

(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 20 $\frac{1}{2}$ 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

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

生化分析方面的研究也很活跃, 并有广泛应用。如用离子排斥柱, 稀盐酸作流动相, 可分析 30 余种常见的水溶性有机酸, 其中包括用气相色谱 (GC) 难以分析的羟基有机酸。又如糖和氨基酸的分析, IC 法中无需柱前和柱后衍生反应, 在强碱介质中, 氨基酸、单糖和低聚糖以阴离子形式存在, 用氢氧化钠作流动相, 阴离子交换分离、脉冲安培法检测, 直接进样, 检测浓度可达 $\text{pmol/L} \sim \text{fmol/L}$ 级。

IC 的关键部件之一是分离柱, 新型柱填料的研究一直是 IC 的热点和发展的推动力。随着新型离子交换柱填料的发展, IC 技术已成功地扩展到多种基体中有机和无机离子的测定。例如新型高交联度离子交换树脂填充的阴离子交换分离柱, 除了在 $\text{pH}=0 \sim 14$ 稳定外, 还可兼容与水互溶的有机溶剂 (如甲醇、乙腈等), 可在淋洗液中加入有机溶剂调节和改善分离的选择性, 缩短疏水性化合物的保留时间, 以及用有机溶剂清洗有机物对色谱柱的污染以延长柱子的使用寿命。具有离子交换、离子对和反向分离机理的多维分离柱^[3], 可同时用多种分离机理来改善分离度和选择性, 一次进样可同时分离离子型和非离子型化合物。IC 固定相发展的另一个方向是高容量柱的研究, 例如阴离子交换分离柱 IonPac AS19 和阳离子交换分离柱 IonPac CS16 的柱容量分别高达 $359 \mu\text{mol}$ 和 $8000 \mu\text{mol}$, 可用于高离子浓度基体中痕量阴、阳离子的直接进样分析, 增加弱保留离子的保留, 改善弱保留离子的分离, 使 F^- 远离水负峰。对羟基 ($-\text{OH}$) 选择性的亲水性固定相的研制成功是对 IC 固定相的又一突破。可用氢氧化钠 (或氢氧化钾) 作流动相, 由于 OH^- 经抑制反应之后生成水, 因而降低流动相的背景电导, 不仅作梯度淋洗时基线稳定, 水负峰小, 可用大体积进样, 还可提高检测灵敏度。

螯合树脂填料的引入^[4]可作在线浓缩、富集和基体消除, 降低 IC 法的检出限 $1 \sim 2$ 个数量级, 并已成功用于酸、碱和 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等基体中痕量金属杂质的测定。小孔径 (2mm) IC 柱^[5]直接进样, 较相同条件下直径为 4mm 标准孔柱的灵敏度高 4 倍; 需用的样品量和化学试剂量少, 而且由于淋洗液的流量降低, 相当于抑制器抑制容量的扩大, 因此可用较高浓度的淋洗液分离高电荷以及强保留的阴、阳离子。

抑制器技术的最新发展是自身再生抑制器 (SRS)。将电解和离子交换膜技术结合, 在库仑力的作用下推动离子通过离子交换膜的移动速度, 因而增加了抑制器的抑制容量和减少平衡时间。该抑制器简化了抑制器的操作, 摒弃了外加再生液, 由电解水产生抑制反应所需的 H^+ 和 OH^- 。

离子色谱仪的一项突破是淋洗液在线发生器的商品化。前面已经述及, OH^- 是一种非常理想的淋洗离子, 但这种碱性溶液非常容易吸收空气中的 CO_2 。 CO_2 在碱性溶液中转变成淋洗强度较 OH^- 强的 CO_3^{2-} , 导致高的噪声, 改变分离的保留时间和选择性。淋洗液在线发生器可得到纯的所需浓度的 OH^- 。对

OH^- 选择性的亲水性分离柱与淋洗液在线发生器的结合, 是离子色谱发展的又一新的里程碑^[6~8]。这项最新技术, 无需手工配制流动相, 只用水在线产生所需浓度的淋洗液。

第二节 离子色谱的分离方式

离子色谱的分离机理主要是离子交换^[9,10], 有 3 种分离方式, 它们是高效离子交换色谱 (简称 HPIC)、离子排斥色谱 (简称 HPIEC) 和离子对色谱 (简称 MPIC)。用于 3 种分离方式的柱填料的树脂骨架基本上都是苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物, 但树脂的离子交换功能基和容量各不相同。HPIC 用低容量的离子交换树脂, HPIEC 用高容量的树脂, MPIC 用不含离子交换基团的多孔树脂。3 种分离方式各基于不同分离机理。HPIC 的分离机理主要是离子交换, HPIEC 主要为离子排斥, 而 MPIC 则主要基于吸附和离子对的形成。

