

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

色谱在材料分析中的应用

胡净宇 梅一飞 刘杰民 等编著



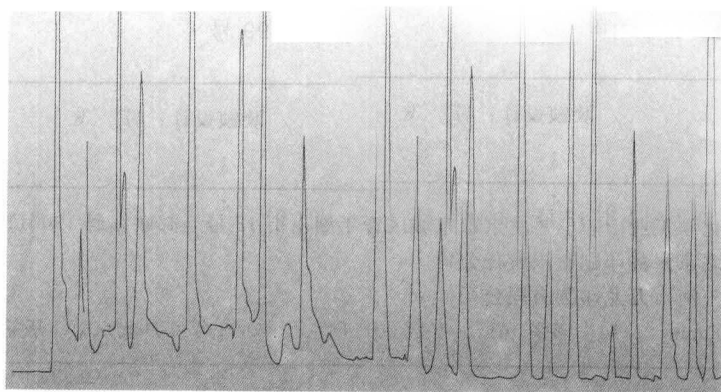
化学工业出版社

SEPU JISHU CONGSHU

色 谱 技 术 丛 书

色谱在材料分析中的应用

胡净宇 梅一飞 刘杰民 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为《色谱技术丛书》的一个分册,系统介绍了材料分析中应用的各种色谱方法与技术,内容包括气相色谱、高效液相色谱、离子色谱、凝胶渗透色谱、毛细管电泳以及一些联用技术在无机材料中的金属元素和非金属元素的分析、无机材料和高分子材料结构分析、聚合物中可挥发物质的分析、高分子材料定性定量分析以及高分子材料分子量分布分析中的应用,并综述了色谱法在材料分析中的应用进展。书中列举了大量的应用实例,便于读者在实际工作中参考。

本书可供材料、冶金、高分子科学与工程、环境保护等领域中从事材料分析的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

色谱在材料分析中的应用/胡净宇,梅一飞,刘杰民等编著. —北京:化学工业出版社,2011.4
(色谱技术丛书)
ISBN 978-7-122-10567-7

I. 色… II. ①胡…②梅…③刘… III. 色谱法-应用-工程材料-化学分析 IV. TB302.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 024799 号

责任编辑:任惠敏 傅聪智
责任校对:郑捷

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装订:三河市万龙印装有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张16¼ 字数301千字 2011年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:42.00 元

版权所有 违者必究

序

《色谱技术丛书》第一版是从2000年初开始出版的。由于这是一套较全面地介绍当代色谱技术的丛书，取材新颖，内容丰富，所以从一出版就受到了读者的普遍欢迎和肯定，同时也被众多的技术培训班选作教材，致使每一分册的发行量都突破了万册。但是，随着科学技术的突飞猛进和国家经济建设的快速发展，色谱作为主要的分离分析技术，需求与应用越来越广泛，从事色谱分析工作的人员也越来越多，年轻的和刚刚从事色谱分析的人员急需普及和提高色谱分析的理论和技术。再者，色谱技术本身也在不断的发展，新技术不断出现，有必要向广大读者尽早介绍这些知识。此次，化学工业出版社与丛书主编、作者合作，适时地将这套丛书重新修订，再版面世，是对普及并推动色谱技术发展的又一贡献。

在经历了近五个年头的实践检验后，这套丛书的第二版除了对第一版原有的13个分册分别进行了修改和充实，增加了新的内容，包括新近发展的仪器、技术、方法与应用等的介绍，提高了丛书的质量；同时还进一步完善了整个丛书体系，增加了一些新的书目，特别是有关应用的书目，形成一套更完整的色谱技术丛书，以进一步满足广大读者的需求。增加的10本新的书目为：邓玉林等的《色谱手性分离技术及应用》，江桂斌、牟世芬等的《色谱在环境分析中的应用》，金熹高的《裂解气相色谱方法及应用》，廖杰、钱小红等的《色谱在生命科学中的应用》，田颂九等的《色谱在药物分析中的应用》，王绪卿、吴永宁等的《色谱在食品安全分析中的应用》，杨海鹰的《气相色谱在石油化工中的应用》，袁黎明的《制备色谱技术及应用》，于世林的《亲和色谱方法及应用》及胡净宇的《色谱在材料分析中的应用》。同

