恳请各位同行赐教。

丁明玉 田松柏

2000年6月

目 录

第 1 章 导论	1
1.1 液相色谱法概述	1
1.1.1 液相色谱法的发展历史	1
1.1.2 液相色谱法的分类	1
1.2 离子色谱法概述	2
1.2.1 离子色谱法的发展	2
1.2.2 离子色谱法的定义与类型	3
1.2.2.1 离子色谱法的定义	3
1.2.2.2 离子色谱法的类型	3
1.2.3 离子色谱法的分析对象和应用领域	4
1.2.4 离子色谱法的优点	5
1.2.5 离子色谱法的现状与发展趋势	6
1.3 本书的编著原则与内容安排	7
参考文献.....	8
第 2 章 基础理论	9
2.1 基本概念	9
2.1.1 保留时间与容量因子	9
2.1.2 色谱峰的对称性.....	10
2.1.3 分离度.....	11
2.1.4 选择性系数.....	12
2.2 色谱过程动力学.....	12
2.2.1 色谱过程动力学的几种主要理论.....	12
2.2.2 塔板理论.....	13
2.2.2.1 塔板理论的主要假设.....	13
2.2.2.2 理论塔板数和理论塔板高度.....	13
2.2.3 速率理论.....	15
2.2.3.1 塔板理论的缺陷.....	15
2.2.3.2 色谱过程中的溶质扩散与传质阻力.....	15
2.2.3.3 van Deemter 速率方程式	17
2.2.3.4 离子色谱中的 van Deemter 曲线.....	18
2.3 色谱过程热力学.....	19
2.3.1 基本公式.....	19
2.3.2 柱温对溶质保留的影响.....	20

2.3.3	柱温对柱效和选择性的影响	21
2.3.4	吸附作用	21
	参考文献	22
第3章	离子色谱仪	24
3.1	离子色谱仪的基本构成	24
3.2	流动相输送系统	25
3.2.1	流动相容器	25
3.2.2	输液泵	25
3.2.2.1	输液泵的基本要求	25
3.2.2.2	输液泵的类型	26
3.2.2.3	输液泵的工作原理	26
3.2.3	脱气装置	30
3.2.4	梯度洗脱装置	31
3.2.4.1	高压梯度系统	31
3.2.4.2	低压梯度系统	32
3.3	进样器	32
3.4	色谱柱	33
3.5	柱温箱	36
3.6	检测器	36
3.7	抑制器	37
3.8	数据处理系统与自动控制单元	37
3.9	离子色谱体系的小型化	37
	参考文献	38
第4章	离子交换色谱法	39
4.1	概述	39
4.2	离子交换色谱固定相	39
4.2.1	有机聚合物离子交换剂	40
4.2.2	硅胶基质键合型离子交换剂	42
4.2.3	乳胶附聚型离子交换剂	45
4.2.4	螯合树脂	48
4.2.5	包覆型离子交换剂	48
4.2.6	其他离子色谱固定相	50
4.2.6.1	冠醚固定相	50
4.2.6.2	碳填料	53
4.2.6.3	氧化铝固定相	54
4.3	离子交换过程	55
4.4	阴离子交换色谱法	56

4.4.1	影响阴离子保留的因素	57
4.4.1.1	流动相流速	57
4.4.1.2	分离柱长度	57
4.4.1.3	流动相种类	57
4.4.1.4	淋洗剂浓度	58
4.4.1.5	流动相 pH 值	59
4.4.2	常用流动相	61
4.4.2.1	抑制型电导检测阴离子交换色谱常用流动相	62
4.4.2.2	非抑制型电导检测阴离子交换色谱常用流动相	63
4.4.2.3	其他检测法适用的流动相	65
4.4.3	无机阴离子的分析	65
4.4.3.1	抑制型电导检测体系	66
4.4.3.2	非抑制型电导检测体系	68
4.4.3.3	间接紫外检测体系	70
4.4.3.4	金属配阴离子的分析	71
4.4.4	有机阴离子的分析	72
4.4.4.1	有机酸	72
4.4.4.2	烷基磺酸盐	73
4.4.4.3	有机磷化合物	73
4.4.4.4	糖类的分析	73
4.4.5	无机和有机阴离子的同时分析	77
4.5	阳离子交换色谱法	77
4.5.1	选择流动相的一般原则	77
4.5.2	碱金属、碱土金属和铵离子的分析	78
4.5.3	重金属与过渡金属离子的分析	80
4.5.3.1	分离原理	80
4.5.3.2	检测方法	82
4.5.4	氨基酸的分析	83
4.5.5	有机胺的分析	83
4.6	阴阳离子同时分析	85
4.6.1	流动相和检测方法的选择与限制	85
4.6.2	实现阴阳离子同时分析的方法	85
4.6.2.1	将阳离子配阴离子化的方法	85
4.6.2.2	利用离子交换和离子排斥混合分离机理的方法	86
4.6.2.3	采用多功能基包覆固定相	87
4.6.2.4	柱切换法	88
4.6.2.5	利用混合床固定相的方法	90
4.6.2.6	阴阳离子同时分析的展望	92

