

# 离子色谱原理

张振森 陶善益 编著

北京大学出版社

# 离子色谱原理

张振森 陶恭益 编著

T011161/08



## 内 容 提 要

本书系统地叙述了离子色谱的基本原理和应用;简要介绍了离子色谱分离及用于离子色谱的离子交换剂和检测器的基础知识;重点讨论了双、单柱离子色谱电导检测阴、阳离子的机理;各种检测器的应用状况和离子色谱的三种分离方式;还对离子色谱的实验技术和应用性文献作了介绍和总结。

本书作为一本离子色谱分析的教学参考书,可供高等院校有关专业的师生和从事分析监测的科技人员参考。

### 离子色谱原理

张振森 陶恭益编著

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京昌平百善印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

787×1092毫米 32开本 9印张 200千字

1990年2月第一版 1990年2月第一次印刷

印数: 0001—1700册

ISBN 7-301-00530-X/O·109

定价: 5元

## 前 言

本书是作者在1986年编写的离子色谱分析讲义的基础上经加工整理而成，是一本系统介绍离子色谱基本原理和应用的**教学参考书**。

全书由四个单元组成：第一章为第一单元，简要地描述了离子色谱的概念，试图以简短的篇幅使初学者对离子色谱有一个完整的认识；第二章至第四章为第二单元，介绍了离子色谱分离、离子交换剂及各种检测器的基本原理，为学习下步内容打下理论基础；第五章至第八章为第三单元，系统讨论了双、单柱离子色谱电导检测阴、阳离子的机理，介绍了其它检测器的应用状况和离子排斥色谱与流动相离子色谱分离方式的基本内容，这是本书的重点部分；第九章和第十章为第四单元，介绍了离子色谱的实验技术和以罗列文献形式总结了离子色谱的应用现状。

离子色谱法自1975年问世以来，有了惊人的发展，因为离子色谱具有**高速度、高灵敏度、高精度和全自动化连续测定多种阴离子的特点**，这是分析化学学科的一大进步。离子色谱不但能分析数以百计的无机阴离子、无机阳离子和有机化合物，还能确定化合物的化合价态和赋存形态。因此，离子色谱已在环境科学、水化学、食品化学、农业科学、地质科学、生命科学、能源科学以及冶金、化工、半导体、医药、电镀、造纸、纺织等工业生产中得到广泛的应用。本书希望有助于促进离子色谱的推广和普及。

由于我们的水平有限，缺点和错误在所难免，热诚地欢

迎读者批评指正。

在编著本书过程中，得到林年丰教授的大力支持，在此  
谨致谢意。

作 者

1989年8月1日

# 目 录

<b>第一章 离子色谱法概论</b> .....	( 1 )
第一节 离子色谱法简介.....	( 1 )
第二节 离子色谱分析的特点.....	( 8 )
第三节 离子色谱法发展现状.....	( 10 )
<b>第二章 柱色谱基本原理</b> .....	( 19 )
第一节 色谱过程.....	( 19 )
第二节 谱带宽度.....	( 26 )
第三节 理论塔板数和理论塔板高度.....	( 30 )
第四节 分离度.....	( 37 )
第五节 分离时间.....	( 45 )
第六节 进样量和峰容量.....	( 48 )
第七节 谱带变形和柱外增宽.....	( 50 )
<b>第三章 离子交换树脂和分离原理</b> .....	( 54 )
第一节 离子交换树脂的基本性质.....	( 54 )
第二节 离子交换的基本理论.....	( 57 )
第三节 离子交换色谱分离法.....	( 64 )
第四节 离子色谱用离子交换剂的类型.....	( 71 )
<b>第四章 检测器</b> .....	( 80 )
第一节 电导检测器.....	( 80 )
第二节 安培检测器.....	( 86 )
第三节 紫外-可见光度检测器.....	( 93 )
第四节 其它类型检测器.....	( 102 )
<b>第五章 电导检测双柱离子色谱法</b> .....	( 108 )
I 双柱阴离子色谱法.....	( 108 )

