

分析仪器使用与维护丛书

离子色谱仪器

朱 岩 主编

王少明 施超欧 副主编



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

本书是《分析仪器使用与维护丛书》之一。

本书侧重了离子色谱仪器硬件方面的使用与维护知识。全书共分9章，系统介绍了离子色谱法基本原理、离子色谱泵与输液系统、离子色谱常用检测器、离子色谱的抑制器、色谱柱、离子色谱进样系统及附加装置、离子色谱数据处理系统、仪器的校准及影响测定的因素等，最后介绍了最新的免试剂离子色谱技术。

本书可供离子色谱工作者学习参考，同时也可作为高等院校与仪器分析相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

离子色谱仪器/朱岩主编. —北京: 化学工业出版社,

2006.9

(分析仪器使用与维护丛书)

ISBN 7-5025-9434-5

I. 离… II. 朱… III. 色谱仪 IV. TH833

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 109966 号

分析仪器使用与维护丛书

离子色谱仪器

朱 岩 主 编

王少明 施超欧 副主编

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 郑小红

*

化 学 工 业 出 版 社

化学与应用化学出版中心 出版发行

(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

北京市彩桥印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 258 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9434-5

定 价: 35.00 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

前 言

离子色谱作为仅次于高效液相色谱、气相色谱的第三大色谱分离方式，随着色谱技术的普及，正逐步应用到各个领域，它不仅作为常规无机阴离子、阳离子的分析手段，也应用于有机生物分子的分析，如有机酸、有机胺、氨基酸、糖及抗生素等。目前已经在环境监测、电力、半导体行业，食品、生化等领域得到了广泛的应用，不断有新的采用离子色谱分析的国家标准颁布。

目前国内有关离子色谱的专业书籍不多，仅有牟世芬、刘克纳、丁晓静编写的《离子色谱方法及应用》（第二版）（2005 年），丁明玉、田松柏编写的《离子色谱原理与应用》（2001 年）以及朱岩编写的《离子色谱原理及其应用》（2002 年），这些专著主要阐述有关离子色谱的原理以及方法和具体的一些应用，没有专门叙述离子色谱仪器的构造、操作以及仪器维护硬件方面的内容。而广大的离子色谱工作者在具体的使用过程中，迫切需要有关离子色谱仪器的使用、维护方面的知识，以提高操作水平。我们撰写本书，其目的就是满足离子色谱工作者对这方面的需要。

本书侧重于离子色谱仪器的硬件，主要介绍了离子色谱仪器的基本结构和组成、其性能特点以及有关仪器的校验、鉴定等，最后介绍了最新的免试剂离子色谱技术。

全书共分 9 章，其中第 1 章、第 5 章及第 3 章的第 2~4 节主要由朱岩编写，施超欧参加了部分编写工作；第 2 章由虞雄华编写；第 4 章及第 3 章的第 1 节主要由胡荣宗编写，施超欧参加了部分编写工作；第 6 章和第 8 章由王少明编写；第 9 章主要由施超欧编写，朱岩参加了部分编写工作，第 7 章由阎炎编写。全书由朱岩和施超欧统稿。

本书在编写过程中得到有关离子色谱厂家的大力支持，牟世芬教授提出宝贵意见并对书稿进行了审阅，在此表示感谢。

由于我们水平有限，编写时间仓促，书中不妥之处在所难免，敬请读者指正。

编者

2006 年 6 月

目 录

第 1 章 离子色谱法基本原理	1
1.1 离子色谱系统	2
1.1.1 离子色谱淋洗液输送系统	3
1.1.2 离子色谱的进样系统	5
1.1.3 离子色谱的分离系统	6
1.1.4 离子色谱的抑制系统	6
1.1.5 离子色谱的衍生系统	7
1.1.6 离子色谱的检测系统	8
1.1.7 离子色谱的数据处理系统	8
1.2 离子色谱的分离方式	9
1.2.1 离子交换色谱法	9
1.2.2 离子排斥色谱法	12
1.2.3 离子对色谱法	13
1.3 离子色谱的检测器	16
1.4 离子色谱的应用	17
1.4.1 离子交换色谱的应用	17
1.4.2 离子排斥色谱的应用	19
1.4.3 离子对色谱的应用	19
1.5 离子色谱的发展趋势	20
1.5.1 电化学技术的应用	20
1.5.2 新型固定相技术	22
1.5.3 其他	23
1.5.4 生命科学的分析对象	24
1.5.5 微型和毛细管离子色谱	24
第 2 章 离子色谱泵与输液系统	25
2.1 等浓度泵的结构和工作原理	26
2.1.1 单柱塞往复泵	26
2.1.2 双柱塞往复泵	27

