

离子色谱基本理论和应用

离子色谱发展史

- ◆ 1975年在Dow Chemical的H. Small等人发表的第一篇离子色谱方面的论文在美国分析化学上
- ◆ 在七十年代中期，戴安公司成立专门从事离子色谱的生产 (Dow Ion Exchange)
- ◆ 79年在美国衣阿华州大学的J. S. Fritz等人，建立了单柱型离子色谱，许多其它公司生产了离子色谱。
- ◆ 2002年澳大利亚P. R. Haddad在离子色谱等分离科学领域的贡献获得马丁色谱科学金奖



离子色谱基本原理及概述

什么是离子色谱？

◆ 利用色谱技术测定离子态物质的方法

色谱：用于分析的一种分离技术

离子态物质：在水溶液中电离，具有 + 或 - 电荷的元素

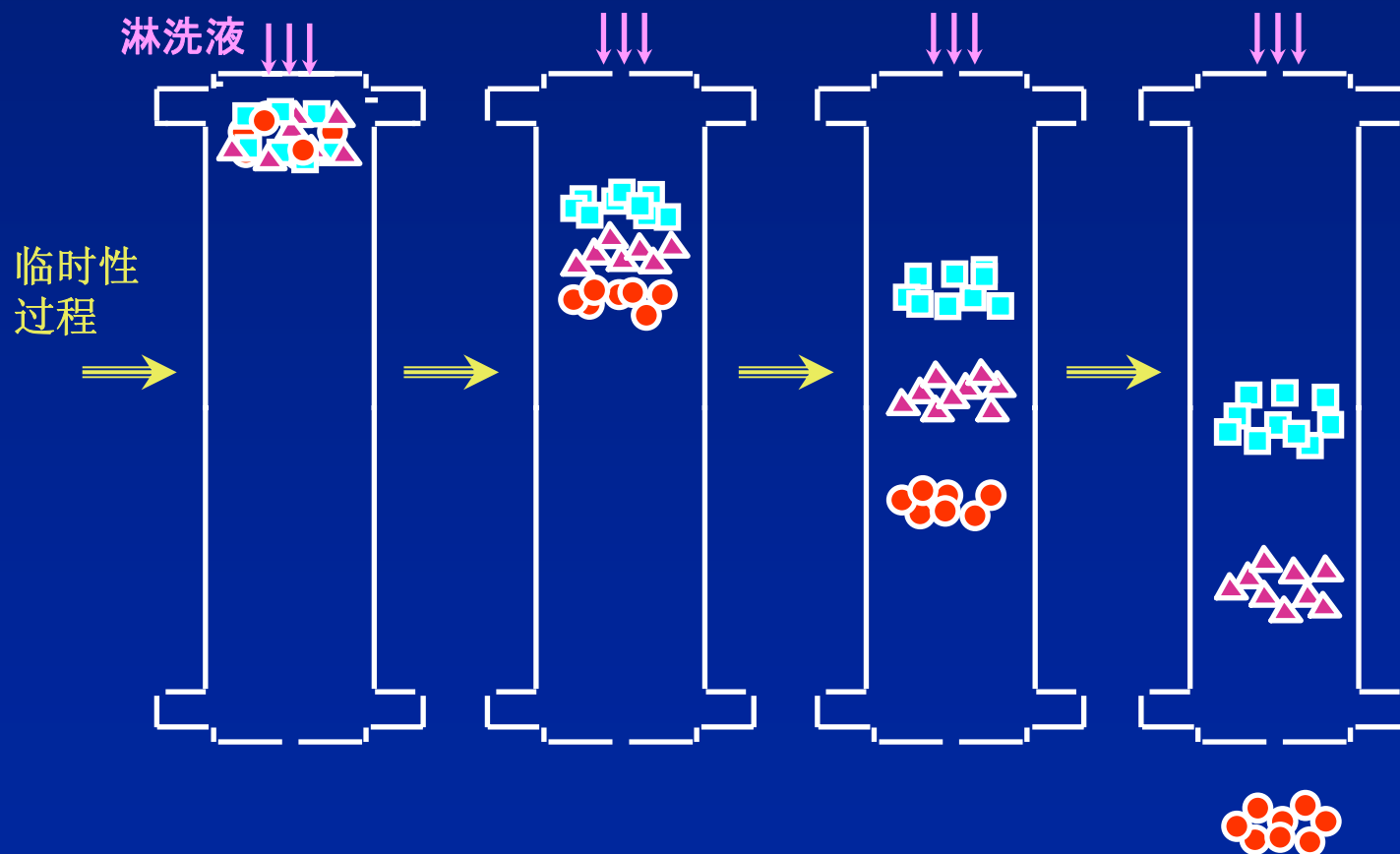
- 阴离子： Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4
- 阳离子： Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+}
- 有机化合物：有机酸、有机碱等

色 谱

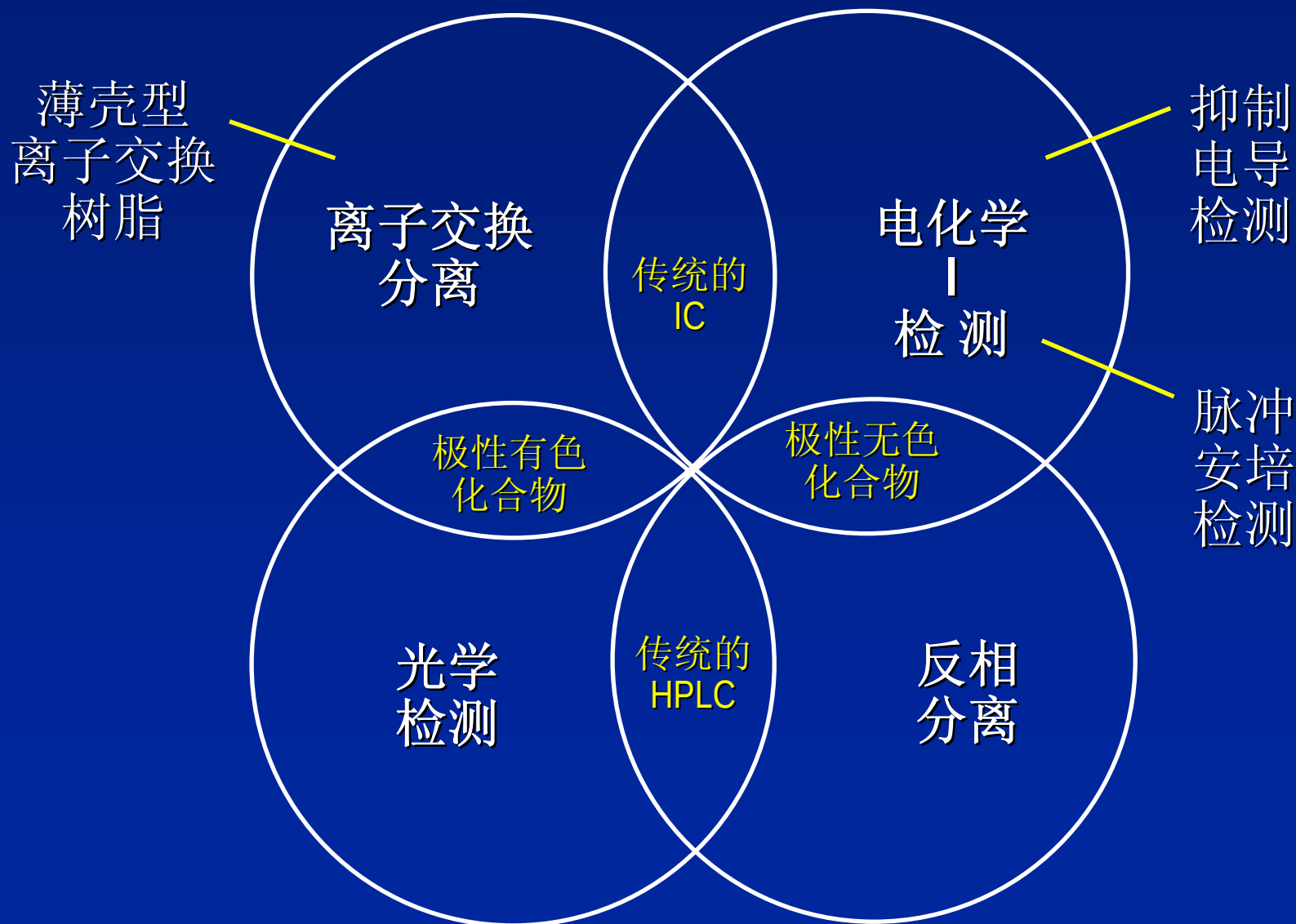
- ◆ 气相色谱 (气—固分离, 流动相为载气)
- ◆ 液相色谱 (液—固分离, 流动相为液体)
 - HPLC (主要分离非极性的有机化合物)
 - IC (主要分离极性和部分弱极性的化合物)

色谱分离

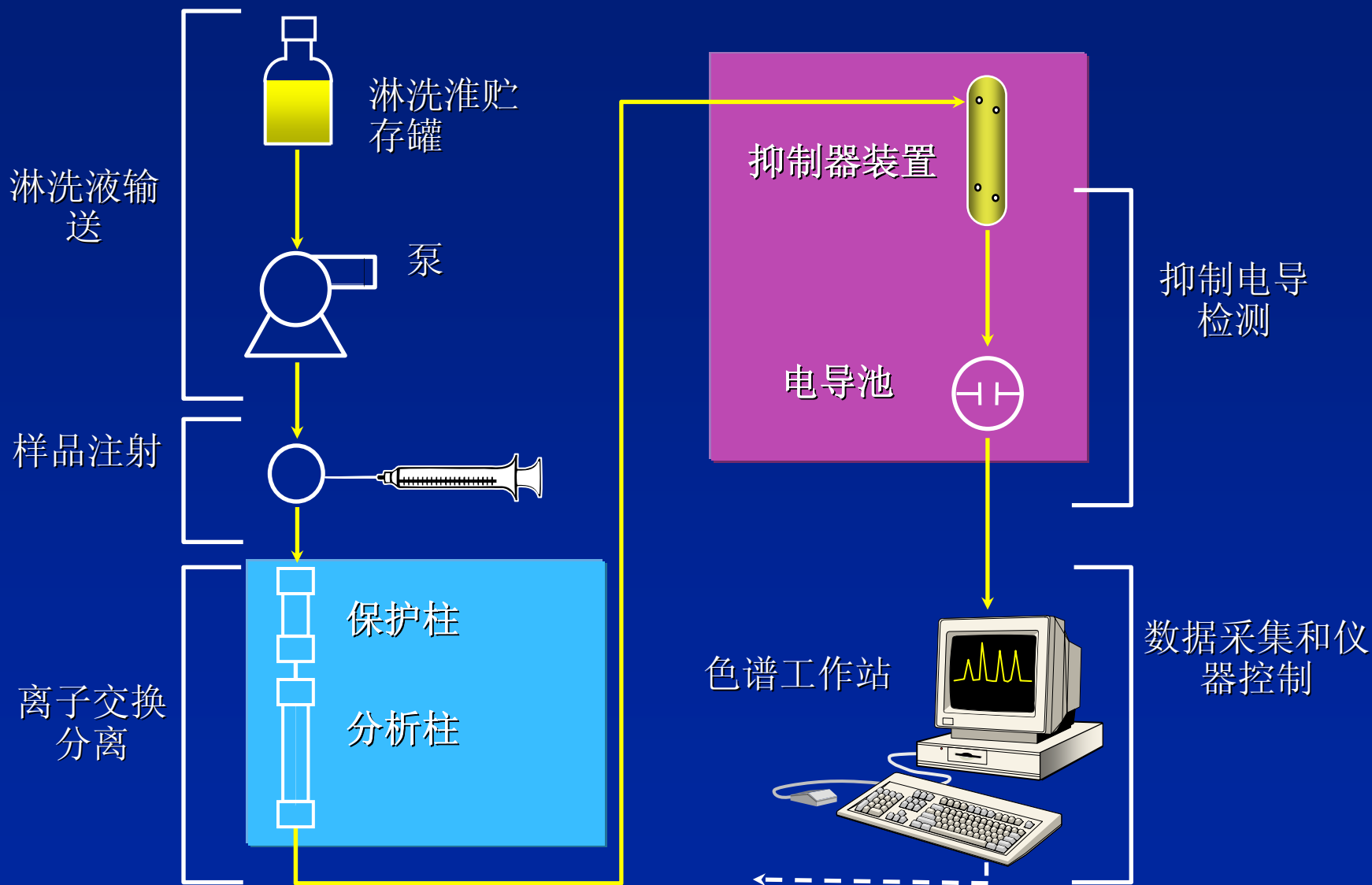
■ 慢
▲ 中等
● 快



IC和HPLC之间的相关性



离子色谱系统构成



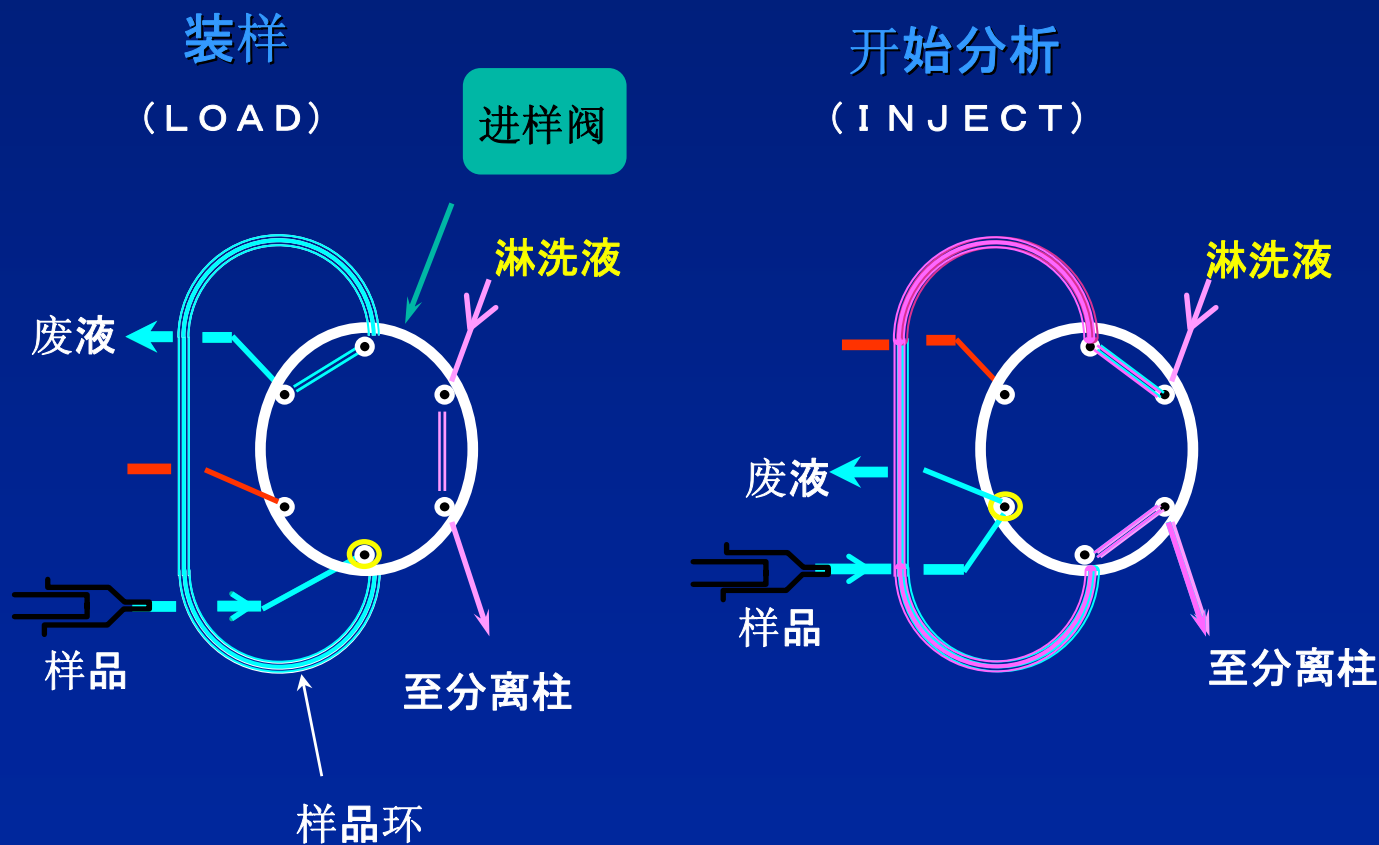
离子色谱的特点

- ◆ 不同的操作者都可得到好的样品分析重现性
- ◆ 经过稀释、过滤后可以测定多种样品
- ◆ 多价态可氧化元素(NO_2^- & NO_3^- , SO_3^{2-} & SO_4^{2-} etc.),
- ◆ 不同价态和形态的离子(Fe^{3+} & Fe^{2+} , Cr^{3+} & Cr^{6+} etc.)
- ◆ 可单独测定某种离子. (通常为同时测定)

离子色谱的基本构成

- ◆ 输液系统： 泵
- ◆ 样品进样： 样品环进样
- ◆ 分离： 离子交换分离
- ◆ 检测： 电导检测（抑制型）

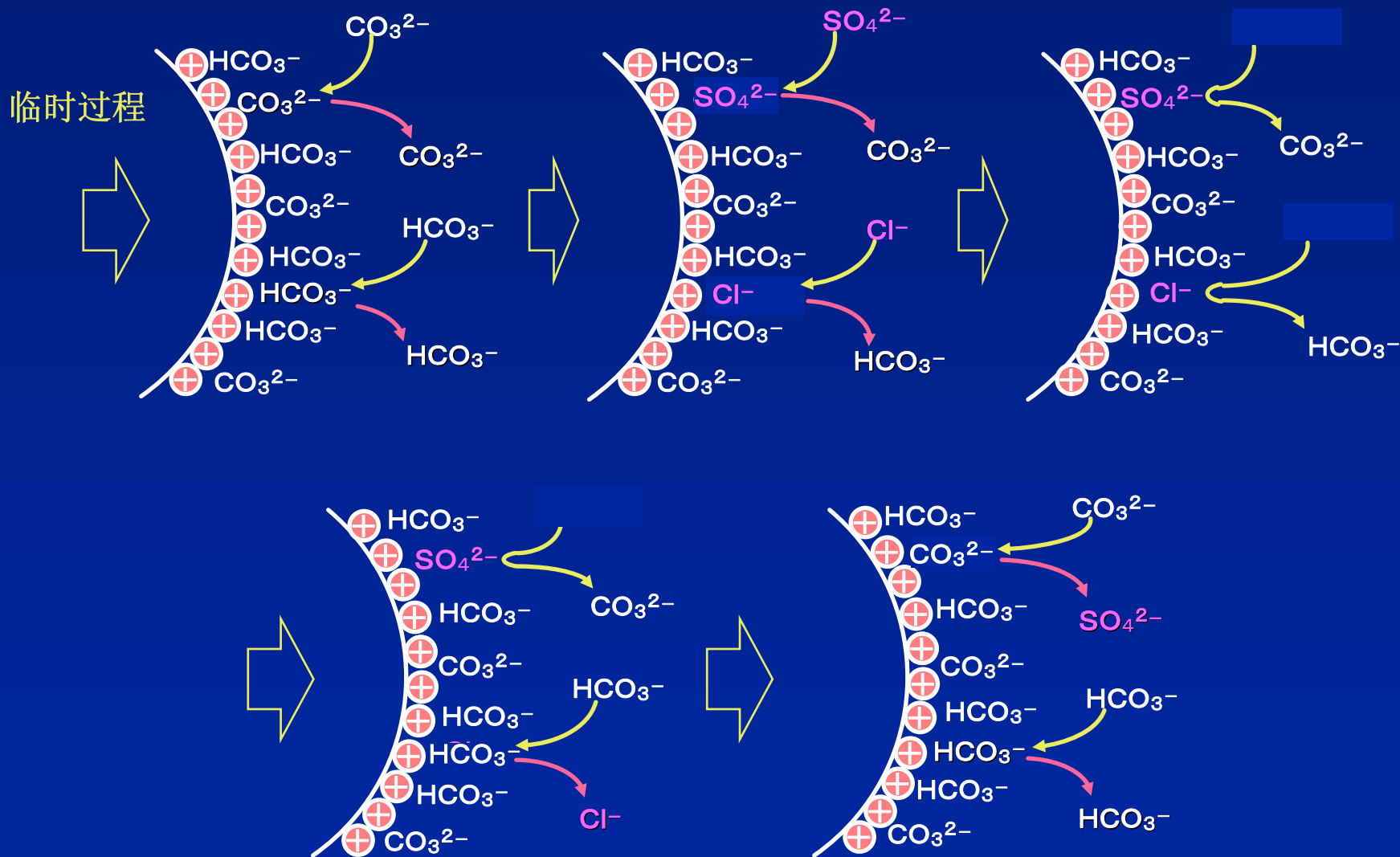
定量环进样



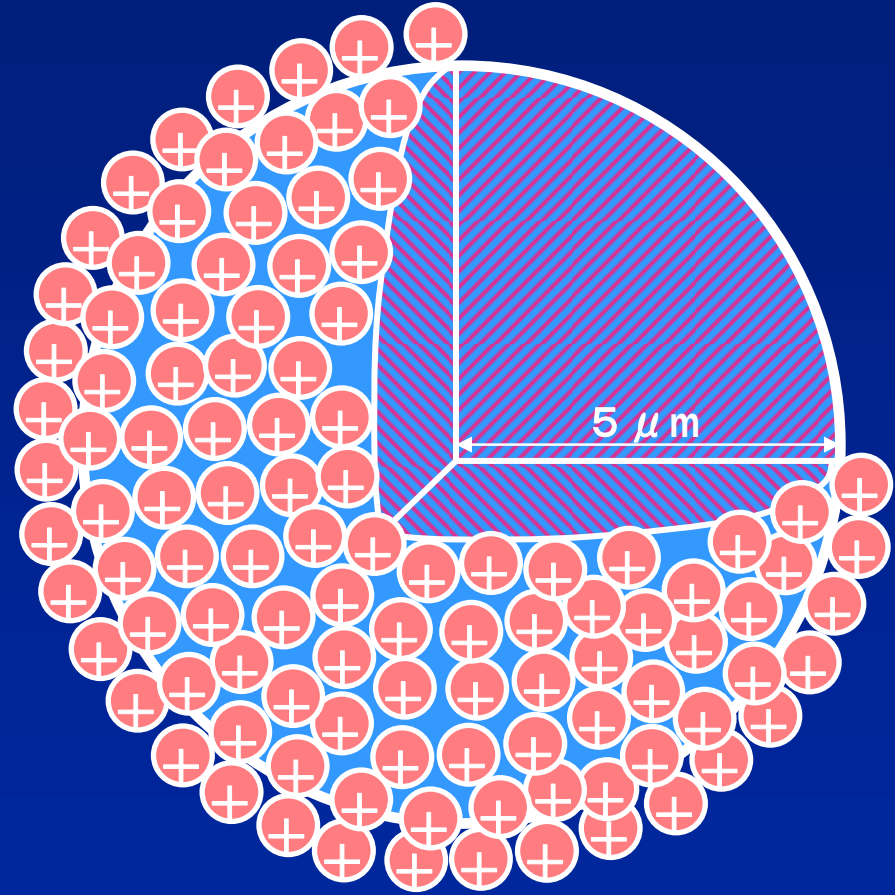
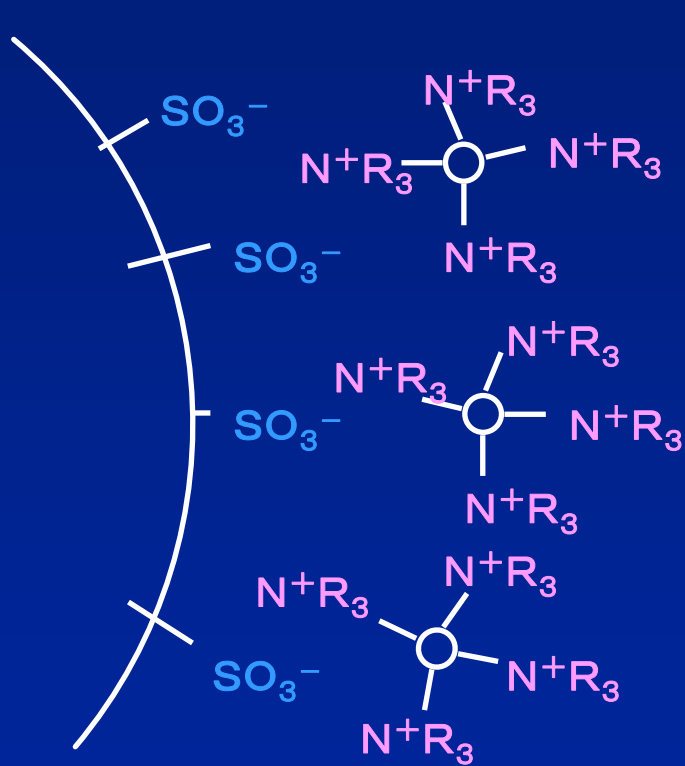
分离的方式