第一版一样，这些分册的作者也都是长期在各自工作中具有丰富经验的色谱专家。还应提出的是，此书也再次得到安捷伦科技有限公司的热情赞助。相信第二版《色谱技术丛书》会同第一版一样受到读者们的欢迎，特再为此序。

周同惠

2004 年 10 月 22 日

第一版序

色谱作为一种分离技术与方法，自本世纪初发表第一篇论文算起，已有100年的历史，虽然在前30多年间这种方法未受到应有的重视，但自40年代以后，逐渐得到发展，而且其势头越来越猛，从技术到理论，到各种分离模式，以及在各个科学领域内的应用，得到了突飞猛进的发展，现在已经成为分析化学学科中的一个重要分支。同时为许多重要学科的发展作出了极大的贡献。在人类进入21世纪之际，人们面临着在信息科学、生命科学、材料科学、环境科学等领域的快速发展的挑战，在这些领域人才的需求成为国家高度发展的至关重要的因素。而色谱技术是生命科学、材料科学、环境科学必不可少的手段和工具。根据最近的统计在全世界各类分析仪器中气相色谱仪和液相色谱仪的营销总额占25%~30%。2000年对各类分析仪器的需求量也以液相色谱仪最多。可以毫不夸张地说，如果没有色谱技术的应用，自然科学和生命科学能发展到今天的这个样子是很难想象的。

有关色谱的各种专著国内外已经出版了许多种，其中多是针对色谱专业人员而写的专著，而缺少一套系统的比较全面的介绍当代色谱技术的丛书，供广大的工厂企业中从事色谱分析的初中级技术人员和科研院所的科技人员，大专院校的研究生，甚至管理人员及有关领导学习参考的书籍。为此化学工业出版社提议，由北京理化分析测试学会组织编写了这套‘简明扼要，深入浅出，通俗易懂，新颖实用’的色谱技术丛书。这套书以傅若农教授为主编，汪正范教授和刘虎威副教授作副主编。为联系方便，主要请在京的专家来编写，并自1998年初开始运作。从方便读者学习角度出发，将色谱技术的主要内容分为13册。分别为：傅若农之《色谱分析概论》，刘国詮、余兆楼等之《色谱柱技术》，陈义之《毛细管电泳技术及应用》，于世林之《高效液相色谱方法及应用》，刘虎威之《气相色谱方法及应用》，云自厚、张晓彤之《液相色谱检测方法》，吴烈钧之《气相色谱检测方法》，汪

正范之《色谱定性与定量》，汪正范等之《色谱联用技术》，牟世芬、刘克纳之《离子色谱方法及应用》，何丽一之《平面色谱方法及应用》，王立之《色谱分析样品处理》，吴方迪之《色谱仪器维护与故障排除》。这些编著者多是我国目前在教学与科研第一线为色谱科学努力奋进的中青年专家，在书中都反映了色谱领域的基本知识、基本方法和他们自己的宝贵经验以及有关领域的最新成果。这套丛书将给初学色谱的年轻科技工作者提供较完整的学习参考书，也为大中专学生提供一套有用的教学参考书。还应该提出的是，由于得到了安捷伦科技有限（原中国惠普）公司的赞助，这套书的出版才能顺利进行。值此书即将付梓之际，特书此以为序。

周同惠

1999年9月9日

前 言

在过去的几十年中，材料科学发展非常迅速，各种新材料特别是复合材料和特种材料不断涌现，为社会进步做出了重要贡献。在此过程中，各种分析技术的广泛应用，为材料科学研究提供了最为坚实的基础。

色谱技术是众多分析技术中的一个重要分支，它包括气相色谱、高效液相色谱、离子色谱、体积排阻色谱、平面色谱、柱色谱、毛细管电泳……诸多方面。一直以来，这些色谱技术广泛应用于环境分析、药品分析、食品分析、生物分析及化工分析之中，以至于很多人甚至忽略了其在材料分析中的重要作用。实际上，在针对材料分析的众多分析技术之中，色谱技术占有非常独特和重要的地位，特别是在有机材料、复合材料研究领域更为显著。在近几十年中，色谱技术发展迅速，日新月异，特别是同其他分析技术联用，极大地提高了色谱技术的分析能力，扩展了应用范围，成为材料分析领域应用广泛、特点鲜明的分析技术之一。