2.2	梯度泵的结构和工作原理	29
2.2.1	高压梯度	29
2.2.2	低压梯度	30
2.3	泵的主要性能指标	30
2.4	泵的使用与维护	30
2.4.1	更换柱塞密封圈的注意事项	31
2.4.2	更换泵的柱塞的注意事项	32
2.4.3	单向阀的拆卸及清洁的注意事项	32
2.4.4	一般泵故障的处理	32
第3章	离子色谱常用检测器	38
3.1	电导检测器	38
3.1.1	电导检测器的结构和工作原理	38
3.1.2	几种常见的电导检测器的结构和原理	40
3.1.3	电导检测器的主要性能指标	42
3.2	安培检测器	42
3.2.1	安培检测器的工作原理和结构	42
3.2.2	安培检测器的主要性能指标	47
3.2.3	安培检测器的维护与故障处理	51
3.3	紫外可见光检测器	53
3.3.1	紫外可见光检测器的原理和结构	53
3.3.2	紫外可见光检测器的主要性能指标	56
3.3.3	紫外可见光检测器的使用与维护	58
3.4	其他检测器及联用技术	61
3.4.1	荧光检测器	61
3.4.2	示差折光检测器	63
3.4.3	放射性检测器	63
3.4.4	电势检测器	64
3.4.5	联用技术	65
3.4.6	各类检测器的比较	68
第4章	离子色谱的抑制器	69
4.1	离子色谱抑制器的放大作用与工作原理	69
4.2	抑制器的分类和发展	70
4.3	几种抑制器的结构和工作原理	71

4.3.1	通过离子交换树脂进行离子交换的抑制器——树脂填充式抑制器	71
4.3.2	通过离子浓差扩散进行离子交换的抑制器——离子交换纤维管抑制器和薄膜抑制器	73
4.3.3	通过电场与离子交换膜的共同作用进行离子定向迁移、交换的抑制器——电化学抑制器	75
4.4	其他类型的抑制器	80
4.4.1	Atlas 抑制器	80
4.4.2	DS-Plus 抑制器	80
4.5	辅助抑制器	81
4.5.1	在线二氧化碳去除装置 (CRD)	82
4.5.2	MCS 抑制器	82
4.6	离子色谱抑制器的主要性能指标及使用维护	83
4.6.1	主要性能指标	83
4.6.2	电化学抑制器的使用	83
4.6.3	电化学抑制器的维护	84

第5章 色谱柱 85

5.1	阴离子分析柱	86
5.1.1	固定相	86
5.1.2	分离机理	88
5.1.3	典型的柱填料和色谱条件	89
5.2	阳离子分析柱	102
5.2.1	固定相	102
5.2.2	分离机理	103
5.2.3	典型的柱填料和色谱条件	103
5.3	离子排斥柱	110
5.3.1	固定相	110
5.3.2	分离机理	110
5.3.3	典型的柱填料和色谱条件	111
5.4	反相和离子对色谱柱	112
5.4.1	固定相	112
5.4.2	分离机理	113
5.4.3	典型的柱填料和色谱条件	114
5.5	离子色谱分析柱的主要性能指标和评价	115
5.5.1	柱效、分离度和不对称性	115

5.5.2	交换容量	116
5.5.3	亲水性	116
5.5.4	有机溶剂兼容性和 pH 值范围	116
5.6	离子色谱柱的维护和清洗	117
5.6.1	阴离子交换色谱柱的维护和清洗	118
5.6.2	阳离子交换色谱柱的维护和清洗	119
5.6.3	离子排斥色谱柱的维护和清洗	119
5.6.4	离子对色谱柱的维护和清洗	120
第 6 章	离子色谱进样系统及附加装置	122
6.1	进样装置	122
6.1.1	注射器进样	122
6.1.2	阀进样	123
6.1.3	自动进样器	129
6.2	储液器与脱气装置	134
6.2.1	储液器的选择与使用	134
6.2.2	淋洗液的脱气及过滤	135
6.2.3	储液器的维护	136
6.2.4	常见问题与解决办法	136
6.2.5	淋洗液发生器及免试剂控制器	136
6.3	柱切换装置	137
6.3.1	并联柱切换	138
6.3.2	串联柱切换	139
6.4	衍生装置	142
6.4.1	衍生的目的和条件	142
6.4.2	衍生方式	143
6.4.3	柱后衍生	143
6.5	连接管路	147
6.5.1	不同单元间的管路	147
6.5.2	不同单元的连接	148
6.5.3	色谱柱的安装	149
6.5.4	管路的使用维护与故障处理	150
第 7 章	离子色谱数据处理系统	152
7.1	离子色谱数据处理系统的构成	152
7.1.1	离子色谱数据处理系统的发展过程	152