- ◆ 离子交换 : 离子价态和离子半径
- ◆ 离子排斥 : 离解常数 和疏水性
- ◆ 离子对 (RP) : 对离子对试剂的亲合力
离子对化合物的疏水性
- ◆ 反相 : 疏水性

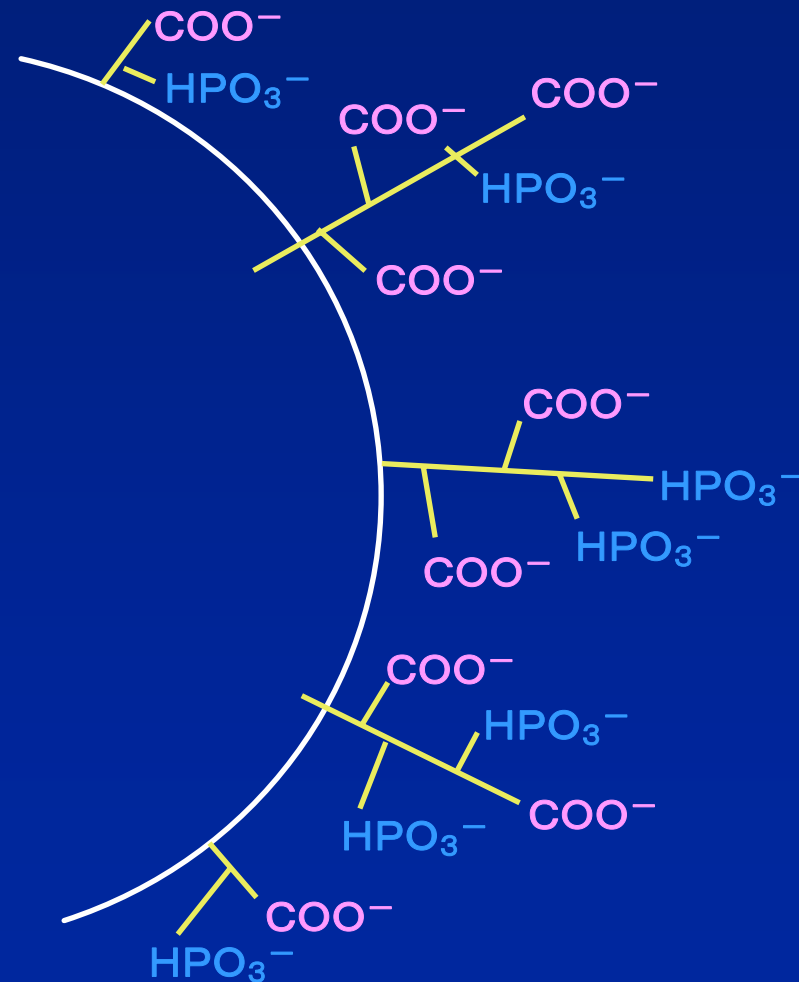
离子交换分离机理



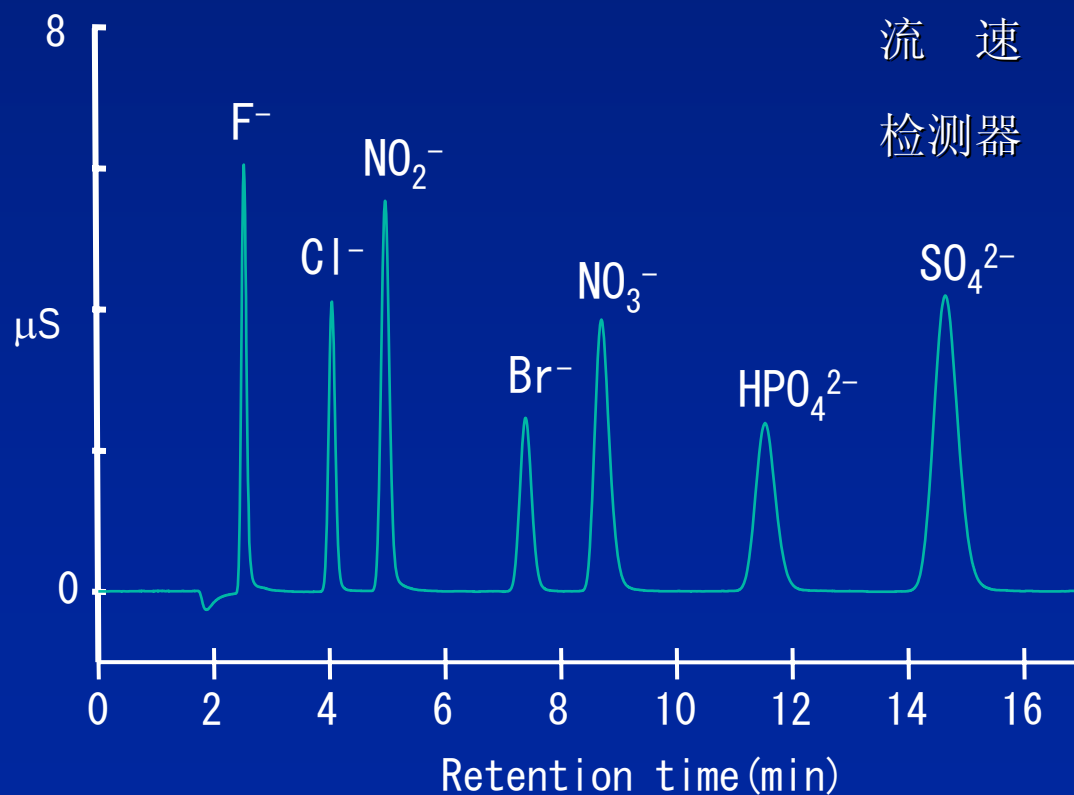
阴离子交换树脂 (乳胶型)



阳离子交换树脂（接枝型）



分离阴离子



色谱柱 : IonPac AG12A / AS12A
检测器 : 2.7mM Na₂CO₃
0.3mM NaHCO₃
流 速 : 1.2mL/min
检测器 : 电导
(自再生抑制循环模式)

分离阳离子

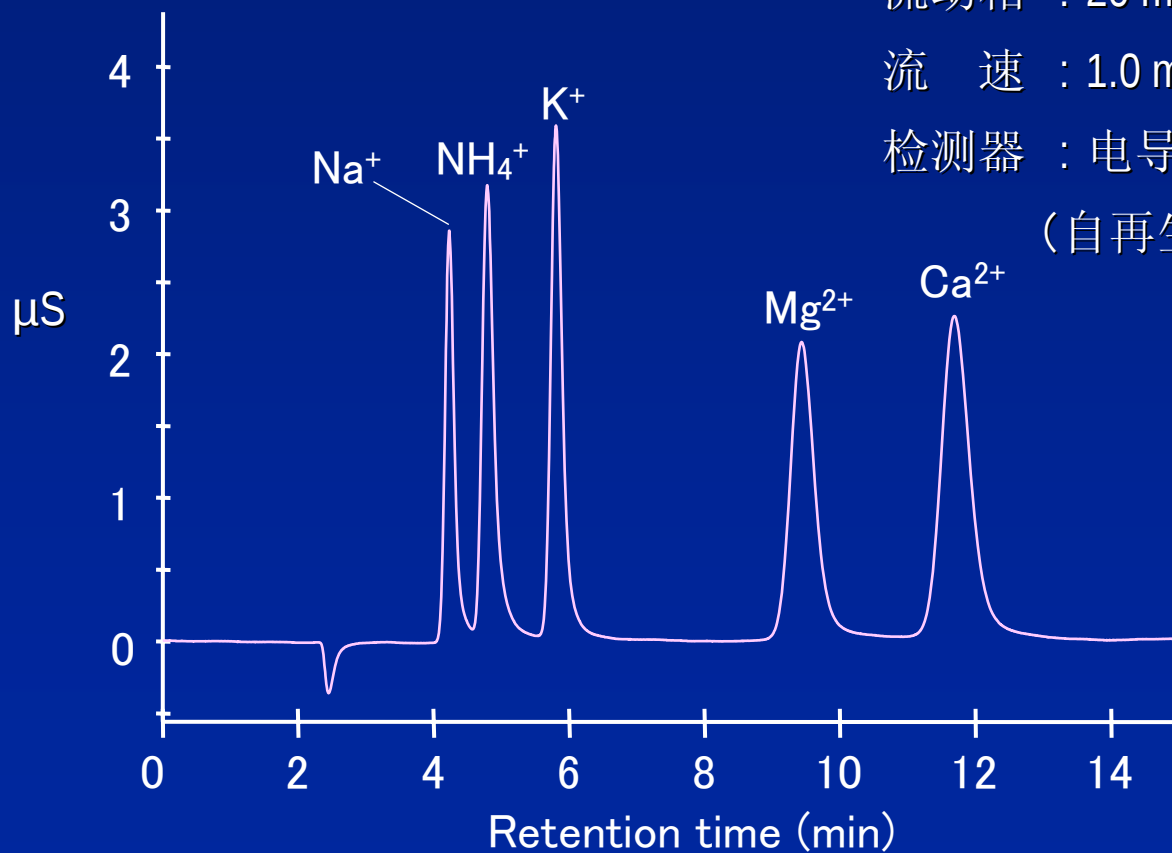
色谱柱 : IonPac CS12A, CG12A

流动相 : 20 mM 甲磺酸

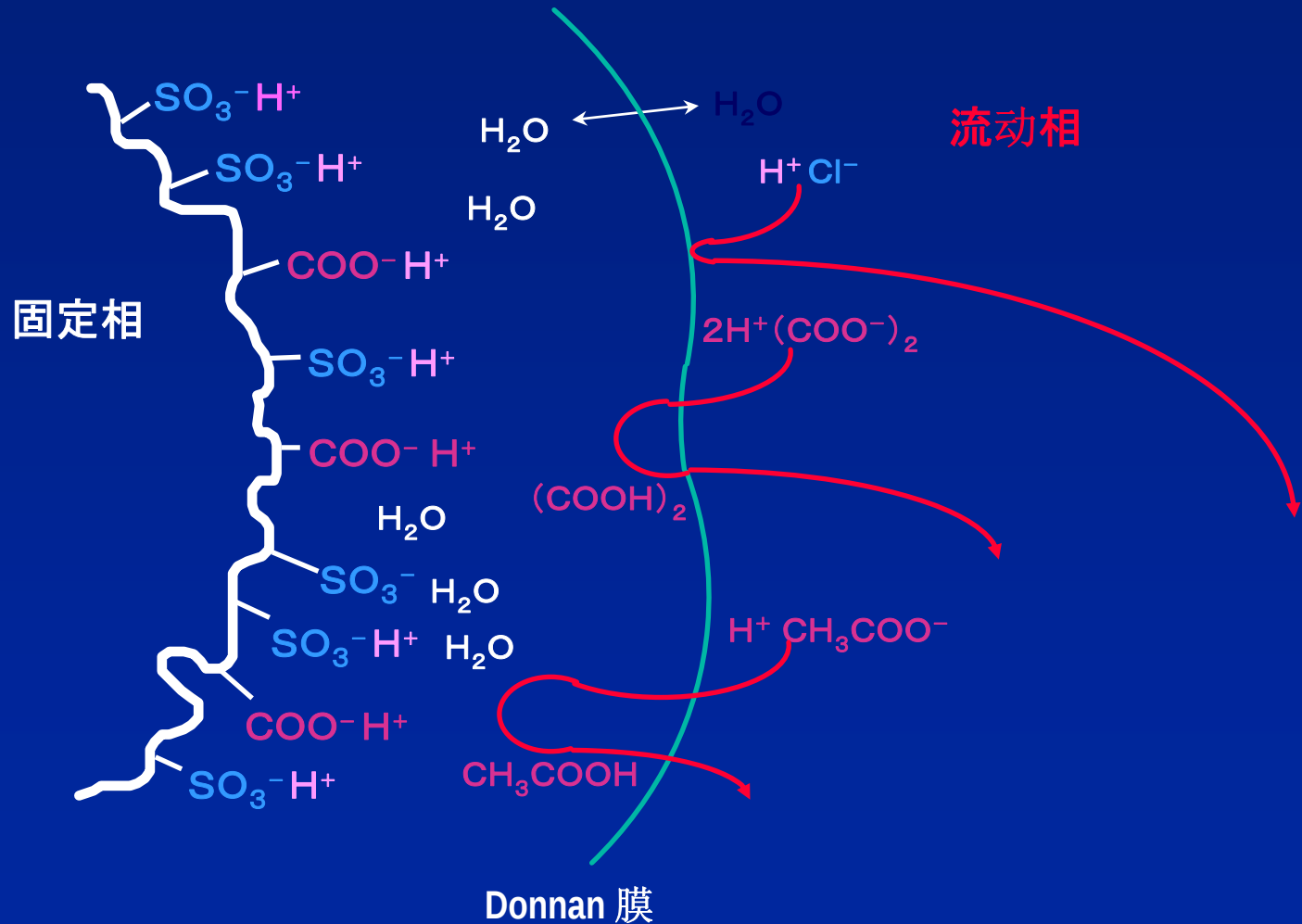
流 速 : 1.0 mL/min

检测器 : 电导

(自再生循环模式)



离子排斥法分离机理



离子排斥色谱法的分离机理

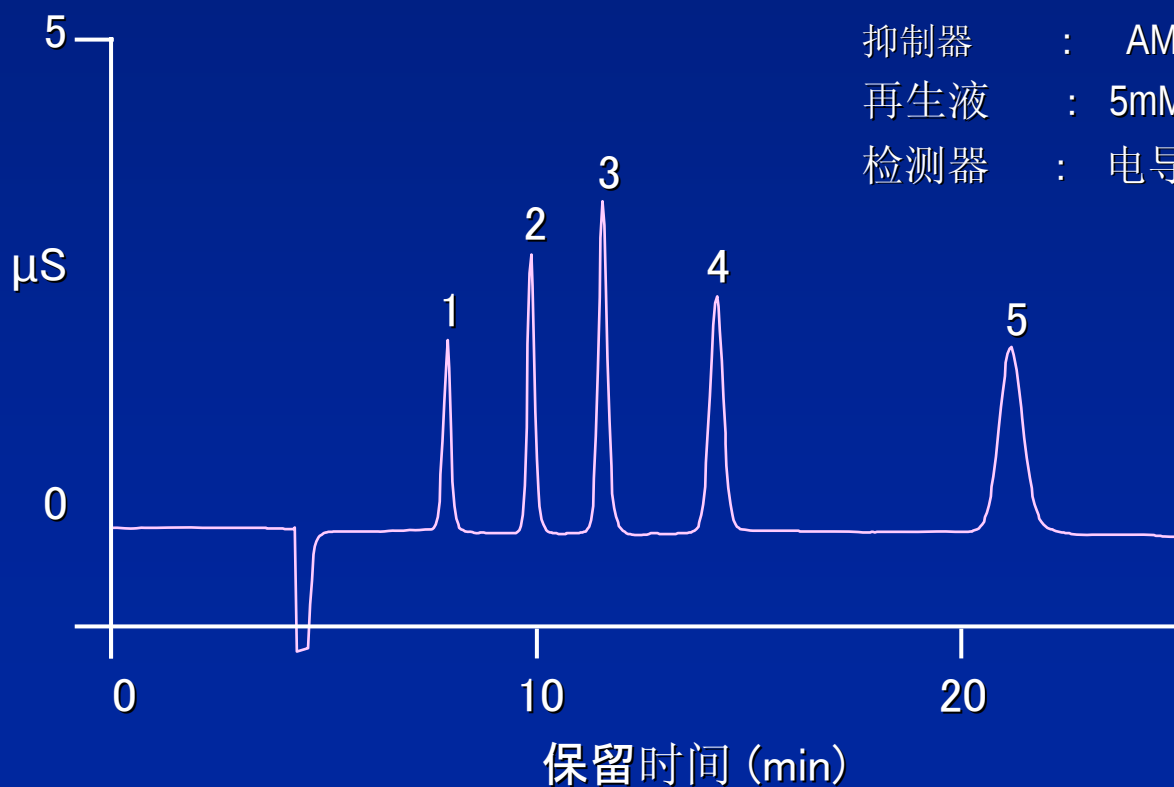
1. Donnan排斥作用 — Donnan膜的负电荷层排斥完全离解的离子型化合物，仅允许未离解的化合物通过

2. 吸附 — 保留时间与有机酸的烷基键的长度有关。通常烷基键越长，其保留时间也越长。

3. 空间排阻 — 与有机酸的分子量大小及交换树脂的交联度有关

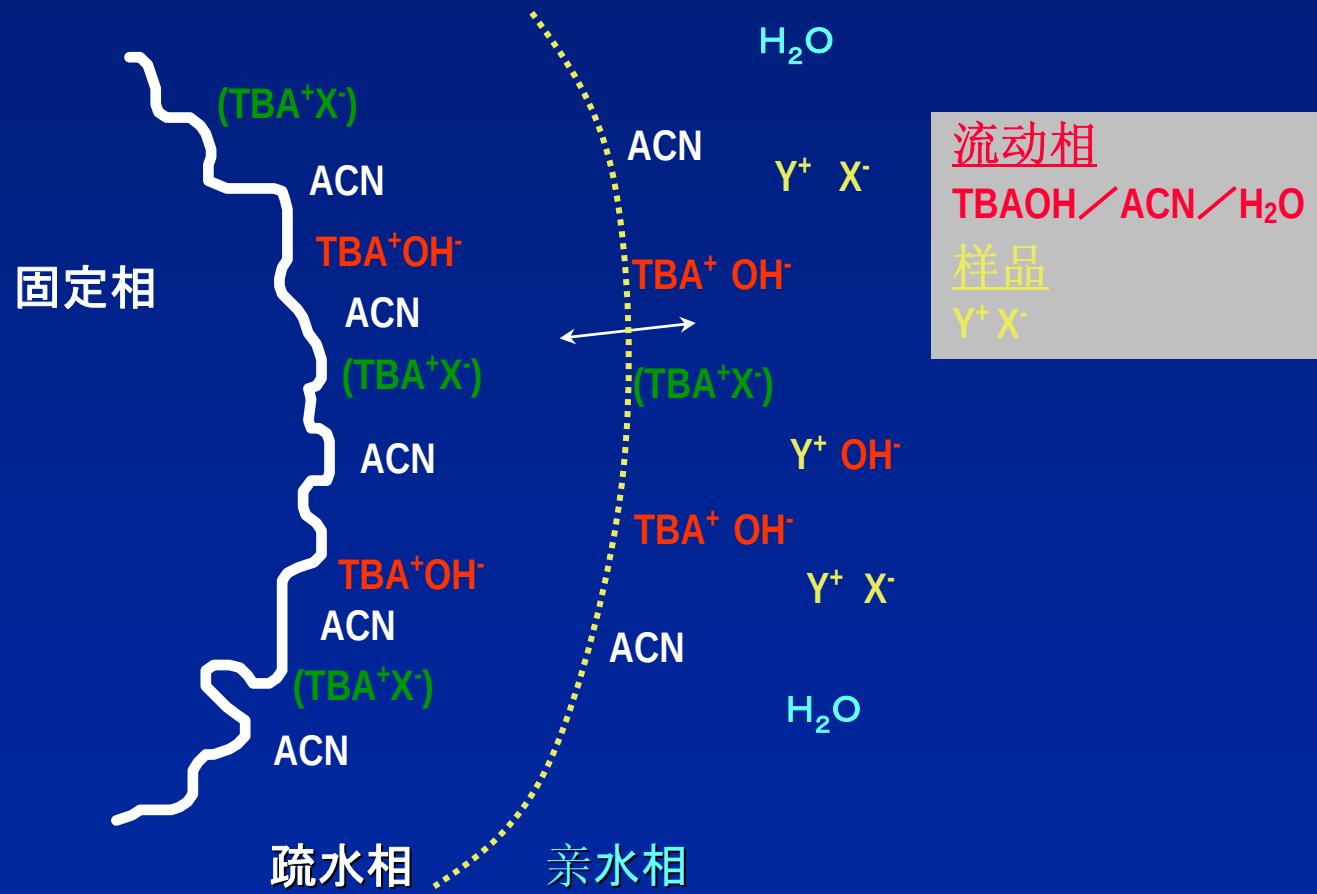
离子排斥法分离有机酸

分离柱 : IonPac ICE AS1
淋洗液 : 0.4 mM 辛基磺酸
流 速 : 1.0 mL/min
抑制器 : AMMS-ICE II
再生液 : 5mM TBAOH / 50mM H₃BO₃
检测器 : 电导



