

SEPU JISHU CONGSHU

色谱技术丛书

离子色谱方法及应用

第二版

牟世芬 刘克纳 丁晓静 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

SEP U J I S H U C O N G S H U

色 谱 技 术 丛 书

离子色谱方法及应用

第二版

牟世芬 刘克纳 丁晓静 编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

离子色谱方法及应用/牟世芬, 刘克纳, 丁晓静编著.
2 版. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6
(色谱技术丛书)
ISBN 7-5025-7226-0

I. 离… II. ①牟…②刘…③丁… III. 离子色谱
IV. 0657. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 063188 号

色谱技术丛书

离子色谱方法及应用

第二版

牟世芬 刘克纳 丁晓静 编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 林 媛

责任校对: 战河红

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20½ 字数 389 千字

2005 年 8 月第 2 版 2005 年 8 月北京第 5 次印刷

ISBN 7-5025-7226-0

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

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《色谱在无机材料分析中的应用》。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

离子色谱是高效液相色谱的一种模式，主要用于阴离子、阳离子的分析。对难以用其他仪器和方法分析的常见阴离子、阳离子、有机酸和有机胺类等组分的分析，离子色谱法具有选择性好，灵敏、快速、简便，可同时测定多组分的突出优点。基于上述优点，离子色谱法自 1975 年问世以来发展很快，已在环境监测、电力、半导体工业、食品、石油化工、医疗卫生和生化等领域得到广泛应用，已有数十项成为有关权威机构的标准方法。

本书的第一版于 2000 年由化学工业出版社出版。至今已过去 5 年，在此期间离子色谱技术在理论、应用及软件和硬件等方面都有新的发展，其应用从主要用于无机阴离子、阳离子的分析发展成为在无机离子和有机离子的分析中起重要作用的分析技术。本书在第一版的基础上对各章节都做了必要的修改和补充，增加了近 5 年来发展的新内容。

近年来离子色谱发展的一项重要突破是对氢氧根离子 (OH^-) 选择性的高效亲水性固定相以及可产生高纯氢氧化钾淋洗液的“在线”淋洗液发生器的商品化。这一技术提高了离子色谱方法的灵敏度，扩展了离子色谱的应用，用等浓度泵作梯度淋洗，使梯度淋洗与等浓度淋洗同样方便，对使用者来说，水是惟一的试剂。

由于常见的阴离子、阳离子是离子色谱分析的灵敏成分，对离子色谱分析的样品的前处理的方法有其特殊要求，因此，本书增加了样品前处理方面的内容。

在应用一章中，较系统地介绍了离子色谱在环境、半导体、食品、生化和石化等领域的应用，还重点地讨论了根据待测成分的化学和物理性质如何选择固定相、流动相以及检测器。

本书第一、二、三、四、五章和第八章的第一、二、五、六、七节由牟世芬编写；第六、九章和第八章的第三、四节由刘克纳编写；

第七章由丁晓静编写；全书由牟世芬统稿。

本书在编写过程中，得到中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室和美国 DIONEX 公司的大力支持，丛书主编傅若农教授审阅全稿，在此一并表示衷心感谢。

由于编者的水平有限，本书中的不妥和错误在所难免，恳请广大读者批评指正。

牟世芬

2005 年 3 月，北京

目 录

第一章 概述	1
第一节 离子色谱的定义和发展	1
第二节 离子色谱的分离方式	3
第三节 离子色谱系统	4
第四节 离子色谱的优点	4
参考文献	7
第二章 离子色谱柱填料	8
第一节 概述	8
第二节 阳离子交换柱填料	10
第三节 阴离子交换柱的填料	12
一、表面氨基化的乙基乙烯基苯-二乙烯基苯聚合物树脂	13
二、乳胶附聚阴离子交换剂	16
三、可调节容量的阴离子交换分离柱	20
四、其他类离子交换剂	21
参考文献	24
第三章 离子交换色谱	25
第一节 基本原理	25
一、离子交换分离	25
（一）离子交换选择性和离子交换平衡	25
（二）分配系数 K_D	28
二、抑制器的工作原理及发展	30
（一）抑制器的工作原理	30
（二）树脂填充的抑制器	31
（三）自动再生连续工作的抑制器	33
第二节 影响保留的因素	37
一、淋洗液流速和分离柱长度	37
二、与固定相有关的因素	37
（一）固定相的组成	37
（二）离子交换位置的类型	40
（三）离子交换位置的结构	43
三、与流动相有关的因素	44

