

离子色谱方法及应用

高迎新

离子色谱（简称 IC-Ion Chromatography）是高效液相色谱（简称 HPLC-High Performance Liquid Chromatography）的一种，是用于分离能在水中解离成有机和无机离子的一种液相色谱方法。从 20 世纪 70 年代中期间世以来，很快成为水溶液中阴、阳离子的重要分析手段。应用范围从分析水中常见的阴、阳离子和有机酸类，发展到分析极性有机化合物以及生物样品中的糖、氨基酸、肽、蛋白质等。

一、离子色谱方法的特点

对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 射线荧光分析等。而对于阴离子的分析长期以来缺乏快速灵敏的方法。一直沿用经典的容量法、重量法和光度法等。这些方法操作步骤冗长费时，灵敏低且易受干扰。而发展起来的离子色谱克服了以上缺点，具有快速、灵敏度高、选择性好、可同时测定多组分的优点。可以说，离子色谱对阴离子的分析是分析化学中的一项新突破。

1 快速、方便 对 7 种常见阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ）和六种常见阳离子（ Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ）的分析时间小于 10min。如采用高效分离柱对上述七种常见阴离子的分离时间只需 3min。

2 灵敏度高 离子色谱分析的浓度范围为 $\mu g/L \sim mg/L$ 。当进样量为 50 μl 时，常见阴离子的检出限小于 10 $\mu g/L$ 。如增加进样量并采用小孔径柱（2mm 直径）或在线浓缩时，检出限可达 $10^{-12}g/L$ 。

3 选择性好 IC 法分析无机和有机阴、阳离子的选择性主要由选择适当的分离和检测系统来达到的。由于 IC 的选择性，对样品的前处理要求简单、一般只需做稀释和过滤。

4 可同时测定多种离子化合物 与光度法、原子吸收法相比，IC 的主要优点是只需很短的时间就可同时检测样品中的多种成分。

5 分离柱的稳定性好、容量高 IC 中苯乙烯/二乙烯苯聚合物是应用最广的填料。这种树脂的高 pH 稳定性允许用强酸或强碱作淋洗液，有利于扩大应用范围。样品分析时，溶解、稀释和过滤是前处理的主要工作。

二、离子色谱系统的组成

IC 系统的构成主要由流动相传送部分、分离柱、检测器和数据处理单元四个部分组成（见图 1 为化学抑制型离子色谱工艺流程）。其中，分离柱是离子色谱的最重要部件

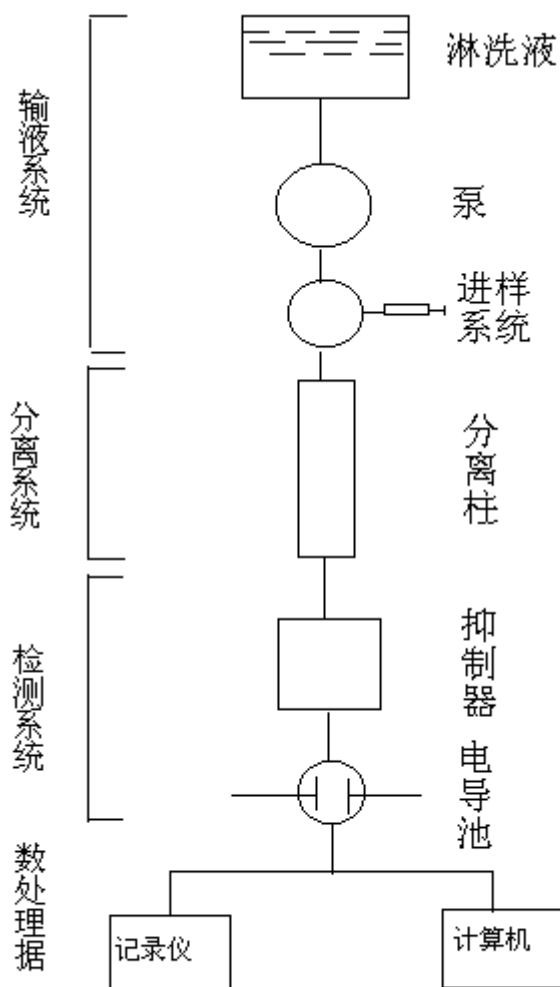


图1 双柱型离子色谱仪流程示意图

之一。高效柱和特殊分离柱的成功研制是离子色谱迅速发展的关键。而对于抑制型检测器，抑制器是关键部件，高的抑制容量、低的死体积，能自动连续工作，不用有害的化学试剂是现代抑制器的主要特点。

一个理想的检测器，对不同的样品，在不同浓度及各种淋洗条件下均能准确、及时、连续地反应色谱峰的变化。为实现上述要求，检测器应具备较高的灵敏度、较宽的定量检测范围，较好的选择性和重现性。

