



# 高性能离子色谱柱

## TSKgel SuperIC HS 系列色谱柱

### — 目录 —

	页码
1. 前言	1
2. 色谱柱性能	1
3. 阴离子分析色谱柱—“TSKgel SuperIC-Anion HS”	2
3-1. 色谱柱概述	2
3-2. 标准阴离子分离条件	3
3-3. 进样体积的影响	4
3-4. 样品浓度的影响	5
3-5. 分析结果重重现性	7
3-6. 有机溶剂兼容性	8
3-7. 流速的选择	8
3-8. 温度的选择	9
3-9. 梯度分析	9
3-10. 应用	10
4. 阳离子分析色谱柱—“TSKgel SuperIC-Cation HS”	15
4-1. 色谱柱概述	15
4-2. 标准阳离子分离条件	15
4-3. 样品进样体积的影响	16
4-4. 样品加载量的影响	17
4-5. 分析结果重重现性	19
4-6. 流速的选择	20
4-7. 温度的选择	20
4-8. 梯度分析	21
4-9. 应用	22
5. 总结	25

## 1. 前言

离子色谱法是一种分析离子的通用技术，目前在国家标准方法中关于离子色谱的方法也越来越多。另一方面，色谱技术也朝着高性能方向的发展，近期，高通量分析在提高分离速度和分离度上取得了一定的发展。TSKgel SuperIC HS 系列离子色谱柱是和 IC-2010 配套研发的高速分离柱，可以在短时间内分离各种阴离子和阳离子。

该报告介绍了这系列柱子的填料、分离特性、柱子的特性以及当前的一些实际应用。

## 2. 色谱柱性能

表 1 列举了 TSKgel SuperIC HS 系列色谱柱的性能参数。

该系列的分析柱均有与之相匹配的保护柱，分析实际样品时请使用保护柱以保护分析柱。

色谱柱详细的分离情况请见本手册以下的内容。

表 1 柱子性能参数

	TSKgel SuperIC-Anion HS	TSKgel SuperIC-Cation HS
编号	0022766	0022768
填料	亲水聚合物	苯乙烯聚合物
平均粒径	3.5 $\mu\text{m}$	3.0 $\mu\text{m}$
离子交换基团	第四季铵基	羧基
离子交换容量	Approx. 30 mEq/L-gel	$\geq 1.0$ Eq/L-gel
对离子	碳酸根离子	氢离子
柱子尺寸	4.6 mm I.D. $\times$ 10 cm	4.6 mm I.D. $\times$ 10 cm
柱管材料	PEEK	PEEK
出货溶剂	3.8 mmol/L NaHCO <sub>3</sub>	3.0 mmol/L 甲基磺酸 + 0.4 mmol/L 18-冠-6 醚 + 0.2 mmol/L 组氨酸
应用	阴离子分析	阳离子分析
保护柱	TSKguardcolumn SuperIC-A HS	TSKguardcolumn SuperIC-C HS
产品编号	0022767	0022769
保护柱尺寸	4.6 mm I.D. $\times$ 1 cm	4.6 mm I.D. $\times$ 1 cm
柱管材料	PEEK	PEEK

### 3. 阴离子分析色谱柱—“TSKgel SuperIC-Anion HS”

#### 3-1. 色谱柱概述

TSKgel SuperIC-Anion HS 色谱柱是专门用来分析阴离子的色谱柱，其柱子尺寸为 4.6 mm I.D. × 10 cm。色谱柱填料为键合了第四季铵基的亲水性聚合物凝胶（粒径：3.5 μm）。在保证高分辨率的前提下，该色谱柱可以在 5min 内完成标准阴离子的分离。在同 TSKgel SuperIC-AZ 色谱柱有相同分辨率的情况下，该柱有适当的选择性、较高理论塔板数以及有机溶剂兼容性，可以实现阴离子的快速分析。图 1 是两根色谱柱分离谱图的对比。TSKgel SuperIC-Anion HS 色谱柱可以在短短的 5min 内完全分离 7 种标准阴离子。

TSKgel SuperIC-AZ 色谱柱的参数详见分离报告 No. 107。

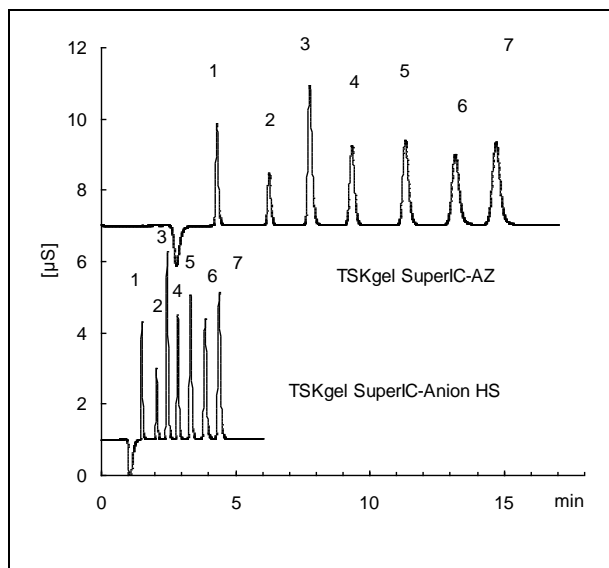


图 1 同常规柱的对比图

#### 上图

Column: TSKgel SuperIC-AZ  
(4.6 mm I.D. × 15 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-AZ  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 1.9 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.2 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Flow rate: 0.8 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 μL  
Sample: Standard Sample  
Peaks: 1. F<sup>-</sup> (1 mg/L) 2. Cl<sup>-</sup> (1 mg/L)  
3. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (5 mg/L) 4. Br<sup>-</sup> (5 mg/L)  
5. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5 mg/L) 6. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (10 mg/L)  
7. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (5 mg/L)

#### 下图

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 3.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.0 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Flow rate: 1.5 mL/min

其他条件同上图。

### 3-2. 标准阴离子分离条件

该色谱柱的标准分离条件如下：流动相为碳酸盐缓冲液，抑制模式分析。

根据待分析的离子以及样品的不同，推荐如下的分析条件：

#### 1) 标准分离条件

七种标准阴离子在 5min 内可以完成分离，且选择性很好。图 2 是标准分离条件下具有代表性的色谱图。

该色谱条件适合分析离子浓度相对较低的常规样品。(≤ 10 mg/L)

系统峰来自淋洗液 ( $\text{HCO}_3^-$ )，出峰位置在  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{Br}^-$  之间。

#### 2) 精密分析条件

精密分析条件适合分析标准分析条件下难以分离的样品或者为提高灵敏度而大体积(大约 500  $\mu\text{L}$ )进样的样

品。尽管精密分析条件下的分离时间要大于标准分析条件所需时间，但由于在精密分析条件下各离子分辨率得以改善，因而更加适合分析离子浓度较高的样品。

当碳酸根离子的洗脱峰影响到分析时，譬如分析含有高浓度碳酸根离子和痕量亚硝酸根离子样品时，精密分析条件便可以很好地消除碳酸根离子的干扰。

来自淋洗液和样品的系统峰(碳酸根离子)通常在  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  之间被洗脱出。

图 3 是精密分析条件下具有代表性的色谱图。

#### 3) 疏水性离子的分离条件

该分离条件适合分析含有难以洗脱的疏水性阴离子如  $\text{I}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  和  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。图 4 是分离疏水性离子的色谱图。通过向流动相中添加有机溶剂(乙腈)可以缩短分析时间。通过抑制器阀的自动切换，可以同时分离出  $\text{ClO}_4^-$ 。

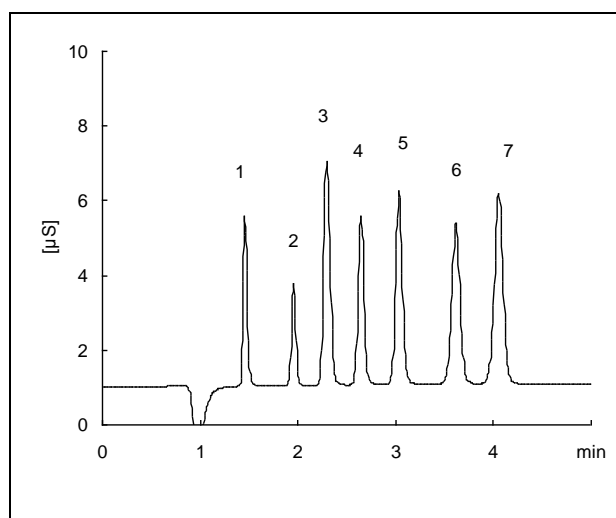


图 2 标准阴离子色谱图(标准分离条件)

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 3.8 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 3.0 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30  $\mu\text{L}$   
Sample: Standard Sample  
Peaks: 1.  $\text{F}^-$  (1 mg/L) 2.  $\text{Cl}^-$  (1 mg/L)  
3.  $\text{NO}_2^-$  (5 mg/L) 4.  $\text{Br}^-$  (5 mg/L)  
5.  $\text{NO}_3^-$  (5 mg/L) 6.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (10 mg/L)  
7.  $\text{SO}_4^{2-}$  (5 mg/L)

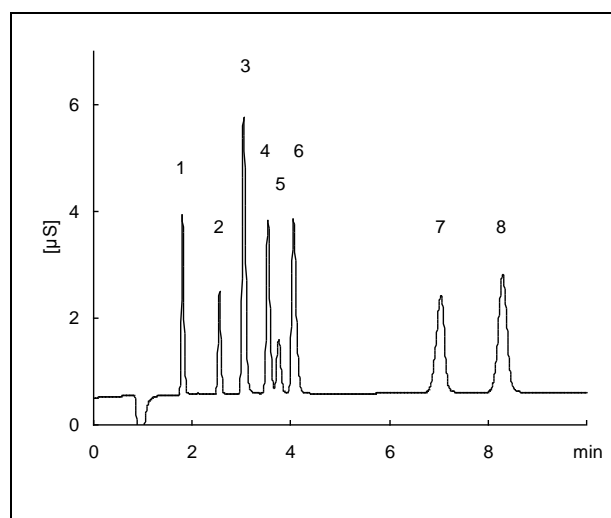


图 3 标准阴离子色谱图(精密分离条件)

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 7.5 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 0.8 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30  $\mu\text{L}$   
Sample: Standard Sample  
Peaks: 1.  $\text{F}^-$  (1 mg/L) 2.  $\text{Cl}^-$  (1 mg/L)  
3.  $\text{NO}_2^-$  (5 mg/L) 4.  $\text{Br}^-$  (5 mg/L)  
5.  $\text{ClO}_3^-$  (2 mg/L) 6.  $\text{NO}_3^-$  (5 mg/L)  
7.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (10 mg/L) 8.  $\text{SO}_4^{2-}$  (5 mg/L)

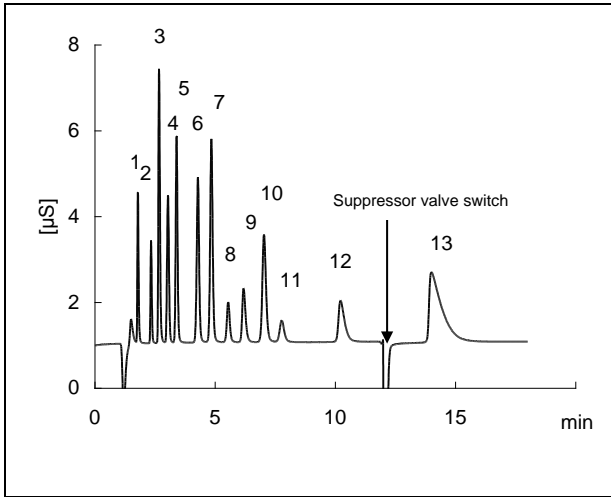


图 4 疏水性阴离子色谱图 (疏水性阴离子分离条件)

