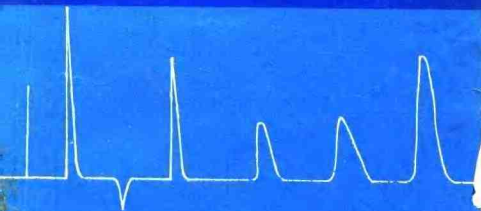


美 J·S·奥曼茨
D·T·吉里德 著
C·布兰特

陈体清 译

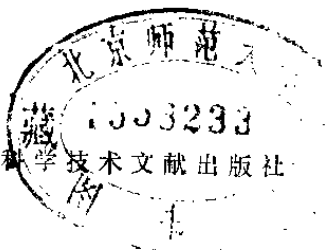
离子色谱



上海科学技术文献出版社

离子色谱

[美] S. 弗里茨 D.T. 吉里德 C. 布朗特 著
陈体清 译



上海科学技术文献出版社

内 容 简 介

离子色谱是近年来迅速发展起来的一项新的分离分析技术。本书叙述了离子色谱的原理、仪器、检测器、试剂剂、离子交换剂及其应用和实践。本书内容丰富,取材新颖,深入浅出,通俗易懂,便于自学。可供化工、环保、生化、医药卫生等方面从事化学分析工作者及高等院校、科研部门的分析、无机、生物等专业人员参考。

离 子 色 谱

[美] S. 弗里茨 D.T. 吉里德 C. 布朗特 著

陈体清 译

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号)

全国新华书店经销

上海科技文献出版社昆山联营厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 6.5 字数 163,000

1990年5月第1版 1990年5月第1次印刷

印数: 1—1,700

ISBN 7-80513-634-3/O·48

定 价: 3.50 元

《科技新书目》222-345

译 序

离子色谱是近年来迅速发展起来的一项新的分离分析技术。它具有分离效能高,灵敏度高,分析速度快,定量结果准确,易于自动化等特点。尤其适用于至今仍远远落后于有机液相色谱的无机物质的分离分析。因此可广泛应用于化工、医药、生物、环境科学等各个领域,成为工业生产、科研、教学等部门不可缺少的重要的分离分析手段。

本书叙述了离子色谱的原理、仪器、检测器、洗提剂、离子交换剂及其实践和应用。本书是作者丰富实践经验的结晶,取材新颖、结构紧凑。书中大量图、表和分析实例,有助于读者加深理解。

在我国这项分离分析技术的应用起步不久,还缺少高质量的商品仪器。鉴于目前国内介绍离子色谱的著作很少,为了加快离子色谱的普及和推广应用,促进这项分析技术的发展,特翻译《离子色谱》一书,供从事离子色谱分离分析、教学和有关科研工作者参考。

本书在翻译过程中得到了有容、陈育智、凌佩佩等同志的大力支持和帮助,第一至四章由丁有容副教授审阅,第四至九章由陈育智同志审阅特此表示感谢。

由于译者水平所限,缺点、错误在所难免,恳请读者批评指正。

上海第二工业大学 陈体清

1988年2月

前 言

本书是要介绍一件相当令人兴奋的事情，即出现了一种以离子交换色谱作为实用、快速的分离、分析方法。这种方法尤其适用于发展至今仍远远落后于有机液相色谱的离子交换色谱，现在它已能在短时间里分离六种左右无机阴离子的混合物并具有极好的分辨率。在某些场合，含有几种不同金属离子的混合物同样能容易地进行分离，分离物检测的分辨率极高。新的洗涤剂低容量离子交换树脂和新的检测器的使用，使大多数的分离成为可能，电导检测是非常有用的，本书用许多章节来讨论该方法的使用；不过，其它检测手段也很重要。

这里，我们使用的名词“离子色谱”，是一个描述用色谱法自动分离检测离子（阳离子和阴离子）的现代分离方法的广义名词，尽管在过去几年里已经在离子色谱方面取得较大进展，可是还有许多问题留待解决，例如如何在短时间内成功地分离一个含有许多种不同阳、阴离子的混合物。但已经有了一个良好的开端，作者坚信在这方面将取得迅速的进步。