在材料分析领域，色谱技术的应用显著体现在其特有的分离能力及与其他分析工具的联用上。如离子色谱更多地集中于对材料中阴离子和不同价态离子的分析，其在这两方面的分析能力远远超过其他分析技术。气相色谱则主要在材料可挥发的小分子化合物的分析领域拥有明显的优势，伴随着裂解技术的应用，气相色谱对大分子及聚合物材料的分析能力得到了极大地提高。液相色谱在材料分析中则主要用于大分子的定性定量工作。

总体而言，色谱分析技术在我国材料研究中的作用主要还是偏重于为研究工作提供技术支持，在材料生产和合成的实际工作中应用相对较弱，生产企业比较缺乏相关的技术力量。我国生产的材料同发达国家相同材料相比，或多或少存在差距，其中的原因除了部分是由于工艺和参数差异之外，对原料、助剂、添加剂的种类和数量、成品的

品质控制差异是重要的原因。现在,我国的许多基础材料严重依赖进口或外资企业,其中有机合成材料状况最为严重。从新材料发展趋势角度看,新材料主要为有机合成材料和复合材料,差距拉大的可能性更大。这对色谱分析技术在材料分析中的应用研究提出了新的要求。从改变这种局面的角度出发,色谱分析技术理应在其中大有作为。本书详细介绍了各种色谱技术在无机材料和有机材料分析中的各种应用,并对目前已经标准化的一些方法进行了汇总、比较和讨论,希望能够为读者提供一些借鉴。

本书第一章由李冬玲、唐本玲、彭霞编写,第二章由胡净宇、蔡亚歧、石雅丽编写,第三章由刘杰民、邹琼慧、袁庆丹编写,第四章、第五章、第六章由郭中宝、梅一飞编写,第七章由胡净宇、曹磊编写。全书由胡净宇、梅一飞、刘杰民进行统稿和定稿。丛书主编傅若农教授对全书进行了审阅并提出了许多宝贵意见,在此表示感谢。

由于编者的学识水平和经验有限,本书中的不妥和错误之处难免,恳请读者批评指正。

编者

2011年2月

目 录

第一章 色谱技术应用于无机材料中金属元素的分析	1
第一节 色谱法分析无机材料中的过渡金属元素	1
一、无机材料中过渡金属元素的作用	1
二、过渡金属元素的分析方法概述	2
三、无机材料的预处理和转化	3
四、色谱条件的选择	5
五、色谱技术在无机材料中过渡金属元素的分析应用实例	6
第二节 色谱法分析无机材料中的铌、钽	15
一、样品的预处理和转化	16
二、色谱条件的选择	18
三、色谱法在无机材料中铌、钽的分析应用	19
四、应用实例：柱前衍生-反相高效液相色谱法测定钢铁及合金中的痕量 铌、钽	24
第三节 色谱法分析无机材料中的钨、钼	30
一、无机材料中钨、钼的同时测定方法概述	31
二、色谱技术在无机材料中钨、钼分析中的应用	32
三、柱前衍生-高效液相色谱法同时测定钢铁及合金中钨、钼的应用实例	33
第四节 色谱法分析无机材料中的锆和铪	38
一、无机材料中锆和铪测定现状	39
二、样品的预分离方法	39
三、色谱法分析无机材料中 Zr、Hf	41
四、高效液相色谱法同时测定钢铁及合金中锆和铪的应用实例	41
参考文献	50
第二章 无机材料中非金属元素的色谱分析	53
第一节 色谱法分析无机材料中的硫	53
一、样品的预处理和转化	53
二、色谱法分析硫酸根离子	58
三、色谱法分析硫化物	61
四、色谱法分析气态硫氧化合物及硫化氢	62
五、单柱离子色谱法测定钢铁及合金中痕量硫的应用实例	63
第二节 色谱法分析无机材料中的氯	68