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS (4.6 mm I.D. × 10 cm)  
 Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS (4.6 mm I.D. × 1 cm)  
 Eluent: 6.5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 2.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 5.0% CH<sub>3</sub>CN  
 Flow rate: 1.2 mL/min  
 Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
 Detection: Conductometric  
 Temperature: 40 °C  
 Injection volume: 30 μL  
 Sample: Standard Sample  
 Peaks: 1. F<sup>-</sup> (1 mg/L) 2. Cl<sup>-</sup> (1 mg/L)  
 3. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (5 mg/L) 4. Br<sup>-</sup> (5 mg/L)  
 5. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5 mg/L) 6. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (10 mg/L)  
 7. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (5 mg/L)  
 8. Oxalic acid (2 mg/L)  
 9. I<sup>-</sup> (5 mg/L)  
 10. S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (5 mg/L)  
 11. Phthalic acid (5 mg/L)  
 12. SCN<sup>-</sup> (5 mg/L)  
 13. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (20 mg/L)

注意: 抑制阀在 12min 时自动切换。

### 3-3. 进样体积的影响

关于进样体积对标准分离条件和精密分离条件的影响分别做了研究, 结果如图 5 和图 6 所示。在标准分离条件下, 每种离子的进样总量保持不变, 进样体积分别是 30, 100, 和 500 μL。随着进样体积的增大, 系统峰和水负峰 (最先洗脱) 的影响逐渐增大。因此较早洗脱出的离子 (如 F<sup>-</sup>) 的检测受到了较大的影响, 如图 5 所示。精密分析条件可以延长阴离子的出峰时间, 因此在这种情况下, 可以采用精密分析条件来改善保留较弱的离子的检测 (如图 6 所示)。所以在标准分离条件下推荐最大进样量为 100 μL, 当通过增大进样量 (≥100 μL) 来提高灵敏度时, 推荐使用精密分析条件。

表 2 是进样 30μL (标准分离条件) 和 500 μL (精密分析条件) 时阴离子的检测限。

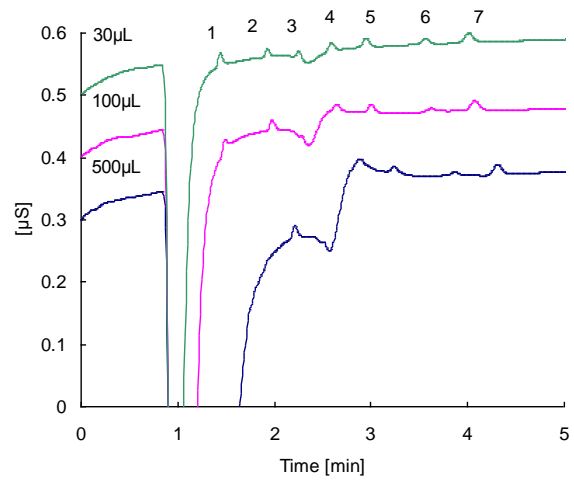


图 5 进样体积的影响(标准分离条件)

<分离条件> 除进样体积和浓度外, 其他是色谱条件同标准分离条件(图 2)。

Peak No.	Ionic species	Concentration (μg/L)		
		30 μL	100 μL	500 μL
1	F <sup>-</sup>	5	1.25	0.25
2	Cl <sup>-</sup>	5	1.25	0.25
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10	2.5	0.5
4	Br <sup>-</sup>	15	3.75	0.75
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15	3.75	0.75
6	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	30	10	3.0
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	15	3.75	0.75

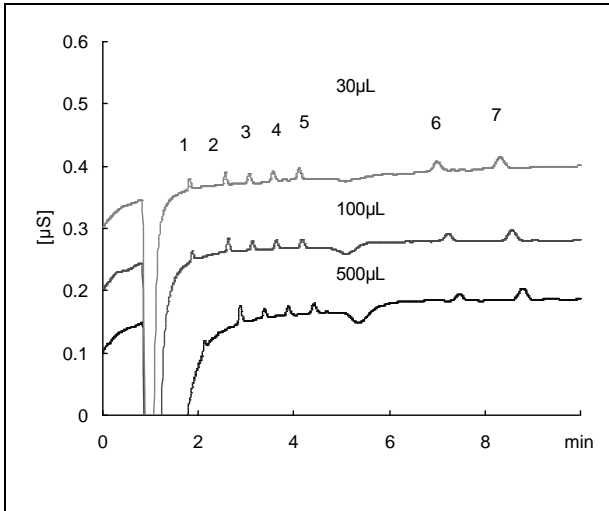


图 6 样品进样体积影响 (精密分析条件)

<分离条件>除进样体积外, 其他是色谱条件同标准分离条件。(图 2)

Peak No.	Ionic species	Concentration (μg/L)		
		30 μL	100 μL	500 μL
1	F <sup>-</sup>	5	1.25	0.25
2	Cl <sup>-</sup>	5	2.5	0.5
3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	15	3.75	0.75
4	Br <sup>-</sup>	25	6.25	1.25
5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25	6.25	1.25
6	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100	25	5.0
7	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40	10	2.0

表 2 检测限 (μg/L, S/N = 3)

Injection volume Separation conditions	30 μL	500 μL
	Standard	Precision
F <sup>-</sup>	0.8	0.1
Cl <sup>-</sup>	1.3	0.2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2.9	0.3
Br <sup>-</sup>	3.9	0.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.5	0.5
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.2	1.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.4	0.8

### 3-4. 样品浓度的影响

在标准分离条件下研究了样品浓度对每种阴离子的影响, 每次进样体积是 30 μL。

图 7 是每种离子的校准曲线。

在图 7 所示的浓度范围内, 每种离子的相关系数均 ≥0.999, 可以通过直线近似制作标准曲线并对离子进行定量分析。严格来说, 使用碳酸盐做流动相时, 当在较宽浓度范围内创建标准曲线时, 标准曲线会有微小偏差。这个时候有必要使用二次函数近似法创建标准曲线。

当被分离的阴离子的浓度增大时, 会超过柱子的载量, 一旦超出柱子的载量, 理论塔板数就会降低。图 8 是样品浓度和理论塔板数之间的关系图。峰面积增大和理论塔板数的减少造成色谱峰变宽和影响相邻离子的分离。

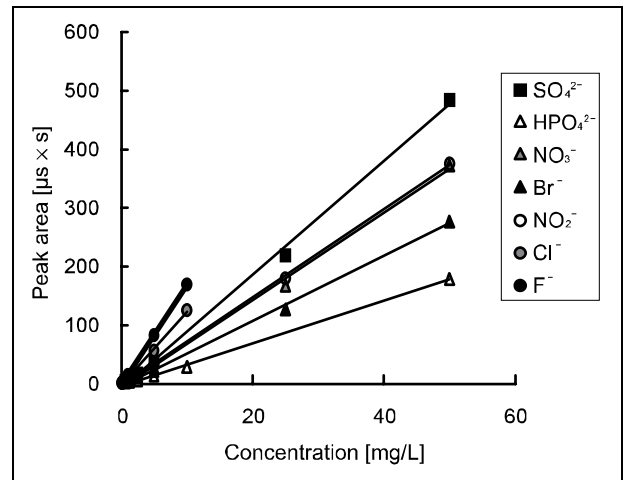


图 7 校正曲线

Ionic species	Concentration range mg/L	Concentration Approximation (y = ax + b)		Correlation coefficient r
		coefficient a	b	
F <sup>-</sup>	0.1 – 10	17.04	-1.311	1,000
Cl <sup>-</sup>	0.1 – 10	12.50	-1.719	0.999
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.5 – 50	5.546	-3.775	0.999
Br <sup>-</sup>	0.5 – 50	7.525	-3.352	1,000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.5 – 50	7.444	-6.262	0.999
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 – 50	3.637	-3.615	1,000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.5 - 50	9.688	-7.786	0.999

图 9 展示了不同浓度样品的色谱图及相邻离子间的分离度。分离效果取决于离子的种类以及相邻离子的浓度比例,样品的稀释倍数以及进样体积可以通过图 9 的来确定。

$\text{NO}_2^-$ 和  $\text{Br}^-$ 特别容易受到系统峰(淋洗液中的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,出峰在  $\text{NO}_2^-$ 和  $\text{Br}^-$ 之间,)的影响而改变峰型,如果该影响干扰到分析的话建议在精密分析条件下进行分析。

对于使用 TSKgel SuperIC-Anion HS 色谱柱难分离的样品,如样品含有高浓度的盐等,建议使用 TSKgel SuperIC-AZ 色谱柱进行分析。

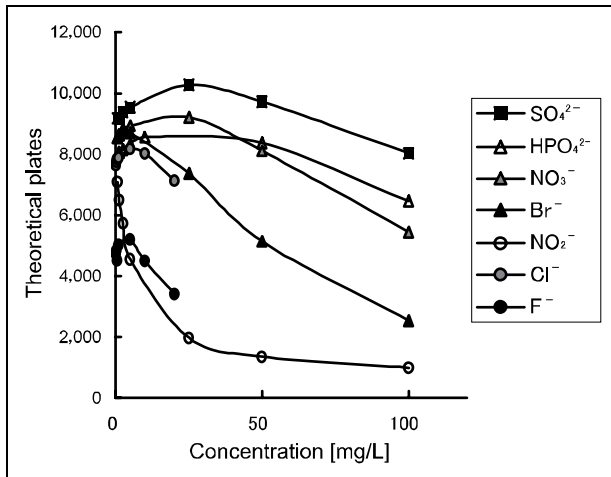


图 8 样品浓度的影响(理论塔板数)

<分离条件> 除样品浓度外,其他条件同标准分离条件(图 2)。

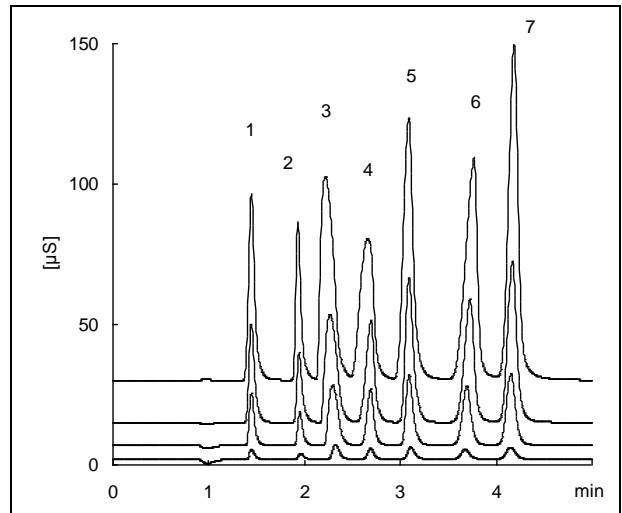


Figure 9 不同浓度色谱图对比

Peak No.	1	2	3	4	5	6	7
Ion	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
Concentration	1	1	5	5	5	10	5
Resolution		5.54	3.14	2.82	3.22	3.70	2.77
Concentration	5	5	25	25	25	50	25
Resolution		5.49	2.36	2.42	2.98	3.95	2.75
Concentration	10	10	50	50	50	100	50
Resolution		5.02	1.90	2.14	2.49	3.74	2.48
Concentration	20	20	100	100	100	200	100
Resolution		4.80	1.59	1.64	1.89	3.26	2.06