7.1.2	离子色谱数据处理系统的构成	153
7.2	离子色谱数据处理系统的基本功能	154
7.2.1	仪器控制	154
7.2.2	数据处理	155
7.3	离子色谱数据处理系统的使用	163
7.3.1	一般色谱数据处理系统的使用流程	163
7.3.2	数据处理流程	163
7.4	离子色谱数据处理系统的展望	165
第8章	仪器的校准及影响测定的因素	167
8.1	仪器的校准	167
8.1.1	输液系统的评价	167
8.1.2	柱恒温箱的评定	169
8.1.3	检测器	169
8.1.4	总体技术指标的评定	170
8.2	标准物质的使用	173
8.2.1	标准物质的定义和特点	173
8.2.2	标准物质的作用	174
8.2.3	标准物质在离子色谱测量中的作用	175
8.2.4	选择标准物质的注意事项	179
8.3	影响测量结果准确性的因素	181
8.3.1	色谱条件的变化	181
8.3.2	样品前处理的影响	183
第9章	免试剂离子色谱	186
9.1	免试剂离子色谱的原理和特点	186
9.1.1	免试剂离子色谱的特点	186
9.1.2	免试剂离子色谱的原理	188
9.1.3	如何运行免试剂离子色谱	189
9.2	淋洗液发生器的组成结构和工作原理	190
9.2.1	淋洗液发生器系统介绍	190
9.2.2	淋洗液发生器的组件	195
9.2.3	免试剂离子色谱装置的安装	195
9.2.4	免试剂系统的维护、故障排除及注意事项	198
参考文献		203

第 1 章 离子色谱法基本原理

离子色谱起源于 1975 年，当时由美国 Dow 化学公司的 H. Small 等提出并发表首篇相关论文和专利，并首先在环境分析中痕量阴、阳离子的分析中得到广泛应用。

对于大多数电离物质，在溶液中会发生电离，产生电导，通过对它们的电导检测，就可以对它的电离程度进行分析。由于在稀溶液中大多数电离物质都会完全电离，因此可以通过测定电导值来检测被测物质的含量。所以，电导率的测定已经成为一种有用的水溶液分析方法。由于在溶液中不同离子都不同程度地表现出一定的导电性，所以离子色谱通用检测器可以以电导检测器为基础，但关键问题是不仅被测离子具有导电性，而且一般淋洗液本身也是一种电离物质，具有很强的电离度。因此采用电导检测器时，被测离子的电导信号会被湮没在淋洗液电导信号之中，以致无法对低含量被测离子进行检测。

为了减少高背景的电导问题，当时在 Dow 公司的 H. Small 等提出了很关键的设想：在分离柱后串联第二种树脂以减少背景电导。即在一根色谱柱中，一大半填入低交换容量含有磺酸基的苯乙烯-二乙烯苯聚合物作为分离树脂，而小部分高交换容量的季铵盐的苯乙烯-二乙烯苯聚合物树脂填入色谱柱的下半部分作为抑制树脂，上半部分可以很好地分离 Na^+ 、 K^+ 等阳离子，而下半部分可以将阴离子全部转化为氢氧根离子。通过这系统可以将高电导的 HCl 转化成低电导的水，当色谱柱的抑制树脂中的氢离子逐步转化成氯离子后，这种双功能色谱柱就不再有抑制 HCl 的功能，而且抑制树脂从氯离子型再生成为氢离子型也比较困难。

H. Small 和 T. S. Stevens 采用这一原理，制成了第一台离子色谱仪，在分离用的离子交换柱后端加入相反电荷的离子交换树脂填料，该树脂填料呈氢型或氢氧根型。如阴离子交换柱后端加入氢型的阳离子交换树脂填料，阳离子交换柱后端加入氢氧根型的阴离子交换树脂填料。由分离柱流出的携带待测离子的洗脱液，在进入检测器前会发生两个简单而重要的化学反应：一是将淋洗液转变成低电导组分，以降低来自淋洗液的背景电导；另一是将样品离子转变成其相应的酸或碱，以增加其电导。

这种在分离柱和检测器之间能降低背景电导值而提高检测灵敏度的装置，后来组成独立组件，称为抑制柱（或抑制器）。通过这种方式使电导检测器的应用范围扩大了，在 H. Small 等提议下，称这种液相色谱为离子色谱。离子色谱一

经诞生就立即商品化，美国从 20 世纪 70 年代中期就生产了离子色谱仪，并获得有关的专利。美国的戴安（Dionex）公司〔其来历即是取 Dow 公司的 D 加上 ion（离子）再加上 exchange 的 ex〕在获得 Dow 化学公司的专利之后，开始专门生产和研制离子色谱仪。