一、样品的前处理方法	69
二、色谱在煤炭行业中的分析应用实例	73
三、色谱在半导体行业中的分析应用实例	74
四、色谱在建筑材料中的分析应用实例	75
参考文献	78
第三章 无机材料和高分子材料结构分析	83
第一节 磷酸盐的结构分析	83
一、分析原理与方法	83
二、HPLC 在无机形磷酸盐分析中的应用	85
第二节 硅酸盐的结构分析	88
一、三甲基硅烷化技术	89
二、色谱与 TMS 技术联用	89
第三节 高分子材料的结构分析	92
一、裂解气相色谱法及联用技术	92
二、反气相色谱法	95
三、凝胶色谱法及色谱联用技术	97
参考文献	100
第四章 色谱法应用于聚合物中可挥发物质的分析	103
第一节 室内装饰装修材料中有害物质的气相色谱分析	103
一、木器涂料中苯、甲苯、乙苯、二甲苯和甲醇含量的测定	104
二、聚氨酯胶黏剂中游离甲苯二异氰酸酯含量的测定	106
三、胶黏剂中卤代烃的测定	108
四、内墙涂料中挥发性有机化合物 (VOC) 的测定	111
五、聚氯乙烯卷材地板中氯乙烯单体含量的测定	115
第二节 聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量的测定	119
一、气相色谱法	119
二、液相色谱法	122
第三节 电子电器产品中多溴联苯和多溴联苯醚含量的测定	124
一、高效液相色谱法	125
二、气相色谱-质谱法	127
三、气相色谱-氢火焰离子化检测器法	129
四、气相色谱-电子捕获检测器法	131
五、高效液相色谱-串联质谱法	133
六、应用讨论	135
第四节 酚类及醛类材料中残留苯酚及甲醛含量的测定	140
一、酚醛树脂中残留苯酚含量的测定——气相色谱法	141
二、醛类复合材料中残余单体甲醛的测定——液相色谱法	142

三、应用讨论·····	144
参考文献·····	146
第五章 色谱在高分子材料定性定量分析中的应用 ·····	149
第一节 环氧树脂与酚醛树脂的液相色谱分析·····	149
一、环氧树脂的液相色谱分析·····	149
二、酚醛树脂的液相色谱分析·····	150
第二节 高分子材料的裂解气相色谱分析·····	153
一、裂解气相色谱法(PyGC)与裂解气相色谱-质谱法(PyGC-MS)·····	153
二、高分子材料的定性定量分析实例·····	154
第三节 聚合物中杂原子含量的离子色谱分析·····	168
一、样品前处理技术·····	168
二、聚合物中杂原子含量的离子色谱分析·····	170
参考文献·····	177
第六章 高分子材料分子量分布的色谱分析 ·····	179
第一节 概述·····	179
一、凝胶渗透色谱的分离机理·····	179
二、GPC 相对分子质量标定曲线·····	180
第二节 凝胶渗透色谱在高分子材料研究中的应用·····	182
一、测定高分子材料的分子量分布·····	183
二、研究塑料制品的降解·····	184
三、研究聚合反应的机理及其影响因素·····	186
四、测定共聚物的组成分布·····	188
五、测定聚合物材料中低相对分子质量物质·····	188
六、晶态高分子形态学的研究·····	190
第三节 聚合物分子量分布分析的色谱方法标准化·····	191
一、标准化情况简介·····	191
二、SH/T 1759—2007 标准介绍·····	192
三、标准化展望·····	197
参考文献·····	198
第七章 色谱法在材料分析中的应用进展 ·····	200
第一节 气相色谱在材料分析中的应用·····	200
一、金属卤化物转换技术·····	201
二、有机金属螯合物转换技术·····	203
三、三甲基硅烷化技术·····	206
四、反相色谱法·····	207
五、裂解气相色谱分析·····	208
六、气相色谱联用技术的应用·····	209

第二节 液相色谱在材料分析中的应用	211
一、离子色谱法.....	212
二、凝胶渗透色谱.....	215
三、高效液相色谱法.....	217
四、HPLC 的联用技术及其发展.....	221
第三节 毛细管电泳在材料分析中的应用	228
一、CE 技术进展	229
二、CE 主要应用	233
第四节 其他色谱技术在材料分析中的应用	236
一、薄层色谱法 (TLC)	236
二、其他.....	237
第五节 结语	237
参考文献	238