我们非常感谢我们的同事加布里拉·斯麦卡勒教授感谢她在发明利用电导检测器的单柱离子色谱系统中给予的帮助。感谢沃尔特·詹宁斯的评价和鼓励，同时也向给予我们出色帮助的打字员鲁思·桑顿表示衷心感谢。

J. S. 弗里茨, D. T. 吉里德, C. 布朗特

1982年

目 录

1 绪论	(1)
1.1 名词和定义	(1)
1.2 早期的离子交换分离法	(3)
1.3 现代离子交换分离法	(4)
1.4 本书编排	(4)
参考文献	(5)
2 离子交换树脂及其分离原理	(7)
2.1 离子交换树脂	(8)
2.1.1 有机树脂	(8)
2.1.2 二氧化硅树脂	(9)
2.1.3 螯合物树脂	(10)
2.2 离子交换平衡	(10)
2.2.1 分配系数	(11)
2.2.2 容量因子	(12)
2.3 应用阳离子交换柱的色谱分离法	(13)
2.3.1 应用亲和力差异分离法	(13)
2.3.2 使用配位化合物洗提剂的分离法	(13)
2.3.3 有机溶剂的影响	(14)
2.4 阴离子交换柱色谱分离法	(15)
2.4.1 应用亲和力差异的分离法	(15)
2.4.2 应用形成配位化合物的分离法	(16)

2.4.3 有机溶剂的影响	(17)
2.5 应用整合型树脂分离金属离子	(17)
2.5.1 亚氨基二乙酸树脂	(18)
2.5.2 异硫脲鎓盐树脂	(19)
2.5.3 新近出现的树脂	(19)
参考文献	(21)
3 检测器	(24)
3.1 引言	(25)
3.1.1 选择性和通用性检测器	(25)
3.2 电导率检测器	(26)
3.2.1 定义和公式	(26)
3.2.2 电导池操作原理	(29)
3.2.3 电导测量法	(30)
3.2.4 硬件及检测器操作	(31)
3.3 紫外-可见光检测器	(32)
3.3.1 直接监测法	(32)
3.3.2 柱后衍生化	(36)
3.3.3 硬件及检测器操作	(36)
3.4 电化学检测器	(39)
3.4.1 检测器原理	(40)
3.4.2 检测器类型	(41)
3.4.3 柱后衍生化法	(42)
3.4.4 脉冲技术	(42)
3.4.5 硬件及检测器操作	(42)
3.5 其它检测器	(44)
参考文献	(44)
4 电导阴离子色谱 I: 双柱法	(47)

4.1	引言	(48)
4.2	分离和检测原理	(49)
4.2.1	仪器	(49)
4.2.2	分离柱	(51)
4.2.3	抑制柱	(52)
4.2.4	空心纤维离子交换抑制器	(57)
4.2.5	洗提剂及样品的酸离子化和电解电导	(59)
4.2.6	洗提剂	(62)
4.3	应用	(64)
4.3.1	空气和水的污染	(65)
4.3.2	工业应用	(69)
4.3.3	临床化学	(72)
4.3.4	阴离子超痕量分析	(72)
4.3.5	金属阴离子试样	(72)
4.4	样品的溶解和富集方法	(74)
4.5	离子色谱中的干扰	(75)
4.6	双柱离子色谱的其它进展	(77)
	参考文献	(79)
5	电导阴离子色谱 II: 单柱法	(84)
5.1	引言	(85)
5.1.1	背景和理论	(85)
5.1.2	色谱分离法	(86)
5.1.3	色谱峰的解释	(88)
5.2	洗提剂	(90)
5.2.1	综合考虑	(90)
5.2.2	苯甲酸盐	(93)
5.2.3	邻苯二甲酸盐	(93)