由于 H. Small 等研制的抑制型离子色谱仪是专利产品，只有 Dionex 公司可以生产和销售，人们设想采用其他途径研制离子色谱仪。这其中最为成功的是美国依阿华州立大学 J. S. Fritz 等提出的非抑制型离子色谱，即采用低交换容量的离子交换树脂制成色谱柱，采用弱酸及其盐类作为淋洗液对不同离子进行淋洗，在控制一定 pH 值的条件下，背景电导比较低，可以不加抑制器直接进行电导检测。该方法称为非抑制型电导离子色谱。由于非抑制型离子色谱只采用了分离柱，人们通常称之为单柱型离子色谱；而对应的抑制型离子色谱，由于采用分离柱和抑制器，又称为双柱型离子色谱。虽然单柱型（非抑制型）离子色谱具有仪器简单，操作方便的特点，但由于单柱型离子色谱的灵敏度不高，其应用面无法与抑制型离子色谱相比，而且到 20 世纪 90 年代末期戴安公司的部分专利到期，现在大部分离子色谱采用了抑制型离子色谱。

20 世纪 80 年代初，离子色谱已经广泛地被人们所认同、接受，离子色谱的销售量每年以 15% 以上的速度递增。美国化学文摘及英国的分析化学文摘专门将离子色谱分成独立的一类；而 Journal of Chromatography Science 每年在介绍色谱仪器时，将其分为液相色谱、气相色谱、离子色谱和毛细管电泳 4 大类型，国内近年来离子色谱的发展极为迅速，离子色谱的需求量几乎每年以成倍的速度增长。国际上每年都召开离子色谱学术会议，至今已经召开了 17 届，而在亚洲由中日韩三国共同发起并于 2004 年 12 月在日本召开了首届三国离子色谱学术会，而国内目前也每两年召开一次全国性离子色谱会议（已经召开了 10 届）和一些区域性的离子色谱协作会议。

离子色谱最初应用于环境监测中水中痕量阴、阳离子的分析，随着离子色谱的分离技术和检测水平的提高，离子色谱不仅可以分析无机离子，而且还可以分析有机离子，采用柱后衍生可以分析重金属和过渡元素，采用安培检测可以分析糖类及氨基酸和抗生素等，应用范围越来越广。目前离子色谱广泛应用于电力和能源行业、电子行业、食品及饮料行业、化学工业、制药行业和生命科学领域，成为色谱分析的一个重要分支，在色谱中的地位仅次于液相色谱和气相色谱。已有多部有关离子色谱的专著出版。

1.1 离子色谱系统

离子色谱仪器一般由淋洗液输送系统、进样系统、分离系统、抑制或衍生系统、检测系统及数据处理系统等几部分组成，其结构与常规的高效液相色谱极为

相似，但离子色谱与常规高效液相色谱相比最明显的差异在于：①离子色谱由于其淋洗液采用酸或碱，流路一般采用 PEEK 材料；②离子色谱在其检测器之前一般带有抑制器。其基本构造如图 1-1 所示。

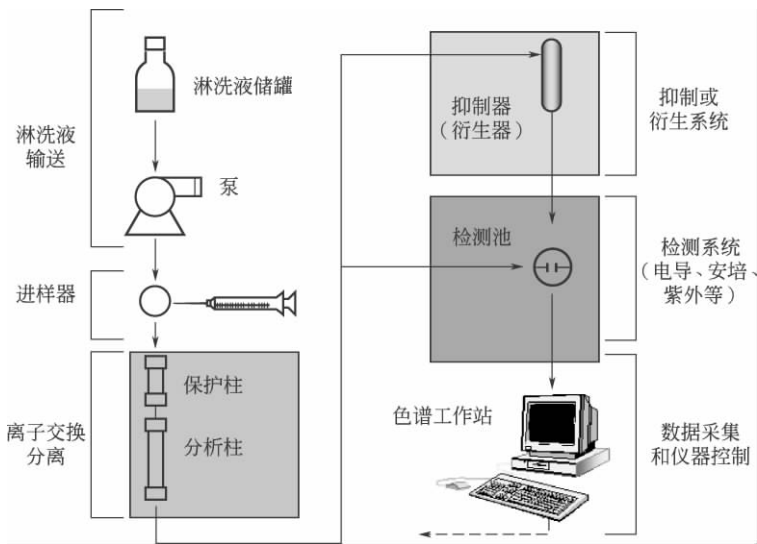


图 1-1 离子色谱仪基本构造示意图

1.1.1 离子色谱淋洗液输送系统

离子色谱仪器的淋洗液输送系统包括储液罐、高压输液泵、梯度淋洗液发生装置等，与高效液相色谱的输液系统基本相似。

1.1.1.1 储液罐

淋洗液储液罐可以储存足够数量并符合要求的淋洗液，对于其要求是：

- ① 必须有足够的容积，以保证重复分析时有足够的淋洗液；
- ② 脱气方便；
- ③ 能承受一定的压力；
- ④ 所选用的材质对所使用的淋洗液为惰性。

由于离子色谱的流动相一般是酸、碱、盐或络合物的水溶液，因此储液系统一般是以玻璃、聚四氟乙烯或聚丙烯为材料，容积一般以 0.5~4L 为宜，溶剂使用前必须脱气。因为色谱柱是带压力操作的，在流路中易释放气泡，造成检测器噪声增大，使基线不稳，仪器不能正常工作，这在流动相含有有机溶剂时更为突出。离子色谱中溶剂脱气的方法有多种，应用较多的有如下方法。