参考文献	92
第 5 章 离子排斥色谱	96
5.1 引言	96
5.2 分离机理	96
5.3 固定相	99
5.4 流动相	101
5.5 离子排斥色谱中的检测技术	102
5.5.1 电导检测	102
5.5.2 其他检测方法	104
5.6 离子排斥色谱与离子交换色谱的联用	105
5.7 无机弱酸的分析	105
5.8 有机酸的分析	106
5.9 醇和醛的分析	110
5.10 氨基酸的分析	111
5.10.1 概述	111
5.10.2 氨基酸分析用离子排斥固定相	111
5.10.3 氨基酸分析用流动相	112
5.10.4 氨基酸分析样品处理	113
5.10.5 氨基酸的检测	114
参考文献	115
第 6 章 离子对色谱	117
6.1 离子对色谱的保留机理	117
6.1.1 计量模型	117
6.1.2 非计量模型	120
6.2 影响保留的主要参数	121
6.2.1 离子对试剂的种类和浓度	121
6.2.2 有机改进剂的种类和浓度	122
6.2.3 无机盐添加剂	122
6.2.4 固定相的性质	123
6.2.5 色谱柱温	124
6.2.6 流动相 pH	124
6.3 离子对色谱中的抑制型电导检测	125
6.4 无机离子的分析	125
6.4.1 无机阴离子	126
6.4.2 无机阳离子	128
6.5 有机离子性化合物的分析	131
6.5.1 表面活性剂离子的分析	131

6.5.1.1	阴离子表面活性剂	132
6.5.1.2	阳离子表面活性剂	133
6.5.2	药物成分分析	135
6.5.3	手性对映体分离	136
6.5.4	生物物质分析	138
6.5.4.1	有机酸	138
6.5.4.2	氨基酸、肽和蛋白质	138
6.5.4.3	糖	141
6.5.4.4	核酸物质	141
6.5.4.5	生物胺	142
6.6	离子抑制色谱	142
	参考文献	144
第7章	金属离子配合物色谱法	146
7.1	柱前衍生化金属离子配合物色谱法	146
7.1.1	反相金属离子配合物色谱法	148
7.1.2	基于离子交换的金属离子配合物色谱法	151
7.1.3	基于形成离子对的金属离子配合物色谱法	152
7.2	柱上衍生化金属离子配合物色谱法	154
7.2.1	螯合交换保留机理	154
7.2.2	螯合离子交换剂	156
7.2.2.1	螯合离子交换功能基团的类型和性质	156
7.2.2.2	基质效应	161
7.2.3	色谱条件对金属离子保留和分离的影响	162
7.2.3.1	温度对金属离子保留以及分离选择性的影响	162
7.2.3.2	有机溶剂的影响	162
7.2.3.3	离子强度的影响	162
7.2.3.4	流动相 pH 的影响	162
7.2.4	典型的洗脱方式	163
7.2.4.1	等度洗脱	163
7.2.4.2	梯度洗脱	163
7.2.4.3	内 pH 梯度洗脱	165
7.2.5	应用	167
7.3	柱后衍生化金属离子配合物色谱法	169
	参考文献	174
第8章	离子色谱法中常用的检测技术	178
8.1	概述	178
8.2	电导检测技术	179