5.2.4	柠檬酸盐	(94)
5.2.5	苯甲酸	(95)
5.2.6	碱性洗提剂	(98)
5.3	离子交换树脂	(99)
5.3.1	表面涂布的二氧化硅	(99)
5.3.2	XAD-1 阴离子交换剂	(100)
5.3.3	树脂颗粒的大小对分离效率的影响	(103)
5.4	阴离子的保留时间	(105)
5.4.1	苯甲酸盐和邻苯二甲酸盐洗提剂的保留时间	(105)
5.4.2	洗提剂浓度的影响	(106)
5.4.3	树脂容量的影响	(110)
5.4.4	pH 值的影响	(113)
5.5	灵敏度	(117)
5.5.1	各种方法灵敏度的比较	(117)
5.5.2	背景电导	(117)
5.5.3	样品的电导峰	(118)
5.6	浓缩技术	(122)
5.7	应用	(127)
5.7.1	饮用水中的阴离子分析	(127)
5.7.2	锅炉给水和蒸汽冷凝物中的硫酸盐及氯化物的测定	(127)
5.7.3	发酵麦芽浆中的阴离子测定	(129)
	参考文献	(130)
6	电导阳离子色谱法 I: 双柱法	(132)
6.1	引言	(132)
6.2	分离和测定原理	(131)
6.2.1	分离柱	(134)

6.2.2	抑制柱	(135)
6.2.3	洗提剂	(136)
6.3	应用	(138)
6.3.1	环境监测	(139)
6.3.2	工业上的应用	(141)
6.3.3	临床应用	(141)
6.4	阳离子分析的最新进展	(141)
	参考文献	(142)
7	电导阳离子色谱法 II: 单柱法	(145)
7.1	引言	(146)
7.2	分离原理	(148)
7.2.1	树脂	(148)
7.2.2	洗提剂	(149)
7.2.3	色谱峰的解释	(150)
7.3	碱金属离子的分离	(151)
7.4	镁和碱土金属离子的分离	(156)
7.5	胺阳离子的分离	(160)
7.6	用配位化合洗提剂的分离法	(160)
7.6.1	原理	(160)
7.6.2	含有酒石酸盐洗提剂	(162)
7.6.3	α -羟基异丁酸洗提剂	(166)
7.6.4	结论	(166)
	参考文献	(168)
8	使用分光光度和电化学检测法的离子色谱	(169)
8.1	引言	(169)
8.2	用分光光度检测法的分离法	(170)
8.2.1	非金属阴离子交换分离法	(170)

8.2.2	金属阴离子交换分离法	(172)
8.2.3	阳离子交换分离法	(175)
8.2.4	螯合树脂分离法	(178)
8.2.5	仪器设计	(179)
8.3	电化学检测分离法	(180)
8.3.1	阴离子交换分离法	(180)
8.3.2	阳离子交换分离法	(181)
	参考文献	(183)
9	离子排斥分配色谱	(184)
9.1	名词和定义	(184)
9.2	原理和分离实例	(185)
9.3	装置	(190)
9.3.1	树脂	(190)
9.3.2	洗提剂	(190)
9.3.3	检测器	(192)
9.4	离子排斥分配色谱与离子色谱的综合应用	(195)
	参考文献	(197)

1 绪 论

1.1 名词和定义

离子交换色谱是根据有关物质在离子交换柱上或在浸渍有离子交换剂的薄片上具有不同的迁移性，而将物质进行分离的方法。各种离子(阳离子或阴离子)基于各自的离子交换反应特性不同而实现分离。色谱使物质分子如蔗糖^[1]或羧酸^[2]在离子交换柱上分离而不进行离子交换反应过程的，称为离子排斥分配色谱。

曾出版过大量有关分离有机及无机离子的离子交换法的书籍。(如:塞缪尔森^[3],科基希^[4],里曼和沃尔顿^[5]等人的著作,以及在分析化学杂志中有关离子交换法的双年度评论)。许多离子色谱分离法需要相当大颗粒的树脂,大的洗提剂流速和需要收集组分及人工检测被分离的物质。这种分离方法通常较慢,并受样品中能合理地分离组分数目的限制。

从分析观点,看色谱要真正地具有吸引力就必须实现高效分离。这就要求使用含有装填均匀和小颗粒固定相的小内径的色谱柱,并使用少量样品,恒流速洗提剂(通常使用一只泵),特别需要能自动检测被分离样品各组分。有机物质的液相色谱在1970年左右就实现了高效能,但是至今无机离子的色谱分离工艺仍是落后的。