（1）低压脱气法 通过水泵、真空泵抽真空，可同时加温或向溶剂吹氮气，此法特别适用于纯水溶剂配制的淋洗液。

（2）吹氮气或氮气脱气法 氮气或氮气经减压通入淋洗液，在一定压力下可将淋洗液中的空气排出。

(3) **超声波脱气法** 将冲洗剂置于超声波清洗槽中, 以水为介质超声脱气。一般超声 30min 左右, 可以达到脱气的目的。

新型的离子色谱仪, 在高压泵上带有在线脱气装置, 可自动对淋洗液进行在线脱气。

1.1.1.2 高压输液泵

高压输液泵是离子色谱仪的重要部件, 它将流动相输入到分离系统, 使样品在柱系统中完成分离过程。离子色谱用的高压泵应具备下述性能:

① **流量稳定**: 通常要求流量精度应为 $\pm 1\%$ 左右, 以保证保留时间的重复性和定性定量分析的精度;

② **有一定输出压力**: 离子色谱一般在 20MPa 状态下工作, 比高效液相色谱略低;

③ **耐酸、碱和缓冲液腐蚀**, 与高效液相色谱不同, 离子色谱所有淋洗液含有酸或碱, 泵应采用全塑 PEEK 材料制作;

④ **压力波动小**, 更换溶剂方便, 死体积小, 易于清洗;

⑤ **流量在一定范围内任选**, 并能达到一定精度要求;

⑥ **部分输液泵具有梯度淋洗功能**。

目前离子色谱应用较多的是往复式柱塞泵, 只有低压离子色谱采用蠕动泵, 但蠕动泵所能承受的压力太小, 实际操作过程中会出现问题。

由于往复式柱塞泵的柱塞往复运动频率较高, 所以对密封环的耐磨性及单向阀的刚性和精度要求都很高。密封环一般采用聚四氟乙烯添加特殊材料制造, 单向阀的球、阀座及柱塞则采用人造宝石材料。往复泵有单柱塞、双柱塞之分。一般来说, 双柱塞泵流量更平稳, 脉动小, 但构造复杂, 价格也比较高; 单柱塞泵流量脉动比较高, 价格较低, 需用阻尼器来降低流量脉动。高效液相色谱泵体采用不锈钢或钛合金材料, 与高效液相色谱相比, 离子色谱的泵体则采用全塑系统, 从而对酸、碱、盐有抗污染的性能, 并保证了对金属离子测定的准确性。

1.1.1.3 梯度淋洗装置

梯度淋洗和气相色谱中的程序升温相似, 给色谱分离带来很大的方便, 但离子色谱电导检测器是一种总体性质的检测器, 因此梯度淋洗一般只在含氢氧根离子或甲基磺酸根的淋洗液中采用抑制电导检测时才能实现。采用梯度淋洗技术可以提高分离度、缩短分析时间、降低检测限, 它对于复杂混合物, 特别是保留强度差异很大的混合物的分离是极为重要的手段。离子色谱梯度淋洗可分为低压梯度、高压梯度及特殊的淋洗液发生器三种, 现分别介绍如下。

(1) **低压梯度** 低压梯度是一种目前离子色谱较为广泛采用的低压梯度装置, 可进行四元梯度淋洗, 它通过控制电磁比例阀的开关频率, 可得到一任意混合浓度的淋洗液, 并在程序的设定下得到不同时间的不同淋洗液浓度。

(2) **高压梯度** 它是由两台高压输液泵、梯度程序控制器、混合器等部件所

组成。两台泵分别将两种淋洗液输入混合器，经充分混合后，进入色谱分离系统。它又称为泵后高压混合形式。梯度淋洗的淋洗液混合器必须具备容积小、死体积小、清洗方便、混合效率高高性能，才能获得重复的、滞后时间短的梯度淋洗效果。

(3) 淋洗液发生器 美国戴安公司新推出的淋洗液发生器，只要加入纯水并通过控制电流的大小就能自动生成不同浓度的淋洗液，从而达到梯度淋洗的目的，实现了单泵梯度的新模式，极大地提高了仪器的性能。

