



戴安 (DIONEX) 园地

离子色谱中常用的改善分离度方法

牟世芳

(中国科学院生态环境研究中心, Dionex 中国有限公司应用研究中心, 北京, 100085)

1 稀释样品

对组成复杂的样品, 若待测离子对树脂亲和力相差颇大, 就要作几次进样, 并用不同浓度或强度的淋洗液或梯度淋洗。对固定相亲和力差异较大的离子, 增加分离度的最简单方法是稀释样品或作样品前处理。例如盐水中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的分离。若直接进样, 其色谱峰很宽而且拖尾, 表明进样量已超过分离柱容量, 在常用的分析阴离子的色谱条件下, 30min 之后 Cl^- 的洗脱仍在继续。在这种情况下, 在未恢复稳定基线之前不能再进样。若将样品稀释 10 倍之后再进样就可得到 Cl^- 与痕量 SO_4^{2-} 之间的较好分离。对阴离子分析推荐的最大进样量, 一般为柱容量的 30%, 超过这个范围就会出现大的平头峰或肩峰。

2 改变分离和检测方式

若待测离子对固定相亲和力相近或相同, 样品稀释的效果常不令人满意。对这种情况, 除了选择适当的流动相之外, 还应考虑选择适当的分离方式和检测方式。例如, NO_3^- 和 ClO_3^- , 由于它们的电荷数和离子半径相似, 在阴离子交换分离柱上共淋洗。但 ClO_3^- 的疏水性大于 NO_3^- , 在离子对色谱柱上就很容易分开。又如 NO_2^- 与 Cl^- 在阴离子交换分离柱上的保留时间相近, 常见样品中 Cl^- 的浓度又远大于 NO_2^- , 使分离更加困难, 但 NO_2^- 有强的 UV 吸收, 而 Cl^- 则很弱, 因此, 应改用紫外作检测器测定 NO_2^- , 用电导检测 Cl^- , 或将两种检测器串联, 于一次进样同时检测 Cl^- 与 NO_2^- 。对高浓度强酸中有机酸的分析, 若采用离子排斥, 由于强酸不被保留, 在死体积排除, 将不干扰有机酸的分离。

3 样品前处理

对高浓度基体中痕量离子的测定, 例如海水中阴离子的测定, 最好的方法是对样品作适当的前处理。除去过量 Cl^- 的前处理方法有: 使样品通过 Ag^+ 型前处理柱除去 Cl^- , 或进样前加 AgNO_3 到样品中沉淀 Cl^- ; 也可用阀切换技术, 其方法是使样品中弱保留的组分和 90% 以上的 Cl^- 进入废液, 只让 10% 左右的 Cl^- 和保留时间大于 Cl^- 的组分进入分离柱进行分离。对含有大的有机分子的样品, 应于进样前除去有机物, 较简单的方法是用 Dionex 的前处理柱 OnGuard 的 RP 或 P 柱或在线阀切换除去有机基体。

4 选择适当的淋洗液

离子色谱分离是基于淋洗离子和样品离子之间对树脂有效交换容量的竞争, 为了得到有效的竞争, 样品离子和淋洗离子应有相近的亲和力。下面举例说明选择淋洗液的一般原则。用 CO_3^{2-} - HCO_3^-

作淋洗液时, 在 Cl^- 之前洗脱的离子是弱保留离子, 包括一价无机阴离子、短碳链一元羧酸和一些弱离解的组分, 如 F^- , 甲酸, AsO_2^- , CN^- 和 S^{2-} 等. 对乙酸, 甲酸与 F^- 、 Cl^- 等的分离应选用较弱的淋洗离子, 常用的弱淋洗离子有 HCO_3^- , OH^- 和 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$. 由于 HCO_3^- 和 OH^- 易吸收空气中 CO_2 , CO_2 在碱性溶液中会转变成 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 之淋洗强度较 HCO_3^- 和 OH^- 大, 因而不利于上述弱保留离子的分离. $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 亦为弱淋洗离子, 但溶液稳定, 是分离弱保留离子的推荐淋洗液. 中等强度的碳酸盐淋洗液对高亲和力组分的洗脱效率低.

对离子交换树脂亲合力强的离子有两种情况, 一种是离子的电荷数大, 如 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} 和多聚磷酸盐等; 一种是离子半径较大, 疏水性强, 如 I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 苯甲酸和柠檬酸等. 对前者以增加淋洗液的浓度或选择强的淋洗离子为主. 对后一种情况, 推荐的方法是在淋洗液中加入有机改进剂 (如甲醇、乙腈和对氰酚等) 或选用亲水性的柱子, 有机改进剂的作用主要是减少样品离子与离子交换树脂之间的非离子交换作用, 占据树脂的疏水性位置, 减少疏水性离子在树脂上的吸附, 从而缩短保留时间, 减少峰的拖尾, 并增加测定灵敏度.

在离子色谱中, 可由加入不同的淋洗液添加剂来改善选择性, 这种淋洗液添加剂只影响树脂和所测离子之间的相互作用, 而不影响离子交换. 对与树脂亲合力较强的离子, 如一些可极化的离子, I^- 和 ClO_4^- , 以及疏水性的离子, 苯甲酸和三乙胺等, 在淋洗液中加入适量极性的有机溶剂如甲醇或乙腈, 可缩短这些组分的保留时间并改善峰形的不对称性. 为了减少样品离子与树脂之间的非离子交换作用, 减少树脂对疏水性离子的吸附, 在阴离子分析中, 可在淋洗液中加入对氰酚. 如测定 1% NaCl 中的痕量 I^- 和 SCN^- 时, 加入对氰酚占据树脂对 I^- 和 SCN^- 的吸附位置, 从而减少峰的拖尾并增加测定灵敏度. IC 中, 一价淋洗离子洗脱一价待测离子, 二价淋洗离子洗脱二价待测离子, 淋洗液浓度的改变对二价和多价待测离子保留时间的影响大于一价待测离子. 若多价离子的保留时间太长, 增加淋洗液的浓度是较好的方法.