第一章 色谱技术应用于无机材料中金属元素的分析

第一节 色谱法分析无机材料中的过渡金属元素

一、无机材料中过渡金属元素的作用

过渡金属元素是无机金属材料中的重要组成部分，其中的 Fe、Co、Ni 是钢铁及各种合金的基体元素。锰是钢中的有益合金元素之一，又是冶炼的脱氧剂和脱硫剂，锰与硫的作用可降低钢的热脆性。高锰钢具有较高的硬度和强度。铬是钢中常见的残余元素及合金元素之一，它能增加钢的机械性能和耐磨性，可以增加钢的淬火度和淬火后的变形能力，同时又可以增加钢的硬度、弹性、抗磁力及抗张力，还可增强钢的耐蚀性和耐热性。钒能提高钢的抗张强度和屈服点，尤其明显提高钢的高温强度，此外，钒也是晶粒细化的脱氧剂。钛作为钢中的微合金元素能够与氧、氮和碳生成较稳定的化合物（如 TiC 、 TiN 、 TiO_2 ）等，从而可以防止和减少钢中气泡的产生。钛可以提高钢的硬度、细化晶粒，又能降低钢的时效敏感性、冷脆性和腐蚀性。铜通常是钢中的有害元素和残余元素之一，铜可以降低钢的机械性能和破坏钢的焊接性能，并可以使钢在锻轧等加工时产生热脆性，出现鳞状开裂而严重影响钢的质量。因此，一般控制其含量小于 0.25%，而高温合金等高级钢则应小于 0.1%。但钢中含铜 0.15%~0.25% 时，能提高钢耐大气腐蚀的能力，不锈钢中加入一定量的铜可以提高其耐盐酸腐蚀之功能。一般来说，锌和镉是以有害杂质的形式存在于钢中，常来源于冶炼过程的原材料，因此，常控制其含量为微量 ($<0.01\%$)^[1]。

面对越来越严重的环境污染及能源危机，以水作为原材料的氢能利用受到人们的特别重视，储氢合金的发现和利用为氢能的利用创造了最为现实的条件。AB₅ 型多元混合稀土镍系储氢电极合金具有良好的性能价格比，是目前国内外应用最为广泛的电极负极材料。钴是改善 AB₅ 型储氢合金循环寿命最为有效的元素。合金中加入钴能够形成树状晶，钴还能够降低合金的显微硬度，增强柔韧

性并减小合金吸氢后的体积膨胀以提高合金的抗粉化能力。另外钴在充放电过程中,还可抑制合金表面 Mn、Al 等元素的偏析,以减小合金的腐蚀速率,从而提高电极合金的循环寿命。由于 Co 的价格昂贵,AB₅ 型储氢电极合金中的 Co 含量一般控制在 0.5~0.75 (原子数) 之间。在 AB₅ 型合金中用 Mn 来部分取代 Ni 可以降低合金吸收氢的平衡氢压,并减少吸收氢的滞后现象,同时还会使合金的活化性能、放电容量及高倍率放电性能得到改善,但含 Mn 的 AB₅ 型合金在充放电过程中易于粉化,造成许多新的合金表面,使得 Mn 易于氧化并溶解于碱性电解液中,加速了合金的腐蚀,并最终导致寿命的衰退,考虑到综合性能,商品合金中的含 Mn 量一般控制在 0.4 (原子数) 左右。另外,AB₅ 型储氢电极合金性能还可通过其他元素的部分取代来得到改进,如 Cu、Fe、Ti 部分取代 Ni, Zr 部分取代 La,这些均可使合金的循环稳定性得到提高。