1.1.2 离子色谱的进样系统

离子色谱的进样方式主要分为 3 种类型，即手动、气动和自动进样。

1.1.2.1 手动进样阀

手动进样采用六通阀，其工作原理与 HPLC 相同，但其进样量比 HPLC 要大，一般为 $50\mu\text{L}$ 。它的结构如图 1-2 所示，其定量管接在阀外。样品首先以低压状态充满定量管，当阀沿顺时针方向旋至另一位置时，即将储存于定量管中固定体积的样品送入分离系统。

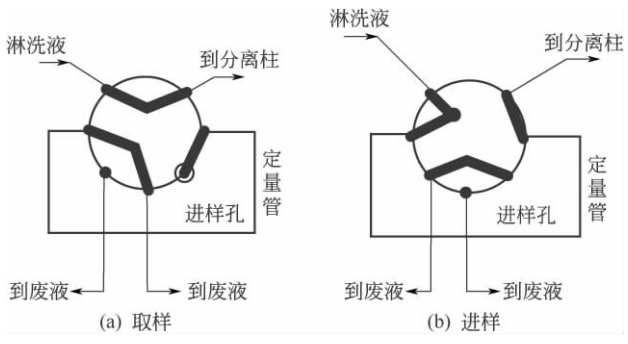


图 1-2 六通阀进样装置图

1.1.2.2 气动进样阀

气动阀采用氮气或氮气气压作动力，通过两路四通加载定量管后，进行取样和进样，它有效地减少了手动进样过程中动作不同所带来的误差，并实现半自动进样的方式。

1.1.2.3 自动进样器

自动进样器是在色谱工作站控制下，自动进行取样、进样、清洗等一系列操作，操作者只需将样品按顺序装入样品盘中。圆盘式自动进样的工作步骤如下：

- ① 电机带动样品盘旋转，待分析样品置于取样针正下方；
- ② 电机正转，丝杆带动滑块向下移，把取样针插入样品塑料盖，滑块继续下移，将瓶盖推入瓶内，在瓶盖挤压下样品经管道流入进样阀定量管，完成取样动作；
- ③ 进样阀切换，完成进样；

④ 电机反转，丝杆带动滑块上移，取样针恢复原位。

自动进样器样品进样量的范围很宽。高档的自动进样器还具有在线处理样品的能力，如过滤、稀释、混合、渗析等功能。

1.1.3 离子色谱的分离系统

离子色谱是一种分离分析方法，因此分离系统是离子色谱的核心和基础。而离子色谱柱是离子色谱仪的“心脏”，它要求柱效高、选择性好、分析速度快等。离子色谱是一种离子交换色谱，为高效液相色谱的一种，但柱填料和分离机理有其自身特点，离子色谱柱的研究也是离子色谱领域的一个热点课题。离子色谱柱填料的粒度一般在 $5\sim 25\mu\text{m}$ 之间，比高效液相色谱的柱填料略大，因此其压力比高效液相色谱的要低，其颗粒一般为单分散，而且呈球状。

(1) 高分子聚合物填料 离子色谱中使用得最广泛的填料是苯乙烯-二乙烯苯共聚物。其中阳离子交换柱一般采用磺酸或羧酸功能基，阴离子交换柱填料则采用季铵功能基或叔胺功能基。离子排斥柱填料主要为磺化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物，这类离子交换树脂可在 $\text{pH}=0\sim 14$ 范围内使用。如果采用高交联度的材料来改进，还可兼容有机溶剂，以抗有机污染。一般来说，离子交换型色谱柱的交换容量均很低。

(2) 硅胶型离子色谱填料 该填料采用多孔二氧化硅制得，是用于阴离子交换色谱法的典型薄壳型填料。它是用含季铵功能基的甲基丙烯十醇酯涂渍在二氧化硅微球上表面的。阳离子交换树脂是用相对低分子质量的磺化氟碳聚合物涂渍在二氧化硅微粒上制备的或在二氧化硅微粒上接枝马来酸和丁二酸功能基。这类填料的 pH 值使用范围为 $2\sim 8$ ，一般用于单柱型离子色谱柱中。

(3) 色谱柱结构 一般离子色谱分析柱内径为 4mm 或 4.6mm ，长度为 $100\sim 250\text{mm}$ ，柱子两头采用紧固螺丝。高档仪器特别是阳离子色谱柱一般采用聚四氟乙烯材料，以防止金属对测定的干扰。

随着离子色谱的发展，细内径柱受到人们的重视， 2mm 柱不仅可以使溶剂消耗量减少，而且对于同样的进样量，灵敏度可以提高 4 倍。

离子色谱柱的生产厂家少，品种比液相少得多，分析柱的价格是普通 HPLC 分析柱的数倍。

1.1.4 离子色谱的抑制系统

对于抑制型（双柱型）离子色谱系统，抑制系统是极其重要的一个部分，也是离子色谱有别于高效液相色谱的最重要区别。抑制器的发展经历了多个发展时期，而目前商品化的离子色谱仪亦分别采用不同的抑制手段及相关研究成果。