从1971年开始,就有用分光光度法自动检测离子交换色

谱分离金属离子^[6]的论文发表。1975年斯莫尔，史蒂文斯和鲍曼^[7]发表了新颖的离子交换色谱电导自动检测法的文章。该文章是一个重要的里程碑，尤其是因为它第一次使常见的无机或有机阴离子的快速分离和测定成为可能。“离子色谱”这个名称后来被许多作者引用来描述分离阴离子或阳离子的新方法，其中，一根离子交换树脂柱用于分离，而另一根“抑制”柱则用来除去大多数的洗提剂离子，并采用一只电导检测器。

“离子色谱”(IC)这个名称简明而通俗。然而，它只适用于电导检测手段的这种特定系统，这种含义似乎显得过于局限，因此我们倾向于一个更广泛的定义。离子色谱从逻辑上指的是离子的色谱。因此，在本书里我们把凡是采用色谱法分离离子的分析过程统称为离子色谱，这里有个附加规定，离子色谱法只适用于采用某种形式自动检测的离子分离法。我们把离子色谱看作一种现代的术语，它适用于那些或多或少具有“高效能”的分离技术。通常离子色谱则指用离子交换柱的分离法。

在某些场合下说得稍为具体一点似乎更为恰当，便用“阳离子色谱”和“阴离子色谱”这两个术语。阳离子色谱是指使用自动检测器的阳离子分离法，阴离子色谱则表示用自动检测器的阴离子分离法。

我们将以叙述和比较两种类型电导检测的离子色谱法贯穿全书。一种方法是Small等人首先采用的，叫双柱法。另一种是杰特，弗里茨和施穆克勒^[8,9]采用的，叫单柱法。只要谨慎选择合适的分离柱和洗提剂也可以省略掉抑制柱。有些作者为了区别这两种方法，采用抑制离子色谱与非抑制离子色谱或柱抑制离子色谱与电抑制离子色谱等名称。我们认为这些名称不够确切。这两种离子色谱法都产生必须采用电子补偿的背景讯号。并且，有些洗提剂就是在通过抑制柱后产生一个较大的背

景电导率(其原因将在第5章详述)。我们觉得采用单柱离子色谱和双柱离子色谱这名称更为确切。

1.2 早期的离子交换分离法

化学文献中有许多巧妙和实用的离子交换法。借助离子交换色谱分离阳离子或阴离子混合物用以除去干扰定量分析操作的离子。尽管这些方法缺乏当今色谱分析所希望的速度和自动化过程,不过这些分离操作还是有效和有价值的。把这些优良的经典离子交换操作的一部分吸收进现代色谱技术和测试仪器中去,将证明是有益的。

早期离子交换色谱与现代色谱技术之间的区别在于洗提剂和样品输送到色谱柱中的方式,树脂和所使用的色谱柱的类型,以及检测的手段。一般说来,商品的阴或阳离子交换树脂均可采用按过筛后的粒径来分类。通常使用粒径小于100目(0.14mm)而大于200目(0.074mm)的树脂。常用的色谱柱内径为1~2cm,而长度为10~50cm。树脂可随意装入色谱柱。从柱顶加入样品溶液,然后用合适的洗提剂溶液连续流过此柱。使样品离子沿此柱移动而彼此分离。洗提剂通常只靠重力流动从而有时流速变慢而不稳定。因而分离需要相当长的时间。

经典的离子交换监测法是非连续的。柱上馏出液的组分可藉自动组分收集器连续计数滴入而收集到一定容积,并在给定的时间间隔后自动更换,化学分析每种馏分,并以每一馏分中溶质含量对每一馏分中洗提剂平均体积或馏份数绘制色谱图。毋需多说,这过程令人厌烦并严重限制了离子色谱的实际分离能力。

过去分离法中所使用的离子交换树脂的容量通常为2~4mequiv./g。这些分离系统中的高柱容量(树脂容量乘以树脂的数量)会不同程度地影响离子分离法。洗提大多数样品离子

需用高浓度的洗提剂。为获得最佳分配系数或洗提剂体积的组合,通常采用洗提剂浓度逐步上升的方法。然而,即使在这种情况下总洗提体积也将是很大的,最多时要用几百 ml 甚至几 l。

1.3 现代离子交换分离法

现代离子交换色谱与经典的方法相比较,更快、更方便、并具有更高的分离效能。性能的改进大多出自四种因素:(1) 较佳的色谱组件;(2) 更有效的离子交换树脂和色谱柱;(3) 较小的样品;(4) 自动检测被分离样品物质的手段。