第一节	分离柱	( 108 )
第二节	洗脱液	( 116 )
第三节	抑制柱	( 122 )
II	双柱阳离子色谱法	( 131 )
第一节	分离柱	( 131 )
第二节	洗脱液	( 134 )
第三节	抑制柱	( 135 )
<b>第六章</b>	<b>电导检测单柱离子色谱法</b>	( 139 )
I	单柱阴离子色谱法	( 139 )
第一节	电导检测单柱离子色谱原理	( 139 )
第二节	分离柱	( 145 )
第三节	洗脱液	( 151 )
II	单柱阳离子色谱法	( 162 )
第一节	分离和检测原理	( 162 )
第二节	碱金属和胺离子的分离	( 165 )
第三节	碱土金属离子的分离	( 166 )
第四节	用络合洗脱液分离两价金属离子和 稀土元素离子	( 167 )
第五节	样品中加入辅助络合剂掩蔽分离金 属离子	( 172 )
<b>第七章</b>	<b>离子色谱的其它检测器</b>	( 176 )
第一节	阴离子色谱的其它检测器	( 176 )
第二节	阳离子色谱的其它检测器	( 188 )
<b>第八章</b>	<b>离子排斥色谱和流动相离子色谱法</b>	( 199 )
第一节	离子排斥色谱法	( 199 )
第二节	流动相离子色谱法	( 208 )
<b>第九章</b>	<b>离子色谱法的实验技术</b>	( 216 )

第一节	分离和检测方式的选择·····	( 216 )
第二节	样品的预处理和保存·····	( 220 )
第三节	定性和定量分析方法·····	( 225 )
<b>第十章</b>	<b>离子色谱法的应用文献·····</b>	<b>( 231 )</b>
第一节	天然水·····	( 231 )
第二节	废水、污水和工艺流出物·····	( 237 )
第三节	电站用水·····	( 240 )
第四节	空气、气溶胶、酸雨等·····	( 242 )
第五节	纸浆和造纸·····	( 250 )
第六节	土壤、沉积物及岩石·····	( 251 )
第七节	食物和加工制品·····	( 255 )
第八节	临床和医药·····	( 258 )
第九节	有机样品及制备·····	( 261 )
第十节	弱酸·····	( 264 )
第十一节	洗涤剂和多聚物·····	( 265 )
第十二节	金属和加工·····	( 266 )
第十三节	其它项·····	( 269 )



# 第一章 离子色谱法概论

## 第一节 离子色谱法简介

1975年, H.Small 等人首先提出离子色谱法(简称 IC)<sup>[1]</sup>。十多年来, IC 已发展成为能分析300余种阴、阳无机和有机离子的一种高效分析方法<sup>[2]</sup>。IC的基本内容有两个方面:一是对被测离子进行色谱分离;二是选用最灵敏的检测器对分离了的离子进行定量检测。然而, IC的早期定义是:采用分离柱、抑制柱和电导检测器装置,对阴、阳离子进行分离定量的方法。现在,就这个定义,以无机阴、阳离子为例,来说明IC的工作原理。见图1-1(a)。