(1) 树脂填充抑制柱 该阴离子抑制系统采用高交换容量的阳离子树脂填充柱（阴离子抑制），通过硫酸，将树脂转化为氢型。它抑制容量不高，需要定期再生，而且死体积比较大，对弱酸根离子由于离子排斥的作用，往往无法准确定量。

这类抑制器目前已经基本不用，但有些离子色谱生产公司将这类抑制器加以改进，再生可以自动进行，大大改进了传统的方法，虽然可以提高抑制器的自动化程度，但还是无法克服树脂填充抑制柱本身的缺陷。

阳离子抑制的情况与此正好相反，它采用高交换容量的阴离子树脂作填充柱。

(2) 纤维抑制器 这种阴离子抑制系统采用阳离子交换的中空纤维作为抑制器，外通硫酸作为再生液，可连续对淋洗液进行再生，这种抑制器的死体积比较大，抑制容量也不高。

(3) 微膜抑制器 这种阴离子抑制系统采用阳离子交换平板薄膜，中间通过淋洗液，而外两侧通硫酸再生液。这种抑制器的交换容量比较高，死体积很小，可进行梯度淋洗。

(4) 电解抑制器 这种阴离子抑制系统采用阳离子交换平板薄膜，通过电解产生的 H^+ ，对淋洗液进行再生。早期的这类抑制器是由我国厦门大学田昭武等发明，并投入了生产，但它需要定期加入硫酸来补充 H^+ 。美国戴安公司结合微膜抑制器的原理，对电解抑制器进行改进，只要用淋洗液自循环或去离子水电解就可能实现再生，抑制容量可以通过改变电流的大小加以控制，而且死体积很小。

(5) 抑制胶抑制器 这种阴离子抑制器结构有点类似于连续树脂填充抑制器，其特点是采用可抛弃式抑制树脂，无需外加硫酸再生。定期更换抑制胶，可使抑制器永远保持良好的状态，即使污染了也没有关系。

(6) 其他类型抑制器 如戴安公司的 Atlas 柱膜混合型抑制器、Alltech 的 DS-plus 电再生树脂抑制器、Metrohm 的 MCS 抑制器等，各有各的特点。

1.1.5 离子色谱的衍生系统

常见的无机离子可以通过抑制电导直接检测，但由于重金属和过渡元素的性质，抑制反应使金属离子生成不溶的氢氧化物，不能直接用电导检测。1974 年 Fritz 等提出了高效低容量的离子交换剂分离过滤金属离子，柱后衍生光度法检测，取得了较好的效果。1979 年 Cassidy 等成功将 IC 应用于镧系元素的分析。柱后衍生膜反应器及其相关色谱柱的研制成功，使离子色谱成为应用较广的多元素的分析方法。尤其对于金属价态的分析，有其独特的优势。

这种在分离柱后连续加入显色剂使这些离子生成带有吸收基团的衍生物，即可用光度法检测，这种方法称为柱后衍生。

目前比较常见的柱后衍生的是采用柱后膜反应器。在反应器中，一根可渗透试剂的特殊空心纤维管绕在柱后衍生器的轴上。从分离柱出来的洗脱液在纤维管内从上往下流动，柱后反应试剂在管外。由于管壁的特殊性及管外的压力高于管内，反应液可以不断渗入纤维管内的洗脱液中。由于纤维管细而长，整个过程显色剂的浓度不变，显色试剂与样品离子之间的反应速度快，而且更完全。

柱后衍生可以分析重金属离子、氨基酸、多元胺、多聚磷酸盐和 EDTA 等。

1.1.6 离子色谱的检测系统

电导检测是离子色谱检测方式中最主要的一种。由于电导池中等效电容的影响，施加到电导池上的电压和电流之间的关系是非线性的，这给测量电导值带来很大困难。另外，流动相中本底电导值很高，从较大的背景值中准确测量待测组分的信号，也是电导检测中的重要问题。目前采用较多的方法有双电极脉冲化学抑制型电导检测和五电极电导检测等技术。

(1) 双电极脉冲化学抑制型电导检测 采用可变频率双电极脉冲化学抑制型电导检测方式是最通用的离子色谱电导检测器。该检测方式有效地抑制了电导池等效电容和流动相背景电导的影响，测定灵敏度高，线性范围宽，稳定性好。

(2) 五电极电导检测 采用五电极电导检测技术，能有效地消除双电层电容和电解效应的影响。其结构特点是在流路上设置 4 个电极，在电路设计中维持两测量电极间电压恒定，不受负载电阻、电极间电阻和双电层电容变化的影响。因此，两测量电极间的电流变化，可从负载电阻两端取出信号进行放大和显示。第五电极为屏蔽电极，它有助于提高测量的稳定性。五电极式电导检测器有效地消除了极化和电解效应的影响，在高背景电导下仍能获得极低的噪声水平，适合于非化学抑制型电导检测器。