\* 浓度单位: mg/L

\* 分离度为当前峰与前一个峰的分度。

\* 标准分离条件下分析(图 2)。

### 3-5. 分析结果重现性

图 10 和 图 11 是 IC-2010 在标准分离条件下的重现性。

对于不同浓度的标准阴离子样品（高浓度 mg/L、低浓度  $\mu\text{g/L}$ ），其重现性（ $n=10$ ）分别如下图所示。

在标准分离条件下，保留时间重现性的变异系数  $CV \leq 0.1\%$ ，标准浓度离子的峰面积变异系数  $CV \leq 0.2\%$ ，低浓度离子的峰面积变异系数  $CV \leq 10\%$ 。

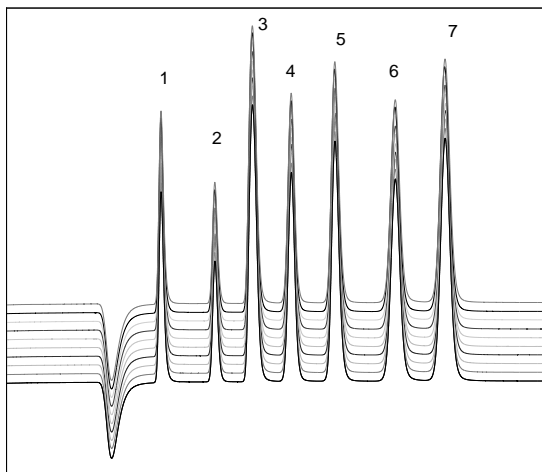


图 10 标准浓度的重现性( $n=10$ )

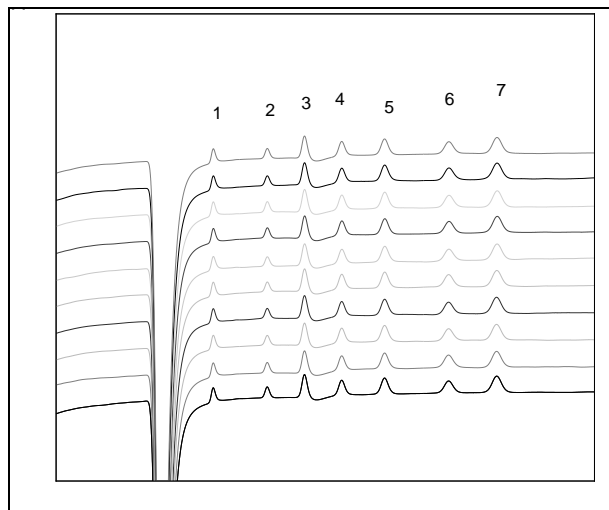


图 11 低浓度的重现性 ( $n=10$ )

Peak No.	Ionic species	Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )	Retention time (min)	CV (%)	Peak area ( $\mu\text{S} \times \text{s}$ )	CV (%)
1	$\text{F}^-$	10	1.46	0.05	0.13	3.62
2	$\text{Cl}^-$	10	1.96	0.03	0.10	4.36
3	$\text{NO}_2^-$	50	2.31	0.01	0.27	1.25
4	$\text{Br}^-$	50	2.65	0.02	0.22	5.88
5	$\text{NO}_3^-$	50	3.05	0.03	0.24	2.32
6	$\text{HPO}_4^{2-}$	100	3.65	0.06	0.23	4.73
7	$\text{SO}_4^{2-}$	50	4.09	0.07	0.31	3.35

Peak No.	Ionic species	Concentration (mg/L)	Retention time (min)	CV (%)	Peak area ( $\mu\text{S} \times \text{s}$ )	CV (%)
1	$\text{F}^-$	1	1.44	0.05	14.38	0.11
2	$\text{Cl}^-$	1	1.94	0.04	9.38	0.13
3	$\text{NO}_2^-$	5	2.29	0.06	31.46	0.06
4	$\text{Br}^-$	5	2.65	0.05	21.34	0.07
5	$\text{NO}_3^-$	5	3.06	0.06	27.53	0.08
6	$\text{HPO}_4^{2-}$	10	3.62	0.06	28.31	0.19
7	$\text{SO}_4^{2-}$	5	4.08	0.06	35.79	0.10



### 3-6. 有机溶剂兼容性

该色谱柱同 TSKgel SuperIC-AZ 色谱柱有相同的有机溶剂兼容性。使用含有有机溶剂的淋洗液可以缩短疏水性离子的洗脱时间，从而实现高速分离，如图 4 所示。

图 12 显示了当标准分离条件下的淋洗液被各种有机溶剂更换掉后，保留时间和理论塔板数的变化。

具体来说，先用超纯水将标准分离条件下使用的碳酸盐流动相冲洗出色谱柱，然后再更换为 100% 的有机溶剂，使有机溶剂通过色谱柱，然后再用超纯水冲洗色谱柱，将有机溶剂洗脱。接下来，再用碳酸盐流动相平衡柱子，重新分析标准样品，并对色谱柱柱效进行评价。使用的有机溶剂分别是乙腈、甲醇和乙醇，流速设定范围为 0.8-1.2 mL/min (25°C)，有机溶剂平衡色谱柱的时间是 3 小时。

如图 12 所示，在 100% 有机溶剂通过色谱柱后，每种离子的保留时间以及理论塔板数均没有明显的改变，证明该色谱柱具有良好的有机溶剂兼容性，可以在流动相中添加有机溶剂。

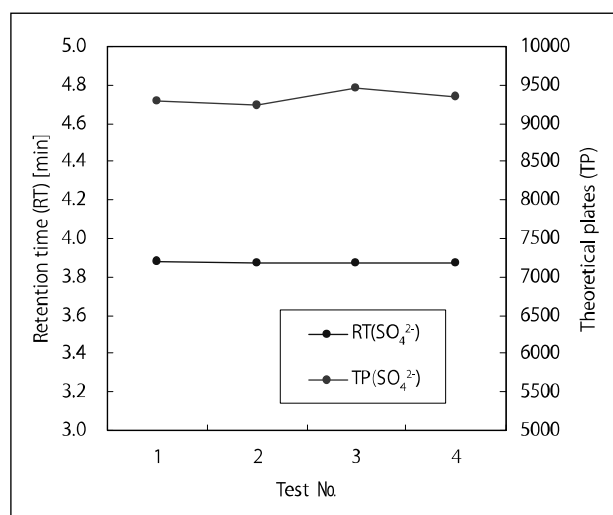


图 12 有机溶剂对色谱柱的影响

<色谱柱评价条件>

按照 1 至 4 的顺序进行色谱柱柱效评价

Test 1: 色谱柱柱通过有机溶剂前柱效评价。

Test 2: 色谱柱通过乙腈后进行柱效评价(1.2 mL/min)。

Test 3: 色谱柱通过甲醇后进行柱效评价(1.2 mL/min)。

Test 4: 色谱柱通过乙醇后进行柱效评价(1.2 mL/min)。

### 3-7. 流速的选择

通常情况下，理论塔板数的变化和多种参数有关系，其中流速是很重要的一个参数（范第姆特方程）。图 13 显示了 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在不同流速下理论塔板高度的变化。

从图 13 可以看出，该色谱柱在 0.6 mL/min 流速下的分辨率最高，然而，当以高速分离为目标时，精密分离条件和标准分离条件的标准流速是 1.5 mL/min。

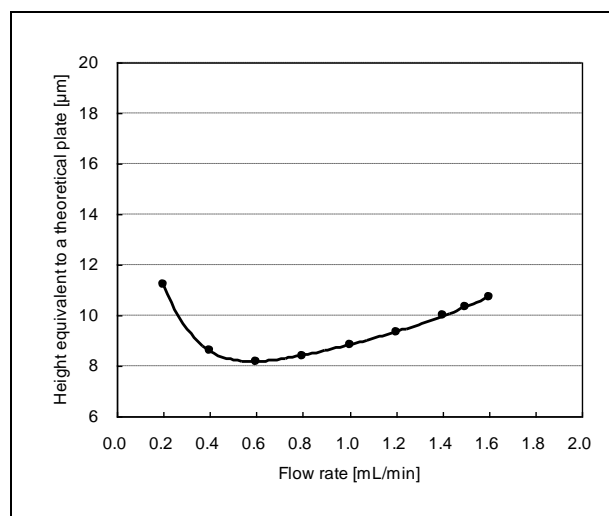


图 13 分析流速的影响 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

<分离条件> 除流速外，其他色谱条件同标准分离条件 (见图 2)

### 3-8. 温度的选择

分离过程中,各离子与色谱柱固定相之间相互作用的程度根据柱温的不同而有所不同。图 14 显示了温度的影响。

很明显,离子与固定相之间作用与被分离离子的电荷数有关系,该参数是对淋洗条件的确有很大的影响,特别是对  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的影响尤为显著,这两种离子出峰时间接近,这些离子的分离度/选择性受温度的影响很大,温度对于其他传统的色谱柱也有相同的影响。

出峰时间在  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{Br}^-$  之间的系统峰 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ),其峰型在  $25^\circ$  和  $40^\circ\text{C}$  之间随着温度的变化而有所不同。因此,如果该系统峰影响到分析时,可以通过改变柱温来消除其产生的影响。

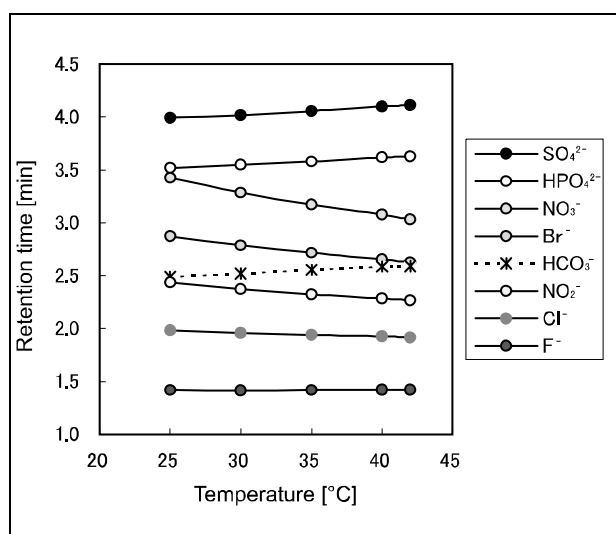


图 14 柱温对保留时间的影响

<分离条件> 除温度外,其他条件与标准分离条件相同。

(图 2)

### 3-9. 梯度分析

IC-2010 可以实现两种流动相之间的切换,使用该功能可以进行梯度分析。使用淋洗能力较弱的淋洗液 A 分离完常规阴离子后,将淋洗液切换到淋洗能力较强的淋洗液 B,难洗脱的疏水性阴离子和多价阴离子可以在短时间内同时分离。