8.2.1	溶液的电导	179
8.2.2	电导池的构造与工作原理	180
8.2.3	非抑制型电导检测	181
8.2.4	抑制型电导检测技术	183
8.2.4.1	柱抑制器	183
8.2.4.2	中空纤维抑制器	185
8.2.4.3	微膜抑制器	187
8.2.4.4	自动再生电解抑制器	189
8.2.4.5	其他抑制器	191
8.3	紫外-可见光检测技术	191
8.3.1	基本原理	191
8.3.2	直接紫外检测法	193
8.3.3	间接紫外检测法	193
8.3.4	柱后衍生化紫外-可见光检测技术	194
8.4	安培检测技术	195
8.4.1	基本原理	195
8.4.2	安培检测法	198
8.5	荧光检测法	200
8.6	离子色谱与原子光谱和质谱仪器的联用	202
8.6.1	离子色谱与原子光谱联用	202
8.6.2	离子色谱与质谱联用	203
	参考文献	204
第9章	样品预处理	207
9.1	干扰组分的沉淀	207
9.2	基体匹配	208
9.3	燃烧分离	211
9.4	离子交换法	212
9.5	膜分离	213
9.5.1	负载液膜分离	214
9.5.2	超滤	216
9.5.3	渗析和微渗析	217
9.5.4	电渗析	218
9.5.5	流动注射渗析	219
9.6	溶剂萃取	219
9.7	超临界流体萃取	221
9.8	固相萃取	222
9.8.1	固相萃取的原理	222
9.8.2	固定相和选择性的确定	222

9.8.3	固定相的保留机理	222
9.8.4	键合能和选择性	224
9.8.5	硅醇的活性	224
9.8.6	固定相选择	224
9.8.7	固相萃取操作步骤	225
9.8.8	萃取柱的再生	225
9.8.9	固相萃取的应用	226
9.9	柱前和柱后衍生	226
9.10	液-固萃取	227
9.11	内表面反相柱	228
9.12	预富集	228
9.13	柱切换	229
9.14	特殊的样品分解方法	231
9.14.1	紫外光解	231
9.14.2	微波消化	232
9.14.3	热解	232
9.14.4	熔解	232
9.15	其他样品预处理方法	232
	参考文献	233
第 10 章	定性与定量分析	235
10.1	定性分析	235
10.1.1	保留时间定性	235
10.1.2	紫外和可见光谱图定性	236
10.1.3	与其他分析仪器串联或用其他分析仪器离线检测定性	236
10.2	定量分析	236
10.2.1	峰高和峰面积的手工测量	237
10.2.2	峰面积的电测量	237
10.3	定量方法	238
10.3.1	归一化法	238
10.3.2	内标法	238
10.3.3	外标法	239
10.3.4	标准加入法	240
10.4	数据及方法的评价	240
10.4.1	准确度	241
10.4.1.1	加标回收	241
10.4.1.2	用标准样品进行对照	241
10.4.1.3	与公认的或标准的方法所得到的结果进行对照	241
10.4.2	精密度	241

10.4.3	置信区间和置信概率	242
10.4.4	灵敏度、检测限和线性范围	243
	参考文献	243
第 11 章	离子色谱的应用	244
11.1	离子色谱在环境分析中的应用	244
11.1.1	水分析	244
11.1.2	土壤沉积物、淤渣和植物分析	248
11.1.3	空气污染物分析	250
11.1.4	化石燃料分析	252
11.1.5	形态分析	253
11.2	离子色谱在农业中的应用	255
11.2.1	无机阴离子分析	255
11.2.2	无机阳离子分析	257
11.2.3	重金属离子分析	258
11.2.4	有机化合物分析	258
11.3	离子色谱在生物医药领域的应用	259
11.3.1	有机酸的分析	259
11.3.2	药物成分分析	261
11.3.3	糖的分析	263
11.3.4	形态分析	264
11.3.5	无机阳离子的分析	265
11.3.6	无机阴离子的分析	266
11.3.6.1	血液中无机阴离子的分析	266
11.3.6.2	尿中无机阴离子的分析	266
11.3.6.3	泪水中无机阴离子的分析	267
11.4	离子色谱在工业中的应用	267
11.4.1	离子色谱在核工业中的应用	267
11.4.1.1	水反应堆冷却剂中放射性核素和痕量离子的测定	268
11.4.1.2	裂变产物的分离	268
11.4.2	离子色谱在冶金工业中的应用	269
11.4.3	离子色谱在电解工业中的应用	270
11.4.4	离子色谱在石油化工领域中的应用	270
11.4.5	离子色谱在半导体工业中的应用	271
11.5	离子色谱在食品分析中的应用	272
11.5.1	无机阴离子分析	272
11.5.1.1	氮形态分析	272
11.5.1.2	硫形态分析	273
11.5.1.3	磷形态分析	273