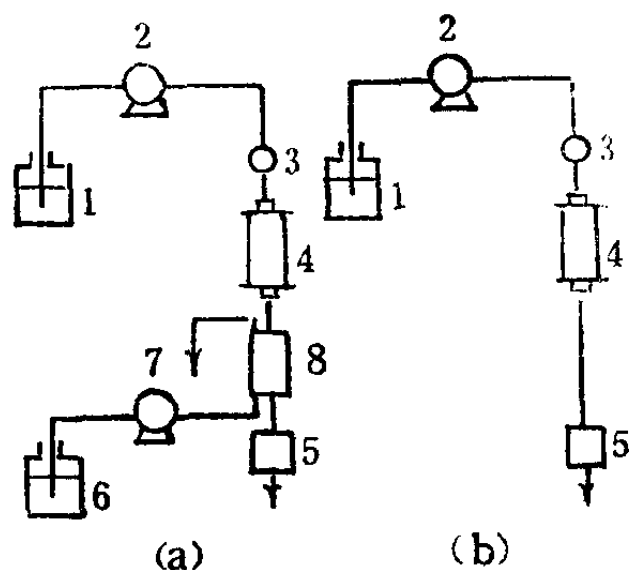


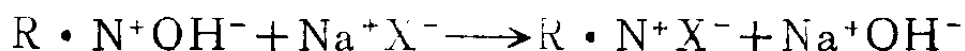
图1-1 离子色谱仪示意图

(a) 双柱法 (b) 单柱法

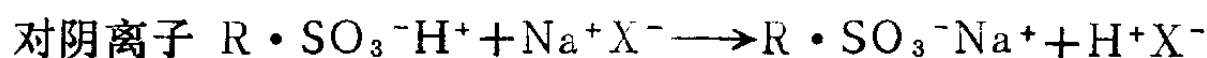
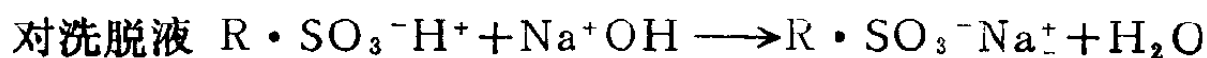
1—洗脱液储存器; 2—洗脱液输液泵; 3—进样阀;  
4—分离柱; 5—电导检测器; 6—再生液储存器;  
7—再生液输液泵; 8—抑制柱。

## 一、工作原理

1. 阴离子分析 IC分析水中 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 及 $SO_4^{2-}$ 时，用NaOH(或 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ )稀溶液作为洗脱液；在分离柱里填充有低交换容量的 $OH^-$ 型阴离子交换树脂。试液注入后，在分离柱上发生下列反应：



与树脂结合的阴离子 $X^-$ 要反复交换分配向前移动，因此阴离子 $X^-$ 在柱上的停留时间取决于它们与树脂的亲合力，亲合力大的停留时间长；反之亦然。因而这些阴离子在柱上得以逐渐分离，并依次从柱端流出。洗脱液载着分离后的离子流入抑制柱，并和填充于柱内的高容量阳离子交换树脂发生下列反应：



所以，在抑制柱端流出的是水（以NaOH作洗脱液）或是含碳酸的水（以 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 作洗脱液），以及在不同时间内流出的由被测离子组成的游离酸。以水为本底背景，这些酸具有较大的电导率，它们依次进入电导池检测器，产生大小不同的响应信号。这就是如图1-2(a)所示的被记录仪记录下来的被测阴离子色谱图<sup>[3]</sup>。由谱带流出的时间可判断出是何种离子（定性）；由谱带的峰高或峰面积可计算出某离子的含量（定量）。

2. 阳离子分析 以IC分析一价阳离子为例。用稀HCl或 $HNO_3$ 作洗脱液，在分离柱里填充低交换容量的 $H^+$ 型阳离子交换树脂，在抑制柱里填充高容量强碱性阴离子交换树脂。在分离柱上发生下列反应：