1. 甲酸
2. 乙酸
3. 丙酸
4. 丁酸
5. 戊酸

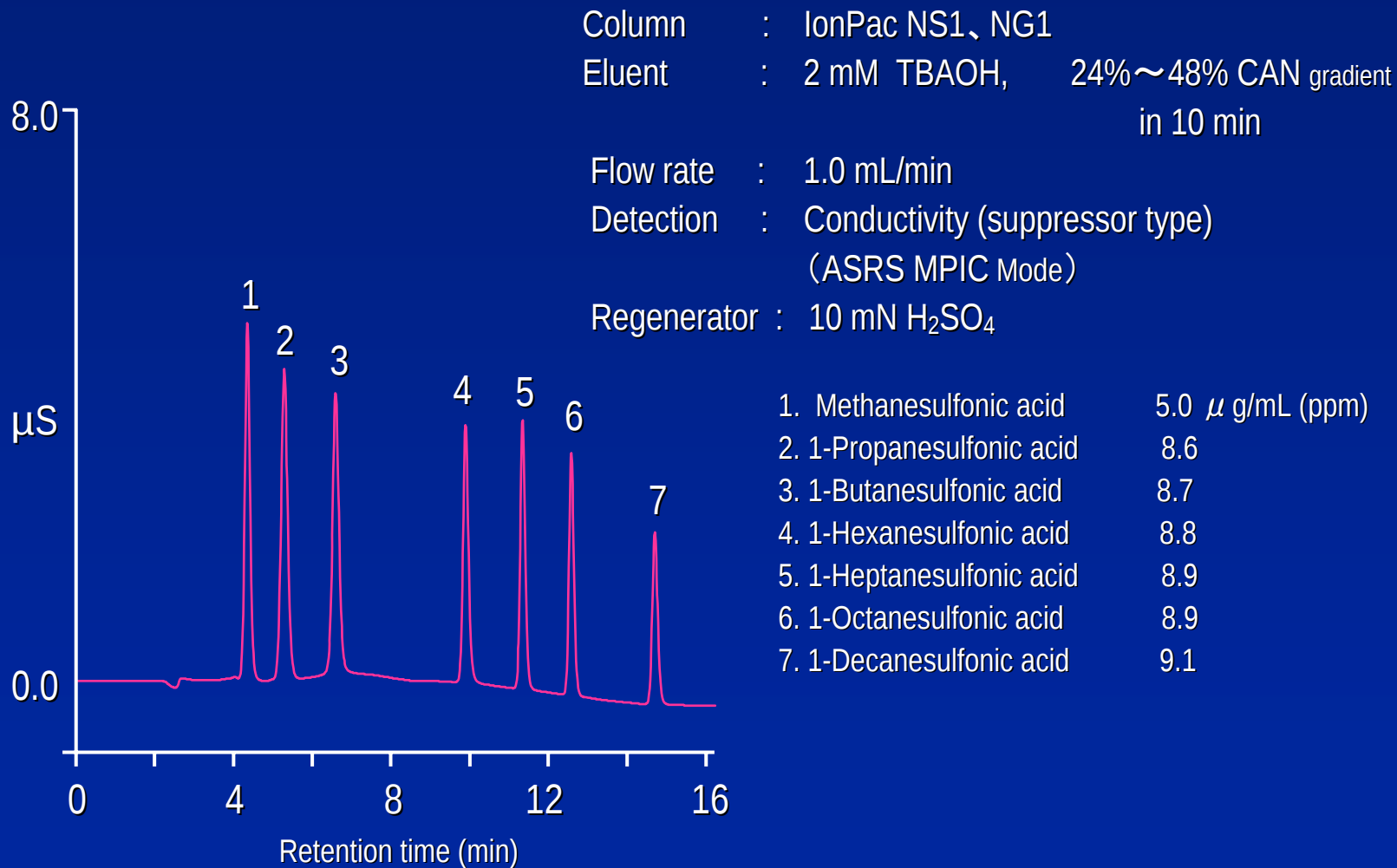
反相离子对（流动相离子色谱）分离机理



反相离子对的分离机理

1. **生成离子对**—待测离子与离子对试剂生成中性“离子对”分布于固定相与流动相之间，其分离类似传统的反相分离
2. **动态离子交换**—离子对试剂的疏水部分吸附于固定相形成动态的离子交换表面，其分离机理类似于离子交换。
3. **离子间相互作用**—除包括以上两种分离机理和固定相表面双电层结构的分离机理。

反相离子对分离测定



检测方式

◆ 电导

- 检测具有电导性化合物的通用型检测器
- 离子色谱最常用的检测器

◆ 电化学(安培法)

- 在特定的条件下可对某些化合物直接进行氧化还原反应

◆ 紫外—可见光度法

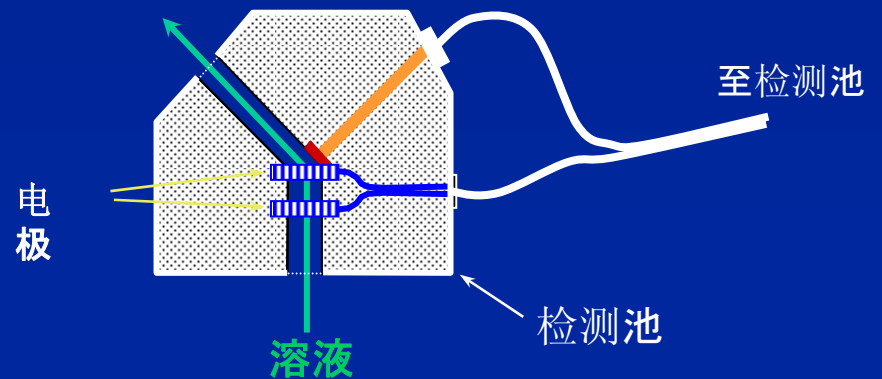
- 紫外直接吸收或可见光光度法测定选择性强
- 可进行柱后衍生

◆ 荧光法

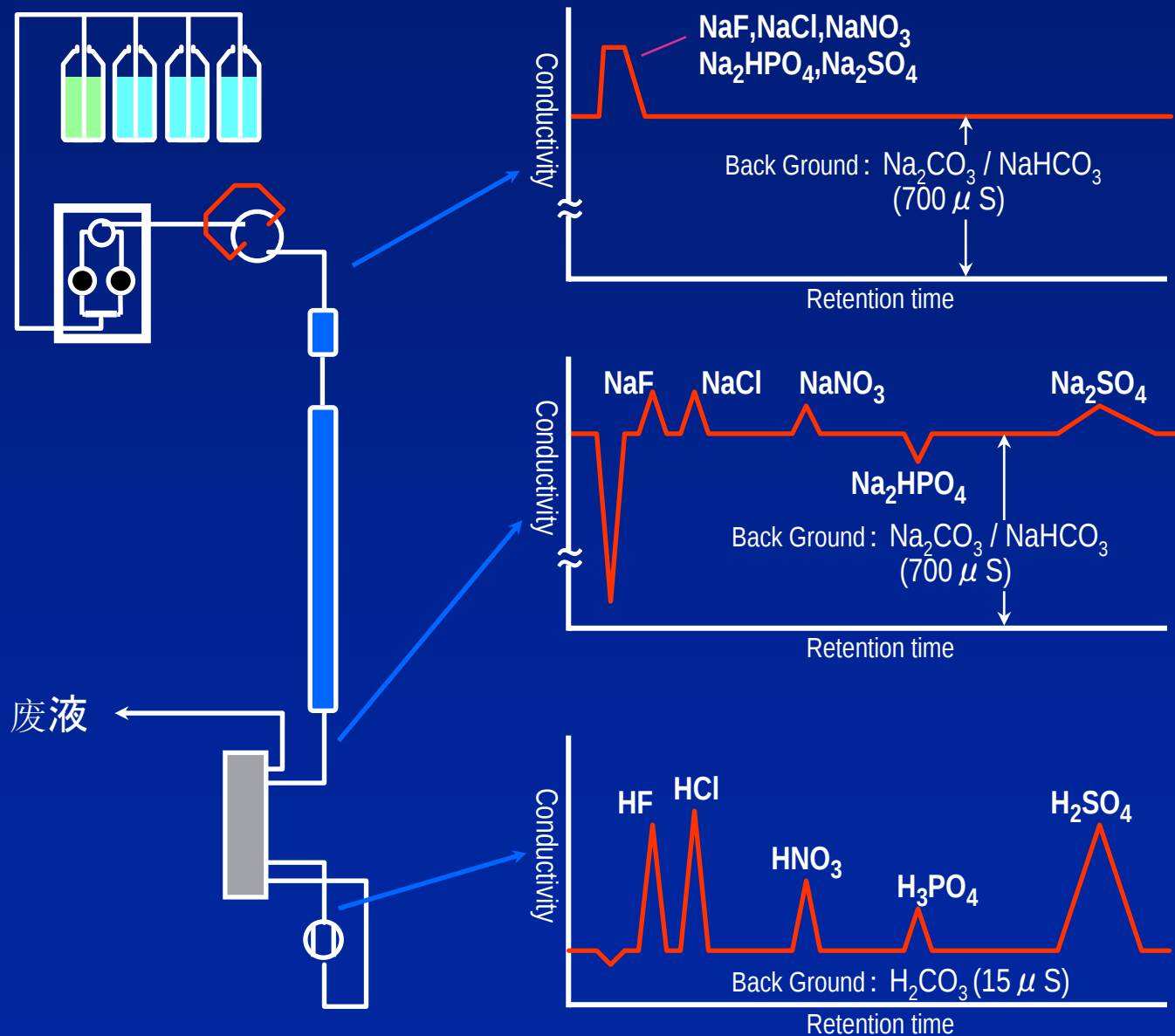
- HPLC

电导检测器

- ◆ 测定溶液流过电导池电极时的电导率
- ◆ 可检测大部分离子型化合物



抑制器的作用



抑制器

- ◆ 安装在电导池之前
- ◆ 提高待测离子的电导率：

提高灵敏度



- ◆ 降低背景电导 (淋洗液)：

减少噪音



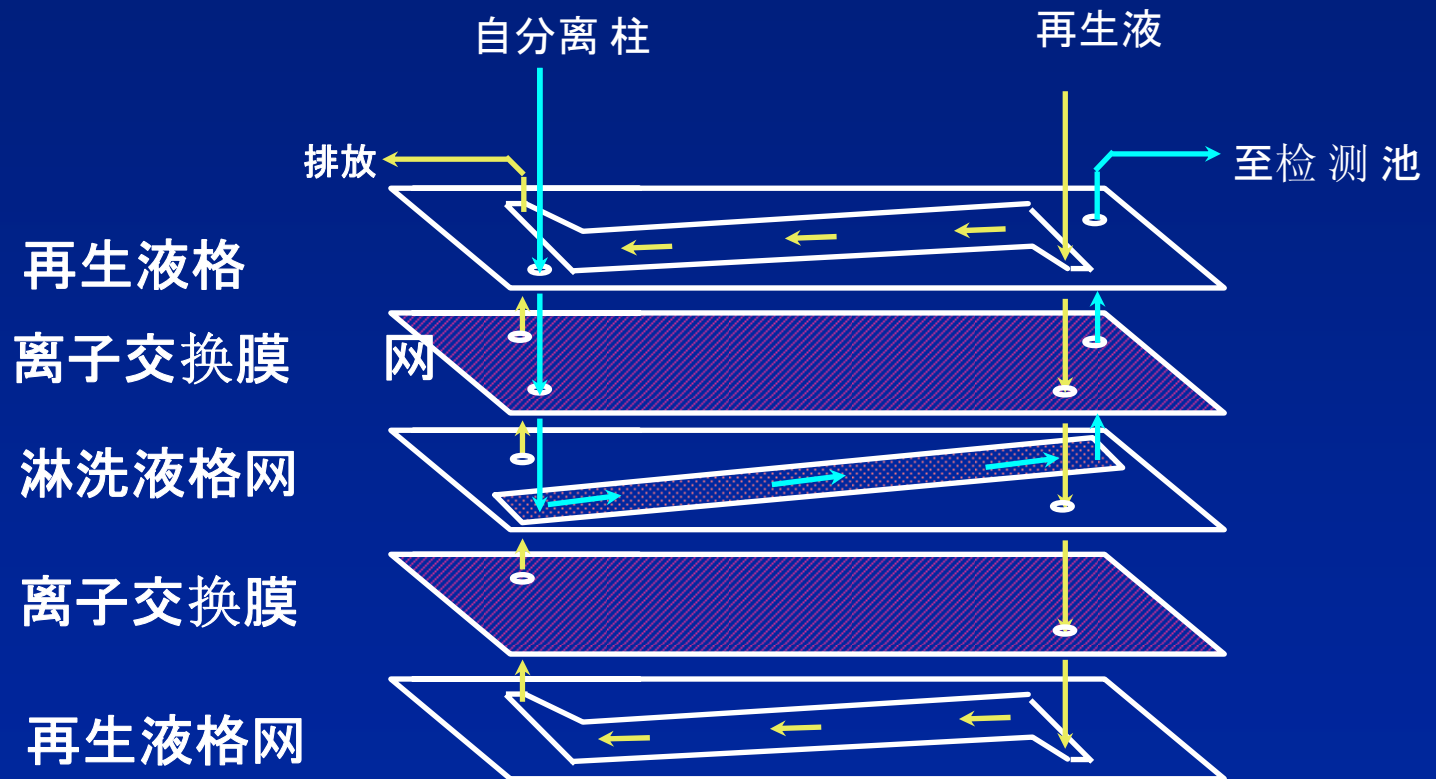
极限摩尔电导值

(unit : μ S/m equivalent)

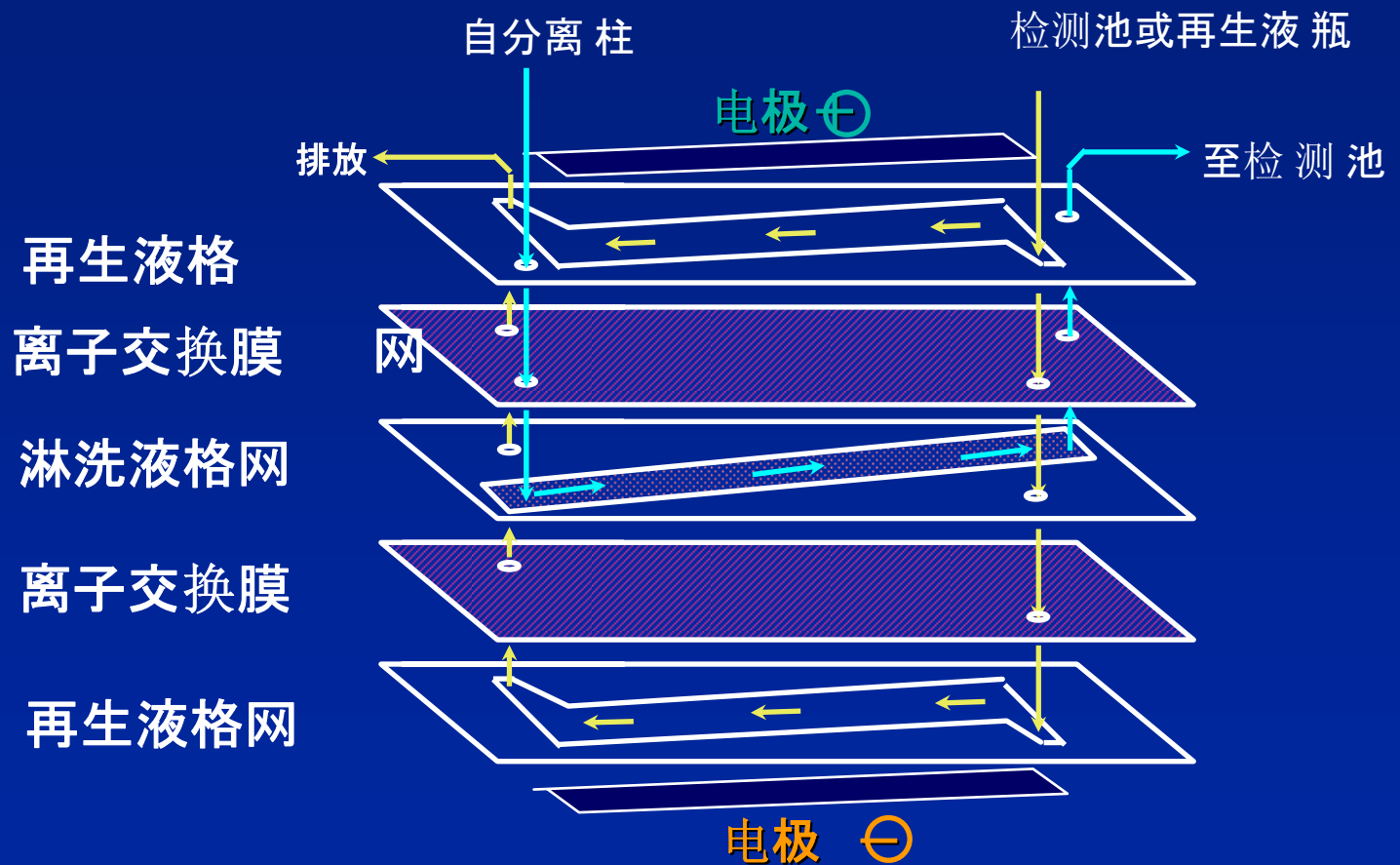
<u>Cation</u>	<u>λ_+</u>	<u>Anion</u>	<u>λ_-</u>
H ⁺	350	OH ⁻	198
Li ⁺	39	F ⁻	55
Na ⁺	50	Cl ⁻	76
K ⁺	74	Br ⁻	78
NH ₄ ⁺	73	NO ₃ ⁻	71
Mg ²⁺	53	PO ₄ ³⁻	80
Ca ²⁺	60	SO ₄ ²⁻	80