现代离子交换色谱所用的树脂的颗粒尺寸比液相色谱(LC)中作为反相填料的颗粒稍大。离子交换剂或是球形的有机树脂,或是表面粘附着离子交换相的多孔硅胶材料。如在有机液相色谱一样,离子交换柱必须填充均匀以获得高的效能。柱是小口径的,内径是 2 至 5 mm,柱长 25 至 100 cm。最先进的系统装有小口径(0.3 mm)接管以减少色谱峰扩张。虽然塑料和玻璃柱可耐洗提剂腐蚀,但用不锈钢柱则更好。

在早期的离子交换色谱操作中通常要求有相当多的样品量,这样才能保证完成人工检测。而在高效色谱中样品体积较小(通常为 10 至 100 μ l),且每种样品组分合适的量低于微克级,其精确用量则有赖于检测器灵敏度。在这些条件下会得到非常尖的样品色谱峰和大大改进了的分辨率。

也许现代离子色谱中最重要的方面是使用自动检测系统,它能在长条纸记录器上给出连续的讯号。而对在紫外光谱区无吸收的离子缺少令人满意的检测器,也许妨碍了无机样品自动离子交换色谱的发展,然而,现在采用显色剂的分光光度检测器,新近发展的电化学检测器,特别是可以使用电导检测器的色谱系统为离子交换分离法提供了优异的传感器。

1.4 本书编排

在有机物质离子交换分离的众多的经典方法中，有些是有效而且灵敏的，这些是有价值的色谱信息的贮备。第2章将回顾一下离子交换中所用的主要分离原理，并举例图示说明。讨论色谱柱、树脂及检测器的设计和操作原理。

第3章，我们考虑用于离子色谱的不同类型检测器初步讨论紫外-可见分光光度计和电化学检测器。同时也讨论这些方法的应用范围及其局限性。

下面4章中所涉及的是应用电导率检测器的色谱分离系统。第4章内容包括用电导率检测器的阴离子色谱双柱法。这些方法中的大多数是基于独一无二的、用阴离子交换柱分离阴离子的专利系统。其次，阳离子交换柱将洗提剂的电导减少到一个很低的水平，并增加样品阴离子和反向离子的电导。

第5章叙述仅具有单柱的低电导洗提剂的阴离子分离系统。电导检测器则直接连接于分离柱末端，同时也指出了对树脂和洗提剂的特殊要求。

第6和第7章分别涉及采用双柱法和单柱法分离阳离子。讨论了胺类、碱金属和碱土金属的分离法。第7章讨论了各种过渡金属的分离法。

第8章图示说明用分光光度计和电化学检测法的色谱分离法。着重讨论了金属离子的分离，讨论了直接检测法和柱上馏出液经柱后转化处理的检测法。

用于某些现代离子排斥分离法中的仪器、洗提剂、分离柱与离子色谱中使用的很相似。第9章举了一些用离子排斥分配色谱分离弱酸的几个实例。

参 考 文 献

- [1] H. D. Scobell, K. M. Brobst and E. M. Steel, *Cereal Chemistry* 54

(1977)905.

- [2] T. T. Turkelson and M. Richards, *Anal. Chem.* 50(1978)1421.
- [3] O. Samuelsen, "Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry", Wiley New York(1963).
- [4] J. Korkisch "Modern Methods for Separation of the Rarer Elements", Pergamon, Oxford(1969).
- [5] R. Hieman III and H. F. Walton, "Ion Exchange in Analytical Chemistry", Pergamon, Oxford(1970).
- [6] M. D. Seymour, J. L. Sichafoose, and J. S. Fritz, *Anal. Chem.* 43 (1971)1734.
- [7] H. Small T. S. Stevens, and W. S. Bowman, *Anal. Chem.* 47(1975) 1801.
- [8] D. T. Gjerd, J. S. Fritz, and G. Schmuckler, *J. Chromatogr.* 186 (1979)509.
- [9] D. T. Gjerd, G. Schmuckler, and J. S. Fritz, *J. Chromatogr.* 187 (1980)35.