11.5.1.4 卤素分析	273
11.5.1.5 其他阴离子分析	274
11.5.2 无机阳离子分析	275
11.5.3 有机酸的分析	276
11.5.4 肌醇六磷酸的分析	277
11.5.5 其他有机化合物的分析	277
参考文献	285

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 General Remarks of Liquid Chromatography	1
1.1.1 Historical Perspectives of Liquid Chromatography	1
1.1.2 Types of Liquid Chromatography	1
1.2 General Remarks of Ion Chromatography	2
1.2.1 Development of Ion Chromatography	2
1.2.2 Definitions and Types of Ion Chromatography	3
1.2.2.1 Definitions of Ion Chromatography	3
1.2.2.2 Types of Ion Chromatography	3
1.2.3 Application Fields of Ion Chromatography	4
1.2.4 Advantages of Ion Chromatography	5
1.2.5 Current Status and the Development Trend of Ion Chromatography	6
1.3 Criteria and Contents of This Book	7
References	8
Chapter 2 Basic Theory	9
2.1 Basic Concepts	9
2.1.1 Retention Time and Capacity Factor	9
2.1.2 Peak Symmetry	10
2.1.3 Resolution	11
2.1.4 Selectivity	12
2.2 Dynamics in Chromatographic Process	12
2.2.1 Main Theories of Chromatographic Dynamics	12
2.2.2 Plate Theory	13
2.2.2.1 Main Hypothesis of Plate Theory	13
2.2.2.2 Theoretical Plate Number and Plate Height	13
2.2.3 Rate Theory	15
2.2.3.1 Lacks of Plate Theory	15
2.2.3.2 Solute Diffusion and Resistance-to-Mass-Transfer	15
2.2.3.3 van Deemter's Rate Equation	17
2.2.3.4 van Deemter's Curves in Ion Chromatography	18
2.3 Thermodynamics in Chromatographic Process	19
2.3.1 Basic Formulas	19

2. 3. 2	Effect of Column Temperature to Retention of Solute	20
2. 3. 3	Effect of Column Temperature to Column Efficiency and Selectivity	21
2. 3. 4	Adsorption Effects	21
	References	22
Chapter 3	Ion Chromatograph	24
3. 1	Basic Structure of Ion Chromatograph	24
3. 2	Eluent Transport System	25
3. 2. 1	Eluent Reservoirs	25
3. 2. 2	Pump	25
3. 2. 2. 1	Basic Request for Pump	25
3. 2. 2. 2	Types of Pump	26
3. 2. 2. 3	Working Principle of Pump	26
3. 2. 3	Degasser	30
3. 2. 4	Gradient Elution Apparatus	31
3. 2. 4. 1	High Pressure Gradient System	31
3. 2. 4. 2	Low Pressure Gradient System	32
3. 3	Loop Injector	32
3. 4	Column	33
3. 5	Column Thermostats	36
3. 6	Detector	36
3. 7	Suppressor	37
3. 8	Data Handling System and Automatic Control Unit	37
3. 9	Miniaturization of Ion Chromatograph System	37
	References	38
Chapter 4	Ion Exchange Chromatography	39
4. 1	General Remarks	39
4. 2	Stationary Phases	39
4. 2. 1	Polymer-Based Ion Exchangers	40
4. 2. 2	Silica-Based Ion Exchangers	42
4. 2. 3	Latex-Agglomerated Ion Exchangers	45
4. 2. 4	Chelate Resins	48
4. 2. 5	Coating Ion Exchangers	48
4. 2. 6	Other Ion Exchangers	50
4. 2. 6. 1	Crown Ether	50
4. 2. 6. 2	Porous Graphitic Carbon	53
4. 2. 6. 3	Alumina	54