此外，离子色谱还可以采用安培、紫外可见、二极管阵列、荧光、质谱等高效液相色谱常用的检测器，其原理与常规的高效液相色谱检测基本一致。

1.1.7 离子色谱的数据处理系统

离子色谱柱一般柱效不高，与气相色谱柱和高效液相色谱柱相比，一般情况下离子色谱分离度不高，它对数据采集的速度要求不高，因此能够用于其他类型的数据处理系统，同样也可用于离子色谱中。而且在常规离子分析中，色谱峰的峰形比较理想，可以采用峰高定量分析法进行分析。主要数据处理系统如下。

(1) 记录仪 记录仪要求满刻度行程时间 $\leq 1s$ ，输入阻抗高，屏蔽好，纸速稳定。采用双笔式记录仪，可以同时测量样品中高浓度和痕量浓度组分，也可进行双检测器分析。

(2) 自动积分仪 它是一种通过 A/D 转换，采用固定程序，分析色谱信息，打印色谱图的仪器。采用自动积分仪大大减少了记录仪中色谱手工处理的烦琐手续。

(3) 数据工作站 通过 A/D 转换，将数据采集于电脑，然后通过对采集的数据分析，得到相关的色谱信息。随着个人电脑的普及，数据工作站将得到广泛的应用。高档次的色谱数据工作站，可以同时处理多个色谱仪信息，并可对离子色谱的泵、检测器、自动进样器等系统进行控制。

目前来讲，第一种方式基本见不到，第二种方式也不多见，由于计算机的普及，绝大部分采用数据工作站来处理，既能有效保存实验数据，也可非常方便地对数据进行处理和交换。

1.2 离子色谱的分离方式

1.2.1 离子交换色谱法

离子色谱最通用的分离方式是离子交换，而离子交换主要采用了离子交换剂即离子交换树脂，因此离子交换树脂方面的知识对于深入理解离子色谱是十分有用的。下面我们对离子交换树脂作一个大体的介绍。

1.2.1.1 离子色谱剂

最初的合成树脂是由甲醛和不同的多羟基苯化合物缩聚而成的，这种离子交换树脂有着广泛的用途。随后人们不断合成新的离子交换树脂以增加离子交换树脂的容量和选择性。在第一种离子交换树脂合成不久，就产生了苯乙烯-二乙烯苯树脂，这种树脂牢固，并有很大的通用性。

(1) 高分子聚合物树脂 苯乙烯-二乙烯苯型的离子交换树脂是由苯乙烯和二乙烯苯单体悬浮聚合而得到的。这种聚合物具有网状结构，二乙烯苯的交联给予树脂一定的物理强度，而通过化学反应引入功能基使之成为有一定容量的离子交换树脂。在聚合物合成过程中，要注意的是合成过程中的温度、混合速度和其他许多因素，从而制备具有单分散性的聚合树脂。

根据树脂二乙烯苯的含量（即交联度的不同），离子交换树脂可以分为微孔型和大孔型两种。微孔型树脂交联度比较小，树脂为软体凝胶状，容易发生收缩；而大孔型离子色谱树脂交联度比较大，树脂为刚性结构，树脂内部含有一定的空隙。

通过不同的反应，在苯乙烯-二乙烯苯的聚合物上引入离子交换基团，可产生不同化学性质的树脂，它们有各自不同的用途。其中阳离子交换树脂包括带磺酸基团的强酸型阳离子交换树脂，和带羧酸基团或磷酸基团的弱酸型阳离子交换树脂；而阴离子交换树脂包括带季铵基的强碱型阴离子交换树脂，和带叔氨基、仲氨基的弱碱型阴离子交换树脂。在离子色谱中用得最多的是磺酸基强酸型阳离子交换树脂和季铵基强碱型阴离子交换树脂。

磺酸离子交换基的引入，通常称为磺化，它是由硫酸、氯磺酸、发烟硫酸等与苯乙烯-二乙烯苯树脂反应，在树脂的苯环上接入磺酸基形成的。

将季铵盐引入苯乙烯-二乙烯苯树脂的过程由两个步骤组成，树脂的直接氨基化是不可行的。因此第一步是修饰树脂形成氯甲基化，然后第二步是中间体采用三甲基胺或二甲基胺氨解。

(2) 硅胶树脂 多孔硅胶是高效液相色谱最通用的填料，也可以作离子交换色谱的填料。通常的阴离子交换色谱填料是由硅胶颗粒外层涂上一层含有季铵基的十二烷基甲基丙烯酸酯聚合物（相对分子质量为 500）。一般的离子交换容量为 0.012mmol/g，可允许的 pH 值范围为 3~8。硅胶层涂以磺化的低分子质量