(一) 淋洗液的组成	45
(二) 淋洗液的浓度和 pH 值	46
(三) 非离子型淋洗液改进剂	50
四、温度	52
第三节 阴离子交换色谱	53
一、无机阴离子的分析	53
(一) 淋洗液	53
(二) 在线淋洗液发生器	56
(三) 无机阴离子的洗脱顺序	59
(四) 典型的分离柱和色谱条件	60
(五) 弱保留离子的分析	63
(六) 易极化阴离子和多价阴离子的分析	66
二、有机阴离子	69
(一) 有机酸	71
(二) 多价阴离子	75
(三) 糖和氨基酸的分析	76
第四节 阳离子分析	88
一、碱金属、碱土金属及胺类的分析	88
二、重金属和过渡金属的分析	96
(一) 基本理论	96
(二) 重金属和过渡金属的直接电导检测分析	99
(三) 过渡金属和重金属的光度检测分析	99
(四) 镧系元素的分析	105
参考文献	108
第四章 离子排斥色谱	110
第一节 离子排斥色谱的分离机理	110
第二节 离子排斥色谱的固定相	111
第三节 离子排斥色谱的淋洗液	112
第四节 离子排斥色谱中的抑制器和抑制反应	114
第五节 离子排斥色谱的应用	116
一、无机弱酸的分析	116
二、有机酸的分析	116
三、离子排斥色谱和离子交换色谱联用	118
四、醇和醛的分析	120
参考文献	120
第五章 离子对色谱	121
第一节 分离机理	121
第二节 影响保留的实验参数	123

一、离子对试剂的类型和浓度	124
二、有机改进剂的类型和浓度	124
三、无机添加剂和 pH 值的影响	126
第三节 离子对色谱的抑制反应	126
第四节 非表面活性离子的分析	127
第五节 表面活性离子的分析	129
第六节 非抑制技术的应用	132
参考文献	133
第六章 离子色谱常用检测器	134
第一节 电导检测器	135
一、电导检测器的基本原理	135
二、化学抑制型电导检测器的应用范围	137
三、影响电导测定的几个因素	138
四、电导检测器的常见故障以及处理方法	139
第二节 安培检测器	140
一、伏安法	140
二、直流安培检测器	141
(一) 施加电位 (E_{app}) 的选择	142
(二) 直流安培检测器的应用范围	142
三、脉冲安培检测器	143
四、积分安培检测器	144
五、工作电极	147
(一) 电位极限	147
(二) 氧化还原反应中电极的作用	148
(三) 电荷迁移反应动力学	148
六、安培检测器的常见故障及排除	148
(一) 基线噪声及漂移	148
(二) 灵敏度低	149
(三) 安培池的使用和保存方法	149
第三节 光学检测器	149
一、紫外-可见光检测器的基本原理与结构	149
(一) 基本原理	149
(二) 紫外-可见光检测器的基本结构	150
二、紫外检测器的应用	150
三、可见光检测器与柱后衍生技术	151
(一) 可见光检测器与柱后衍生技术的应用	151
(二) 紫外-可见光检测器常见故障的排除与维护	151
四、荧光检测器	152

第四节 离子色谱的联用技术	153
一、与原子吸收、原子发射光谱和电感耦合等离子体原子发射光谱法的联用	153
二、与电感耦合等离子体-质谱的联用技术	154
参考文献	156
第七章 离子色谱样品的制备	158
第一节 概述	158
第二节 样品消解方法	160
一、干式灰化法	160
二、氧瓶、氧弹燃烧法	161
三、湿式消化法	164
四、高温水解	165
五、快速水蒸气蒸馏	168
六、紫外光分解法	170
七、微波消解法	173
第三节 样品净化技术	178
一、固相萃取	178
(一) 硅胶类 SPE 预处理柱	179
(二) 阴、阳离子交换树脂类 SPE 预处理柱	179
(三) 螯合树脂类 SPE 预处理柱	183
二、膜技术	186
(一) 渗析法	186
(二) 电渗析法	189
(三) 超滤	191
三、阀切换技术	191
(一) 螯合离子色谱	191
(二) 抑制型离子色谱中的“核心切换”	196
(三) 有机溶剂中痕量阴、阳离子的分析	197
参考文献	200
第八章 离子色谱的应用	202
第一节 概述	202
第二节 离子色谱分析方法改进和发展中的几个要点	203
一、分离方式和检测方式的选择	203
二、色谱条件的优化	204
(一) 分离度的改善	204
(二) 减少保留时间的问题	205
三、改善检测灵敏度	206
四、离子色谱的负峰	207
第三节 离子色谱在环境分析中的应用	208

一、饮用水、生活污水和工业废水的分析	208
(一) 饮用水分析	208
(二) 生活污水和工业废水分析	215
二、大气飘尘与降水的测定	223
(一) 二氧化硫测定	223
(二) 氮氧化物测定	224
(三) 湿沉降物测定	224
第四节 微电子、电力工业中的痕量分析	225
一、在线浓缩富集技术	226
(一) 样品采集与分析前的准备	226
(二) 样品的富集	227
二、高纯水的痕量分析	231
(一) 测定淋洗液的空白	231
(二) 测定结果的质量保证与质量控制	231
(三) 在微电子工业中的应用	233
(四) 在电力工业中的应用	235
三、高纯试剂中痕量杂质的测定	238
第五节 离子色谱在食品和饮料中的应用	241
一、概述	241
二、无机阴离子与阳离子	242
(一) 无机阴离子	243
(二) 无机阳离子	249
三、有机酸	250
(一) 脂肪酸	250
(二) 人工合成食用色素和甜味剂	250
四、胺和其他有机碱	254
(一) 阳离子与低分子量胺	254
(二) 有机碱	254
(三) 水溶性维生素	256
五、碳水化合物(糖类)和氨基酸	256
(一) 糖类化合物	256
(二) 氨基酸	259
第六节 离子色谱在生化分析中的应用	260
一、概述	260
二、体液中无机和有机阴、阳离子的分析	266
(一) 体液中阳离子的分析	266
(二) 人血清中 NO_2^- 和 NO_3^- 的测定	267
(三) 尿液中无机阴离子和有机酸的分析	268
三、糖类化合物和蛋白质的分析	270