图 15 是梯度分析标准阴离子的示例。在 30min 内可以完成七种标准阴离子、疏水性离子和柠檬酸的分析。在该色谱条件下,因为使用了淋洗能力较强的淋洗液,在一个样品分析过程中超出了抑制器的抑制容量,所以在分析过程中要进行抑制器阀切换。通过程序设定,抑制器会在没有离子洗脱出的时间 (8.5 min 和 16.5 min) 自动完成阀切换,以更换新鲜的抑制胶。在 8.5min 和 16.5min 进行抑制器阀切换时会导致基线波动。在这两种情况下,基线波动不会影响任何峰的分

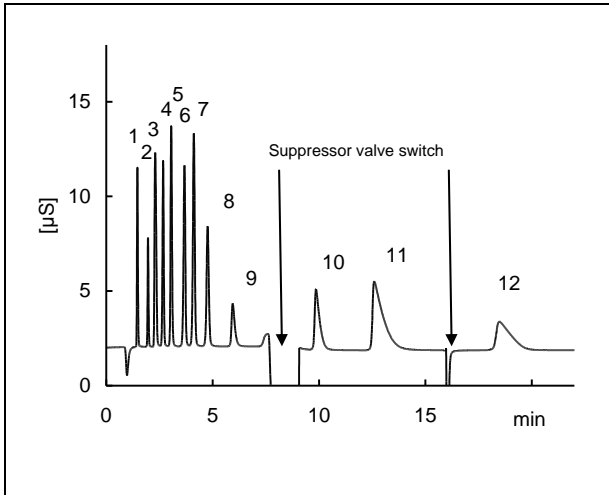


图 15 标准阴离子分离谱图 (梯度洗脱)

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: (A) 3.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.0 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
(B) 4.5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10% acetonitrile

梯度程序

Time (min)	Eluent B (%)	Flow rate (mL/min)	Notes
0	0	1.5	
6.0	100	1.5	Switch to Eluent B
6.5	100	1.3	Flow rate change
8.5	100	1.3	Suppressor valve switch
16.5	100	1.3	Suppressor valve switch
20	0	1.5	Switch to Eluent A, flow rate change
25	0	1.5	Injection of next sample

Flow rate: 1.5 mL/min, 1.3 mL/min  
Temperature: 40 °C  
Detection: Conductometric  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Injection volume: 30 μL

Sample: Standard Sample  
Peaks:  
1. F<sup>-</sup> (1 mg/L)      2. Cl<sup>-</sup> (1 mg/L)  
3. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (5 mg/L)    4. Br<sup>-</sup> (5 mg/L)  
5. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5 mg/L)    6. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (10 mg/L)  
7. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (5 mg/L)  
8. Oxalic acid (20 mg/L)  
9. I<sup>-</sup> (5 mg/L)  
10. SCN<sup>-</sup> (10 mg/L)  
11. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (5 mg/L)  
12. Citric acid (5 mg/L)

### 3-10. 应用

#### 1) 痕量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的分析

痕量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 是阴离子分析中常见的分析对象。痕量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 紧跟在 Cl<sup>-</sup> 之后被洗脱出, 但是由于样品中往往含有较高的 Cl<sup>-</sup>, 因此 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的痕量的分离很难有较高的分辨率。图 16 是 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 在高浓度 Cl<sup>-</sup> (10 mg/L) 样品中的分离色谱图

峰面积重现性的变异系数 CV= 7.1% (n=10), 痕量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的检测重现性较好, 没有受到 Cl<sup>-</sup> 存在的影响。

#### 2) 各种实际样品的分析

图 17 到 23 是实际样品的分离谱图。

在图 17 和图 18 中, F<sup>-</sup> 和水负峰之间明显有一个负峰, 该负峰是由样品中的硅酸根离子造成的。硅酸根离子经常和 F<sup>-</sup> 峰重叠, 影响 F<sup>-</sup> 的检测, 从色谱图可以看出该色谱柱可以完全分离硅酸根离子和 F<sup>-</sup>。

图 19 是温泉水的分离谱图。

温泉水含有大量的碳酸根离子, 由碳酸根离子造成的系统峰经常会影响到分析, 但是从这个样品的分析结果看, 这种影响是可以忽略不计 (3 号峰前) 的, 而且能够得到很好的分析结果。

图 20 是水族馆水的分离谱图。

虽然水族馆的水源是自来水, 但是由于饲养以及鱼类排泄物和分泌物的影响, 水族馆的水会有 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。另外, 来自有机物的污染物会和 F<sup>-</sup> 的峰重叠。

图 21 和图 22 分别是湖水和河水的分离谱图。

这些样品是在精密分析条件下进行分析的。在此条件下, 由碳酸根造成的系统峰 (5min 处的宽峰) 在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 之间被洗脱出。在此分析条件下, 即使样品中含有大量的碳酸根离子, 这种影响也会被消除掉。样品中的痕量 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 Br<sup>-</sup> 也能够很好的被检测到。

图 23 是 IC-2010 离子色谱仪串联 MS 检测河水中  $\text{ClO}_4^-$  的色谱图。通过淋洗液切换进行梯度淋洗，可以同时分离强保留的  $\text{ClO}_4^-$  和其他阴离子。在进样量  $500\mu\text{L}$  时，通过电导检测器可以完成从  $\text{F}^-$  到  $\text{SO}_4^{2-}$  的检测，但是由于  $\text{ClO}_4^-$  的含量太低，须在电导检测器后串联 MS 来进行检测。

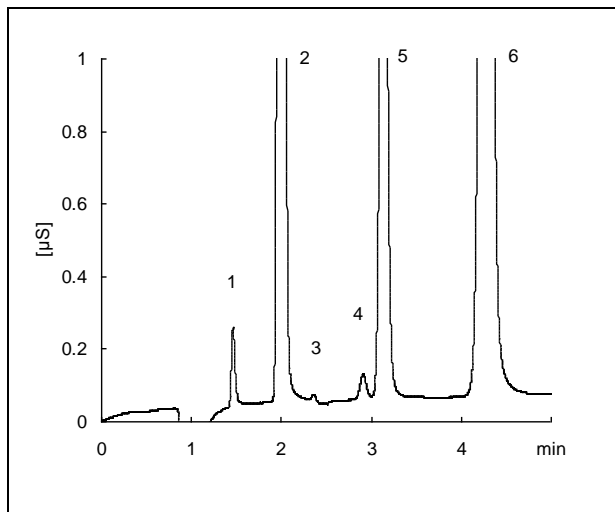


图 16 自来水分离子色谱图(典型样品)

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 3.8 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 3.0 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30  $\mu\text{L}$   
Sample: Model tap water  
Peaks: 1.  $\text{F}^-$  (0.05 mg/L) 2.  $\text{Cl}^-$  (10 mg/L)  
3.  $\text{NO}_2^-$  (0.005 mg/L in the form of  $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ )  
4.  $\text{ClO}_3^-$  (0.1 mg/L) 5.  $\text{NO}_3^-$  (3 mg/L)  
7.  $\text{SO}_4^{2-}$  (10 mg/L)

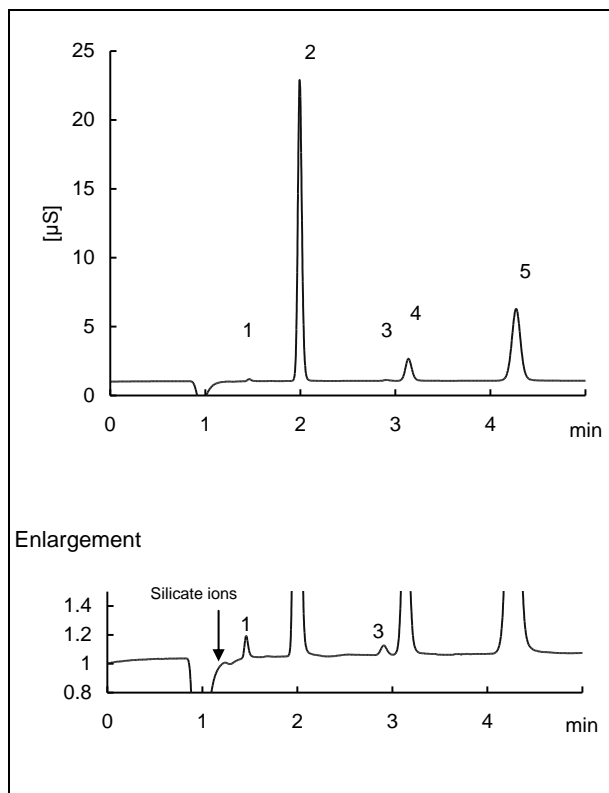


图 17 自来水分离子色谱图

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 3.8 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  + 3.0 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30  $\mu\text{L}$   
Sample: Tap water  
Peaks: 1.  $\text{F}^-$  (0.036 mg/L) 2.  $\text{Cl}^-$  (7.92 mg/L)  
3.  $\text{ClO}_3^-$  (0.089 mg/L) 4.  $\text{NO}_3^-$  (1.58 mg/L)  
5.  $\text{SO}_4^{2-}$  (5 mg/L)

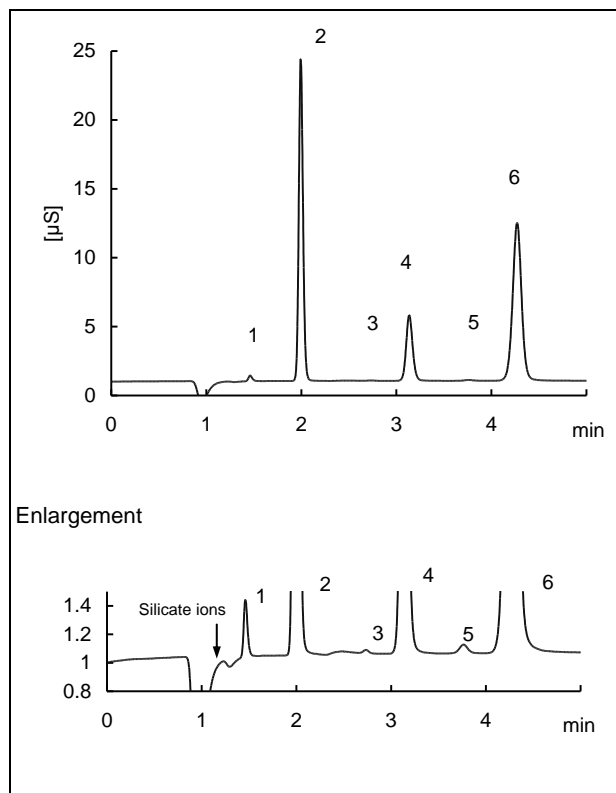


图 18 河水分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 3.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.0 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 μL  
Sample: River water  
Peaks: 1. F<sup>-</sup> (0.094 mg/L) 2. Cl<sup>-</sup> (8.59 mg/L)  
3. Br<sup>-</sup> (0.024 mg/L) 4. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (4.61 mg/L)  
5. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.061 mg/L)  
6. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (11.86 mg/L)