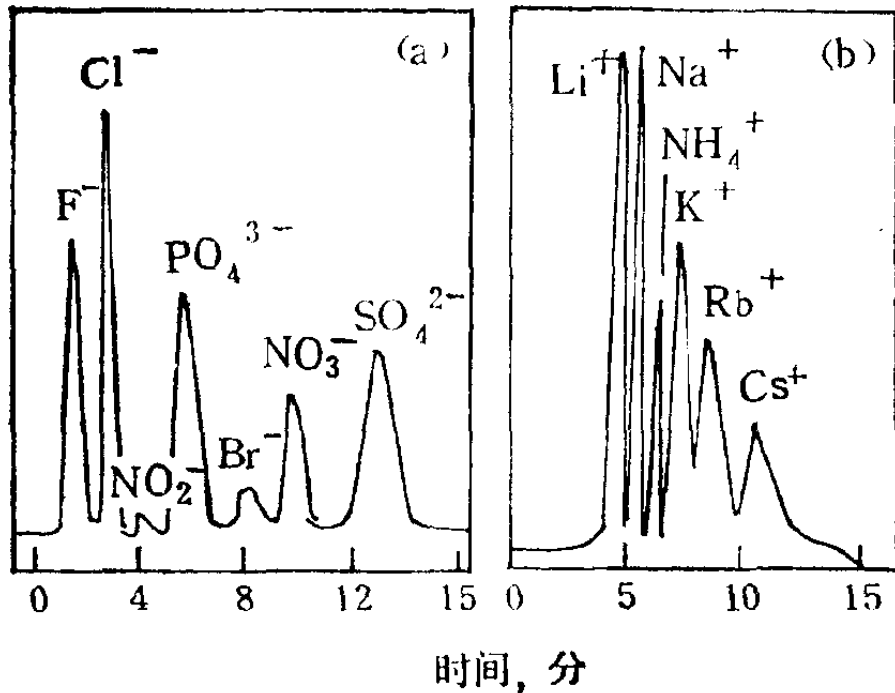
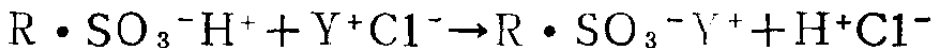
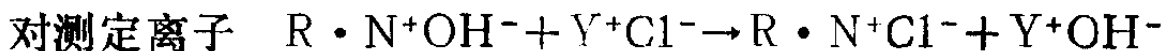


图1-2 阴、阳离子色谱图

(a) 阴离子色谱图 (b) 一价阳离子色谱图



由于各种阳离子与树脂的亲合力不同而得以分离。在抑制柱上发生下列反应：



在抑制柱中，洗脱液变为低电导率的水，被测阳离子变为氢氧化物，进入电导池检测器后记录到阳离子色谱图，如1-2(b)所示，解析图谱进行定性、定量分析。

## 二、离子色谱仪

离子色谱仪分两类：有抑制柱（亦称双柱法）离子色谱仪和无抑制柱（又称单柱法）离子色谱仪。上述工作原理的例子是指双柱法。目前这两种方法都得到广泛应用。

### （一）有抑制柱离子色谱仪

如图1-1所示，仪器由洗脱液储槽、高压输液泵、样品进样阀、分离柱、抑制柱、电导池和记录器等部件组成。

### 仪器各部件的特征与功能

1. 洗脱液储存器 由聚乙烯制成的封闭式容器，使洗脱液与空气接触达到最小，以保持洗脱液的稳定和避免污染。储存器由聚四氟乙烯输液管与泵连接。

2. 洗脱液 测定如图1-2的阴离子常用 $2.4\text{mM Na}_2\text{CO}_3$ — $3\text{mM NaHCO}_3$ 洗脱液；阳离子用 $5\text{mM}$ 盐酸作洗脱液。选择洗脱液是个复杂的问题，通常要具备三个基本条件：①具有良好的物理化学惰性，不能破坏树脂；②对被测离子具有不同的洗脱速度，能从分离柱中依次取代出这些离子；③在抑制柱中能迅速进行交换反应，形成水和弱酸，降低本底电导。任何洗脱液在使用之前，一定要过滤和作去气处理。在试剂和水中不允许有微细固体杂质，它将堵塞毛细管道和柱，导致柱压逐渐升高，对实验不利；溶解在洗脱液中的气体可能析出于管道之中，引起工作压力不稳定、分离重复性差、负峰位置改变、噪声提高、甚至曲线出现“毛刺”。过滤是用 $0.43\mu\text{m}$ 滤膜作抽气过滤；去气是将盛有洗脱液的容器置于超声波洗涤器中，同时作减压抽气处理。