(一) 糖类化合物的分析	270
(二) 蛋白质的分析	271
四、氨基酸的分析	272
(一) 蛋白质和多肽中氨基酸组分分析	272
(二) 体液中氨基酸分析	273
第七节 离子色谱在石油化工分析中的应用	274
一、概述	274
二、石油勘探和钻井	275
(一) 油田水中阴、阳离子的分析	275
(二) 预报水垢的形成	276
(三) 阻垢剂的检测	277
(四) 原油中阴离子的分析	278
三、石油精炼过程中阴、阳离子和胺的分析	278
四、石油化学产品分析	281
(一) 石油化学产品中有机酸的分析	281
(二) 浓酸中痕量阴离子的分析	281
参考文献	283
第九章 仪器常见故障的排除和色谱柱的清洗	292
第一节 仪器的例行保养与常见故障的排除	292
一、分析泵和输液系统	292
(一) 分析泵常见故障与排除	293
(二) 分析泵的日常维护	295
二、检测器常见故障	296
三、色谱柱常见故障	296
(一) 柱压升高	296
(二) 分离度降低	297
(三) 死体积增大	297
(四) 保留时间缩短或延长	298
四、抑制器使用中的常见故障	298
(一) 峰面积减小	298
(二) 背景电导高	299
(三) 漏液	299
第二节 色谱柱和抑制器的保存与清洗	299
一、色谱柱的保存方法	299
二、微膜抑制器的保存方法	299
(一) 阴离子抑制器	300
(二) 阳离子抑制器	300
三、色谱柱与抑制器的清洗	300

(一) 色谱柱的清洗.....	301
(二) 抑制器的清洗.....	302
附录	303
一、离子色谱的标准分析方法.....	303
二、有机酸 pK_a 值	306
符号表	309

第一章 概 述

第一节 离子色谱的定义和发展

离子色谱 (IC) 是高效液相色谱 (HPLC) 的一种, 是分析阴离子和阳离子的一种液相色谱方法, 现代 IC 的开始源于 H. Small 及其合作者的工作, 他们于 1975 年发表了第一篇 IC 论文^[1], 同年商品仪器问世。

Small 等将第二支柱子 (后来称为抑制器) 连接于离子交换分离柱之后, 通过在抑制柱中发生的化学反应, 于测定所分离的离子前, 将淋洗液转变成低电导形式, 降低流动相的背景电导, 提高待测离子的电导响应值。1979 年 Fritz 等提出另一种分离与检测离子的方式^[2], 电导检测池直接连接于分离柱之后, 用低离子强度的溶液作流动相, 不用抑制柱, 叫做非抑制型离子色谱法 (或称为单柱离子色谱法)。用低容量的离子交换树脂作柱填料, 低离子强度的溶液作流动相。两种方法所用柱填料和淋洗液各不相同, 各有其优缺点。从离子色谱问世到现在, 已经发生了巨大的变化。在其初期, IC 主要用于常见阴离子的分析, 而今, IC 已在非常广的范围得到应用, 已经成为在无机和有机阴、阳离子分析中起重要作用的分析技术。虽然离子交换仍是 IC 的主要分离方式, 离子排斥和离子对色谱在离子型和水可溶有机离子的分析中也起着重要的补充作用。就其主要应用而言, 抑制型和非抑制型电导检测器是最通用的检测器, 紫外-可见 (UV-Vis)、安培、荧光以及原子吸收光谱和质谱 (MS) 等元素特征检测器也得到了广泛应用。IC 法早期发展的主要推动力是阴离子的分析, 如一次进样, 8min 内可连续测定低 $\mu\text{g/L}$ ~数百 mg/L 数量级的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 等多种阴离子, 因此 IC 问世之后很快就成为分析阴离子的首选方法。IC 法分析无机阳离子的方法发展较晚, 其主要原因是已广泛使用的原子吸收法的快速、灵敏和选择性等突出优点。然而近几年来, 无机阳离子的 IC 法分析已在分析化学中广泛被接受。例如新型的弱酸型阳离子交换分离柱, 一次进样 10min 内就可完成碱金属 (一价)、碱土金属 (二价) 及铵的分离与检测。对过渡金属的分析在很多领域中已成为常规分析方法, 特别是对元素不同价态和形态的分析以及 IC 的在线浓缩富集和基体消除技术已充分显示出 IC 的优势。IC 在有机和