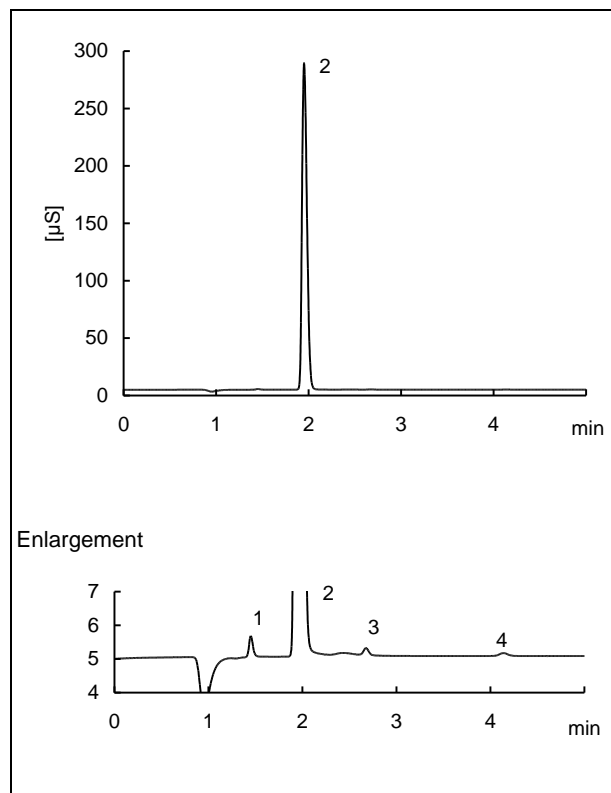


图 19 温泉水分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 3.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.0 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 μL  
Sample: Hot springs water  
Peaks: 1. F<sup>-</sup> (0.18 mg/L) 2. Cl<sup>-</sup> (83.6 mg/L)  
3. Br<sup>-</sup> (0.84 mg/L) 4. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0.89 mg/L)

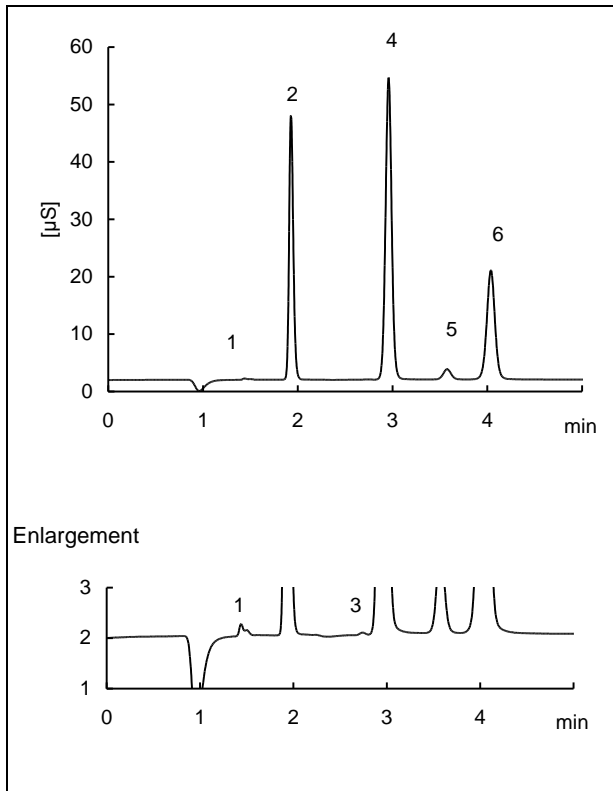


图 20 水族馆水分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 3.8 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 3.0 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 µL  
Sample: Aquarium water  
Peaks: 1. F<sup>-</sup> 2. Cl<sup>-</sup> (11.6 mg/L)  
3. Br<sup>-</sup> (0.46 mg/L) 4. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (33.0 mg/L)  
5. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (3.90 mg/L) 6. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (12.8 mg/L)

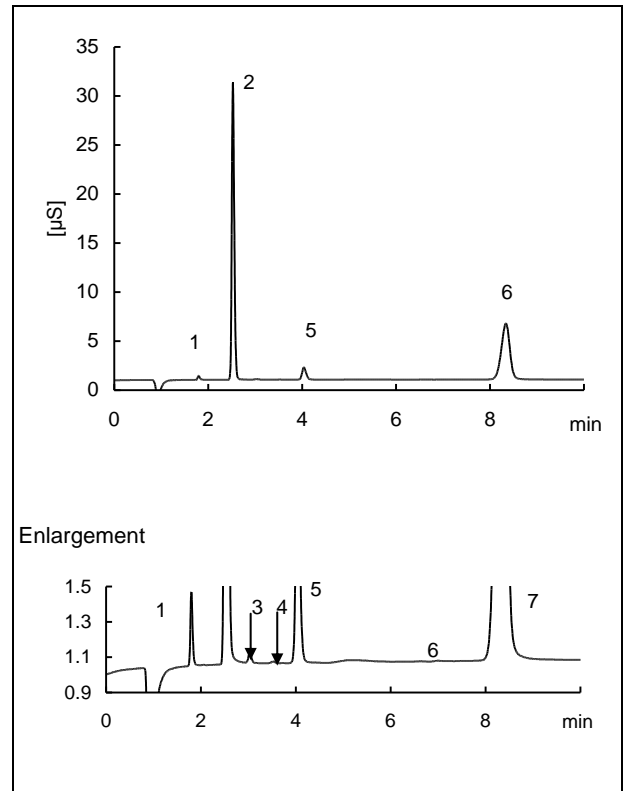


图 21 湖水分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 7.5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.8 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 µL  
Sample: Lake water  
Peaks: 1. F<sup>-</sup> (0.17 mg/L) 2. Cl<sup>-</sup> (1.11 mg/L)  
3. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0.58 mg/L) 4. Br<sup>-</sup> (0.85 mg/L)  
5. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2.08 mg/L) 6. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1.22 mg/L)  
7. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (8.52 mg/L)

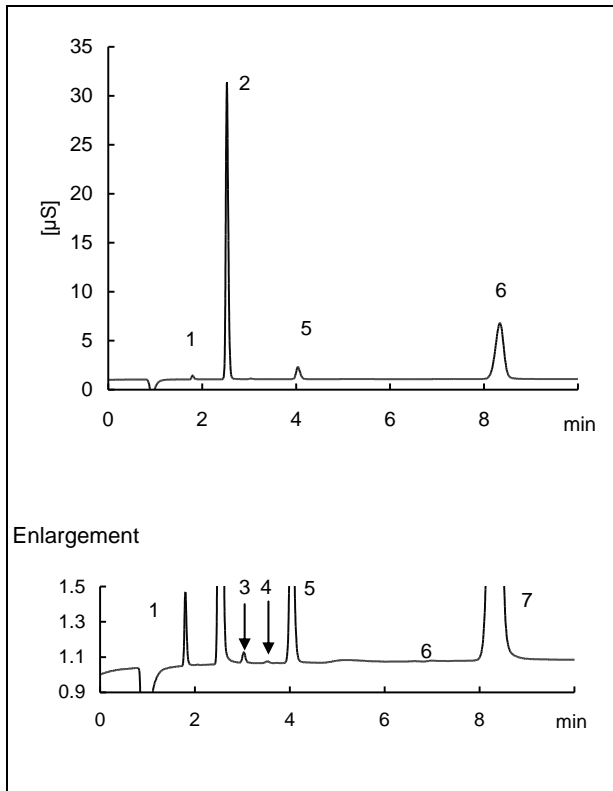


图 22 河水分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 7.5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.8 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Flow rate: 1.5 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 μL  
Sample: River water  
Peaks: 1. F<sup>-</sup> (0.16 mg/L) 2. Cl<sup>-</sup> (11.6 mg/L)  
3. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0.54 mg/L) 4. Br<sup>-</sup> (0.86 mg/L)  
5. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2.99 mg/L) 6. HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1.27 mg/L)  
7. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (8.57 mg/L)

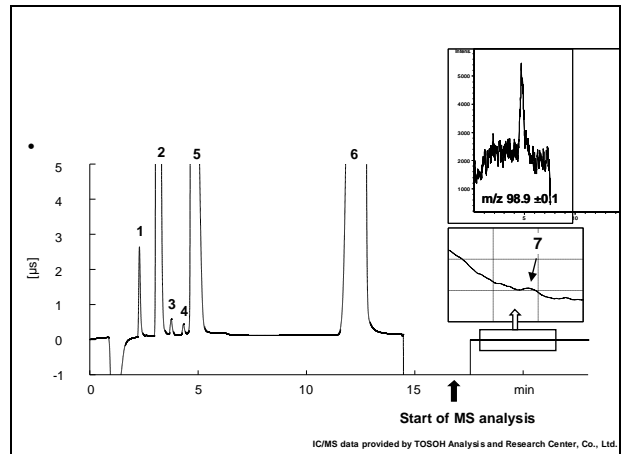


图 23 河水中 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>分离谱图 (IC/MS)

Column: TSKgel SuperIC-Anion HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-A HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Elution method: 2 eluent stepwise gradient  
Eluent: A) 5.5 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.6 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
B) 4 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> + 0.5 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 30% CH<sub>3</sub>CN

梯度程序

Time (min)	Eluent B (%)	Flow rate (mL/min)	Notes
0	0	1.5	
13	100	1.5	Switch to Eluent B
14	100	1.3	Flow rate change
15	100	1.3	Suppressor valve switch

Flow rate: 1.5 mL/min, 1.3 mL/min  
Temperature: 40 °C  
Detection: Conductometric, Mass spectrometer  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-A  
Injection volume: 500 μL  
Sample: River water  
Peaks: 1. F<sup>-</sup> (0.08 mg/L) 2. Cl<sup>-</sup> (10.5 mg/L)  
3. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0.03 mg/L) 4. Br<sup>-</sup> (0.03 mg/L)  
5. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (7.54 mg/L) 6. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (21.2 mg/L)  
7. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.8 μg/L)\*  
\* MS 检测

## 4. “TSKgel SuperIC-Cation HS”阳离子分析柱

### 4-1. 色谱柱概述

TSKgel SuperIC-Cation HS 色谱柱是专门用来分析阳离子的色谱柱，其柱子尺寸为 4.6 mm I.D. × 10 cm。色谱柱填料为键合了阳离子交换基的苯乙烯凝胶（粒径：3 μm）。在保证高分辨率的情况下，该色谱柱可以在 5min 内完成标准阳离子的分离。在同 TSKgel SuperIC-CR 色谱柱有相同分辨率的情况下，该柱有适当的选择性、高理论塔板数，可以实现阳离子的快速分析。图 24 是两种色谱柱分离色谱图的对比。

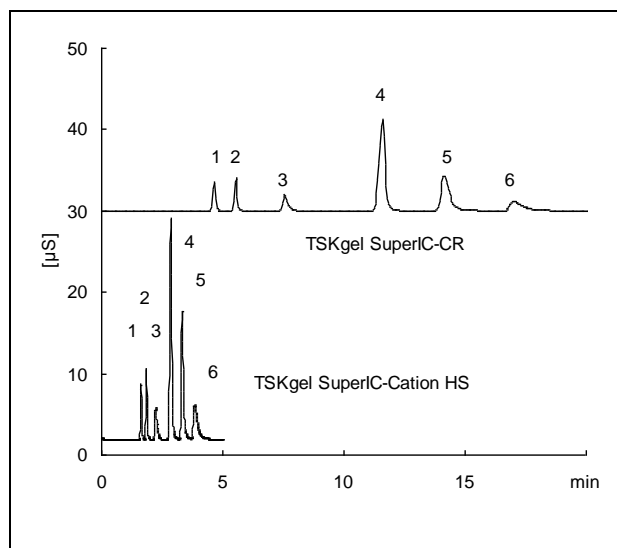


图 24 同常规色谱柱的对比谱图

上图

Column: TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)  
 Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 1 cm)  
 Eluent: 3.0 mmol/L methanesulfonic acid + 0.4 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.2 mmol/L histidine  
 Flow rate: 0.7 mL/min  
 Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
 Detection: Conductometric  
 Temperature: 40 °C  
 Injection volume: 30 μL  
 Sample: Standard Sample  
 Peaks: 1. Li<sup>+</sup> (0.5 mg/L) 2. Na<sup>+</sup> (2 mg/L)  
 3. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (2 mg/L) 4. Mg<sup>2+</sup> (5 mg/L)  
 5. Ca<sup>2+</sup> (5 mg/L) 6. K<sup>+</sup> (5 mg/L)