3. 高压输液泵 为降低谱带宽度和减小检测器流动池噪声，泵的压力和流量要稳定。输液泵主要有两种类型：单活塞无脉动泵和双活塞往复式无脉动泵。压力在 $100—4900\text{psi}$ ①内可调，洗脱液流速在 $0.1—9.9$ 毫升/分内可调。泵是仪器中易受损坏的部件，应注意维护，特别是在使用腐蚀性洗脱液后，应及时用水洗涤，免得损坏泵活塞密封圈。为了保持工作时平滑稳定，每两周应向泵顶的油孔中加轻机

①  $1\text{psi}=1\text{磅}/\text{英吋}^2=0.0703\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

械油两滴，但不宜过多。

4. 进样阀 为了防止污染，保证试液准确进样和洗脱液在柱中的连续性，离子色谱仪都是采用进样阀进样。最简单的六通进样阀如图1-3所示。在图1-3(a)中分两路通道：一路将洗脱液送入分离柱，使仪器处于正常工作状态；另一路连接一根有固定体积的试样环，一般为50—100微升。用注射器将试液注入试样环，多余的试样从阀门流出。进样阀经切换后，洗脱液被切换到有试样环的通道上，并将试样导入分离柱，见图1-3(b)。为了分析超微量级样品，可用浓缩柱代替试样环，试样体积可增加到5—10毫升，富集后的离子浓度可提高50—500倍。