最新研究的氟化物玻璃光纤被认为是实现超长距离无中继光通信最有希望的光纤,它的理论损耗较石英光纤低 1~2 数量级,材料色散小,其最低损耗波长为 2.55 μ m,而在 2~3 μ m 波段有较大吸收的过渡金属离子如 Fe²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 对光纤损耗影响极大,这些过渡金属元素属于杂质,从原料、操作工具、耐火材料中带入,因此,严格控制杂质元素的含量,能够降低氟化物玻璃光纤的最低损耗,改善光纤的传输性能。激光玻璃中常掺入 1~2 种敏化剂,使激活剂的吸收光谱得到扩展和增强,从而增大光谱利用率,达到提高输出效率的目的。常用的敏化剂是 Cr³⁺、Mn²⁺ 等过渡金属离子,它们在玻璃中有很宽的吸收带。电绝缘陶瓷材料常用于制造绝缘管、绝缘衬套和真空开关等,要求具有较低的介电常数,需要避免引入变价金属离子,如钛、铁、钴等离子,以免产生自由电子和空穴,引起电子式导电,使电性能恶化。当材料中已引入了产生自由电子(或空穴)的离子时,可引入另一种产生空穴(或自由电子)的不等价杂质离子,以消耗自由电子和空穴,提高体积电阻率,称为杂质补偿^[2]。

由此可见,过渡金属离子在金属材料 and 无机非金属材料中都具有重要作用,准确分析无机材料中的某些过渡金属离子的含量,对于控制材料质量,指导材料生产工艺,改进材料的性能,同时合理控制材料生产成本具有重要意义。

二、过渡金属元素的分析方法概述

分光光度法是用于无机材料中过渡金属离子分析的经典方法,几乎所有的过渡金属离子都能采用分光光度法进行分析,与其他的化学分析方法(如重量法、滴定法)相比,分光光度法具有灵敏度高、准确度高、操作快速简单、应用广且成本低的优势。但随着仪器分析技术的发展,分光光度法测定效率低,不能实现多元素同时测定的不足逐渐显现出来。原子吸收光谱法具有灵敏度高、选择性好、操作简便且仪器设备相对来说并不复杂昂贵的优点,较早被应用于无机材料

中的过渡金属元素的分析,近年来原子吸收光谱仪在仪器性能方面有了较大的改进,复合空心阴极灯、阴极溅射原子化器以及高性能微机的使用可以实现多种过渡金属的同时自动快速分析,流动注射(FI)在线预富集技术更有效地提高了原子吸收光谱法的灵敏度。陈学琴^[3]以C₁₈反相硅胶键合丁二酮肟,1-亚硝基-2-萘酚作为在线微型柱填料,采用流动注射在线微型柱固相萃取技术分析了钢样中的Ni、Cu和Co,其检测限分别为3、1.8和3μg/L。将无机材料采用悬浮液进样,再导入原子化器进行AAS测定是原子吸收光谱分析的研究方向之一,它具有适合固体分析的优越性及相对于溶液来说特有的方便性,该法目前被用于分析土壤、地质样品,也用于分析钛白粉中的Cd、Cr和Fe^[4]。

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)技术的起步较AAS晚,但其发展速度要远远快于AAS法,由于它能同时测定多达数十种元素,操作更为简便快速,且线性范围宽而成为材料分析中理想的元素分析手段^[5~12]。由于无机材料基体成分复杂,因此在使用光谱法测定材料中的痕量组分时,不可避免地存在光谱干扰与化学干扰,给准确定量带来较大困难。高效液相色谱(HPLC)技术是在经典液相色谱法和气相色谱法的基础上发展起来的新型分离分析技术,如今,HPLC无论在理论上、技术上还是在实际应用上都取得了引人注目的成就,成为无机、有机、生化和环境等领域的重要分离分析手段^[13]。

HPLC具有极佳的分离效果,进入20世纪80年代,HPLC与分光光度法联用,突破了灵敏度和选择性难以统一的矛盾,形成了高效液相色谱光度法,同时随着各种高灵敏度、高选择性的检测器的开发,HPLC开始成为分离复杂基体组分,准确测定其中痕量组分的有利工具,在无机痕量分析中有了广泛的应用。高效液相色谱-光度分析法的衍生技术有柱前衍生、柱中衍生和柱后衍生,柱前衍生法的应用最为广泛,由于柱前衍生试剂的高选择性,一些基体元素通常生成不稳定配合物,在分析柱中发生离解,而对一些稳定的金属配合物的分离不会造成影响,因而有时不需要进行预处理,就能直接分析大量基体中的微量元素,使测定变得快速简便。