下图

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS (4.6 mm I.D. × 10 cm)  
 Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS (4.6 mm I.D. × 1 cm)  
 Eluent: 3.0 mmol/L methanesulfonic acid + 0.4 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.2 mmol/L histidine  
 Flow rate: 1.2 mL/min  
 其他色谱条件同上图。

### 4-2. 标准阳离子分离条件

抑制分析方法是该色谱柱的标准方法。

根据待分析离子和目标样品的不同，推荐使用下面的分离条件：

#### 1) 标准分离条件(图 25)

在此条件下，5min 内可以完全分离 6 种标准阳离子。

该条件适合分析离子浓度相对低的常规样品(≤ 10 mg/L)。

#### 2) 精密分析条件 (图 26)

该条件适合分离离子浓度相对较高的样品以及在标准分离条件下相邻峰分离度差的样品。例如，在此条件下测定含有高浓度 Na<sup>+</sup> 样品中的痕量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，痕量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的定量有了很大提高。

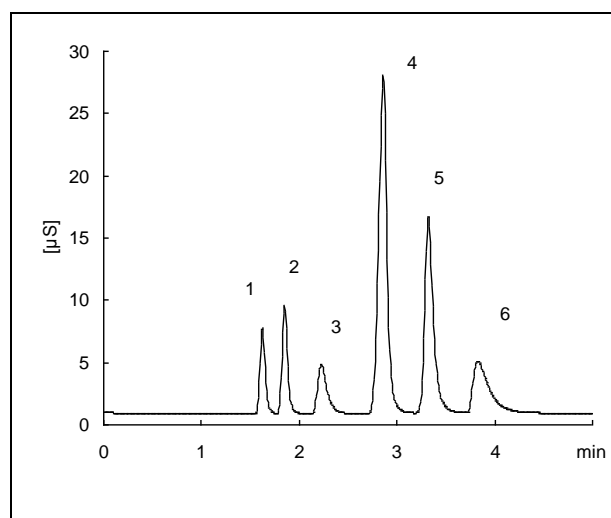


图 25 6 种标准阳离子的分离谱图 (标准分离条件)

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS (4.6 mm I.D. × 10 cm)  
 Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS (4.6 mm I.D. × 1 cm)  
 Eluent: 3.0 mmol/L methanesulfonic acid + 0.4 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.2 mmol/L histidine  
 Flow rate: 1.2 mL/min  
 Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
 Detection: Conductometric  
 Temperature: 40 °C  
 Injection volume: 30 μL  
 Sample: Standard Sample  
 Peaks: 1. Li<sup>+</sup> (0.5 mg/L) 2. Na<sup>+</sup> (2 mg/L)  
 3. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (2 mg/L) 4. Mg<sup>2+</sup> (5 mg/L)  
 5. Ca<sup>2+</sup> (5 mg/L) 6. K<sup>+</sup> (5 mg/L)



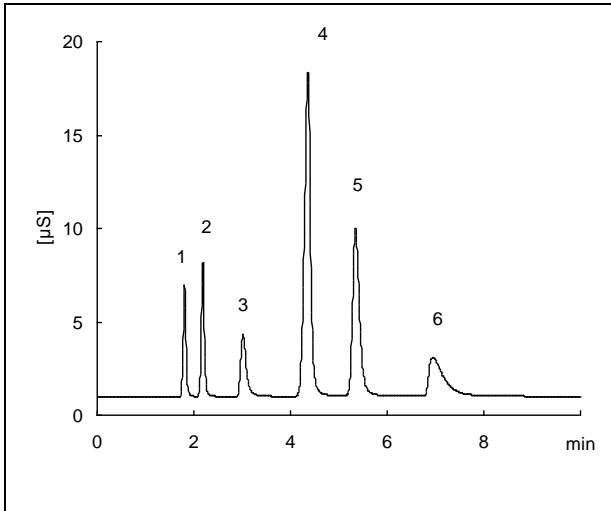


图 26 6 种标准阳离子的分离谱图 (精密分析条件)

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.2  
mmol/L 18-crown-6 ether + 0.3 mmol/L  
histidine  
Flow rate: 1.2 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 µL  
Sample: Standard Sample  
Peaks: 1. Li<sup>+</sup> (0.5 mg/L) 2. Na<sup>+</sup> (2 mg/L)  
3. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (2 mg/L) 4. Mg<sup>2+</sup> (5 mg/L)  
5. Ca<sup>2+</sup> (5 mg/L) 6. K<sup>+</sup> (5 mg/L)

### 4-3. 样品进样体积的影响

关于进样体积对标准分离条件和精密分离条件的影响分别做了研究, 结果见图 27。在保持各阳离子进样总量不变的情况下, 分别进样 30、100 和 500 µL。随着进样体积的增大, 水负峰的影响也逐渐增大。但是, 和阴离子分析不同, 由于阳离子分析淋洗液中没有缓冲作用, 所以阳离子的出峰时间都会稍微往后延迟。即便如此, 各阳离子的分离和检测均没受到影响。所以, 在标准分离条件下, 即使进样 500 µL, 各个阳离子的分离度也很好。

表 3 是进样量 30 µL 和 500 µL 时各离子的检测限。

表 3 检测限 (µg/L, S/N = 3)

Injection volume	30 µL	500 µL
Li <sup>+</sup>	0.1	0.01
Na <sup>+</sup>	0.3	0.03
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.3	0.03
K <sup>+</sup>	0.2	0.02
Mg <sup>2+</sup>	0.4	0.03
Ca <sup>2+</sup>	3.0	0.23

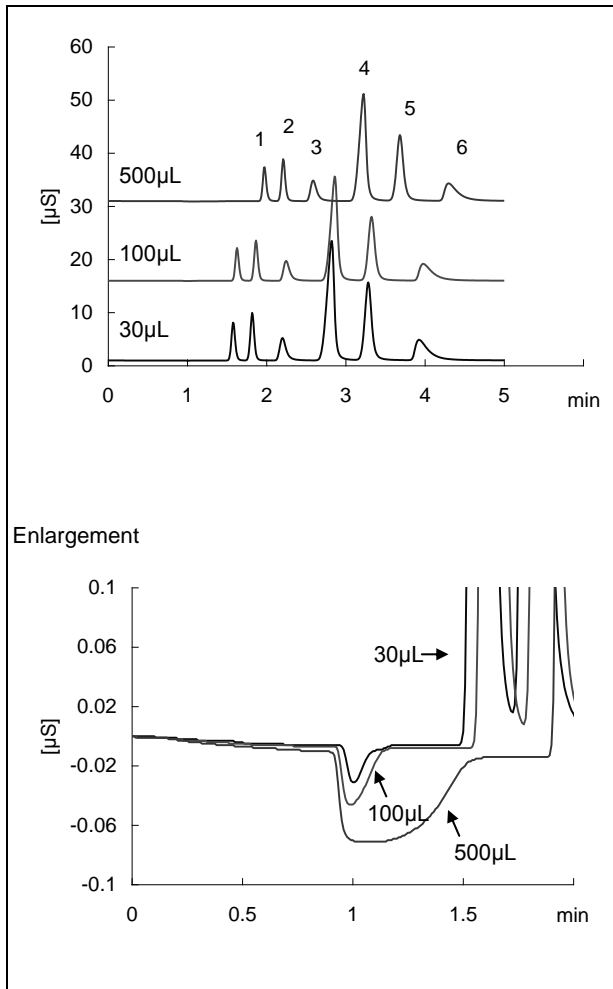


图 27 样品进样体积的影响

<分离条件> 除进样体积和离子浓度外, 其他与标准分离条件相同。(图 25)

Peak No.	Ionic species	Concentration (mg/L)		
		30 μL	100 μL	500 μL
1	Li <sup>+</sup>	0.5	0.17	0.03
2	Na <sup>+</sup>	2.0	0.67	0.13
3	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.0	0.67	0.13
4	Mg <sup>2+</sup>	5.0	1.67	0.31
5	Ca <sup>2+</sup>	5.0	1.67	0.31
6	K <sup>+</sup>	5.0	1.67	0.31

#### 4-4. 样品进样量的影响

在标准分离条件下分别研究了样品浓度对各阳离子的影响, 所有情况下进样体积均为 30 μL。

图 28 是各阳离子的校准曲线。在图 28 所述的浓度范围内, 除了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>外, 其他阳离子校准曲线的相关系数均是 1.000, 所以通过校准曲线可以得到精确的定量结果。

只有铵离子是共轭弱碱, 随着浓度的增加, 其解离平衡会改变, 离子化也会受到抑制, 结果导致电导信号明显下降, 检测器的信号不再呈线性。在这种情况下, 需要通过二元函数来建立校准曲线。

当阳离子浓度增大并超出色谱柱载量时, 理论塔板数会下降, 相邻峰的分离度也会下降。图 29 是理论塔板数和离子浓度之间的关系图。由于峰宽也会随着浓度改变而变化, 所以确定进样量时应考虑峰宽和相邻峰保留时间之间的关系。当待分析样品的盐浓度较高时, 样品须稀释或者减少进样量。

图 30 是不同浓度下各相邻峰分辨率的色谱图。这种影响与待分析离子种类不同以及相邻离子间的浓度比有关。样品的稀释倍数以及进样量可以参考图 30。

由于 Mg<sup>2+</sup>出峰时间与系统峰(淋洗液中组氨酸)的出峰时间很接近, 所以 Mg<sup>2+</sup>易受到影响, 导致峰型发生变化。但是不影响通过峰面积进行定量。