1. 离子交换色谱 (HPIC)

离子交换分离基于流动相与固定相上的离子交换基团之间发生的离子交换过程。对高极化度和疏水性较强的离子, 分离机理中还包括非离子交换的吸附过程。离子交换色谱主要用于无机和有机阴离子和阳离子的分离。离子交换功能基为季铵基的树脂用作阴离子分离, 为磺酸基和羧酸基的树脂用作阳离子分离。

2. 离子排斥色谱 (HPIEC)

离子排斥色谱的分离机理包括 Donnan 排斥、空间排阻和吸附过程。固定相主要是高容量的总体磺化的聚苯乙烯-二乙烯基苯阳离子交换树脂。离子排斥色谱主要用于有机酸、无机弱酸和醇类的分离。HPIEC 的一个特别的优点是可用于弱的无机酸和有机酸与在高的酸性介质中完全离解的强酸的分离。强酸不被保留, 在死体积被洗脱。

3. 离子对色谱 (MPIC)

离子对色谱的主要分离机理是吸附, 其固定相主要是弱极性和高表面积的中性多孔聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂和弱极性的辛烷或十八烷基键合的硅胶两类。分离的选择性主要由流动相决定。有机改进剂和离子对试剂的选择取决于待测离子的性质。离子对色谱主要用于表面活性的阴离子和阳离子以及金属配合物的分离。

4. 其他分离方式

除上述三种主要的分离方式之外, 反相液相色谱 (RPLC) 用于极性和离子型化合物的分离也越来越普遍。例如以离子抑制方式在化学键合的十八烷基固定相上分离长链脂肪酸; 以磷酸缓冲溶液作淋洗液, 在化学键合的氨基丙基固定相 (aminopropyl) 上分离食品样品中 NO_3^- 和 Br^- 。

第三节 离子色谱系统

IC 系统的构成与 HPLC 相同, 仪器由流动相传送部分、分离柱、检测器和数据处理(色谱工作站除作数据处理之外, 还可控制仪器, 半智能地帮助选择和优化色谱条件) 4 个部分组成。其主要不同之处是 IC 的流动相要求耐酸碱腐蚀以及在可与水互溶的有机溶剂(如乙腈、甲醇和丙酮等) 中不溶胀的系统。因此, 凡是流动相通过的管道、阀门、泵、柱子及接头等均不宜用不锈钢材料, 而是用耐酸碱腐蚀的 PEEK 材料的全塑 IC 系统。全塑料系统和用微机控制的高精度无脉冲双往复泵, 用色谱工作站控制仪器的全部功能和作数据处理, 以及在 0~14 的整个 pH 值范围内和 0~100% 与水互溶的有机溶剂中性能稳定的柱填料和液体管道系统是现代离子色谱仪的主要特点。

离子色谱的最重要的部件是分离柱。柱管材料应是惰性的, 一般均在室温下使用。高效柱和特殊性能分离柱的研制成功, 是离子色谱迅速发展的关键。抑制器是抑制型电导检测器的关键部件, 高的抑制容量、低的死体积, 能自动连续工作, 不用复杂和有害的化学试剂是现代抑制器的主要特点。

离子色谱的检测器分为两大类, 即电化学检测器和光学检测器。电化学检测器包括电导、直流安培、脉冲安培和积分安培; 光学检测器包括紫外-可见和荧光。电导检测器是 IC 的主要检测器, 分为抑制型和非抑制型(也称单柱型) 两种。抑制器能够显著提高电导检测器的灵敏度和选择性, 可用高浓度的淋洗液和高离子交换容量的分离柱, 因此, 现代离子色谱中主要用抑制型电导检测器。安培检测器也有两种, 即单电位安培器(或直流安培检测器) 和多电位安培检测器^[3](或称脉冲安培检测器)。多电位安培检测器除工作电位外, 另加一个较工作电位正的清洗电位和一个较工作电位负的清洗电位, 用于直流安培检测器不能测定的易使电极中毒的化合物, 如糖类、醇类和氨基酸等。光学检测器包括紫外-可见和荧光检测器。紫外-可见检测器与普通液相色谱中所用者无明显区别, 用可见波长区时, 常加进柱后衍生反应器, 如薄膜反应器或三通。被测离子进入检测器之前在膜反应器中与显色剂反应, 由于薄膜反应器具有特殊结构, 使显色剂与待测组分充分地混合并加速显色反应。主要用于溴酸盐、碘酸盐、多价阴离子、硅、过渡金属、重金属和稀有元素等的测定。