三、无机材料的预处理和转化

1. 无机材料的分解与基体预分离

无机材料中过渡金属元素的色谱分析法主要采用高效液相色谱法和离子色谱法。因此要求将样品采用适当的溶剂进行分解,将待测元素转入溶液后,再进行分析。金属材料一般采用具有氧化性的混合酸进行分解,如合金钢可采用盐酸-硝酸溶解^[14],铝合金试样可采用1:1盐酸溶解,同时滴加数滴硝酸^[15]或H₂O₂,必要时再加入数滴HF^[16]使样品溶解完全。对于矿石样品,采用王水溶解后,加入浓盐酸驱赶硝酸,并加入10滴10%NaCl溶液蒸发至近干,用水转

移入容量瓶后,加入 2mL 饱和草酸防止 Fe(Ⅲ) 水解。某些无机非金属材料还应适当加入氢氟酸和高氯酸进行处理。对于一些难分解的无机材料可采用微波消解的办法,保证过渡金属以离子形式进入溶液。

由于金属材料中含有大量的基体元素,这些基体离子进入色谱柱有可能引起色谱柱的超载,而降低柱效,通常需要采用沉淀法和萃取法将基体元素分离后,再对溶液中的过渡金属离子进行分析。林长山^[17]采用氢氧化钠-碳酸钠沉淀法将标准合金钢中的铁、铬、镍、铜、钛和锰等去除后,然后用 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)作柱前显色剂,在键合固定相 Zorbax CN 上进行了钼和钒的测定。Saraswati 也采用类似的方法,将分解后的样品溶液的 pH 值调至 3.5,使所有的三价铁离子转变为氢氧化铁沉淀而被离心去除,从而消除了大量基体铁对色谱柱的影响^[18]。

2. 衍生试剂

为提高液相色谱法的检测灵敏度,过渡金属离子在进入色谱柱之前,与一些特殊的有机螯合试剂反应,生成有色的多元络合物,通常将这一反应称为柱前衍生反应。柱前衍生试剂常采用经典萃取剂及显色剂,许多已有的络合萃取体系或显色体系直接或稍加改动就可应用于 HPLC-光度法分离测定过渡金属离子,尤其是随着一些新的高灵敏度、高选择性显色体系的涌现,使得高效液相色谱法测定无机材料中的某些过渡金属离子的检测限已达 10^{-12} 级。

应用于无机材料中痕量过渡金属离子的衍生试剂主要为杂环偶氮类试剂,它是指含氮或硫(氧)的杂环(如吡啶环、噻唑环)及其取代物与苯酚及其衍生物通过重氮偶合反应合成的一类偶氮试剂。这类化合物主要包括吡啶偶氮类和噻唑偶氮类试剂。吡啶偶氮类试剂是偶氮类试剂中最先用于 HPLC-光度法测定过渡金属的试剂,因为此类生色剂与众多金属离子都能生成稳定的螯合物,它们的摩尔吸光系数都很高。曾用于色谱法测定无机材料中某些过渡金属离子的吡啶偶氮类柱前衍生试剂有 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)^[19]、1-(2-吡啶偶氮)-2-苯二酚(PAN)^[20]、2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP)^[16]、5-(2-氯-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Cl-PADAP)^[21]、2-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(3,5-Br₂-PADAP)^[22]。应用于无机材料中的过渡金属离子的分析的噻唑偶氮类试剂有 4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚(TAR)^[23]、2-(2-噻唑偶氮)-5-二乙氨基酚(TAM)^[24]、2-(6-甲基-2-苯并噻唑偶氮)-5-二乙氨基酚(MB-TAE)^[25]、2-(8-喹啉基偶氮)-5-二甲基氨基苯酚(QADP)^[26]、2-(2-苯并噻唑偶氮)-5-磺丙氨基苯酚(BTASPAP)^[27]。其中,刘绮萍、王圆朝等^[28]合成的 MB-TAE 作为柱前衍生试剂,结合反相 HPLC 能同时定量分离和测定 Ru(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)、Os(Ⅳ)、Ir(Ⅳ)、Pt(Ⅱ)、Co(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)等 7 种离子,是目前同类试剂中分离铂族元素用得最多的试剂,检出限为 $\mu\text{g/L}$ 级,被应用于贵金属矿样