$$\text{Total conductivity} = \sum (\lambda_+) + \sum (\lambda_-)$$

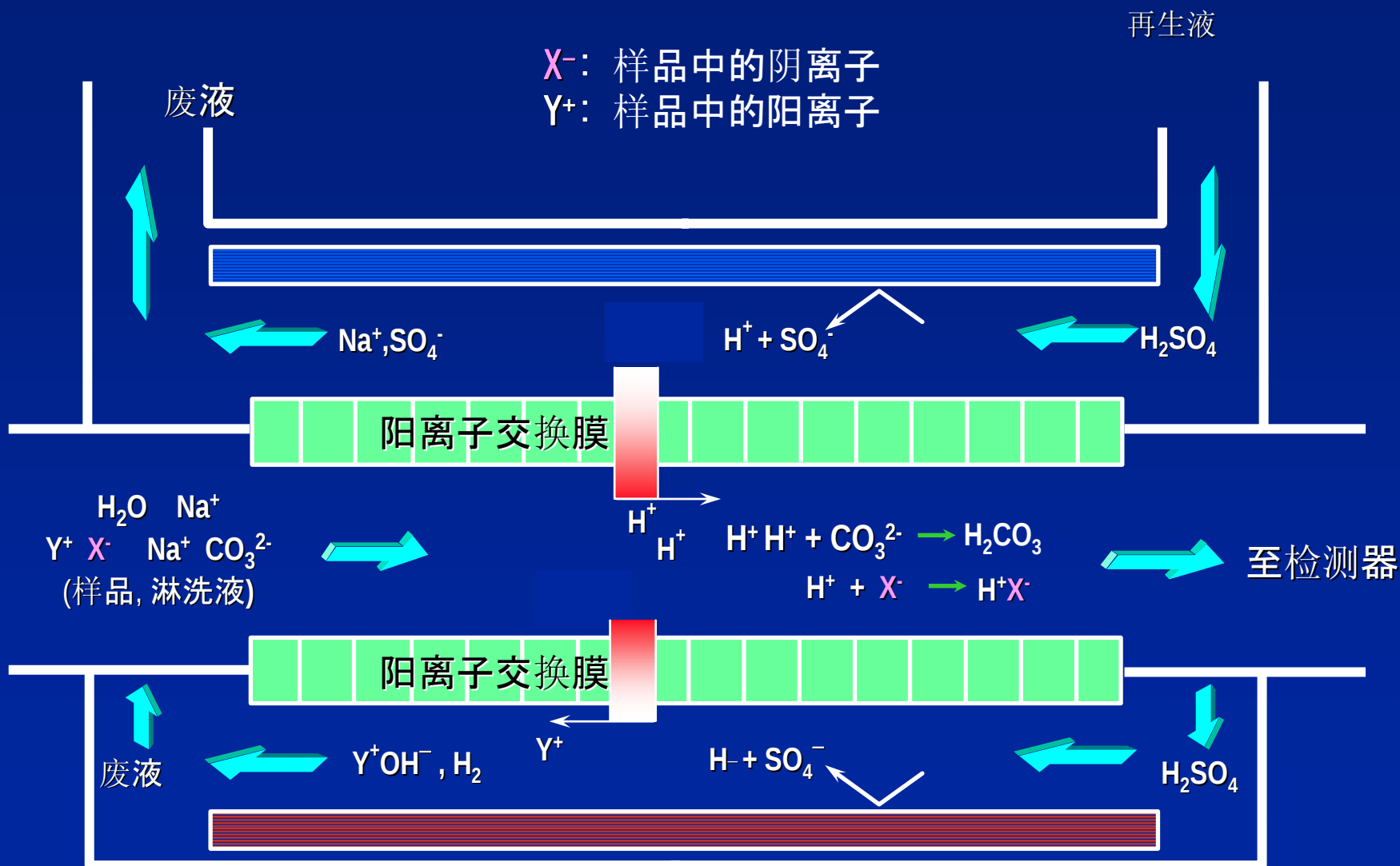
微膜抑制器的结构



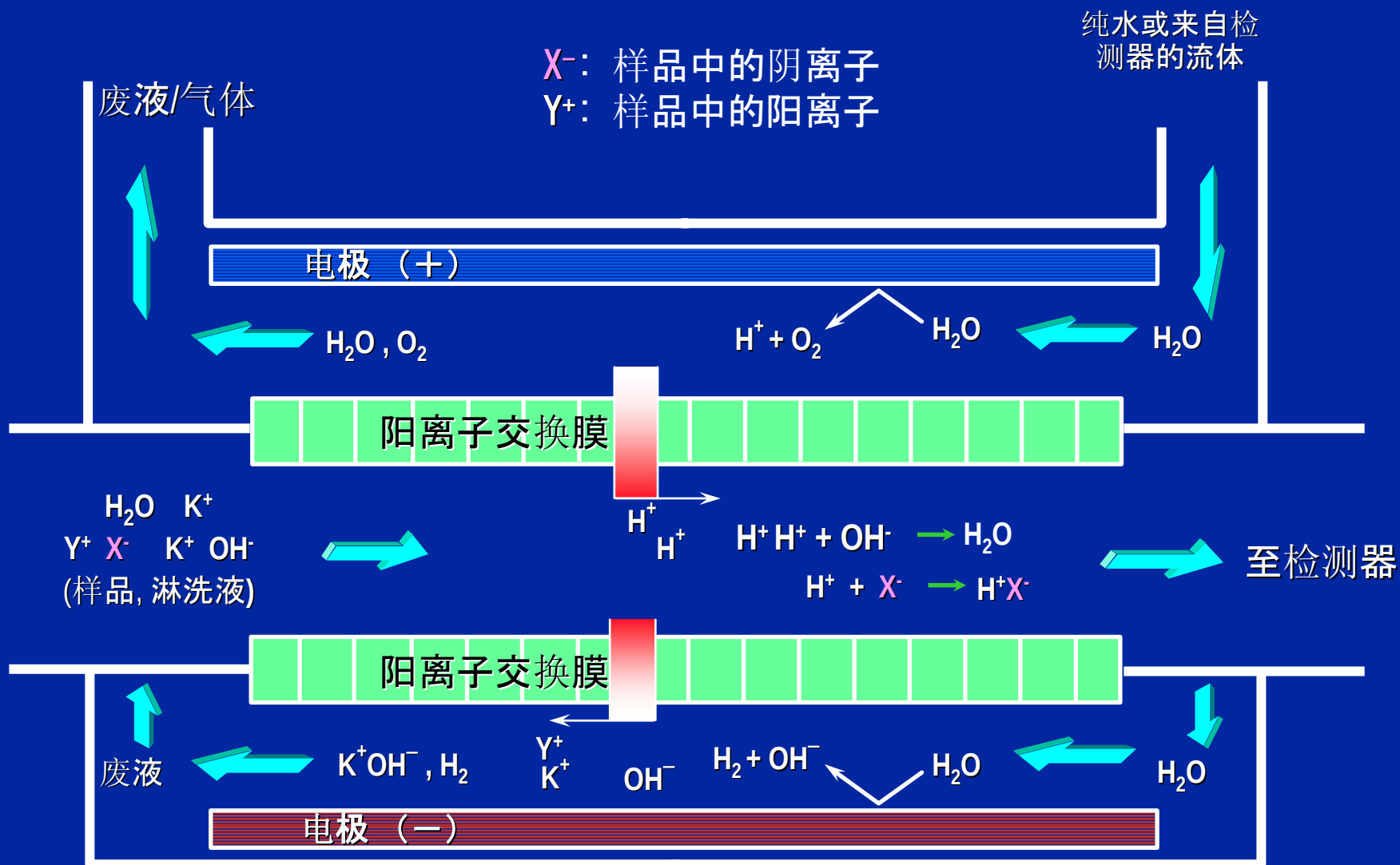
抑制器的结构



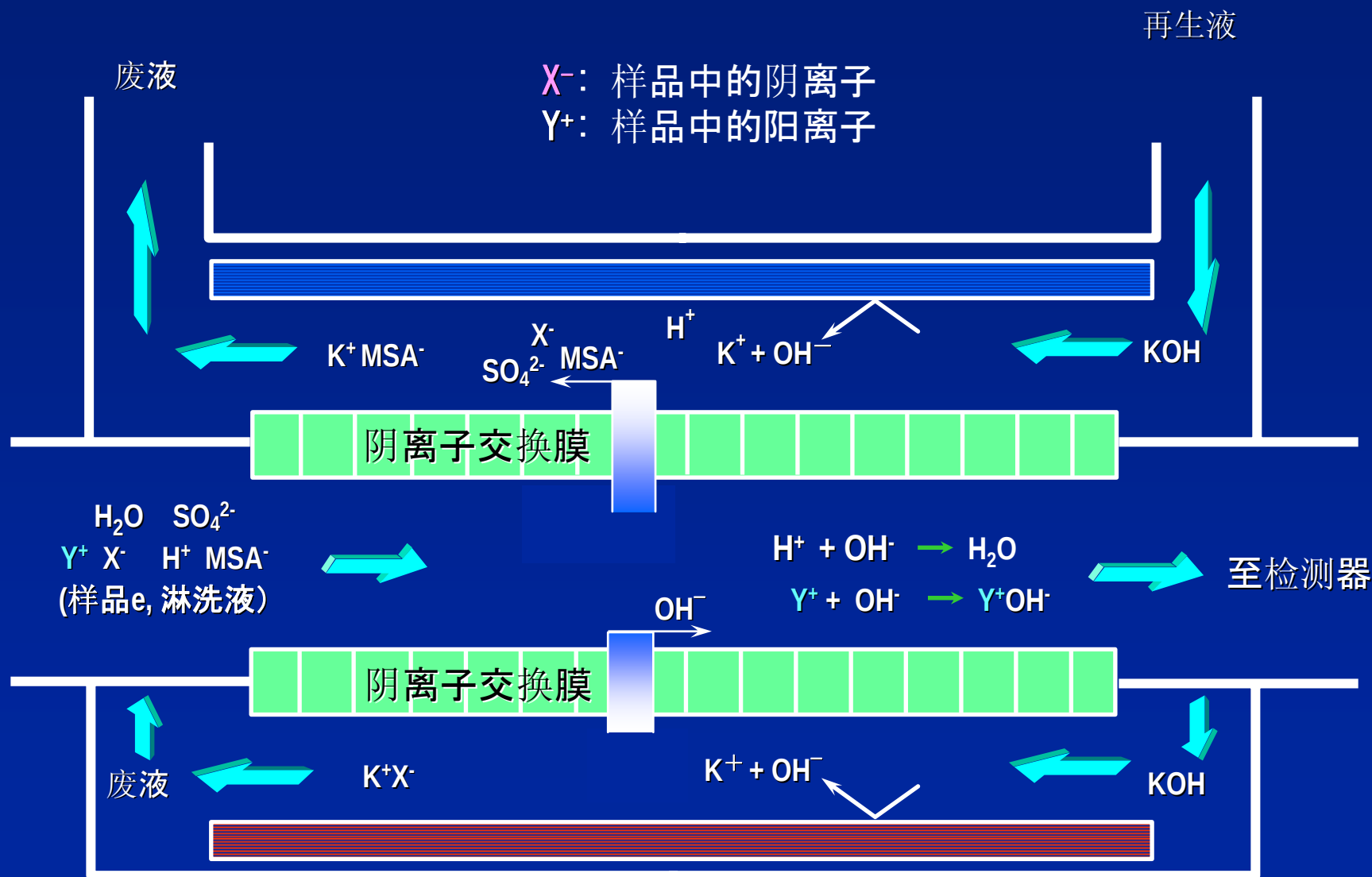
微膜抑制器的工作原理（阴离子）



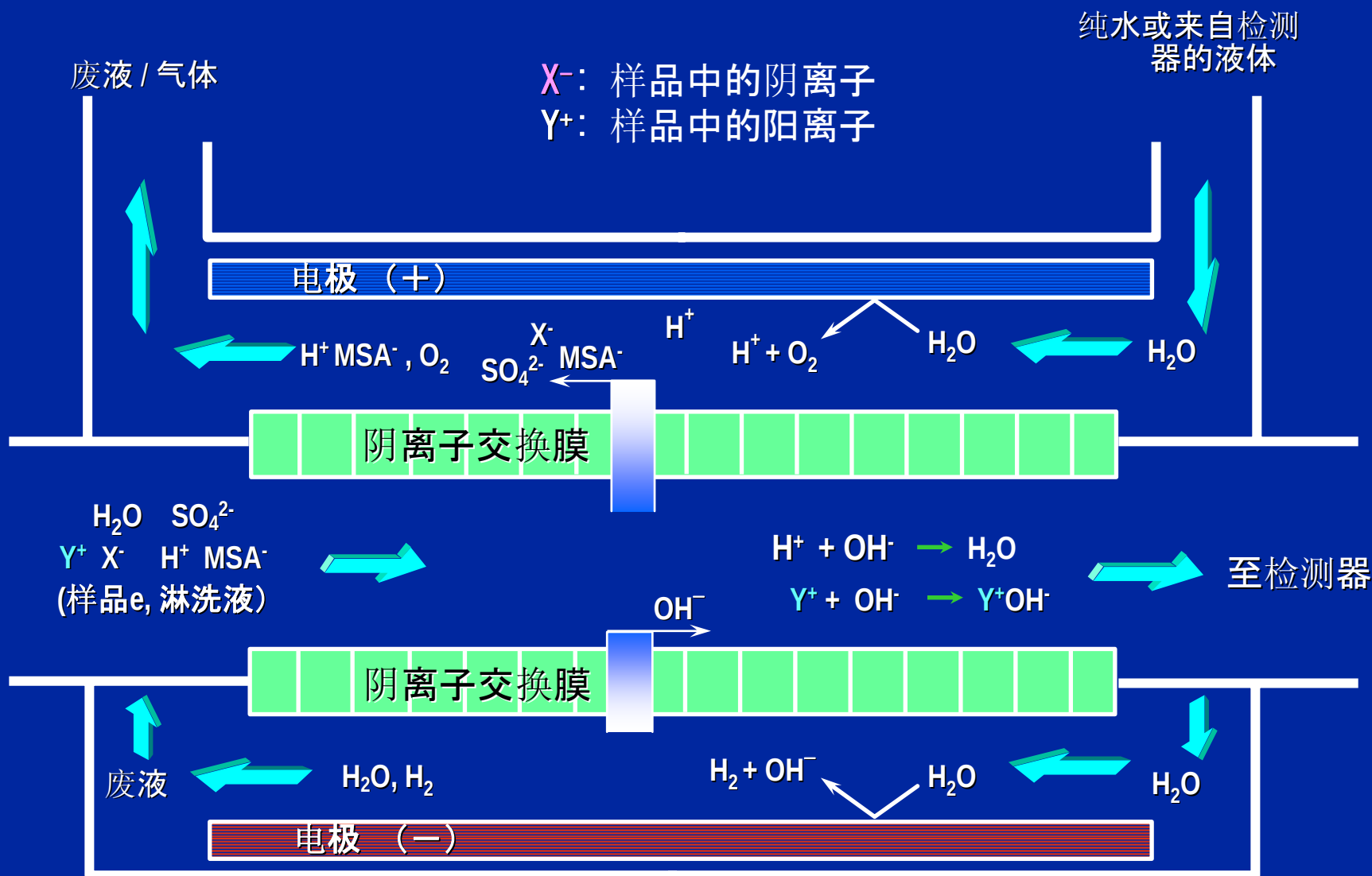
电化学抑制器的工作原理（阴离子）



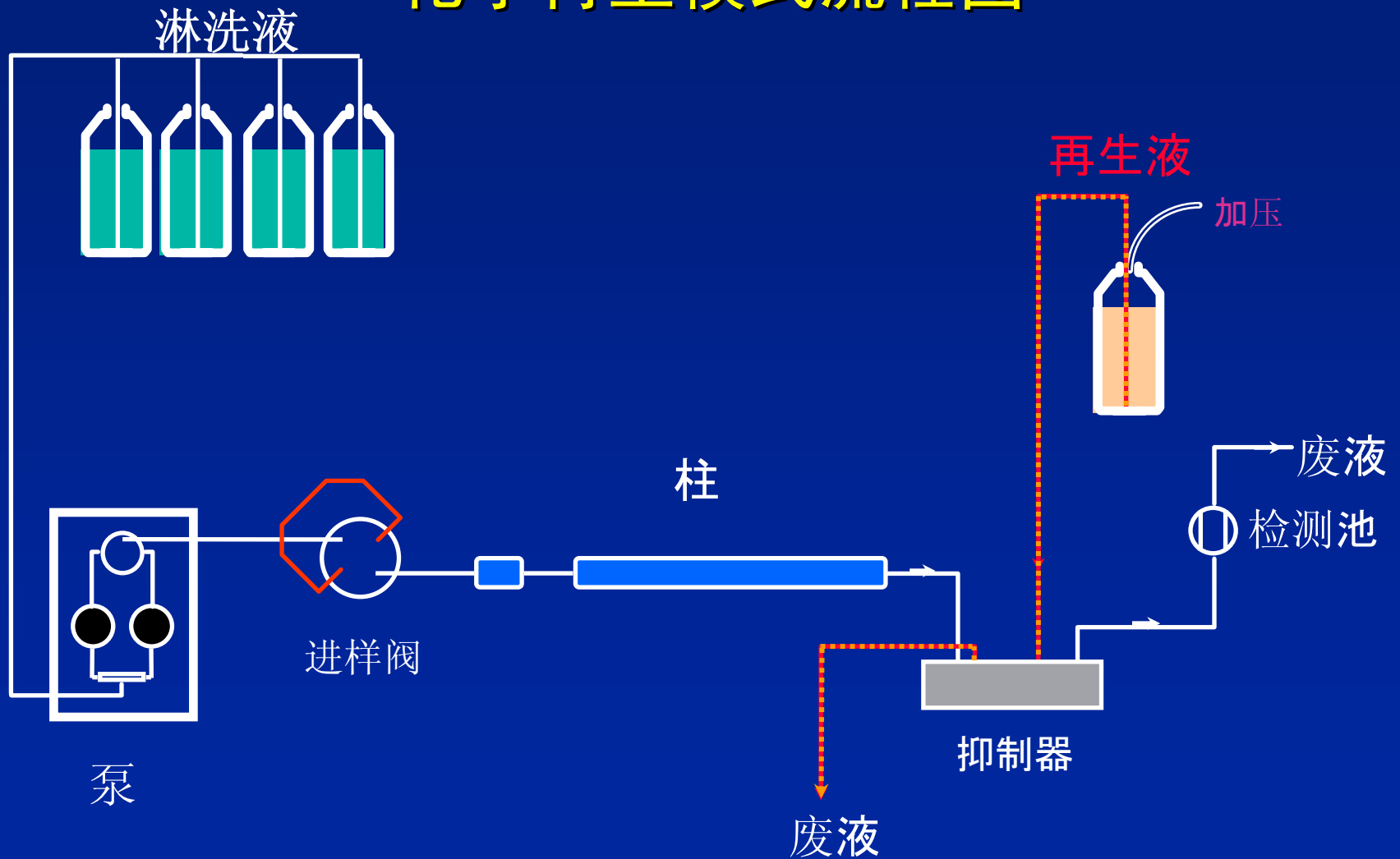
微膜抑制器的工作原理（阳离子）



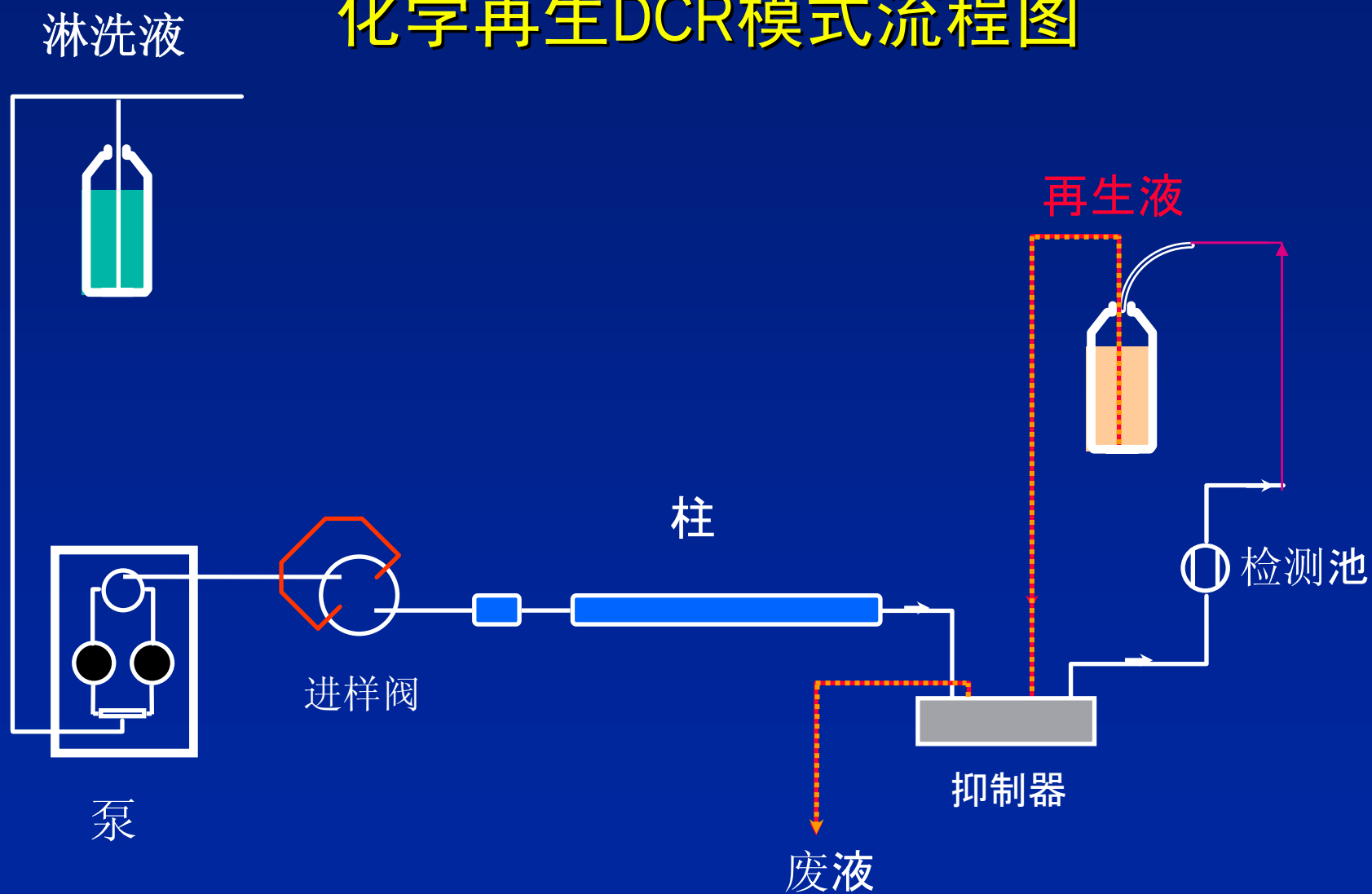
电化学抑制器的工作原理（阳离子）



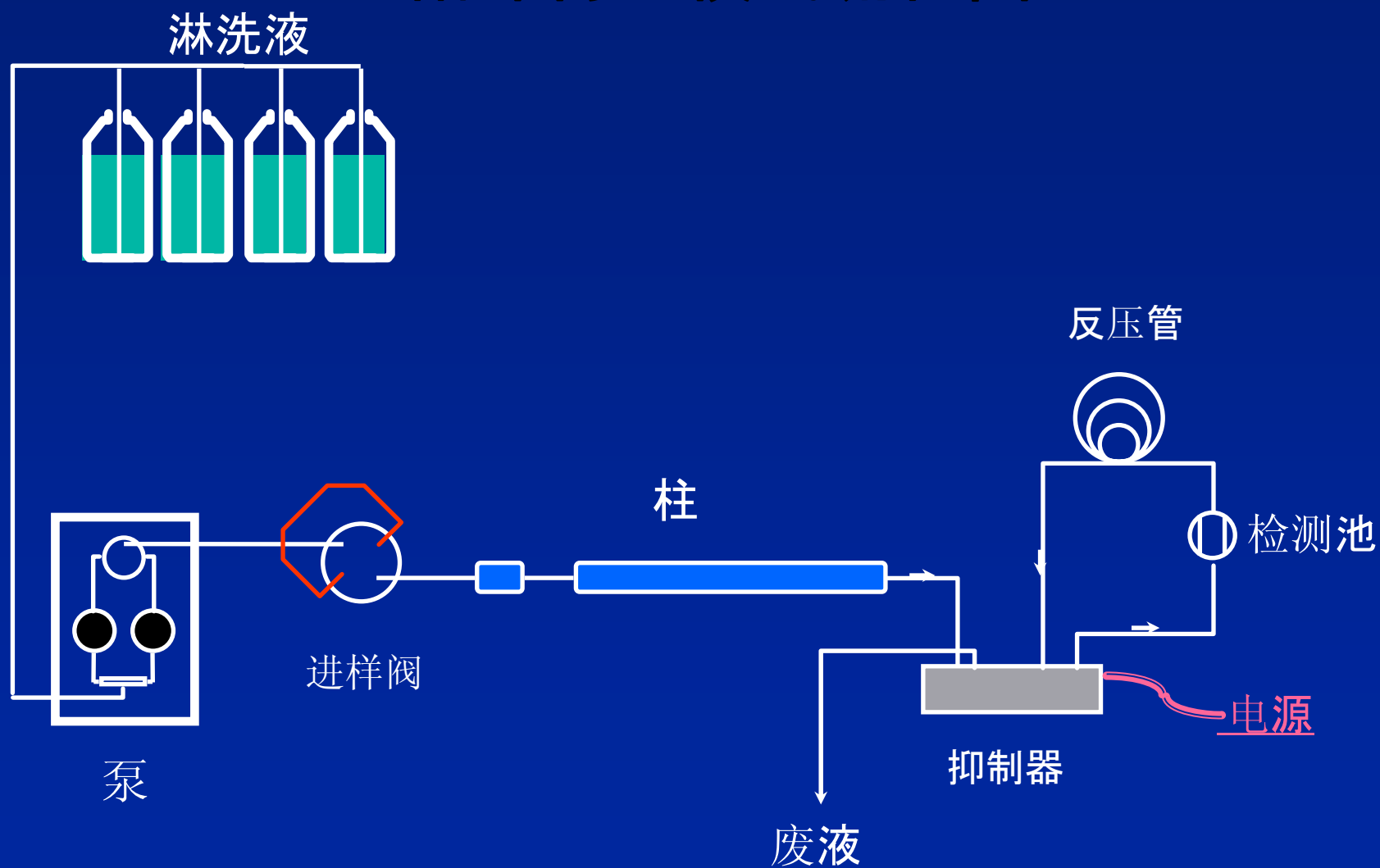
化学再生模式流程图



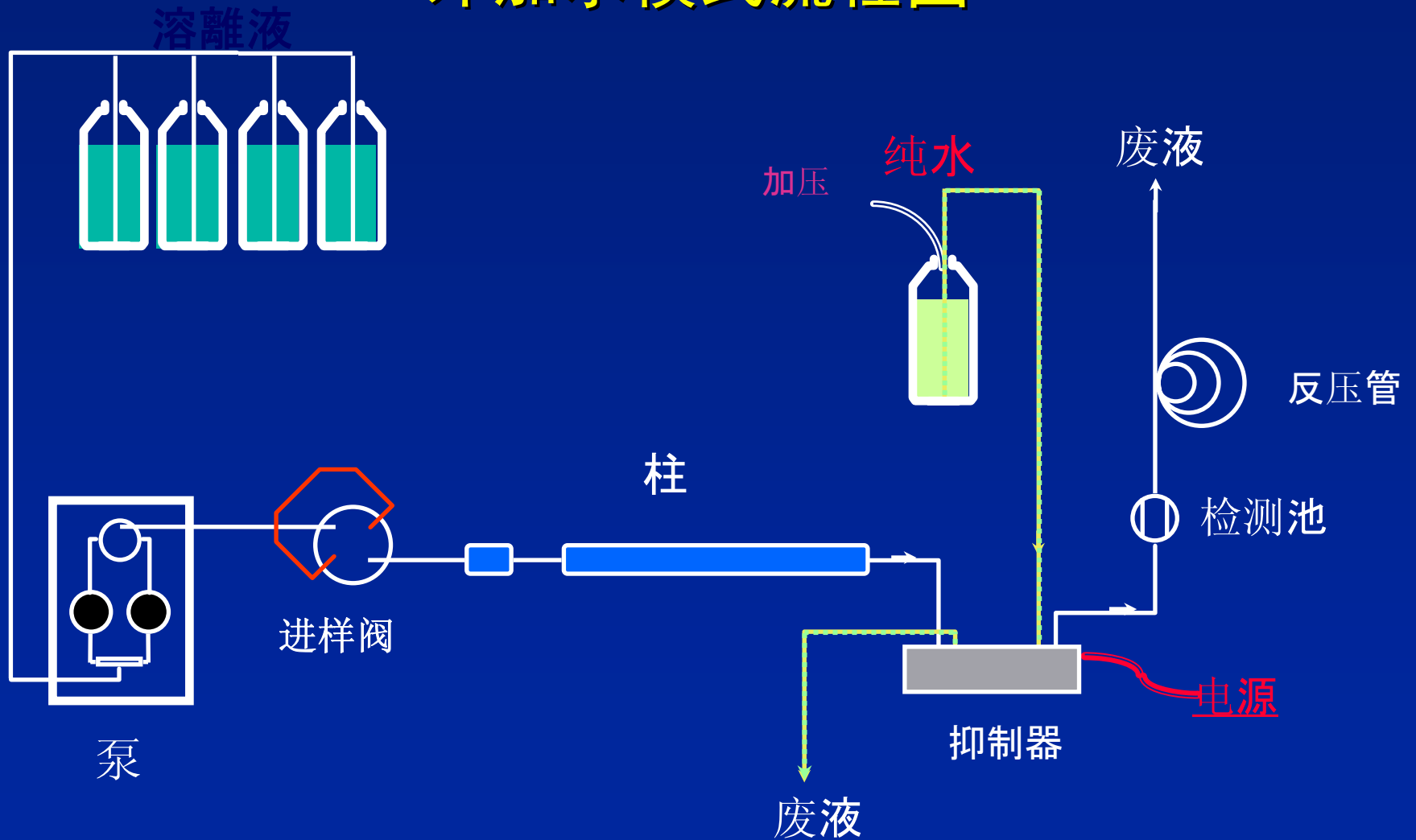
化学再生DCR模式流程图



循环再生模式流程图



外加水模式流程图



电导检测

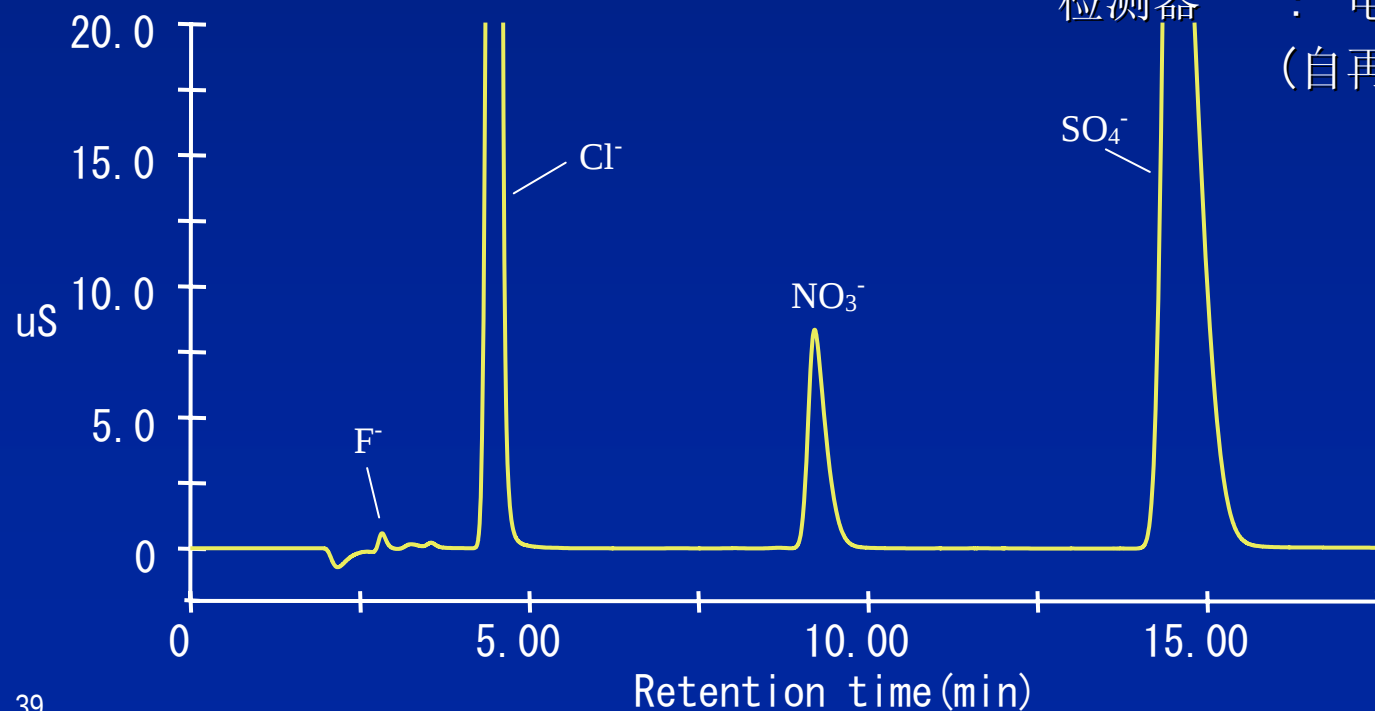
(样品 : 饮用水)