第四节 离子色谱的优点

溶液中离子型化合物的测定是经典分析化学的主要内容。对阳离子的分析已

有一些快速而灵敏的分析方法,如原子吸收、高频电感耦合等离子体发射光谱和 X 射线荧光分析法等,而对阴离子的分析长期以来缺乏快速灵敏的方法,一直是沿用经典的容量法、重量法和光度法等。这些方法大都是操作步骤冗长费时,需用多种化学试剂,灵敏度低而且有干扰。离子色谱具有快速、灵敏、选择性好和同时测定多组分的优点,其中很多是目前难以用其他方法测定的离子,尤其是阴离子。离子色谱对阴离子的分析是分析化学中的一项新的突破。如果说高频电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是目前同时测定多元素的快速、灵敏而准确的分析方法,则同时测定多种阴离子的快、灵敏而准确的分析手段当首推离子色谱法。离子色谱对阳离子分析的突出贡献是对 NH_4^+ 和有机胺的分析,因为这些化合物很难用别的仪器分析方法完成。

高效液相色谱(HPLC)中的固定相主要是硅胶,硅胶稳定的 pH 值范围是 2~8。新型的有机高聚物基质离子交换剂在 $\text{pH}=0\sim 14$ 和与水互溶的有机溶剂中稳定,因此可用强的酸和碱以及有机溶剂作流动相。IC 的应用已从主要作无机阴、阳离子的分析扩展到有机化合物的分析,特别是难以用 GC 和 HPLC 分析的极性较强的水溶性化合物分析。

1. 快速、方便

现代社会中,完成一项分析任务所需的时间越来越重要。对 7 种常见阴离子(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})和 6 种常见阳离子(Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})的平均分析时间已分别小于 8min。用高效快速分离柱对上述 7 种最重要的常见阴离子达基线分离只需 3min。

使用方便是当代 IC 发展的标志之一。使用者感到麻烦的一些问题已得到较好解决。如 NaOH 是化学抑制型 IC 中分析阴离子的推荐淋洗液,因为它的抑制反应产物是低电导的水。但配制和使用时,空气中的 CO_2 总会溶入 NaOH 溶液中,并生成 CO_3^{2-} ,改变淋洗液的组成和浓度,基线漂移,影响分离。基于电解原理的在线淋洗液发生器^[11,12],避免了淋洗液与空气接触,只用水及鼠标操作就可得到所需准确浓度的无污染的 KOH 淋洗液。又如电化学膜抑制器,无需再生,可连续工作。

2. 灵敏度高

离子色谱分析的浓度范围为低 $\mu\text{g/L}$ ($1\sim 10\mu\text{g/L}$) 至数百 mg/L 。直接进样 ($25\mu\text{L}$), 电导检测,对常见阴离子的检出限小于 $10\mu\text{g/L}$ 。对电厂、核电厂以及半导体工业所用高纯水,通过增加进样量,采用微孔柱(2mm 直径)或在线浓缩等方法,检出限可达 pg/L 或更低。脉冲安培检测器对电化学活泼性化合物的检测限低达 fmol 。

与 ICP-MS 法相比,柱后衍生反应是一个成本较低和简单的提高检测灵敏度的方法^[13]。例如基于 I^- 对次氯酸盐与双二甲胺二苯甲烷之间反应的催化效应,对 I^- 的检测限达 0.02ng ^[14]。

3. 选择性好

IC 法分析无机和有机阴、阳离子的选择性可通过选择适当的分离方式、分离柱和检测方法来达到。与 HPLC 相比, IC 中固定相对选择性的影响较大, 如 Ion-Pac CS15 型阳离子分离柱, 因其树脂的修饰基团增加了内径为 1.38nm 的冠醚, 对离子半径亦为 1.38nm 的 K^+ 保留增强, 将阳离子的洗脱顺序从原来的 $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow NH_4^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ 改变成 $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow NH_4^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow K^+$ 。虽然市场上已有数十种不同选择性的高效分离柱供选用, 但对固定相的研究一直是 IC 的热点, 每年匹兹堡会都有新的分离柱推出^[15~20]。在离子交换分离中, 溶质离子对固定相的亲合力主要与溶质的电荷、离子半径和疏水性有关; 在离子排斥色谱中, 溶质离子对固定相的亲合力主要与其 pK_a 有关。在选定分离柱和检测器之后, 可由选择淋洗液的种类和浓度以及梯度来改变选择性。用电导检测器时, 抑制技术是很重要的, 因为可能为干扰源的待测离子的反离子 (如测 NaCl 中 Cl^- 时, Na^+ 为反离子, 测 NH_4NO_3 中 NH_4^+ 时, NO_3^- 为反离子) 在抑制反应中将分别与 H^+ 或 OH^- 交换, 进入废液。选用溶质特性检测器以改善某些复杂样品分析的选择性, 如 Cl^- 无紫外吸收, 而 NO_3^- 和 NO_2^- 有强的紫外吸收, 选用紫外-可见检测器可方便地检测高浓度 Cl^- 中的 NO_2^- 和 NO_3^- 。柱后衍生方法的发展提高了对金属、多价阴离子、六价铬、溴酸盐等的检测选择性。由于 IC 的选择性, 对样品前处理的要求简单, 一般只做稀释和过滤。