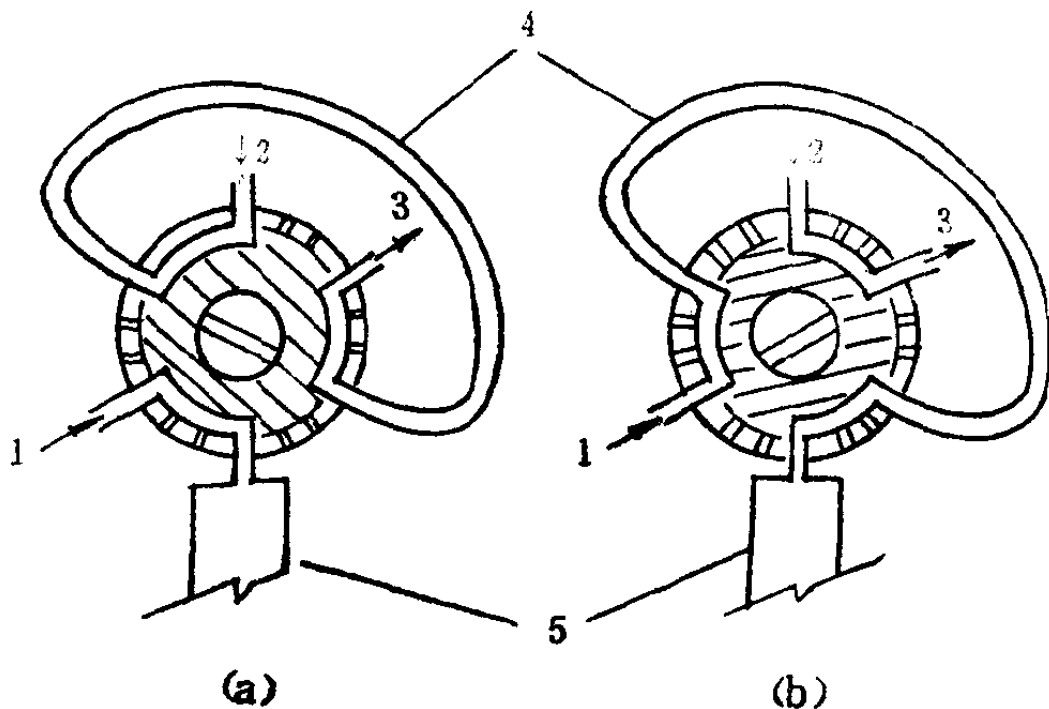


图1-3 六通进样阀

(a) 样品注入试样环； (b) 进样

1. 洗脱液入口 2. 样品入口 3. 样品出口 4. 试样环 5. 色谱柱

5. 前置柱 置于分离柱之前，用于保护分离柱，尺寸较短，填充树脂与分离柱相同。

6. 分离柱 分离柱是IC的关键部件。柱材料、填充树脂、柱尺寸以及装柱技术等对柱性能均有影响，只有性能优良的柱子才能达到高效分离。关于树脂问题在以后要详细介绍。柱材料必须耐温、耐压和具化学稳定性。现常用不锈钢、聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯塑料管。这两种塑料管内壁光洁，并有一定的塑性，使球状树脂在受压下仍能保持原来的几何形状，因而减少柱壁效应。一般聚四氟乙烯管用于大孔径低压泵供应线路，耐压在900—1000psi，它的小直径管冲击压额定值约为2000—3000psi以上。分离柱内径一般为4mm，柱长取决于填充料效能，一般在50—250mm。柱两端均置有聚四氟乙烯过滤膜，以防止试料或洗脱液中微细颗粒进入柱中，影响柱中树脂的渗透性。当出现操作压力增大时应及时更换滤膜。正确使用使用仪器和注意对分离柱的保存能延长柱子的寿命。使用过后要放置两周以上的柱子容易损坏，导致分离柱损坏的原因主要来自三个方面：①柱中滋生了微生物细菌；②某些树脂的化学不稳定性；③柱中有空气封存时使树脂发干。由于柱子繁殖了细菌，仪器背压反常无法运转，或在阴离子体系中出现明显的拖尾，甚至看不到 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 的谱带。树脂的不稳定性影响基线不稳定。分离柱的保存视洗脱液而定，碳酸盐系统洗脱液和作金属离子分离时的草酸盐、柠檬酸盐以及酒石酸盐洗脱液都是滋生微生物的最理想媒介。这样的柱子若想长期保存，先用水冲洗，然后泵送0.1M的NaOH。取下柱子，两端塞紧存放。若重新使用，在使用前用所需的洗脱液平衡30分钟。

7. 抑制柱 其作用是消除洗脱液中的背景电导，是双柱IC中不可缺少的部件。抑制柱中填充的树脂是与测定离子相反的大容量树脂。例如分析阴离子时用强酸性阳离子树脂

填充抑制柱。洗脱液与之迅速作用，生成水等低电导物质。抑制柱使用8—10小时后，需要再生。在双柱法中有一套复杂的再生系统。近年来相继使用纤维抑制柱和微膜抑制柱，替代了上述的老式系统。

8. 检测器 电导检测器是IC中典型的通用检测器。被测离子在低浓度时和电导是简单的函数关系，并与之成线性。一个理想的检测器应灵敏度高、噪声低、线性响应范围宽，而且不受柱温和洗脱液流速的影响。电导检测器能满足这些要求。电导检测器由电导池、电导计和记录仪组成。池的体积很小，仅1.4—6微升，用铂或不锈钢作电极，池中离子的变化，导致放大器信号的改变，引起电导计偏转而记录下来。

## （二）无抑制柱离子色谱仪

如图1-1（b）所示，这种仪器的原理和设想首先由Gjerde和Fritz等人提出〔4,5〕。他们采用了更低交换容量的离子交换剂填充分离柱。测定类似图1-2的阴离子时，用低浓度、低电导的有机酸或其盐（例1.3mM葡萄糖酸钾等混合液）作洗脱液；测定一价阳离子时，用2mM硝酸作洗脱液。洗脱液流出分离柱直接进入电导池进行检测，不需要用抑制柱来消除洗脱液的背景电导。单柱法的优点是：①可改善色谱的分离度，减少因抑制柱而引起的峰加宽现象；②省掉了抑制柱的再生或更换；③仪器较为简单，可用普通高效液相色谱仪改装；④测定多价金属阳离子的应用前景好。但不足之处是：试样总离子浓度不宜过大。