检测器 : IonPac AG12A / AS12A

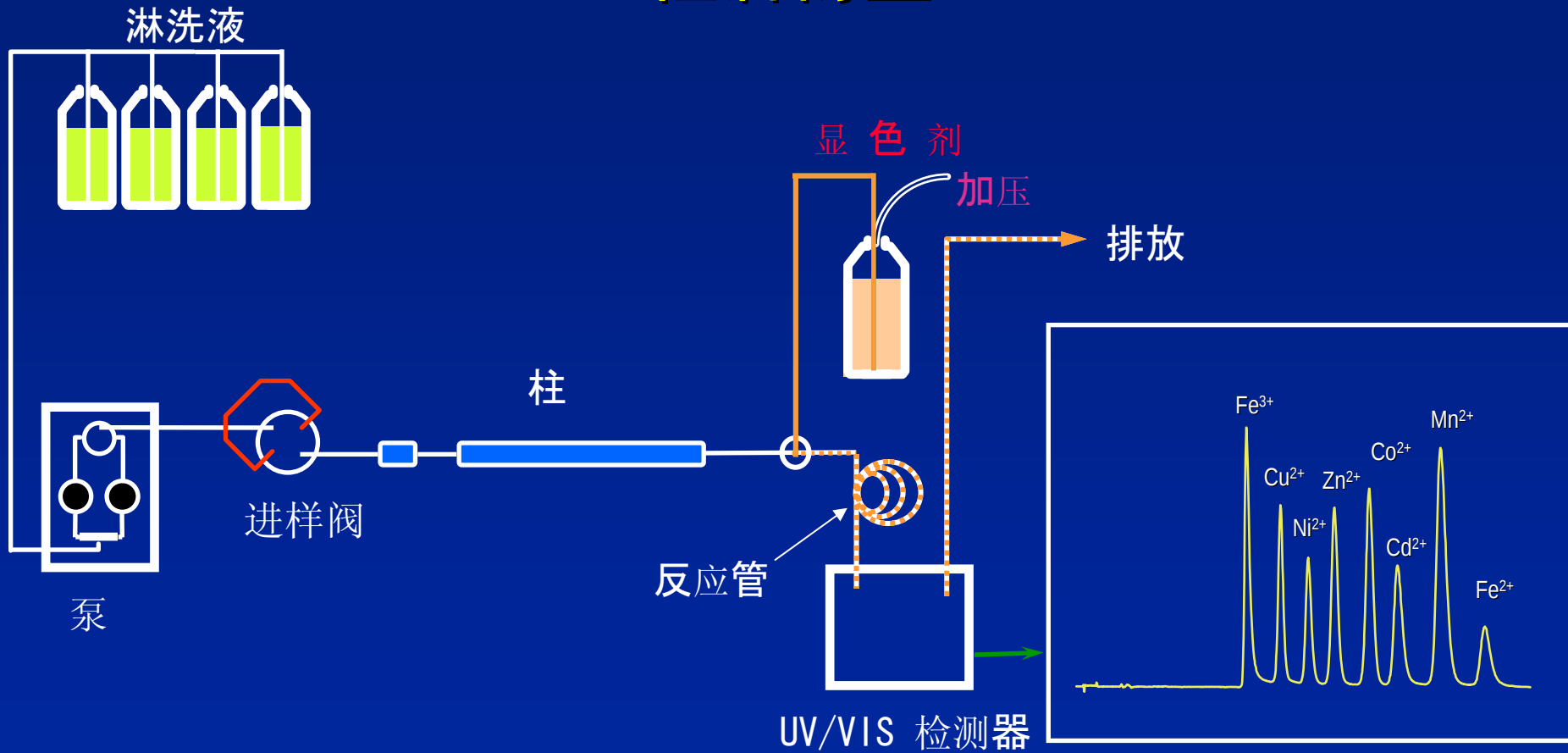
淋洗液 : 2.7mM Na_2CO_3
0.3mM NaHCO_3

流 速 : 1.2mL/min

检测器 : 电导
(自再生循环模式)



柱后衍生



输送

进样

分离

检测

记录

离子色谱的应用

◆ 无机化合物分析

- ◆ 环境水、大气无机阴、阳离子
- ◆ 超痕量离子分析（半导体、电场、核电场）
- ◆ 复杂基体中离子分析（化工原料、海水、卤制品）
- ◆ 金属含氧酸的测定（电镀液等）

◆ 有机化合物分析

- ◆ 食品、饮料中的有机酸（酸味剂、防腐剂等）；
- ◆ 有机胺类化合物；
- ◆ 药物和农药（特别是无紫外吸收的化合物）
- ◆ 糖类
- ◆ 氨基酸
- ◆ 表面活性剂

涉及离子色谱的国内标准分析方法

标准号	标准名称
GB 111733-1989	居住区大气中硫酸盐卫生检验标准方法 离子色谱法
GB 11446.7-1989	电子级水中痕量氯离子的离子色谱测试方法
GB 13580.5-1992	大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法
GB/T 11446.7-1997	电子级水中痕量氯离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子的离子色谱测试方法
GB/T 11733-1989	居住区大气中硫酸盐卫生检验标准方法 离子色谱法
GB/T 13580.5-1992	大气降水中氟,氯,亚硝酸盐,硝酸盐,硫酸盐的测定 离子色谱法
GB/T 14642-1993	工业循环冷却水及锅炉水中氟、氯、磷酸根、亚硝酸根、硝酸根和硫酸根的测定 离子色谱法
GB/T 15454-1995	工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法

标准号	标准名称
HJ/T 83-2001	水质 可吸附有机卤素（AOX）的测定 离子色谱法
JJG 823-1993	离子色谱仪
DZ/T 0064.28-1993	地下水水质检验方法 离子色谱法测定钾、钠、锂和铵
DZ/T 0064.51-1993	地下水水质检验方法 离子色谱法测定氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根
JJD 1008-1991	离子色谱仪
JJG (地质) 1008-1990	离子色谱仪检定规程
JY/T 020-1996	离子色谱分析方法通则
JJG(教委) 020-1996	离子色谱仪检定规程
SL 86-1994	水中无机阴离子的测定(离子色谱法)
JJG (教委) 020-1996	离子色谱仪检定规程
CJ/T 143-2001	城镇供水 钠、镁、钙的测定 离子色谱法
HJ/T 84-2001	水质 无机阴离子的测定 离子色谱法

涉及离子色谱的国标标准分析方法

标准号

标准名称

ISO 10304-2-1995	水的质量.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第2部分:在废水中溴化物、氟化物、硝酸盐、亚硝酸盐、亚磷酸盐、和硫酸的测定
ISO 10304-1-1992	水质.固液态离子色谱法测定溶解的氟化物、氯化物、亚硝酸盐、亚磷酸盐、溴化物、硝酸盐和硫酸离子的测定
ISO 10304-3-1997	水质.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第3部分:铬酸盐、碘化物、亚硫酸盐、硫氰酸盐和硫代硫酸酯的测定
ISO 10304-4-1997	水质.液态离子色谱法对非溶解阴离子的测定.第4部分:低污染水中氯酸盐,氯化物,亚氯酸盐的测定
ISO 11632-1998	固定源排放物.二氧化硫质量浓度的测定.离子色谱法
ISO 14911-1998	水质.用离子色谱法测定锂离子、钠离子、铵离子、钾离子、锰离子、镁离子、锶离子和钡离子含量.水和废水
BS EN ISO 10304-2-1997	水的质量.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第2部分:在废水中溴化物、氟化物、硝酸盐、亚硝酸盐、亚磷酸盐、和硫酸的测定
BS EN ISO 10304-3-1997	水质.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第3部分:铬酸盐、碘化物、亚硫酸盐、硫氰酸盐和硫代硫酸酯的测定
BS ISO 11632-1998	固定源排放物.二氧化硫质量浓度的测定.离子色谱法
BS EN ISO 10304-4-2000	水质.液态离子色谱法对非溶解阴离子的测定.低污染水中溶解氯酸盐、氯化物和亚氯酸盐的测定
ASTM D 4327-1997	用化学压缩离子色谱法对水中阴离子的试验方法
ASTM D 4856-1999	在工作场所大气中硫酸酸雾测定的试验方法(离子色谱法)

标准号	标准名称
ASTM D 5257-1997	用离子色谱法测定水中可溶六价铬的试验方法
ASTM E 1511-1993	液相和离子色谱法试验导电检波器
ASTM E 1151-1993	离子色谱法名词和相关术语
ASTM D 5085-1995	用化学抑制离子色谱法测定在大气作用下潮湿沉积物中氯化物、硝酸盐、硫酸盐含量的测试方法
ASTM D 5542-1994	离子色谱法分析高纯度水中痕量阴离子的标准试验方法
ASTM D 5794-1995	用离子色谱法测定电离子镀层渗透率的标准导则
ASTM E 1787-1996	离子色谱法测定苛性钠和苛性碱(氢氧化钠和氢氧化钾)中阴离子的标准试验方法
ASTM D 5996-1996	用联机离子色谱法测量高纯度水中阴离子污染的标准测试方法
ASTM D 5827-1995	用离子色谱法分析氯化物和其它阴离子的发动机冷却剂的标准试验方法
ASTM D 5987-1996	水解萃取和离子选择电极或离子色谱法对煤和焦炭总氟标准试验方法
JIS K0127-1992	离子色谱仪分析通则
NF T90-042-1995	水质.液态离子色谱法测定溶解的氟化物、氯化物、亚硝酸盐、亚磷酸盐、溴化物、硝酸盐和硫酸离子.第1部分:低杂质水的测定方法
NF T90-046-1996	水的质量.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第2部分:在废水中溴化物、氟化物、硝酸盐、亚硝酸盐、亚磷酸盐、和硫酸的测定
NF T90-047-1997	水质.用液态离子色谱法测定溶解的阴离子.第3部分:铬酸盐、碘化物、亚硫酸盐、硫氰酸盐和硫代硫酸酯的测定
NF T90-049-1999	水质.液态离子色谱法测定溶解的阴离子.第4部分:低污染水中氯酸盐、氯化物、亚氯酸盐的测定

标准号

标准名称

NF X43-338-1998	固定源辐射.二氧化硫质量浓缩的测定.离子色谱法
NF T90-048-1999	水质.用离子色谱法测定锂离子、钠离子、铵离子、钾离子、锰离子、钙离子、镁离子、锶离子和钡离子含量.水和废水法
DIN EN ISO 14911-1999	水质.用离子色谱法测定溶解的锂离子、钠离子、铵离子、钾离子、锰离子、镁离子、锶离子和钡离子含量.水和废水
ANSI/ASTM D5827-1998	离子色谱仪测定发动机冷却剂中氯的试验方法
DIN EN ISO 10304-1-199	水质.固液态离子色谱法测定溶解的氟化物、氯化物、亚硝酸盐、亚磷酸盐、溴化物、硝酸盐和硫酸离子的测定
DIN EN ISO 10304-2-199	水质.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第2部分:在废水中溴化物,氟化物,硝酸盐,亚硝酸盐,亚磷酸盐和硫酸的测定
DIN EN ISO 10304-3-199	水质.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第3部分:铬酸盐,碘化物,亚硫酸盐,硫氰酸盐和硫代硫酸酯的测定
DIN V ENV 12014-4-1998	食品.硝酸盐和/或亚硝酸盐含量的测定.第4部分:在肉类制品中测定硝酸盐含量和亚硝酸盐含量用离子色谱法(IC)
DIN EN ISO 10304-4-199	水质.液态离子色谱法对已溶解的阴离子的测定.第4部分:低污染水中氯酸盐,氯化物,亚氯酸盐的测定
EN ISO 10304-2-1996	水质.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第2部分:在废水中溴化物,氟化物,硝酸盐,亚硝酸盐,亚磷酸盐和硫酸的测定
EN ISO 10304-3-1997	水质.用液态离子色谱法测定已溶解的阴离子.第3部分:铬酸盐,碘化物,亚硫酸盐,硫氰酸盐和硫代硫酸酯的测定
EN ISO 10304-4-1999	水质.液态离子色谱法对已溶解的阴离子的测定.第4部分:低污染水中氯酸盐,氯化物,亚氯酸盐的测定
EN ISO 14911-1999	水质.用离子色谱法测定溶解的锂离子、钠离子、铵离子、钾离子、锰离子、镁离子、锶离子和钡离子含量.水和废水

有机化合物分析

◆ 近年来离子色谱发展一个趋势；

生命科学研究中，有大量水溶性、可电离的有机化合物

◆ 目前解决HPLC方法难解决的分析问题；

糖类分析，比示差折光检测器灵敏度提高几个数量级；

氨基酸分析，首次采用非衍生化的直接检测；

抑制器除盐使离子色谱与质谱更容易匹配；

大量无紫外吸收化合物，离子色谱提供了可靠的分析方法（如胺基糖类抗生物类分析已经作为欧洲药典）。

离子色谱的最新发展动向

◆ 有机化合物分析——生命科学的研究

糖类和氨基酸

核酸

蛋白质

维生素

抗生素

高效的阴离子交换树脂

- ◆ 可以不经衍生分离中性或带电荷的糖类
- ◆ 分离是以如下物质为基础的:
 - 电荷,大小和组成
 - 支链, 同分异构体等

一些常见的糖类的离解常数

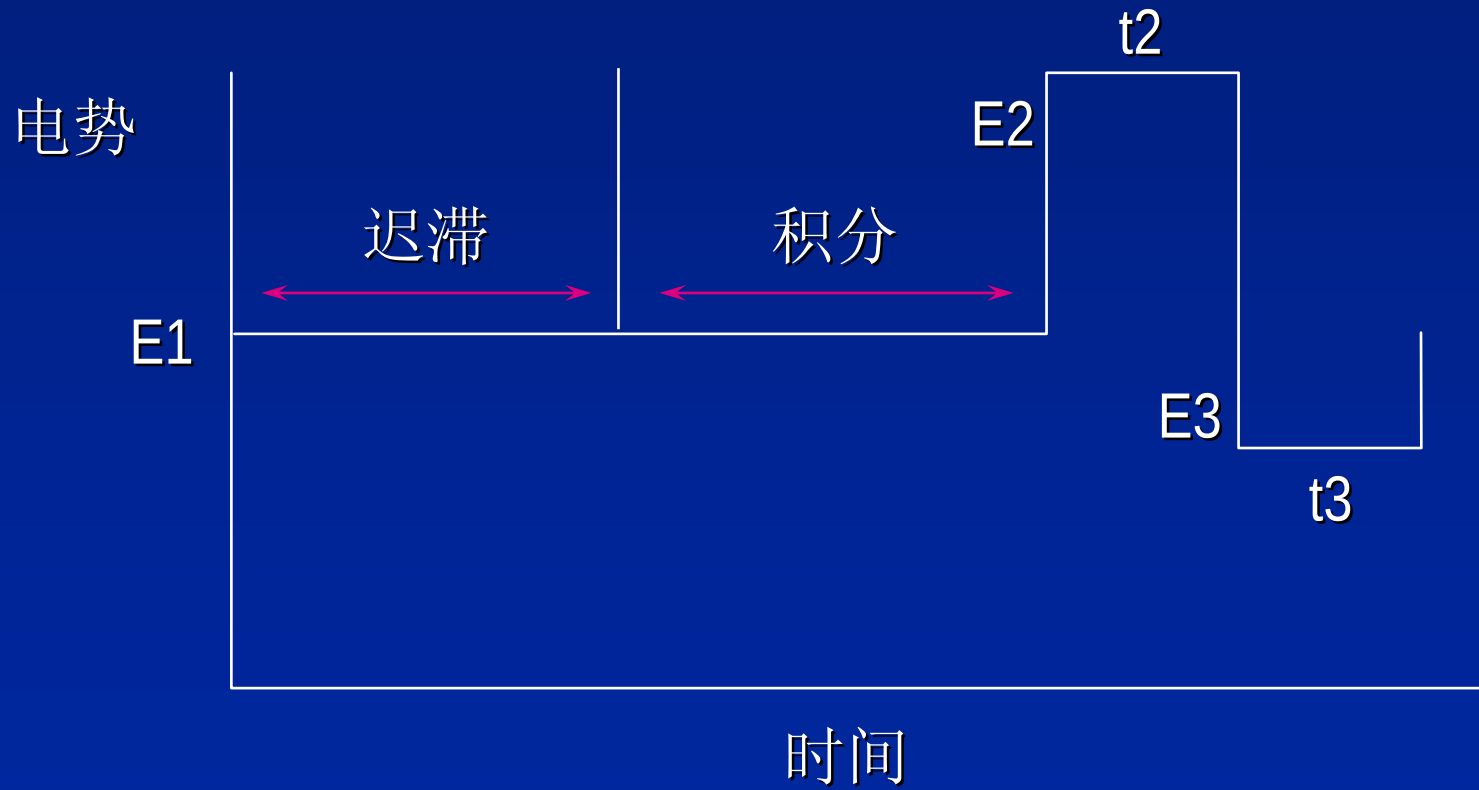
(在水中 25° C)

糖类	pK_a
果糖	12.03
甘露糖	12.08
木糖	12.15
葡萄糖	12.28
半乳糖	12.39
半乳糖醇	13.43
山梨醇	13.60
α -甲基葡萄糖苷	13.71