当分析含有高浓度盐的样品时, 建议采用精密分析条件或者使用 TSKgel SuperIC-CR 色谱柱进行分析。

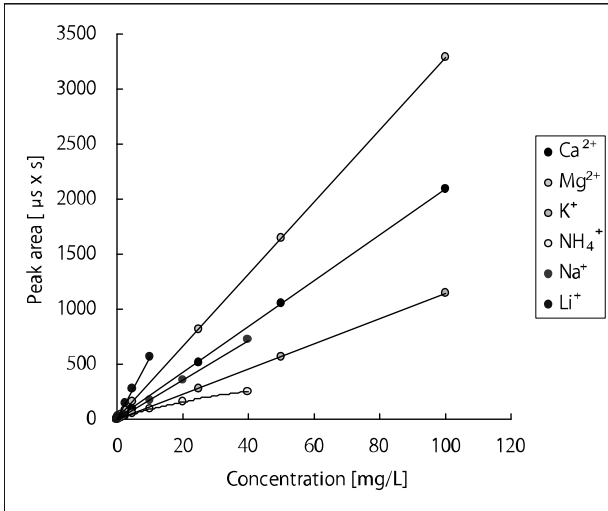


图 28 校准曲线

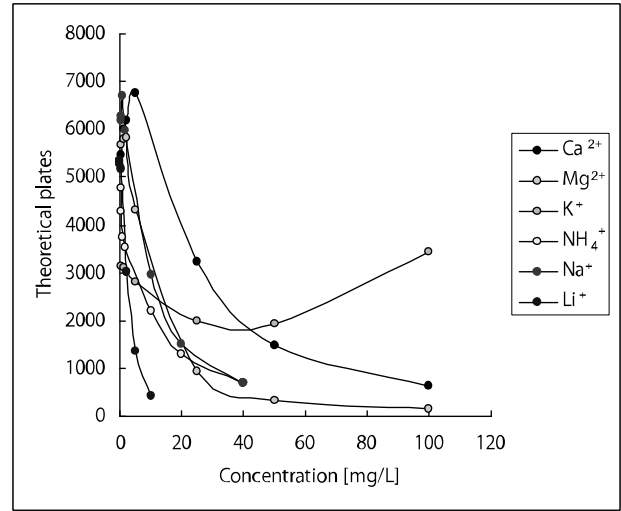


图 29 样品浓度的影响(理论塔板数)

Ionic species	Concentration range mg/L	Approximation ( $y = ax + b$ )		Correlation coefficient r
		a	b	
Li <sup>+</sup>	0.05-10	56.584	-1.5792	1.0000
Na <sup>+</sup>	0.1-40	17.99	-3.0111	0.9999
K <sup>+</sup>	0.5-100	11.448	-5.4687	1.0000
Mg <sup>2+</sup>	0.5-100	32.954	-4.815	1.0000
Ca <sup>2+</sup>	0.5-100	21.013	-4.5274	1.0000

$y = ax^2 + bx + c$				
	a	b	c	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.1-40	-0.0681	8.8858	5.7009

<分离条件> 除样品浓度不同外,其他条件与标准分离条件相同。(图 25)

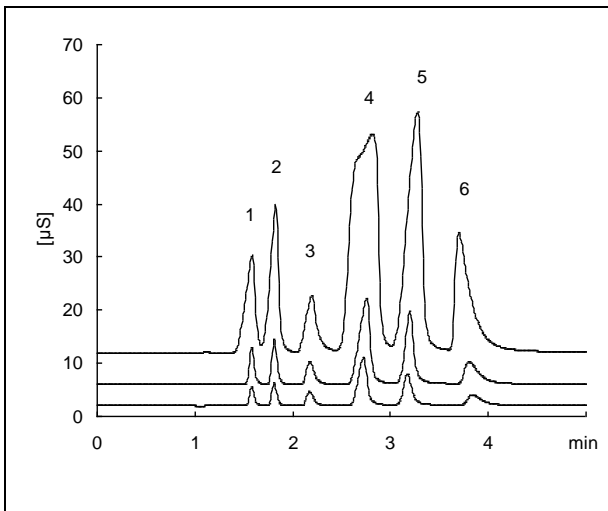


图 30 不同浓度下色谱图

Peak No.	1	2	3	4	5	6
Ionic species	Li	Na	NH <sub>4</sub>	Mg	Ca	K
Concentration 1	0.25	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5
Resolution		2.59	3.21	3.63	2.78	3.19
Concentration 2	0.5	1	1	5	5	5
Resolution		2.53	3.07	3.30	2.42	2.91
Concentration 3	2.5	10	10	25	25	25
Resolution		1.42	2.07	1.69	1.16	1.52

\* 浓度单位: mg/L

\* 分离度为当前峰与前一个峰的分度。

\* 标准分离条件下进行分析 (图 25)

#### 4-5. 分析结果重现性

图 31 和 32 是 IC-2010 在标准分离条件下精密测量的色谱图。

在阳离子标准浓度(mg/L level)和低浓度( $\mu\text{g/L level}$ )下, 连续进 10 针时的重现性如下图示。

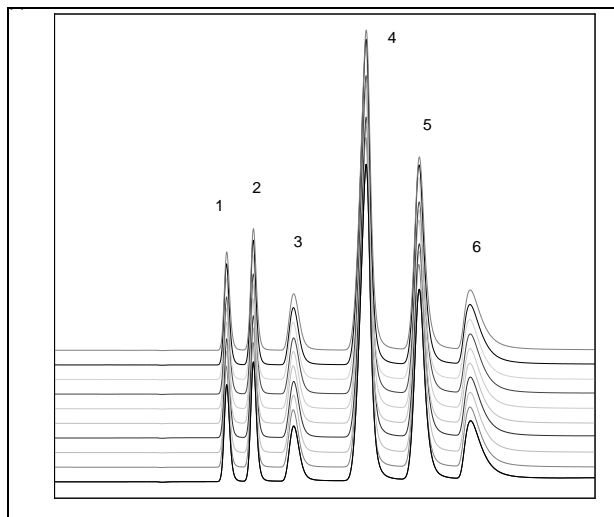


图 31 重现性 (n=10, 标准浓度)

从结果可以看出, 保留时间的变异系数  $CV \leq 0.2\%$ , 标准浓度下峰面积的变异系数  $CV \leq 1\%$ , 低浓度下峰面积的变异系数  $\leq 5\%$ 。

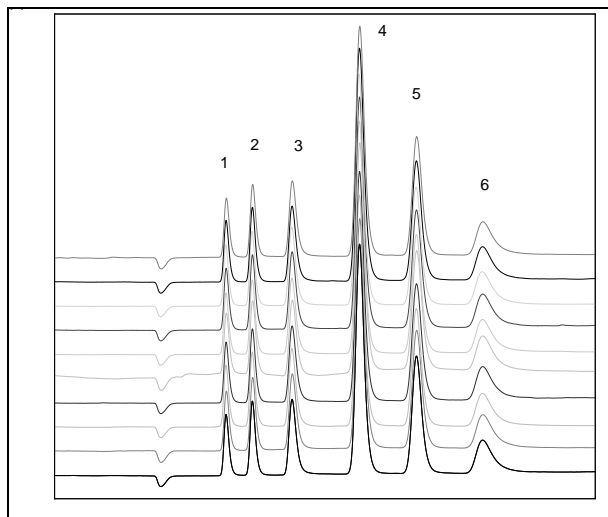


图 32 重现性 (n=10, 低浓度)

Peak No.	Ionic species	Concentration (mg/L)	Retention time (min)	CV (%)	Peak area ( $\mu\text{S} \times \text{s}$ )	CV (%)
1	$\text{Li}^+$	0.5	1.59	0.13	24.75	0.31
2	$\text{Na}^+$	2	1.84	0.1	31.99	0.51
3	$\text{NH}_4^+$	2	2.21	0.1	25.82	0.44
4	$\text{Mg}^{2+}$	5	2.88	0.07	153.87	0.43
5	$\text{Ca}^{2+}$	5	3.37	0.06	92.83	0.73
6	$\text{K}^+$	5	3.85	0.06	47.14	0.59

Peak No.	Ionic species	Concentration ( $\mu\text{g/L}$ )	Retention time (min)	CV (%)	Peak area ( $\mu\text{S} \times \text{s}$ )	CV (%)
1	$\text{Li}^+$	10	1.59	0.11	0.44	3.40
2	$\text{Na}^+$	40	1.83	0.11	0.56	1.65
3	$\text{NH}_4^+$	40	2.20	0.09	0.78	1.71
4	$\text{Mg}^{2+}$	100	2.82	0.07	2.72	1.09
5	$\text{Ca}^{2+}$	100	3.35	0.06	1.59	1.60
6	$\text{K}^+$	100	3.96	0.05	0.79	2.45

#### 4-6. 流速的选择

图 33 以  $\text{Na}^+$  为例说明了流速与理论塔板高度的关系。

由于 TSKgel SuperIC-Cation HS 色谱柱的填料粒径小于 TSKgel SuperIC-Anion HS 色谱柱填料的粒径，所以在 0.4ml/min 流速时 TSKgel SuperIC-Cation HS 色谱柱的理论塔板高度降低（意味着更高的柱效）。另外，即使在高流速下，该色谱柱的柱效降低也较小，因此该色谱柱适合高速分析。因此，尽管标准分离条件确定的流速是 1.2 mL/min，高速分离的同时分辨率也只有很小的降低。

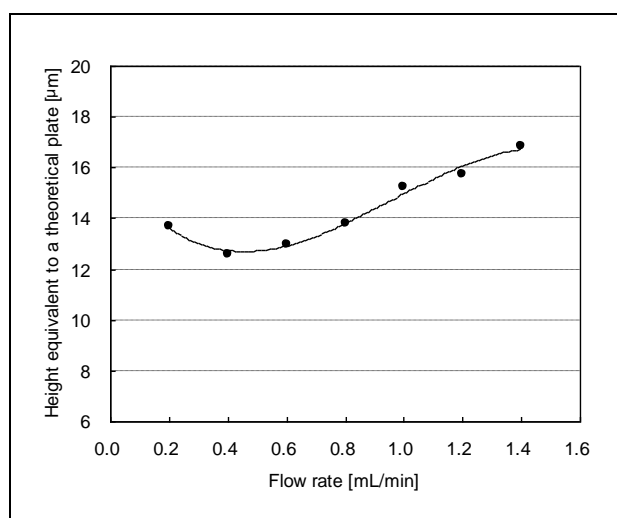


图 33 流速与理论塔板高度的关系 ( $\text{Na}^+$ )

<分离条件>除流速外，其他条件同标准分离条件(图 25)

#### 4-7. 温度的选择

图 34 显示了柱温对保留时间的影响。

从图可以看出， $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 的保留时间基本上保持不变。但是， $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{K}^+$ 的保留时间随着温度的增加呈缩短趋势。这些离子和流动相中的冠醚形成配合物，并在此色谱条件下进行分离，由于配合物与和填料之间吸附/解离作用受到温度的影响，造成了保留时间的明显变化。

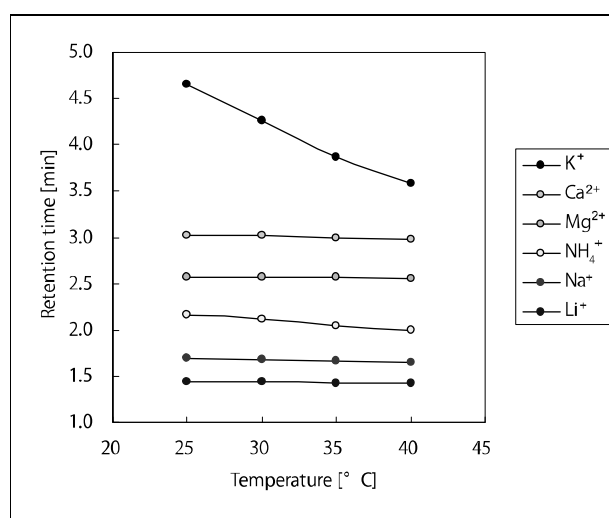


图 34 温度对保留时间的影响

<分离条件>除温度外，其他条件同标准分离条件(图 25)