目前自动化的离子色谱仪有微机程控以选择各实验参数。这些参数包括自动进样、恒压、调温、洗脱液流速、再生、检测范围、记录仪、数据处理、洗脱梯度、流速梯度、

自动调零等。此外积分仪能自动测量峰高、峰面积和保留时间。

## 第二节 离子色谱分析的特点

离子色谱的开发虽只有十多年的历史，但已在很多方面显示了它的优越性。

### 一、可在同一样品中同时测定无机阴、阳离子和有机化合物

离子色谱的产生，改变了过去只能用经典的化学分析方法分析无机和有机阴、阳离子的现状，实现了一种仪器在数分钟内就能测定多种离子性化合物的目的。人们普遍认为离子色谱特别对无机阴离子分析是个突破。因此，如果说电感耦合等离子体（ICP）是目前能同时测定多个金属阳离子的灵敏、快速而准确的手段的话，离子色谱则是同时测定多个阴离子的灵敏、快速而准确的新手段。所以，离子色谱已在分析化学领域中占据了极其重要的位置。

### 二、能同时分析某些离子的不同化合价态和化合形态

离子色谱法为研究离子在溶液中的存在形式提供了新手段。例如：分析磷时，可确定 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 的分布；分析砷时，可得到 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ 不同价态的含量比；分析硫时能得到 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等各种价态和形态的分配；分析金属络合物时能检测到 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 或者 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ 等络合物的相对含量。对化合物（包括无机化合物、有机化合物以及络合



物)的化合价态和化合形态的同时测定,这在化学反应的理论探讨、生产工艺的监测和改进、应用生物化学的研究以及环保监测与评价等方面都具有特别重要的意义。

### 三、灵敏度高、精度高,选择性好

IC法的灵敏度很高,一般在ppb—ppm级。用国产ZIC—I型离子色谱仪测定阴离子的检出限是:  $F^-$ 为7ppb;  $Cl^-$ 为18ppb;  $NO_2^-$ 为23ppb;  $PO_4^{3-}$ 为140ppb; Br为90ppb;  $NO_3^-$ 为80ppb;  $SO_4^{2-}$ 为90ppb〔6〕。

IC法的精密度高,如测定1ppm  $F^-$ 和10ppm  $SO_4^{2-}$ ,相对标准偏差均小于1.5%〔7〕。美国已将IC作为测定水和废水中 $Br^-$ 、 $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 等离子的标准方法,在同一个水样中由15个实验室测定这些离子,其结果的误差均小于5%〔8〕。

IC法的干扰很少,对一般试样几乎不用预处理,可直接进样分析。IC的高选择性还表现在下面两个方面:(1)在周期表中性质相近的离子(如卤族元素等)、价态或化合形态不同的离子(如 $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ 、 $Au^{1+}-Au^{3+}$ 、 $NO_2^- - NO_3^-$ 、 $SO_3^{2-} - SO_4^{2-}$ 等)、结构复杂的金属氧化物离子(如 $WO_4^{2-}$ 、 $CrO_4^{2-}$ 、 $MoO_4^{2-}$ 及 $AsO_4^{3-}$ 等)都可在一次测定中得到很好的分离〔9—18〕;(2)对于介质浓度很高或成分复杂的试液,也能满意地测定试液中的微量离子(如血液中的阴离子,强酸强碱中的 $Cl^-$ 等)〔19,20〕,如用其他分析方法几乎是不可能直接测定。

另外,改换分离柱和洗脱液,可得到不同的离子谱图和灵敏度,用来提高分离效果和消除干扰。