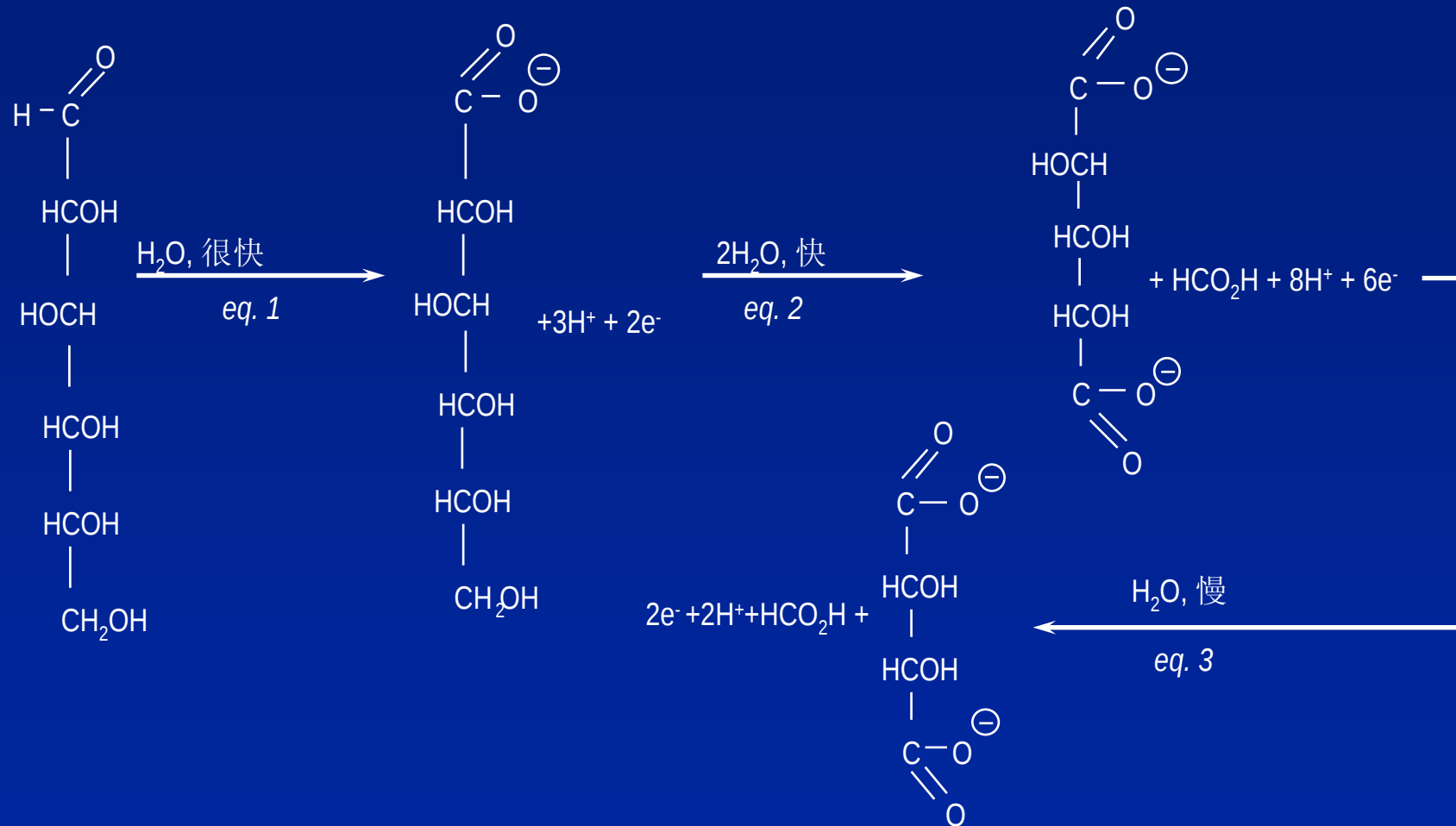
不同羟基酸度

1-OH >> 2-OH >> 6-OH > 3-OH > 4-OH

脉冲安培用的三电势图

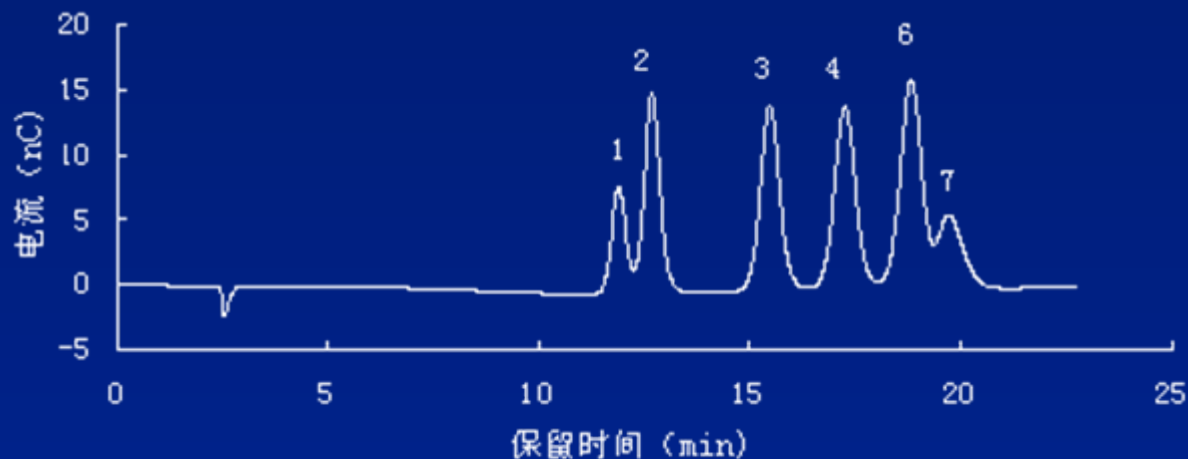


用脉冲安培检测器在金电极上实现葡萄糖氧化过程

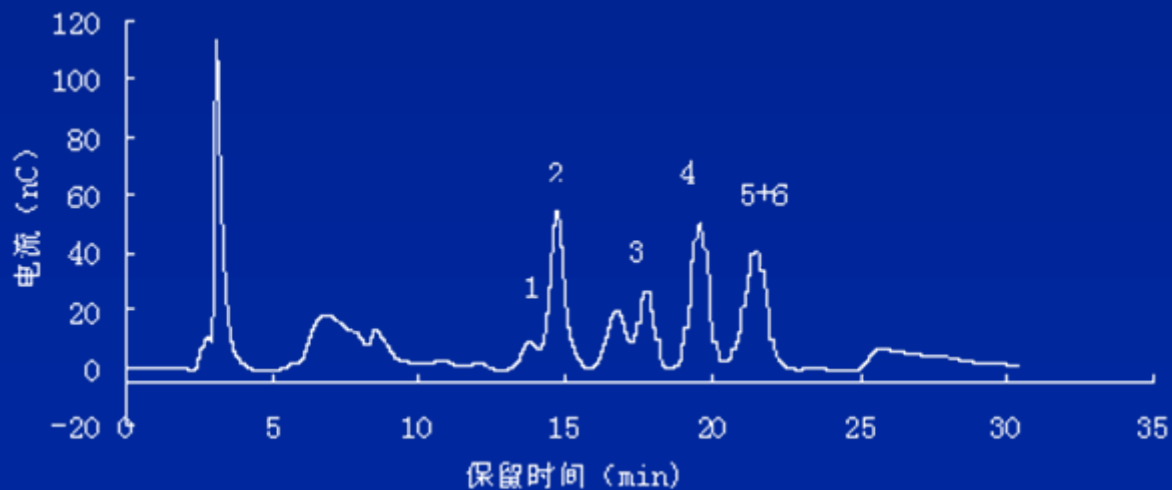


From: Johnson, D.C. and LaCourse, W.R.: "Liquid chromatography with pulsed electrochemical detection at gold and platinum electrodes", *Anal.Chem.* **62** (1990) 589A-597A.

沉积物中痕量糖类分析



标准样品的色谱图



沉积物样品的色谱图

色谱柱: IonPac AG4A-
SC+CarboPac
PA10(4 mm)

流动相: 30 mmol/L NaOH

流速: 0.50 mL/min

检测器: 脉冲安培检测

进样量: 25 μ L

1. 2 mg/L L-鼠李糖
2. 2 mg/L 阿拉伯糖
3. 3.2 mg/L D-半乳糖
4. 4.2 mg/L 葡萄糖
5. 5.2 mg/L D-甘露糖
6. 6.2 mg/L 木糖
7. 7.2 mg/L D-果糖

气溶胶中痕量氨基酸分析的标准色谱图

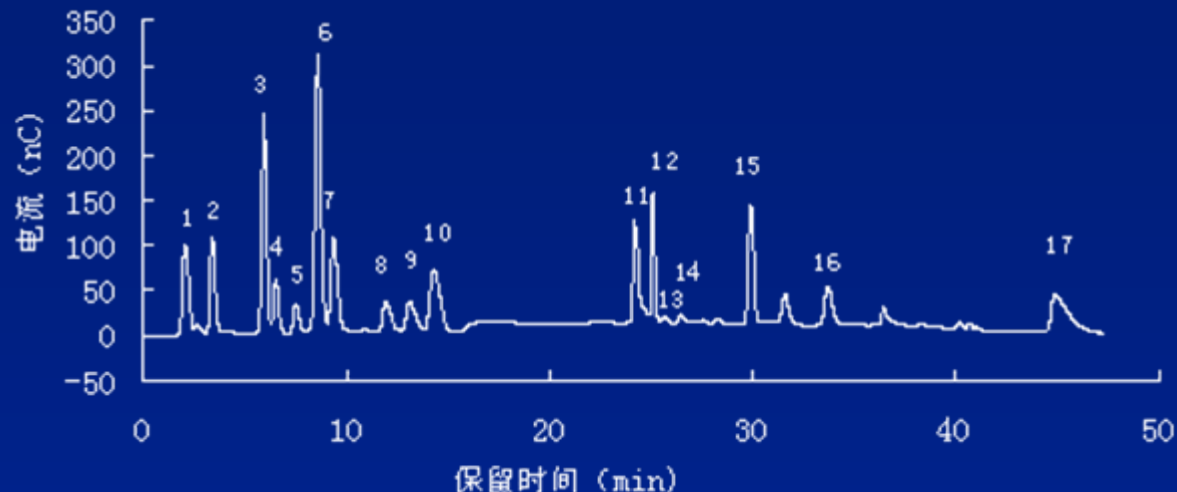
分离柱: AminoPac PA10分
离柱

流动相: NaOH/NaCl 梯度淋
洗: 0-10min, 50%
NaOH(0.25 mol/L), 50%
NaCl(0.20 mol/L); 10-
30min, 100% NaOH; 30.1-
52.5min 20% NaOH, 80%
水; 52.6-65min, 52-40%
NaOH, 40% 水; 8-20%
NaCl; 65-73min, 40%
NaOH, 40% 水, 20%
NaCl; 73.1-90min, 10%
水, 90% NaCl。40.1min
时进样;

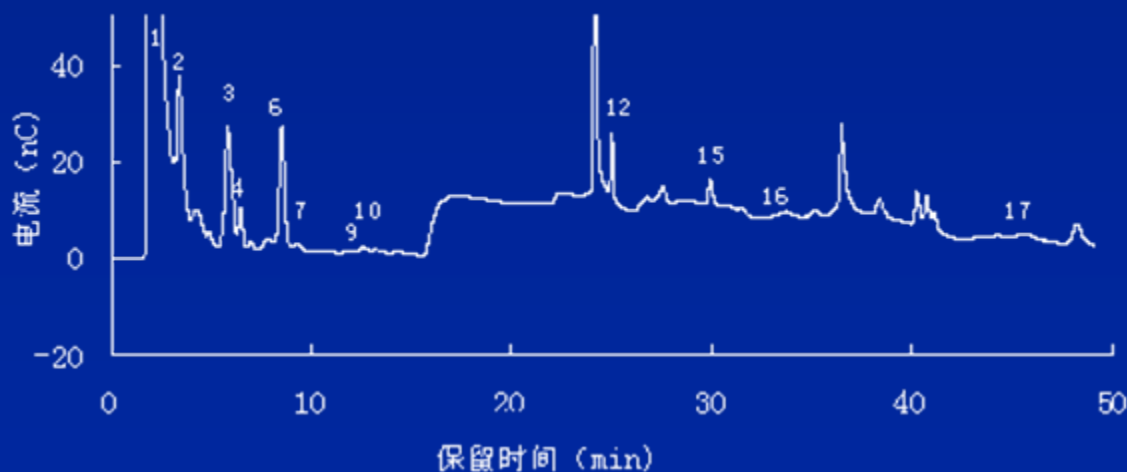
流速: 0.25 ml/min

进样量: 25 uL

- | | |
|----------|----------|
| 1. 精氨酸 | 2. 赖氨酸 |
| 3. 苏氨酸 | 4. 甘氨酸 |
| 5. 缬氨酸 | 6. 丝氨酸 |
| 7. 脯氨酸 | 8. 异亮氨酸 |
| 9. 亮氨酸 | 10. 甲硫氨酸 |
| 11. 组氨酸 | 12. 苯丙氨酸 |
| 13. 谷氨酸 | 14. 天冬氨酸 |
| 15. 半胱氨酸 | 16. 酪氨酸 |

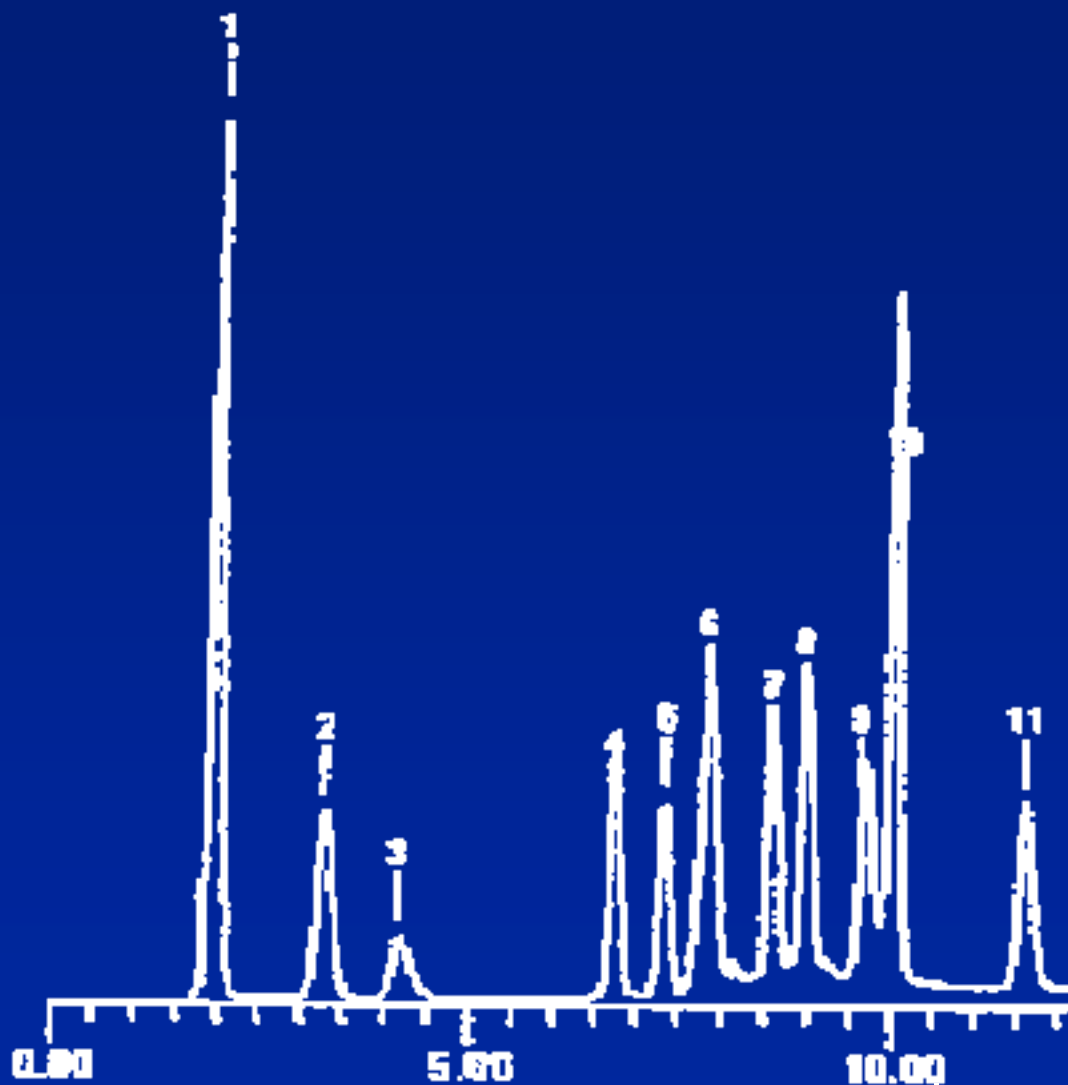


标准样品的色谱图



气溶胶样品中的色谱图

水溶性维生素的多维离子色谱分析



色谱柱:OmniPac PCX-500

流动相:乙酸钠/乙腈梯度

流速:1ml/min

检测器:UV215nm

进样量:25uL

色谱峰:

1.抗败血酸 7.对氨基苯甲酸

2.泛酸 8.腺嘌呤

3.肉碱 9.叶酸

4.核黄素 10.硫胺

5.生物素 11.吡咯

6.维生素B6

无试剂离子色谱系列

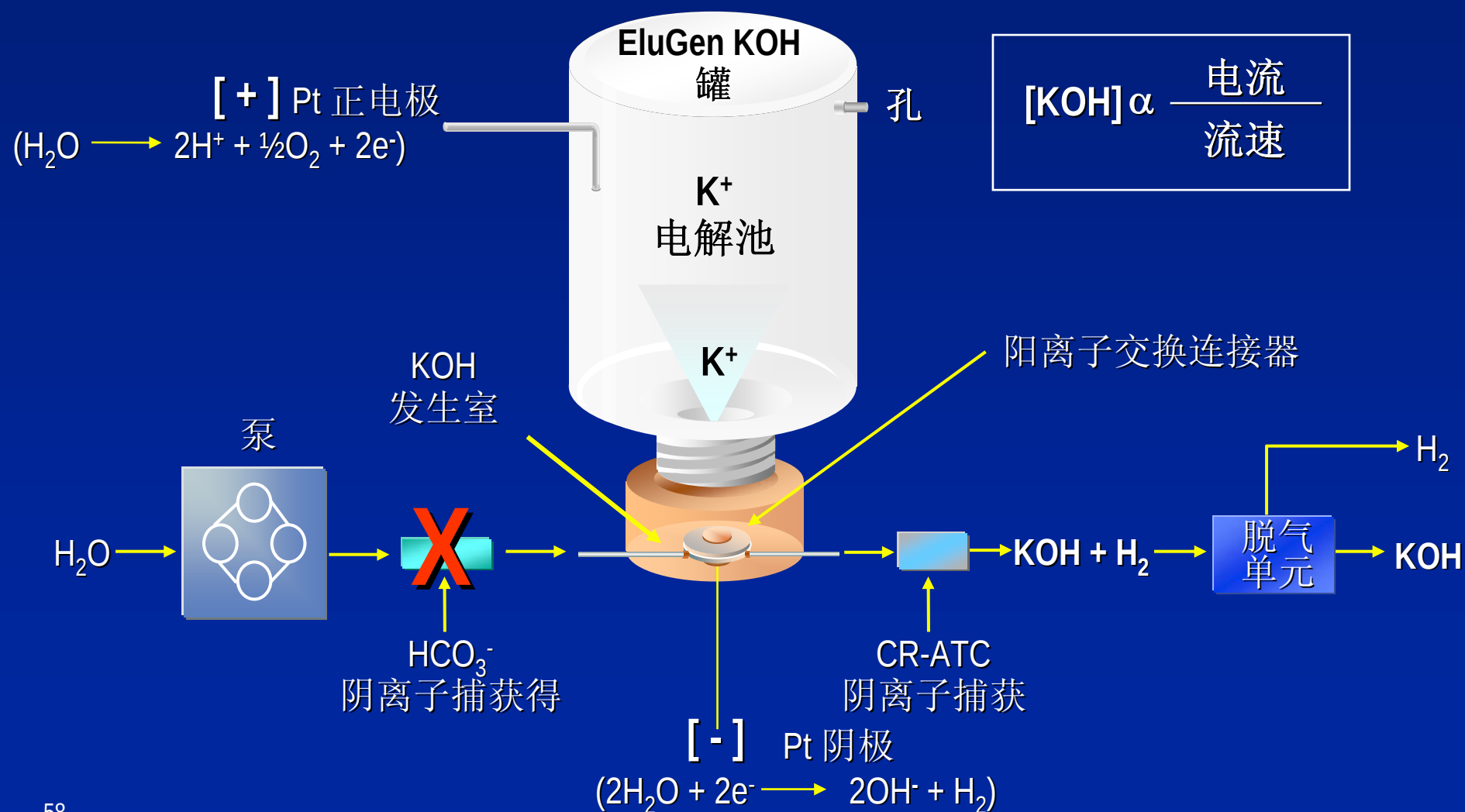
无试剂离子色谱

◆ 结合三种强有力的专利技术

- “只加水”淋洗液发生
- 电解抑制
- 连续再生捕获柱

仅戴安才有技术

一、EG40氢氧根淋洗发生用于阴离子分析



二、化学抑制器的进展

1975

第一代



Small et al. 发表第一篇离子色谱用填充型抑制器

1981

第二代



纤维抑制器

1985

第三代



微膜抑制器MMS

1992

第四代



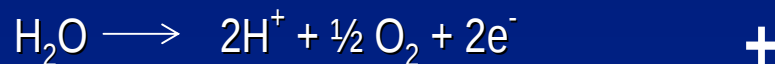
自再生抑制器SRS®-II

三、连接再生捕获柱CR-ATC



连续再生捕获柱

正极

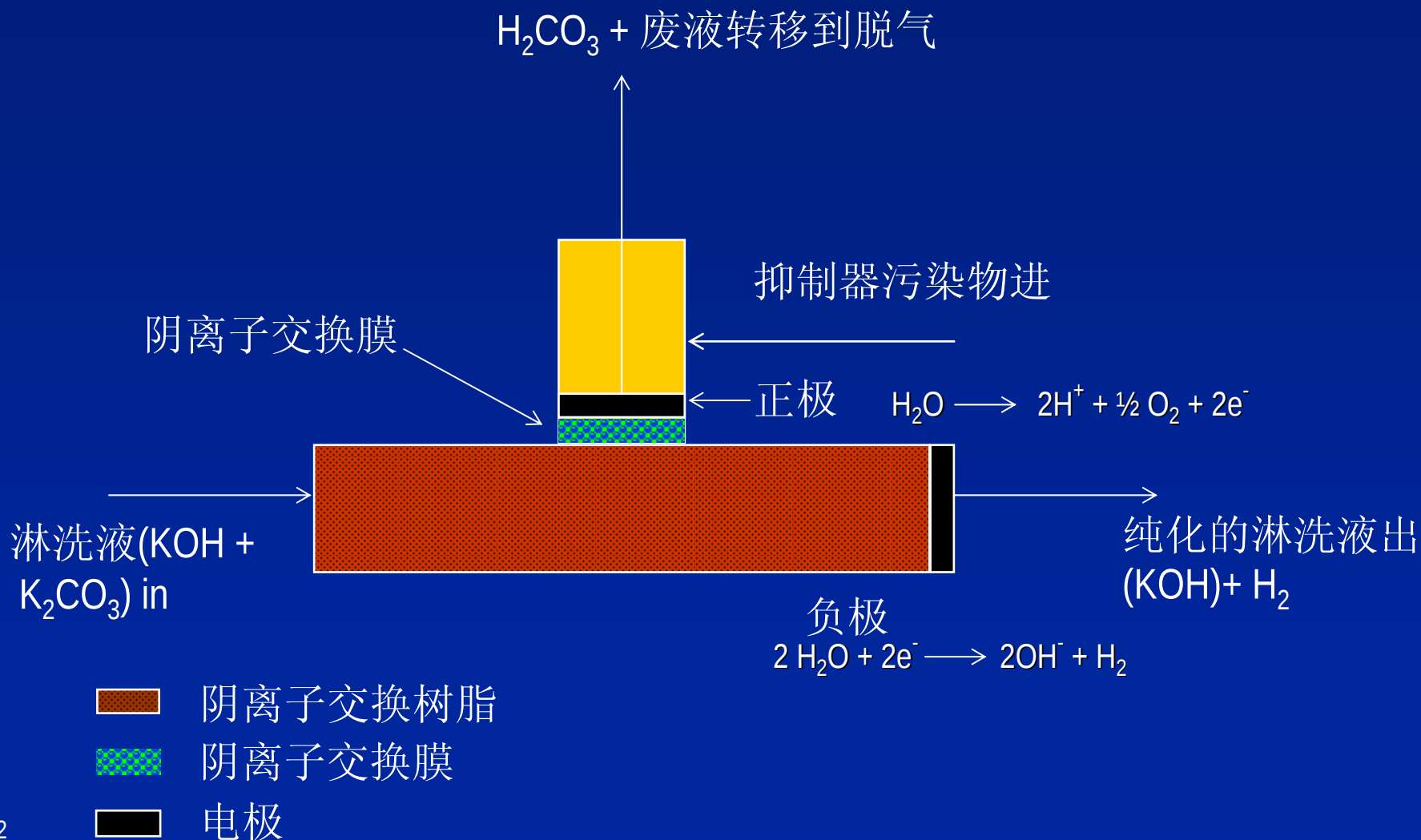


阴离子交换膜

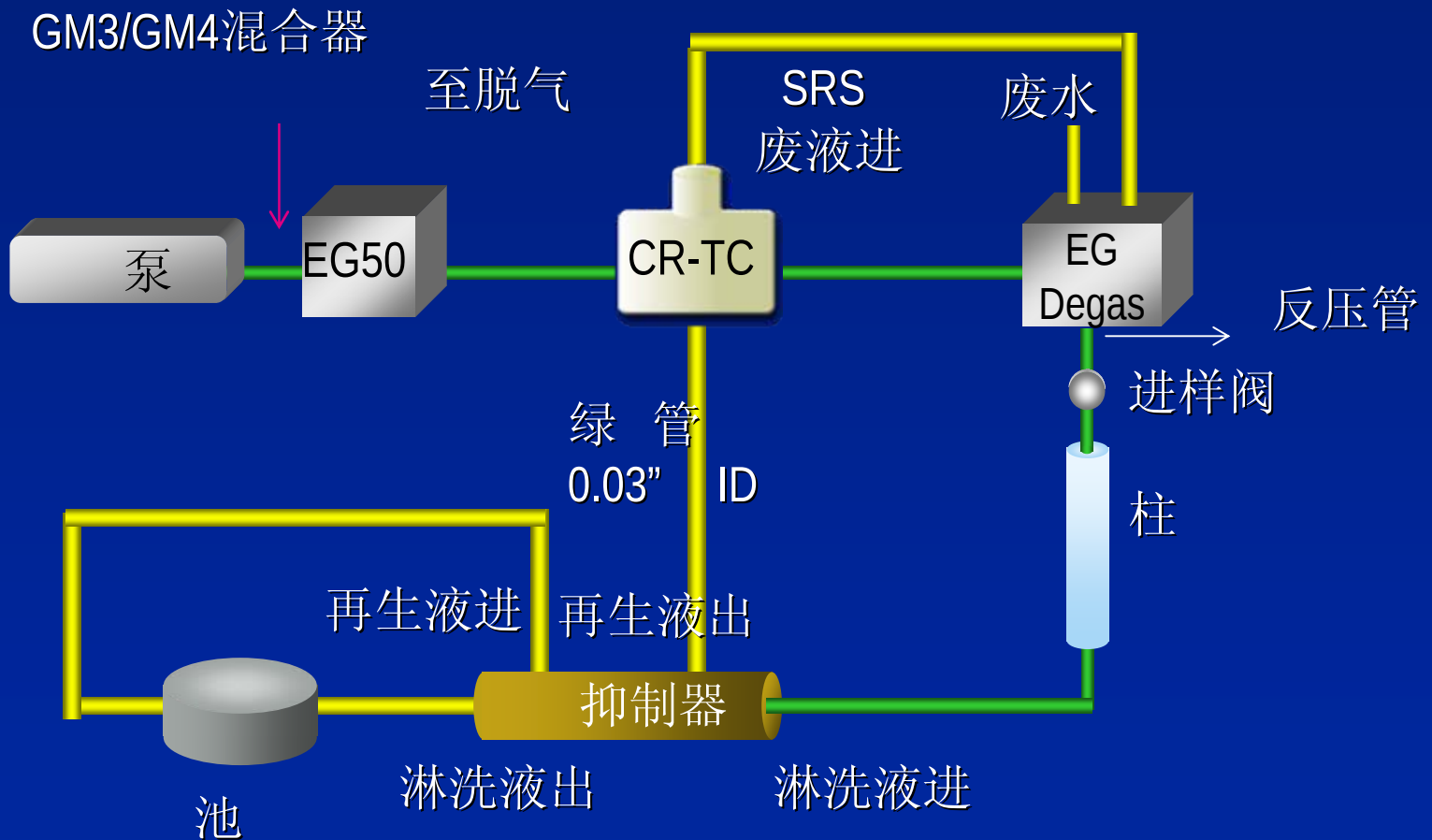


负极

CR-ATC硬件示意图



CR-TC与EG40和EG50连接示意图



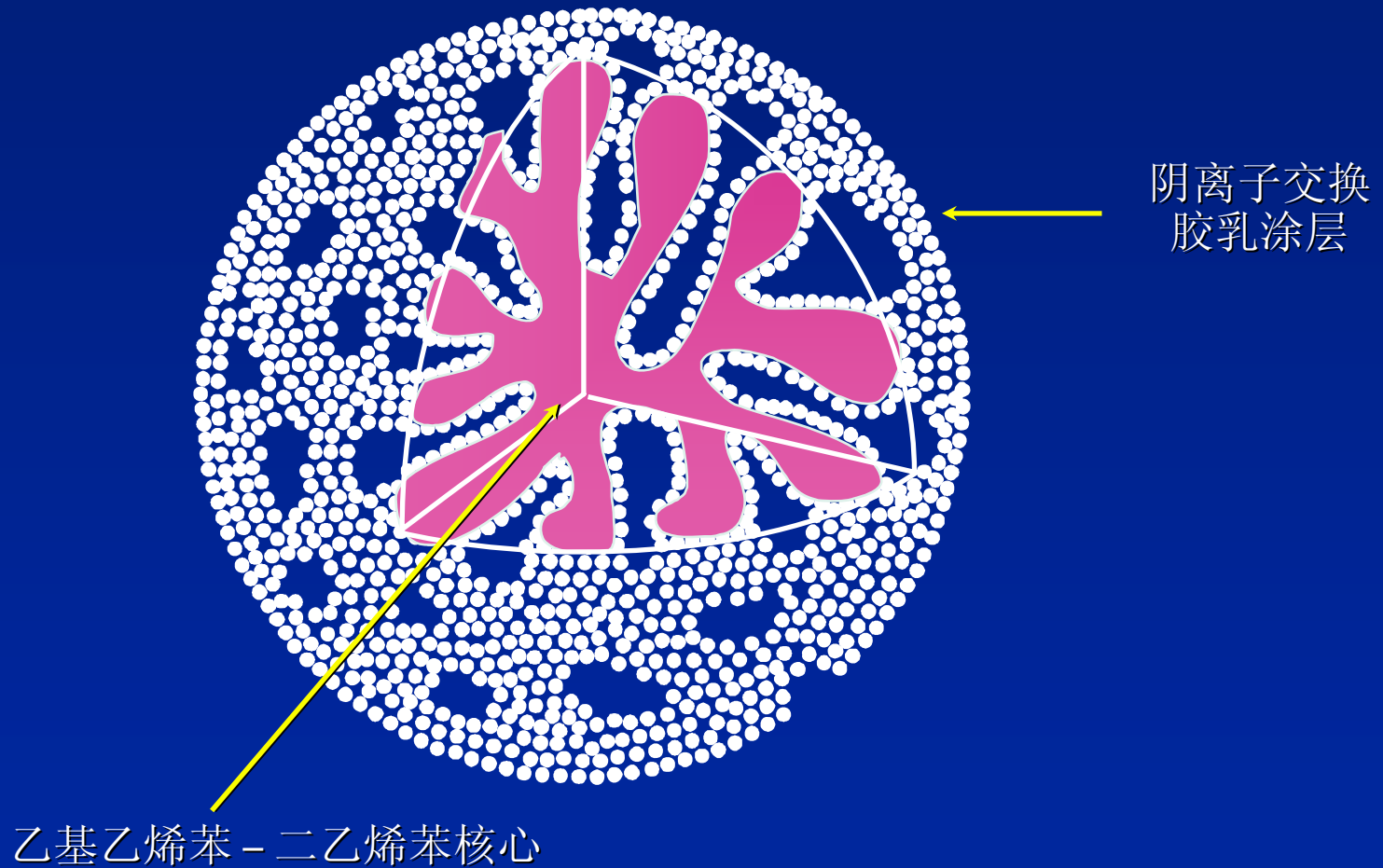
氢氧根选择性阴离子交换柱

- ◆ AS11 — 对于快速有机酸和样品扫描的最优色谱柱, 凝胶乳液型
- ◆ AS11-HC — 高交换容量的有机酸分析适用于高浓度范围, 凝胶乳液型
- ◆ AS15 — 等淋洗柱设计用于电场的应用, 节枝聚合物
- ◆ AS16 — 高容量对极性阴离子最佳色谱柱, 凝胶乳液型
- ◆ AS17 — 低容量型最佳对于梯度淋洗饮用水的分析, 凝胶乳液型

为什么IonPac® AS18柱重要?

- ◆ 氢氧化物选择性柱用于分离无机阴离子
- ◆ 扩展无试剂离子色谱操作常规阴离子的分析
- ◆ 通用型操作
 - 等淋洗氢氧根用于常规无机阴离子的分析
 - 氢氧根梯度用于复杂基体的分析
- ◆ 高容量(285 µequiv/色谱柱)
 - 允许大的进样量
- ◆ 色谱柱在30° C时有最佳的分离效率
 - 确保重现性的保留时间

乳胶凝合超孔树脂

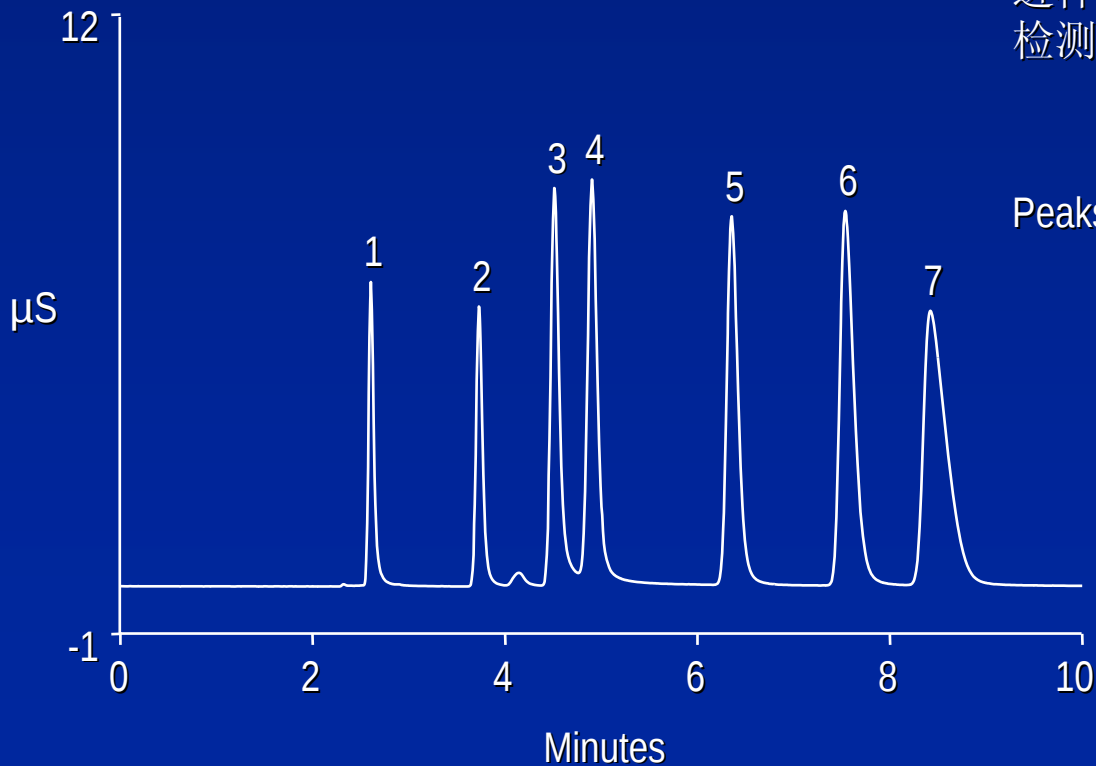


关键IonPac® AS18色谱柱的应用

- ◆ 目标是IonPac AS4A-SC, AS12A, AS14, AS14A和AS17无机阴离子的全部应用
- ◆ 常规阴离子络合物样品复杂
 - 饮用水
 - 废水
 - 化学处理溶液
 - 工业冷却水
 - 食品和饮料

快速等淋洗无机阴离子分离

色谱柱: IonPac AS18 (4 mm)
淋洗液: 39 mmol/L KOH
淋洗源: EGC-KOH with CR-ATC
温 度: 30° C
流 速: 1.0 mL/min
进样量: 25 μ L
检测器: 抑制电导,
ASRS-ULTRA (4 mm), 150 mA,
自动再生, 循环模式

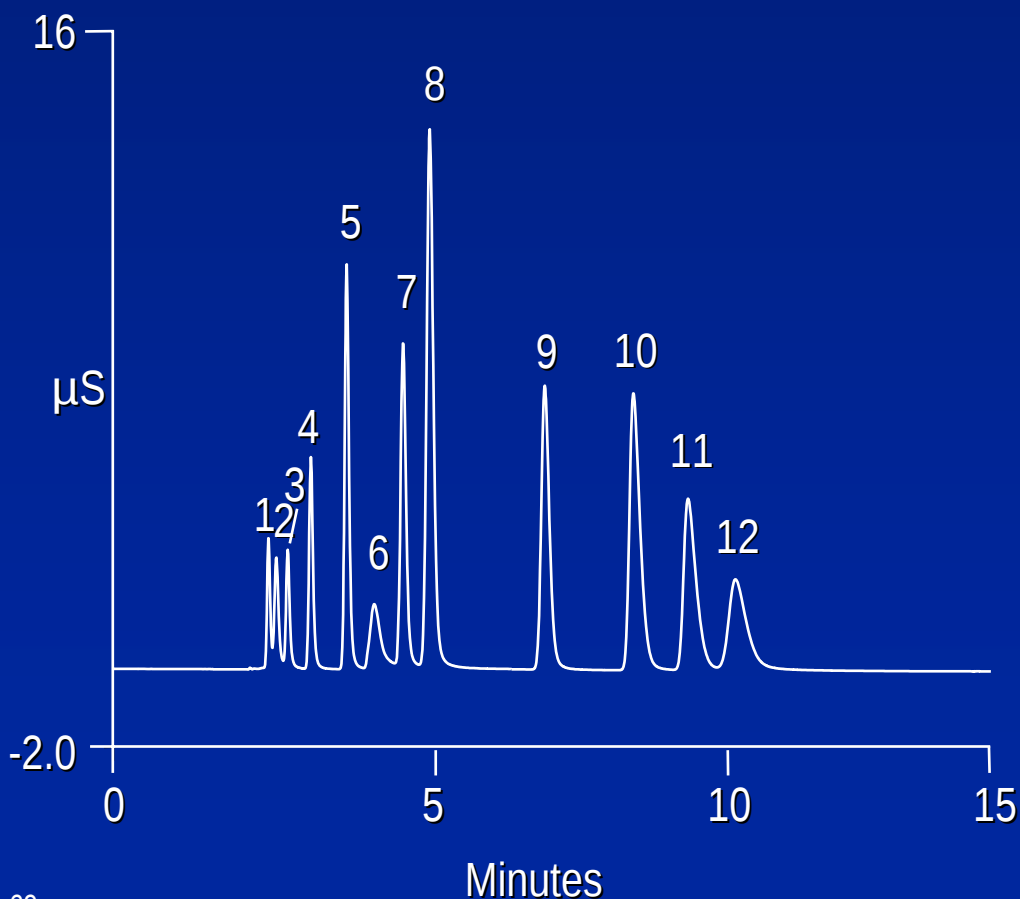


Peaks:

- | | |
|---------|--------|
| 1. 氟离子 | 1 mg/L |
| 2. 氯离子 | 2 |
| 3. 亚硝酸根 | 5 |
| 4. 硫酸根 | 6 |
| 5. 溴离子 | 10 |
| 6. 硝酸根 | 10 |
| 7. 磷酸根 | 20 |

等淋洗分离无机阴离子在IonPac® AS18 Column

色谱柱: IonPac AS18 4 mm
淋洗液: 33 mM 氢氧化钾
淋洗源: EGC-KOH用CR-ATC
温 度: 22 ° C (环境)
流 速: 1.0 mL/min
进样量: 25 µL
检测器: 抑制电导,
ASRS® ULTRA 4 mm, 100 mA
自动抑制® 循环模式



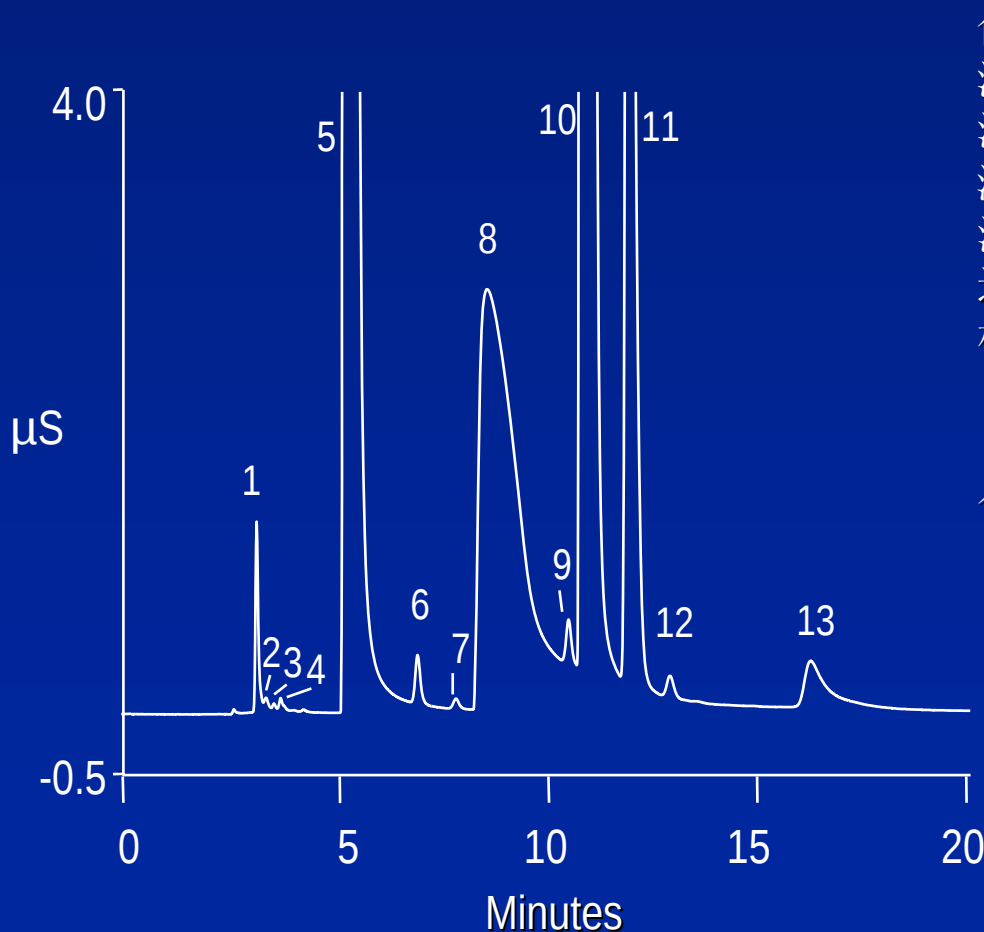
色谱峰:

1. 氟离子	0.5 mg/L (ppm)
2. 乙酸根	2.5
3. 甲酸根	1.0
4. 亚氯酸根	5
5. 氯离子	3
6. 碳酸根	20
7. 亚硝酸根	5
8. 硫酸根	10
9. 溴离子	10
10. 硝酸根	10
11. 氯酸根	10
12. 磷酸根	10

IonPac AS18是否能用于EPA- 和ISO方法?

- ◆ 正是U.S. EPA方法300.0 Part (A)需要
- ◆ U.S. EPA批准氢氧根淋洗液用于EPA方法300.0和300.1
- ◆ 正是ISO需要

用IonPac® AS18柱测定饮用水中的阴离子

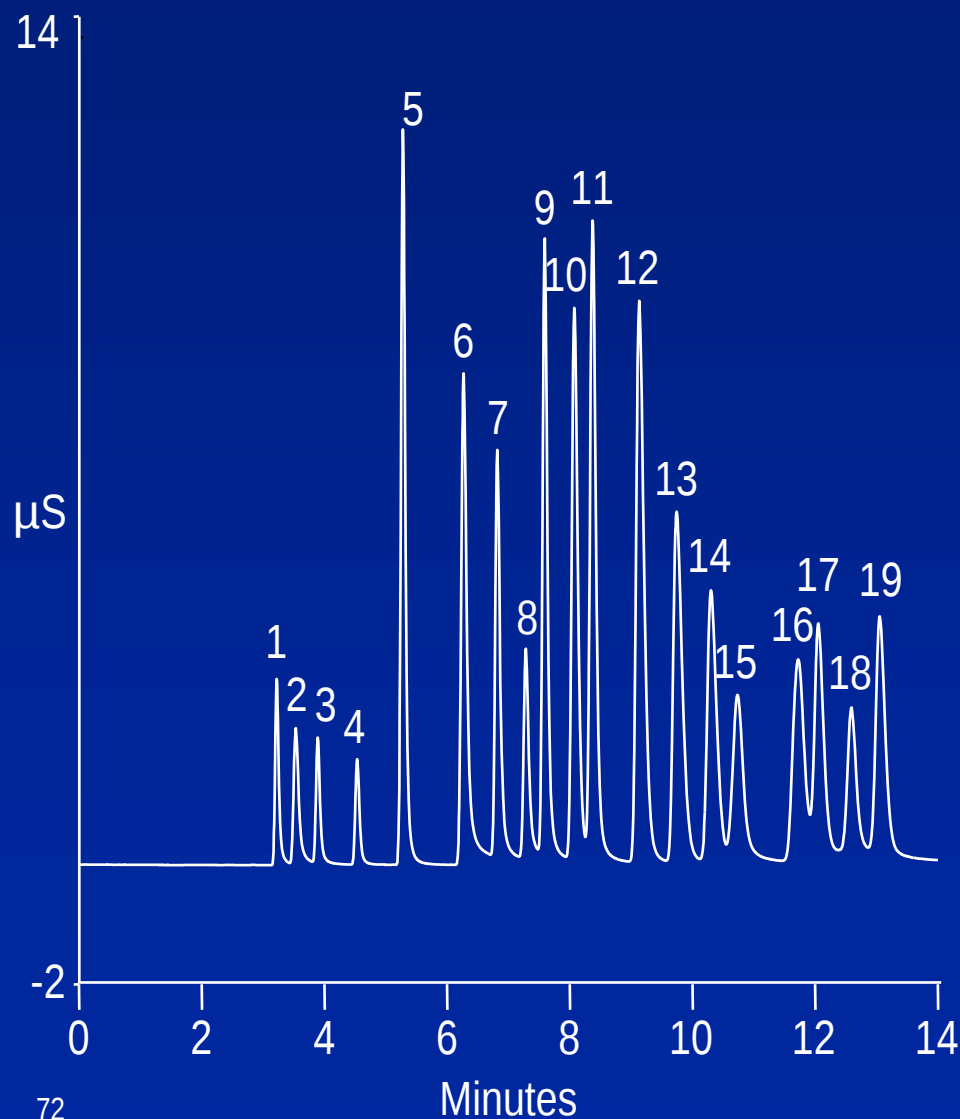


色谱柱: IonPac AS18 (4 mm)
淋洗液: KOH: 22–40 mmol/L at 7–8 min
淋洗源: EGC-KOH with CR-ATC
温 度: 30° C
流 速: 1.0 mL/min
进样量: 100 μL
检测器: 抑制电导,
ASRS-ULTRA (4 mm), 100 mA,
自动抑制, 循环模式

色谱峰:

1. 氟离子	8. 碳酸根
2. 乙酸根	9. 溴离子
3. 未知	10. 硫酸根
4. 甲酸	11. 硝酸根
5. 氯离子	12. 氯酸根
6. 亚硝酸根	13. 磷酸根
7. 未知	