离子色谱常用的检测方法可以分为两类：即电化学法和光学法。电化学检测器有三种，即电导、安培和积分安培（包括脉冲安培）。

其中，电导检测器应用的最广泛。电导检测器又可分为抑制型（两柱型）和非抑制型（单柱型）两种。由于抑制型能够显著提高电导检测器的灵敏度和选择性已逐渐成为电导检测器的主流。而光学法主要是紫外—可见光和荧光检测器。

电导检测器 按照 Kohlraush 定律，电解液在一定的电场作用下，溶液的电导率与其浓度是成正比的。此检测器主要用于测定无机阴、阳离子离子（ $pK_a < 7, pK_b < 7$ ）、部分极性有机化合物，如一些羧酸类。各种强酸、强碱的阴、阳离子如氯离子、硫酸根、三氟乙酸、钠离子和钾离子在电导检测器上都有很好的灵敏度。一些弱酸离子由于其不完全电离，测定的灵敏度较低。通常可通过改变流动相的 pH 来提高灵敏度。我们熟知的有

机酸不管是带有羧基、磺酸基或膦酸基官能团，其 pK_a 均在 4.75 以下，因此都有很好的检出效果。

安培检测器 是一种用于测量电活性分子在工作电极表面氧化或还原反应时所产生的电流变化的检测器。常用于分析那些离解度低，用电导检测器难于检测或根本无法检测的 $pK > 7$ 的离子。直流安培检测器具有很高的灵敏度，可以测定 $\mu\text{g/L}$ 级无机和有机离子，如与环境有关的阴离子、硫化物、氰化物、As、卤素、肼和各种酚。积分安培和脉冲安培检测器则主要测量醇、醛、胺和含硫基团、糖类有机化合物和硫化物。

紫外—可见光吸收和荧光检测器 它具有选择性好、应用面广、灵敏度高的优点，其应用范围越来越广泛。紫外—可见光检测器的基本原理是以郎伯—比尔定律为基础的。UV-Vis 检测器在离子色谱中最重要的应用是通过柱后衍生技术测量过渡金属和镧系元素。以吡啶 2, 6-二羧酸或草酸为淋洗液可分离过渡金属，经分离后，34 种过渡金属可与显色剂 4-间苯二酚发生衍生反应。同时，还可对一些元素的不同氧化态进行检查，如 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ 。

荧光检测器是通过测定分子中电子能级跃迁时发射出的荧光强度来表征物质的浓度。可用于测定铵离子、伯胺、多胺和肽。

离子色谱检测器的选择，主要的依据是被测定离子的性质、淋洗液的种类等。同一种物质有时可以用多种检测器进行检测，但灵敏度不同。离子色谱常用检测器的主要应用范围见表 1。

表 1 离子色谱中的主要检测器的应用范围

检测方法	检测原理	应用范围
电导法	电导	$pK_a < 7$; $pK_b < 7$ 的阴、阳离子
安培法	在电极上产生氧化还原反应	CN^- , S_2^- , I^- , SO_3^{2-} , 氨基酸, 醇, 醛, 单糖、寡糖、酚、有机胺、硫醇
紫外/可见光检测器	紫外/可见光吸收	在紫外或可见光区域有吸收的阴、阳离子和在柱前柱后衍生反应后具有紫外或可见光吸收的离子或化合物, 如过渡金属、二氧化硅等。
荧光	激发和发射	铵、氨基酸

三、离子色谱的分离方式

按照分离机理，离子色谱可分为高效离子交换色谱 (HPIC)、离子排斥色谱 (HPIEC) 和离子对色谱 (MPIC) 三种。用于三种分离方式的柱填料的树脂骨架都是苯乙烯和二

乙烯苯的共聚物。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。

高效离子交换色谱 HPIC 的分离机理主要是离子交换，是基于离子交换树脂上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的离子之间进行的可逆交换。依据不同离子对交换剂的不同亲和力而被逐渐分离。它是离子色谱的主要分离方式，用于亲水性阴、阳离子的分离。如以 NaOH 为淋洗液分析水体中阴离子时，先用淋洗液平衡阴离子交换分离柱，再将样品带入。样品进入后，待测离子将阴离子交换树脂上 OH⁻根置换下来，并暂时而选择地保留在固定相上。随后，被保留的待测阴离子依据与树脂亲和力的差别，而由弱到强逐渐被洗脱下来，从而达到分离的目的。经分离柱分离之后，如洗脱液直接进入电导池时称非抑制型离子色谱，如洗脱液先通过抑制器，再进入电导池称抑制型离子色谱。相比而言，抑制型离子色谱具有更高的灵敏度。抑制器主要起到降低淋洗液的背景电导和增加被测离子的电导值，改善信噪比的作用。通过抑制器后，淋洗液被中和成电导值很小的水，而被测样品转化成相应的酸或碱，大大地提高了被测样品的灵敏度。为了减弱抑制器填充树脂再生时外来的干扰，自动再生连续工作的抑制器是目前最先进的抑制器。