4.3	Ion Exchange Process	55
4.4	Anion Exchange Chromatography	56
4.4.1	Main Parameters Effecting Retention of Anions	57
4.4.1.1	Flow Rate of Eluent	57
4.4.1.2	Column Length	57
4.4.1.3	Types of Eluents	57
4.4.1.4	Concentration of Eluents	58
4.4.1.5	pH Value of Eluents	59
4.4.2	Common Eluents	61
4.4.2.1	Common Eluents in Suppressed Conductivity Detection	62
4.4.2.2	Common Eluents in Non-Suppressed Conductivity Detection	63
4.4.2.3	Eluents for Other Detectors	65
4.4.3	Analysis of Inorganic Anions	65
4.4.3.1	Suppressed Conductivity Detection Systems	66
4.4.3.2	Non-Suppressed Conductivity Detection Systems	68
4.4.3.3	Indirect UV Detection Systems	70
4.4.3.4	Analysis of Complex Anions of Metals	71
4.4.4	Analysis of Organic Anions	72
4.4.4.1	Organic Acids	72
4.4.4.2	Alkylsulfonates	73
4.4.4.3	Organophosphorous Compounds	73
4.4.4.4	Analysis of Carbohydrates	73
4.4.5	Simultaneous Analysis of Inorganic and Organic Anions	77
4.5	Cation Exchange Chromatography	77
4.5.1	General Principle for Selecting Eluents	77
4.5.2	Analysis of Alkali Metals, Alkaline-Earth Metals and Ammonium	78
4.5.3	Analysis of Heavy and Transition Metals	80
4.5.3.1	Separation Principle	80
4.5.3.2	Detection Methods	82
4.5.4	Analysis of Amino Acids	83
4.5.5	Analysis of Alkylamines	83
4.6	Simultaneous Analysis of Anions and Cations	85
4.6.1	Selection of Eluents and Detection Methods	85
4.6.2	Techniques for the Simultaneous Analysis of Anions and Cations	85
4.6.2.1	Change Metals into Complex Anions	85

4. 6. 2. 2	Mixed Separation Mechanism of Ion Exchange and Ion Exclusion	86
4. 6. 2. 3	Multi-Functionary Coating Stationary Phases	87
4. 6. 2. 4	Column Switching	88
4. 6. 2. 5	Mixed-Bed Stationary Phases	90
4. 6. 2. 6	Perspectives of Simultaneous Analysis of Anions and Cations	92
References	92
Chapter 5	Ion Exclusion Chromatography	96
5. 1	General Remarks	96
5. 2	Separation Mechanism	96
5. 3	Stationary Phases	99
5. 4	Eluents	101
5. 5	Detection Techniques in Ion Exclusion Chromatography	102
5. 5. 1	Conductivity Detection	102
5. 5. 2	Other Detection Methods	104
5. 6	Coupling of Ion Exclusion Chromatography and Ion Exchange Chromatography	105
5. 7	Analysis of Inorganic Weak Acids	105
5. 8	Analysis of Organic Acids	106
5. 9	Analysis of Alcohols and Aldehydes	110
5. 10	Analysis of Amino Acids	111
5. 10. 1	General Remarks	111
5. 10. 2	Stationary Phases for Analysis of Amino Acids	111
5. 10. 3	Eluents for Analysis of Amino Acids	112
5. 10. 4	Sample Preparation for Analysis of Amino Acids	113
5. 10. 5	Detection of Amino Acids	114
References	115
Chapter 6	Ion Pair Chromatography	117
6. 1	Retention Mechanisms	117
6. 1. 1	Stoichiometric Models	117
6. 1. 2	Non-Stoichiometric Models	120
6. 2	Main Parameters Effecting Retention	121
6. 2. 1	Type and Concentration of Ion Pair Reagents	121
6. 2. 2	Type and Concentration of Organic Modifier	122
6. 2. 3	Inorganic Additives	122
6. 2. 4	Property of Stationary Phases	123