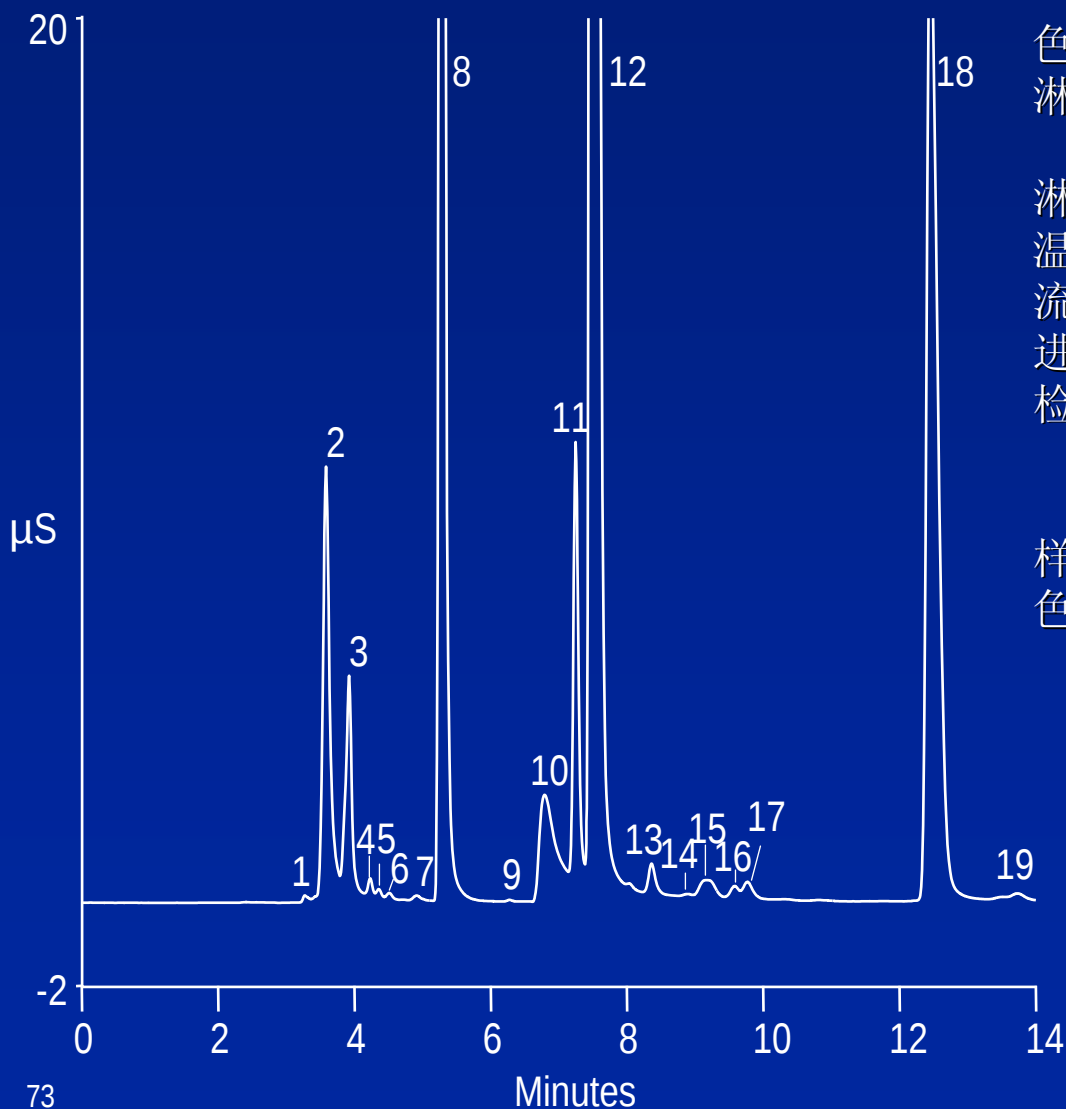
快速双梯度分离不同的无机和有机阴离子



色谱柱: IonPac AS18
 淋洗液: KOH: 12–44 mmol/L from 0–5 min
 and 44–52 mmol/L from 8–10 min
 淋洗源: EGC-KOH用CR-ATC
 温 度: 30° C
 流 速: 1 mL/min
 进样量: 25 μL
 检测器: 抑制电导,
 ASRS-ULTRA
 自动抑制, 循环模式

色谱峰:			
[mg/L]			
1. 氟离子	0.5	11. 硒酸根	10
2. 乙酸根	2.5	12. 硝酸根	10
3. 甲酸根	1	13. 氯酸根	10
4. 亚氯酸	5	14. 磷酸根	10
5. 氯离子	3	15. 钼酸根	10
6. 硝酸根	6	16. 钨酸根	10
7. 亚硒酸	10	17. 砷酸根	10
8. 亚硫酸	10	18. 硫氰酸	10
9. 硫酸根	10	19. 铬酸根	10
10. 溴离子	10		

快速双梯度快速分离废水



色谱柱:

淋洗液:

淋洗源:

温 度:

流 速:

进样量:

检测器:

样品准备:

色谱峰:

IonPac AS18

KOH: 12–44 mmol/L from 0–5 min
and 44–52 mmol/L from 8–10 min

EGC-KOH用CR-ATC

30 ° C

1.0 mL/min

100 μL

抑制电导,

ASRS-ULTRA

自动抑制, 循环模式

1: 100 稀释

1. 氟离子

2. 乙酸

3. 甲酸

4. 未知

5. 未知

6. 未知

7. 未知

8. 氯离子

9. 亚硝酸根

10. 碳酸根

11. 亚硫酸

12. 硫酸根

13. 溴离子

14. 未知

15. 硝酸根

16. 未知

17. 未知

18. 硫氰酸根

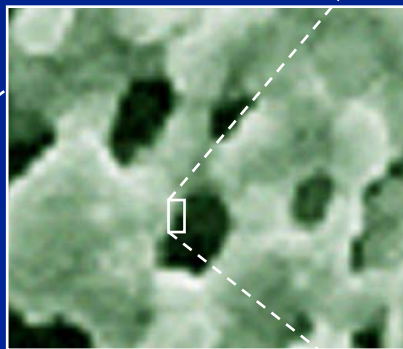
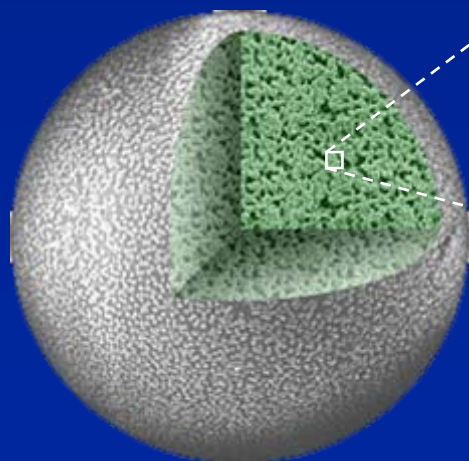
19. 未知

IonPac® CS17 色谱柱特点

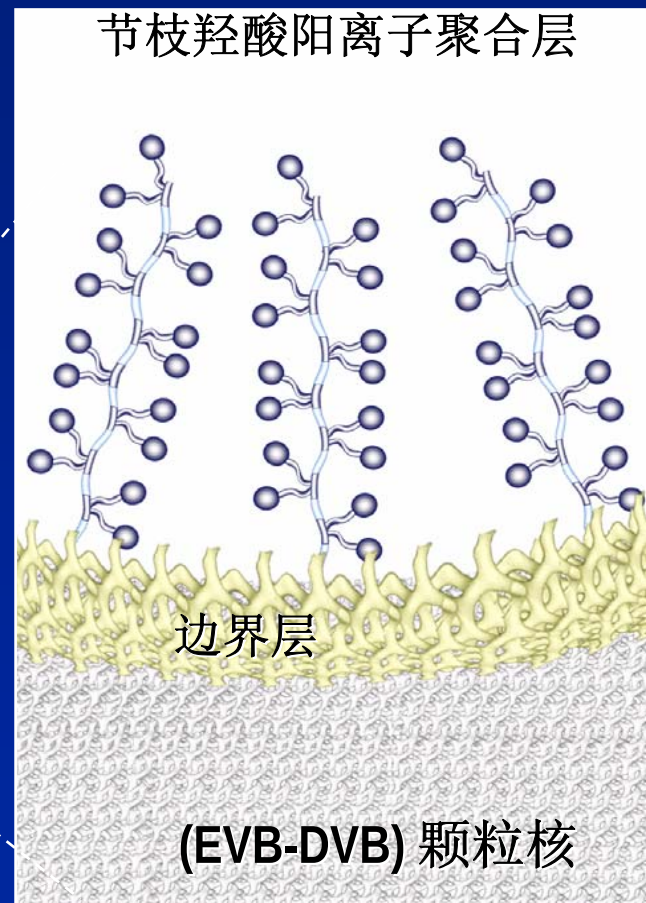
- ◆ 新型的树脂结构用于亲脂性和多价胺类设计
- ◆ 中等交换容量 (1.45 mequiv/column)
 - 对于胺类的淋洗有比较适中的酸浓度
- ◆ 用简单的甲磺酸梯度
- ◆ 对大多数用CS14, CS15, 和CS16胺的应用可以不必加有机溶剂来改善峰形
- ◆ 简单的无试剂离子色谱的操作

新的阳离子交换固定相的胺的分离示意图

55% 交联度
7 μm 大孔型
450 m^2/g
(EVB-DVB)颗粒核



孔的结构



IonPac CS17的主要应用

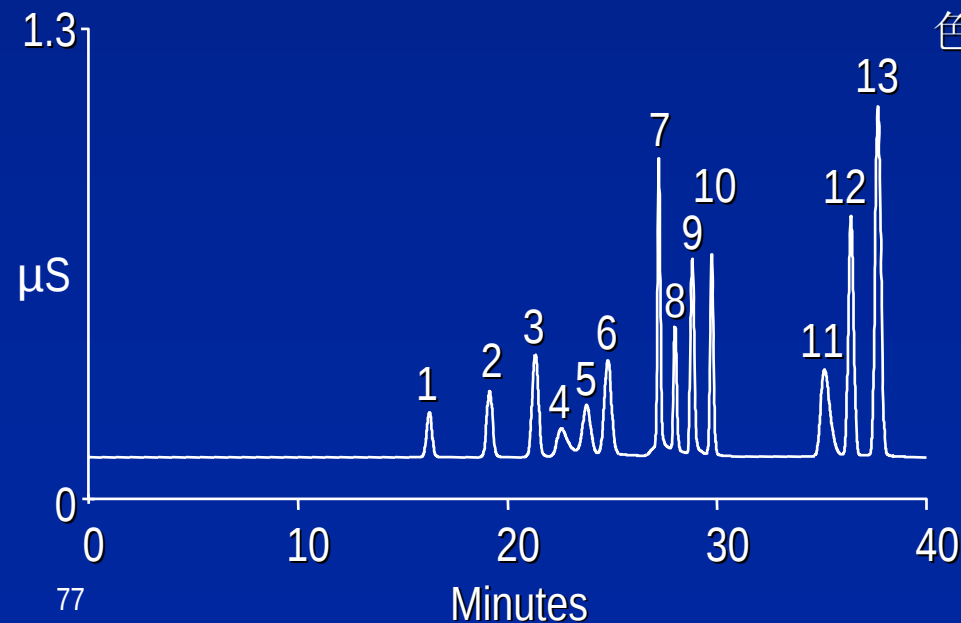
- ◆ 亲脂性和多价胺
 - 生物胺类
 - 脂肪胺类
 - 双胺类
- ◆ 对亲水性胺类包括醇胺类分离比较理想
- ◆ 对于安培检测比较理想
- ◆ 对于无机阳离子和小分子胺的IC-MS扫描比较理想

梯度淋洗锅炉用水胺添加剂的分离在IonPac CS17

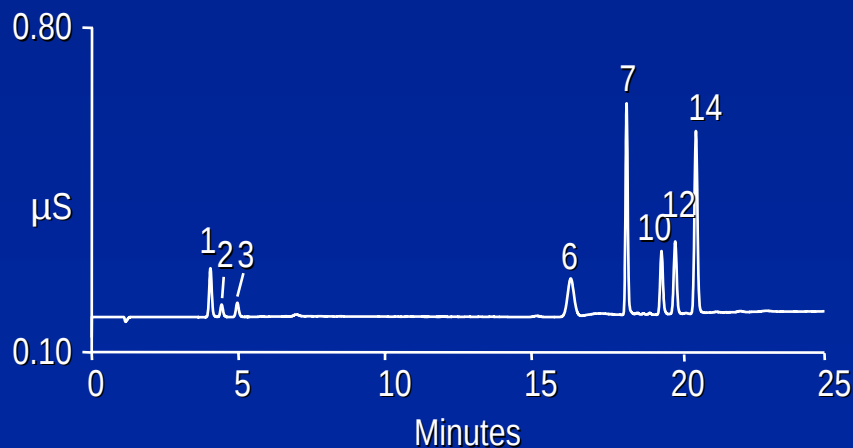
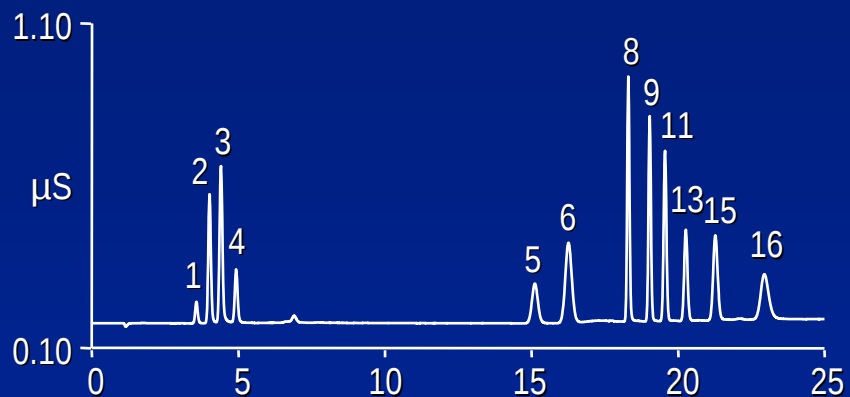
色谱柱: IonPac CG17, CS17, 2 mm
温 度: 30° C
淋洗液: 0.5 to 0.7 mmol/L 甲磺酸梯度至 25 min;
步进改变为4 mmol/L 甲磺酸于 25.1 min;
等淋洗至27 min; 步进改变为6.5 mmol/L
甲磺酸至 27.1 min; 等淋洗至 37 min
流 速: 0.35 mL/min
进样量: 25 µL
抑制器: 阳离子Atlas电解抑制器
自动抑制, 循环模式

色谱峰:

1.	锂离子	25 µg/L
2.	钠离子	100
3.	铵离子	125
4.	胂	1000
5.	乙醇胺	250
6.	钾离子	250
7.	2-(2-胺乙羟)乙醇	1000
8.	5-胺-1-戊醇	500
9.	吗啉	1000
10.	2-二乙胺乙醇	1000
11.	环己胺	1000
12.	镁离子	125
13.	钙离子	250



梯度淋洗分离二胺在IonPac CS17



色谱柱: IonPac CS17, CG17 (2- mm)
 温 度: 40° C
 淋洗液: 3 mmol/L 甲磺酸等淋洗液至 3.5 min;
 3 mmol/L to 6 mmol/L 甲磺酸梯度至
 在12 min; 等淋洗至15 min; 梯度至
 40 mmol/L 甲磺酸至 20 min, 等淋洗液
 至24 min; 步进改变回到3 mmol/L 甲磺
 酸至
 流 速: 0.40 mL/min
 进样量: 25 μL
 检 测: 抑制电导,
 自动抑制, 循环模式

色谱峰:	A	B	μg/L
1. 锂离子	5	—	—
2. 钠离子	65	16	—
3. 铵离子	89	4	—
4. 钾离子	47	8	—
5. 镁离子	24	—	—
6. 锶离子	56	18	—
7. 乙胺	—	200	—
8. 1,2-丙二胺	500	—	—
9. 1,6-己二胺	250	—	—
10. N,N-二乙基二胺	—	200	—
11. 1,7-庚二胺	125	—	—
12. N,N,N,N-四甲乙二胺	—	200	—
13. 1,8-辛基二胺	250	—	—
14. 3,3-二胺基丙胺	—	200	—
15. 1,9-壬二胺	375	—	—
16. 1,10-癸二胺	375	—	—

使实验室效率更高

- ◆ 用更少的时间得到结果, 更多时间用来分析样品
 - “只加水”进入标准系统 – 省时, 省力, 省钱
 - 更换淋洗条件只要用鼠标 – 点击浓度, 平衡, 然后运行 – 快速建立分析方法
 - 无试剂离子色谱 (RFIC) 减少了操作者的误差 – 更少的故障, 更少的方法确证
 - 增加系统的寿命
 - 泵去离子从而增加泵密封圈和活塞的寿命
 - 不必象传统离子色谱哪样处理酸和碱
 - 无试剂离子色谱 (RFIC) 自动再生不再需要再生液, 不必离线式再生

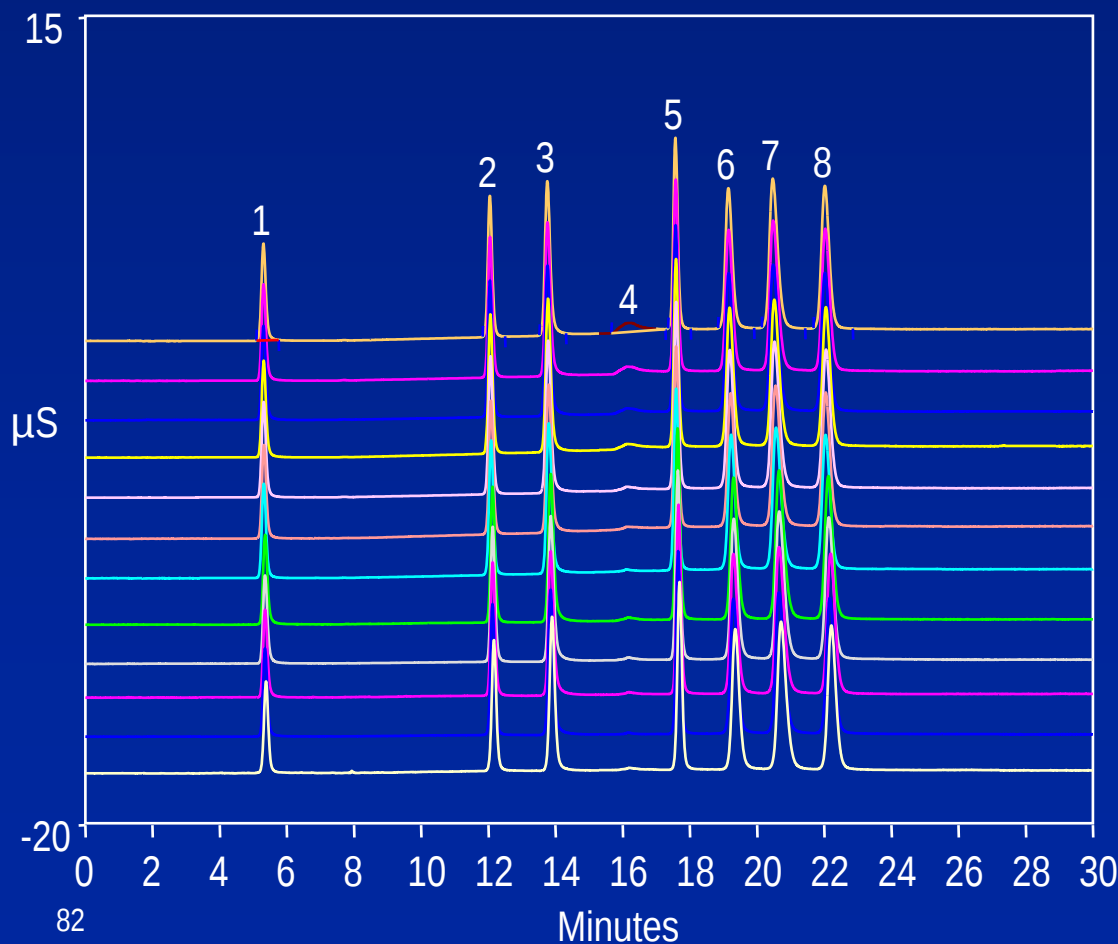
与新的标准方法一致

- ◆ 标准机构已经允许将新的氢氧根淋洗方法代替已有的分析方法
- ◆ U.S. EPA 已经批准氢氧根淋洗液 – 包括手工和机器发生 – 用于EPA方法 300.0 和300.1!
- ◆ 新的IonPac® AS18 氢氧根选择性, 阴离子交换柱已经收录于无试剂离子色谱的EPA方法300.0和300.1
- ◆ 无试剂离子色谱 (RFIC) 已经收录于ISO

无试剂离子色谱简化了离子色谱并得到更佳的结果

- ◆ 省时, 省力, 省线, 并减少通过手工淋洗配制而带来的误差
- ◆ 改善不同一天, 不同一周和不同实验室的重现性
- ◆ 使梯度淋洗与等淋洗一样方便
- ◆ 易于操作
- ◆ 只用去离子水

无试剂离子色谱 (RFIC) -在四周内的多次运行-



色谱柱: IonPac AG15 (4 x 50 mm),
IonPac AS15 (4 x 250 mm)
淋洗液: 8 mmol/L KOH from 0–6 min,
8–55 mmol/L from 6–18 min
流 速: 1.6 mL/min
淋洗源: ICS-2000 with CR-ATC
温 度: 30° C
检测器: 抑制电导
ASRS[®] ULTRA (4 mm),
自动抑制 220 mA
循环模式
进样量: 25 μL
色谱峰:

1. 氟离子	2 mg/L
2. 氯离子	5
3. 亚硝酸根	10
4. 碳酸根	-
5. 硫酸根	10
6. 溴酸根	20
7. 硝酸根	20
8. 磷酸根	30

新的ICS系列

高档				ICS-2500	
中档			ICS-2000		▪ 组合式,通用性 ▪ 比例式梯度 ▪ 微孔型 ▪ 多种检测器 ▪ 无试剂离子色谱 ▪ 等淋洗和梯度淋洗 
		ICS-1500		▪ 与1500相同: ▪ 无试剂离子色谱 ▪ 等淋洗和梯度 	
低档	ICS-1000		▪ 与1000相同: ▪ 触摸式LCD面板控制 ▪ 柱加热器标配		
ICS-90		▪ 新一代的专用式设计 ▪ 双活塞泵 ▪ 电化学自动再生抑			
▪ 最初档次 ▪ 常规离子分析 ▪ 化学连续再生					
Reagent-Free™ IC   					

无试剂离子色谱



RFC-30无试剂控制

扩大无试剂离子色谱到任何类型的戴
安的离子色谱上

无试剂控制器

◆ RFC-30

- 可编程, 简单的线性梯度
- 自动计算抑制器的电流
 - 流速
 - 淋洗液发生的浓度
 - 抑制器类型
- 独立于仪器(不需要软件)
- 零泵流量安全特征以保护EGC, AES®, 或SRS®
- 设用对于用户用设定的启动指示
- 对AES或SRS提供以1-mA增量的电流
- 对于EGC电流从而使浓度范围为0.1–100 mmol/L
- 提供电流对连续再生捕获柱 (CR-TC)



无试剂控制器

◆ RFC-10

- 直接替代SC-20 and SRC-1
- 提供AES® or SRS®电流
- 用现有的设备(仅仅DX-120, DX-320, DX-500, 或DX-600系统)
- 单立于仪器 (不必要的软件)
- 零泵流安全特征保护AES或SRS
- 提供1-mA增量的电流
- 设计用户安装到启动指导