4. 可同时分析多种离子化合物

与光度法、原子吸收法相比, IC 的主要优点是可同时检测样品中的多种成分。只需很短的时间就可得到阴、阳离子以及样品组成的全部信息。例如用 KOH 作淋洗液, 梯度淋洗, 15min 内就可检测 30 多种阴离子, 包括常见无机阴离子, 有机酸和卤氧化物等。

5. 分离柱的稳定性好、容量高

与 HPLC 中所用的硅胶填料不同, IC 柱填料的高 pH 值稳定性允许用强酸或强碱作淋洗液, 有利于扩大应用范围。高交联度树脂在有机溶剂中稳定, 可在淋洗液中加入有机溶剂改善分离的选择性, 缩短分析时间和改善峰形, 还可用有机溶剂清洗柱子以除去有机污染物。高的 pH 值稳定性和有机溶剂可匹配性以及高的柱容量, 简化了样品前处理手续。溶解、稀释和过滤是 IC 中样品前处理的主要内容。

IC 中同时分析多种离子的能力受样品中不同成分之间的巨大浓度差的限制。例如很难同时检测废水样品中的高浓度和低浓度成分, 对这种样品的分析, 常用不同的灵敏度设置或不同的稀释程度作两次或多次进样。20 世纪 90 年代高效高容量柱的研制成功较好地解决了上述部分问题。如用柱容量为 8mmol 的 IonPac CS16 柱于饮用水中常见阳离子的分析, 不需要样品前处理, 一次进样可同时测定 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等离子, 部分离子浓度差高达 10000 倍。

参 考 文 献

- 1 Small H T S, Stevens T S, Baumann W C. Anal Chem, 1975, 47: 1801
- 2 Gjerde D T, Fritz J S, Schmuckler G. J Chromatogr, 1979, 186: 509
- 3 Stillian J, Pohl C A. J Chromatogr, 1990, 499: 249
- 4 Siriraks A, Kingston H M, Riviello J M. Anal Chem, 1990, 62: 1185
- 5 Wojtusik M J, Berthold J, Kaiser E Q, et al. Adv Instrum Control, 1993, 48 (pt. 1): 30
- 6 Haddad P R. Anal Bioanal Chem, 2004, 379: 341
- 7 Small H, Riviello J. Anal Chem, 1998, 70: 2210
- 8 Small H, Liu Y, Avdalovic N. Anal Chem, 1998, 70: 3635
- 9 牟世芬, 刘开录. 离子色谱. 北京: 科学出版社, 1986
- 10 Small H. Ion chromatography. New York: Division of plenum publishing corporation, 1989
- 11 Strong D L, Dasgupta P K, Friedman K, et al. Anal Chem, 1991, 63: 480
- 12 Rubin S, Stillian J, Barreto V, et al. J Chromatogr, 1993, 640: 109
- 13 Dasgupta P. J Chromatogr Sci, 1989, 27: 422
- 14 Buchberger W. J Chromatogr, 1988, 439: 129
- 15 Saini C, Pohl C, Narayanan L. An Improved Ion Exchange phse for the Determination of Fluoride and other Common Anions by Ion Chromatography. New Orlenans; Presentation at Pittsburgh Conference, 1995, LA. USA
- 16 Woodruff A, Pohl C, Bordunov A, et al. J Chromatogr A, 2002, 956: 35
- 17 Weiss J, Reinhard S, Pohl C, et al. J Chromatogr, 1995, 706: 81
- 18 Haddad P R, Jackson P E. Trends Anal Chem, 1993, 12: 231
- 19 Sarzanini C. J Chromatogr A, 2002, 956: 3
- 20 Woodruffm A, Christopher A Pohl, Andrei Bordunov, et al. J Chromatogr A, 2003, 997: 33