高效离子交换色谱可以分析弱保留阴离子，主要包括 F⁻、一价无机阴离子、一元羧酸和一些弱离解组分，如 HCO₃²⁻、CN⁻、和 S²⁻等。同时，还可分析易极化的无机阴离子，如 I⁻，SCN⁻，ClO₄⁻，S₂O₃²⁻，以及含氧金属阴离子 MoO₄²⁻、WO₄²⁻、CrO₄²⁻和多聚磷酸盐等。对小分子的有机酸类也有很好的分析效果。利用离子交换色谱分析碱金属、碱土金属和胺类是最常用的方法。在测定过渡金属和重金属方面，柱后衍生光度法的成功应用，显著地改进了重金属和过渡金属的分析方法，使得 IC 成为一种广泛应用的多元素分析方法。它不仅可同时分析多种元素，还可同时检测元素的不同价态。使得 IC 成为复杂体系中重金属和过渡金属分析的有效方法。

利用 IC 法测定重金属和过渡金属时，首先，在淋洗液中加入一定的络合剂，使得待测金属与其发生络合反应而降低金属离子的活性，进而使其能在分离柱上有效分离。经分离柱分离后金属离子与连续加入的显色剂发生显色反应，生成可用分光光度法测定的带发色基团的衍生物。

离子排斥色谱 由于 Donnan 排斥，完全离解的强电解质受排斥而不被固定相保留，而未离解的化合物不受 Donnan 排斥，能进入树脂的内微孔，分离是基于溶质和固定相

之间的非离子性相互作用。被分离的化合物再经过不同检测器的测定，可成功地分析无机弱酸(如：硼酸、氟、亚砷酸、氢氰酸、氢碘酸、硅酸、亚硫酸和碳酸)和大量有机酸，也可用于醇类、醛类的分析。

离子对色谱 在流动相中加入一种与待分离的离子电荷相反的离子，使其与待测离子生成疏水性化合物。经分离柱分离后，再用不同的检测器进行测定。可用于分离一般阴离子和金属络合物，也可分离多种胺类，并对阴、阳离子类的表面活性剂有较好的分离效果。

四、离子色谱的应用

作为近 20 年来发展最快的技术这一，离子色谱的应用已渗透到众多领域。应用范围从分析水中常见阴、阳离子和有机酸，发展到分析极性化合物、氨基酸、糖、重金属和过渡金属及不同氧化态。作为一种有效的痕量分析手段，由于其具有简便、高效、高灵敏度和重现好的特点，离子色谱已在许多领域代替了传统的化学分析方法，如蒸气锅中痕量 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、和 SiO_3^{2-} 以及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子分析，已经广泛采用离子色谱法。另外，离子色谱在环境、食品、卫生、石油开发、石油化工、饮用水、高纯水和水文地层方面已得到广泛应用。

离子色谱在分析饮用水水质方面，除能对十三种常见阴、阳离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 的快速分析外，还可对已被美国 EPA 列入饮用水必测项目（国内正着手制定相关标准）的消毒副产物：亚氯酸根、次氯酸根、氯酸根、溴酸根、溴化物等进行准确得定量。同时，还可分析氰化物、不同价态的铬、二氧化硅、部分重金属，有机酸类。对于水处理中常用的混凝剂 Al 和 Fe 的残留浓度也能准确测定。

经过多年的应用，离子色谱已逐渐被国内外分析领域所接受，并被一些国际上有影响的机构确定为标准分析方法或推荐方法。它是一种很有发展前途的分析方法。

Metrohm 732 离子色谱仪与 DX-600 主要性能的对比

	732	DX-600
1	分析中需大量使用的洗脱液可在实验内自行配制，运行成本较低。	需厂家专一的洗脱液，且价格较高 USD2000，较高的运行成本。同时每年需更新淋洗液发生系统。
2	IC 的核心部件再生抑制器使用寿命可达 7-8 年，在有机溶剂中性能稳定，并对较高压力和金属有很强的适应性。	抑制器使用寿命短，仅 1-2 年，且对有机溶剂、高压和金属适应性差
3	电导检测器的测定范围较大 0~10000um/cm	测定范围为 0~5000um/cm
4	对阴、阳离子都可以测定，并都有很高的灵敏度，可达到 ppt 级	对阴、阳离子都可以测定，并都达到 ppt 级有一定的难度
5	流动相输送泵为双活塞泵，具有运行平稳较好的准确度和精确度。分析重现性的离解，但在 IC 分析中并未显示出其优秀，灵敏度可达 ppt 级。	四元梯度的引入，目的是增强难分离物质，反而大大增加了设备投资。
6	不需外接气源增加进样压力	需外接气源增加进样压力