#### 4-8. 梯度分析

IC-2010 配有淋洗液切换阀，分析过程中可以实现两种流动相的切换。图 35 是 IC-2010 梯度分析标准阳离子的色谱图。

梯度洗脱的目的是为了进一步提高  $\text{NH}_4^+$  离子与相邻离子的分辨率，此条件同高分辨率条件相比， $\text{Na}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  之间的分离度有了很大提高，因此梯度洗脱是分离含较高  $\text{Na}^+$  浓度 (30 mg/L) 样品的有效方法。

在此条件下也可以提高烷基胺和  $\text{NH}_4^+$  的分离度。

但是，在梯度洗脱分析结束时，需要将流路切换到淋洗液 A 对色谱柱进行平衡，平衡时间大约需 30min。在这种情况下，尽管采集数据时间是 30min，但是在分析过程中却需要 30min 的平衡时间，因此分析一个样品需要约 60min 的时间。

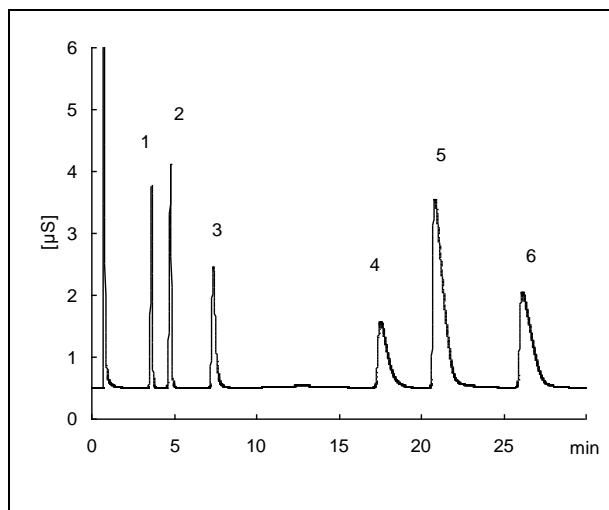


图 35 梯度洗脱分析标准阳离子色谱图

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluent: (A): 0.75 mmol/L methanesulfonic acid  
+ 1.5 mmol/L 18-crown-6 ether  
+ 0.2 mmol/L histidine  
(B): 1.0 mmol/L methanesulfonic acid  
+ 1.5 mmol/L 18-crown-6 ether  
+ 0.2 mmol/L histidine

梯度程序

Time (min)	Eluent B (%)	Flow rate (mL/min)	Notes
0	0%	1.2	
9.0	100%	1.2	Switch to Eluent B
30	0%	1.2	Switch to Eluent A
60	0%	1.2	Injection of next sample

Flow rate: 1.2 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 μL  
Sample: Standard Sample  
Peaks: 1.  $\text{Li}^+$  (0.5 mg/L) 2.  $\text{Na}^+$  (2 mg/L)  
3.  $\text{NH}_4^+$  (2 mg/L) 4.  $\text{Mg}^{2+}$  (5 mg/L)  
5.  $\text{Ca}^{2+}$  (5 mg/L) 6.  $\text{K}^+$  (5 mg/L)

## 4-9. 应用

### 1) 痕量 $\text{NH}_4^+$ 的分析

在模拟自来水样品(阳离子浓度接近自来水中阳离子浓度)中添加痕量的  $\text{NH}_4^+$ , 在标准分离条件下分析该样品, 其色谱图见图 36。

$\text{NH}_4^+$  在标准分离条件下的回收率(以峰面积定量)  $\geq 95\%$ , 变异系数  $\text{CV} (n=8)$  是 4.1%, 从结果可以看出该条件下  $\text{NH}_4^+$  检测结果重现性良好。在含有高浓度的  $\text{Na}^+$  时,  $\text{NH}_4^+$  的回收率和重现性都有所降低。

图 37 是含有 30mg/L  $\text{Na}^+$  的样品中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Na}^+$  的分离谱图(高分辨率分离条件)。在这种情况下,  $\text{NH}_4^+$  的回收率(以峰面积定量)  $\geq 95\%$ , 变异系数  $\text{CV} (n=8)$  是 3.4%, 从结果可以看出, 在高分辨率条件下, 即使样品中含有高浓度的  $\text{Na}^+$ , 痕量  $\text{NH}_4^+$  的重现性依然很好。

### 2) 各种实际样品的分析

图 38 到 41 是实际样品的分离谱图。

图 38 和 39 分别是自来水和河水的分离谱图。在每个样品中, 分别检测到了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{K}^+$ 。

图 40 是水族馆养鱼水的分离谱图。由于水族馆配有过滤装置, 因此没有在鱼类的排泄物中检测到  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_4^+$  均被氧化处理)。

图 41 是温泉水的分离色谱图。从图可以看出温泉水中含有大量的  $\text{Na}^+$  (来自岩盐), 来自于矿物的痕量  $\text{Li}^+$  也被检测出。

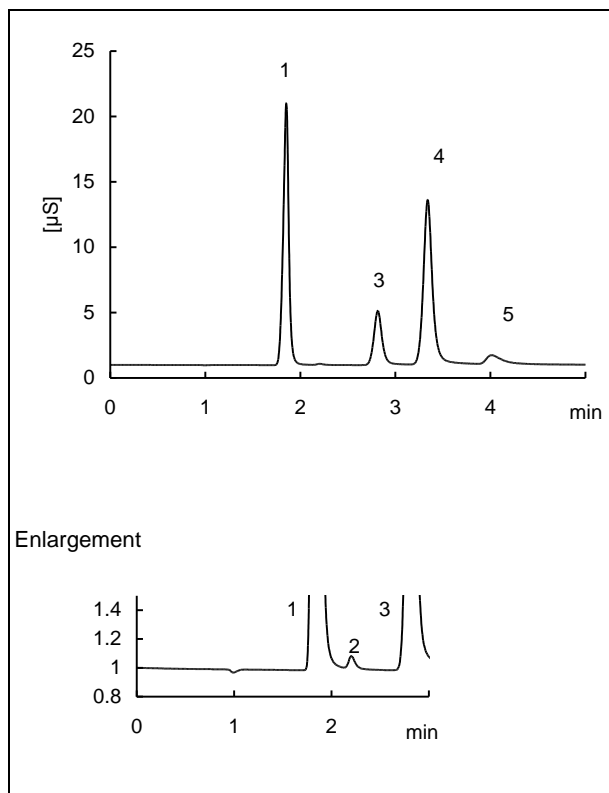


图 36 自来水分离谱图 (模拟样品)

Column:	TSKgel SuperIC-Cation HS (4.6 mm I.D. × 10 cm)
Guard column:	TSK guardcolumn SuperIC-C HS (4.6 mm I.D. × 1 cm)
Eluents:	3.0 mmol/L methanesulfonic acid + 0.4 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.2 mmol/L histidine
Flow rate:	1.2 mL/min
Suppressor gel:	TSKsuppress IC-C
Detection:	Conductometric
Temperature:	40 °C
Injection volume:	30 $\mu\text{L}$
Sample:	Standard Sample
Peaks:	1. $\text{Na}^+$ (5 mg/L) 2. $\text{NH}_4^+$ (0.02 mg/L in the form of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) 3. $\text{Mg}^{2+}$ (1 mg/L) 4. $\text{Ca}^{2+}$ (5 mg/L) 5. $\text{K}^+$ (1 mg/L)

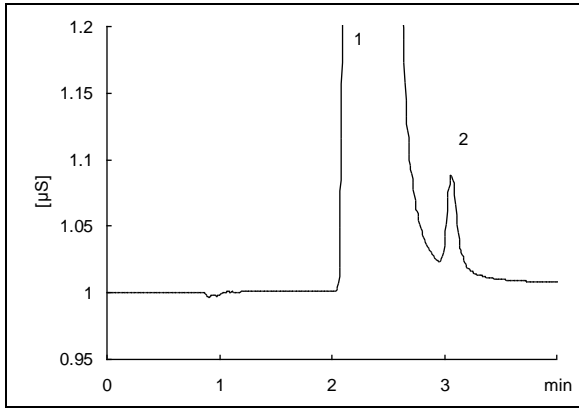


图 37 痕量  $\text{NH}_4^+$  分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluents: 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.2 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.3 mmol/L histidine  
Flow rate: 1.2 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 μL  
Sample: Standard Sample  
Peaks: 1.  $\text{Na}^+$  (30 mg/L)  
2.  $\text{NH}_4^+$  (0.02 mg/L,  $\text{NH}_4\text{-N}$ )

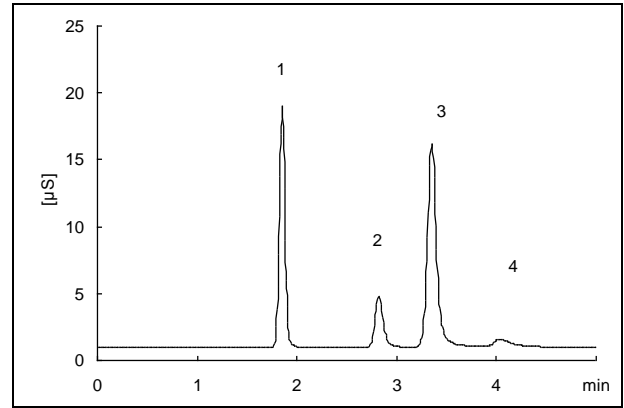


图 38 自来水分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluents: 3.0 mmol/L methanesulfonic acid + 0.4 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.2 mmol/L histidine  
Flow rate: 1.2 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 μL  
Sample: Tap water  
Peaks: 1.  $\text{Na}^+$  (4.49 mg/L) 2.  $\text{Mg}^{2+}$  (0.82 mg/L)  
3.  $\text{Ca}^{2+}$  (5.72 mg/L) 4.  $\text{K}^+$  (0.72 mg/L)

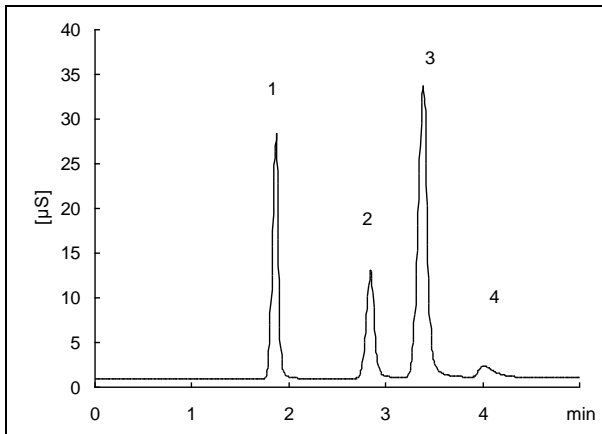


图 39 河水分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS  
(4.6 mm I.D. × 10 cm)  
Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS  
(4.6 mm I.D. × 1 cm)  
Eluents: 3.0 mmol/L methanesulfonic acid + 0.4 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.2 mmol/L histidine  
Flow rate: 1.2 mL/min  
Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
Detection: Conductometric  
Temperature: 40 °C  
Injection volume: 30 μL  
Sample: River water

Peaks: 1.  $\text{Na}^+$  (7.44 mg/L) 2.  $\text{Mg}^{2+}$  (2.65 mg/L)  
3.  $\text{Ca}^{2+}$  (13.06 mg/L) 4.  $\text{K}^+$  (1.65 mg/L)



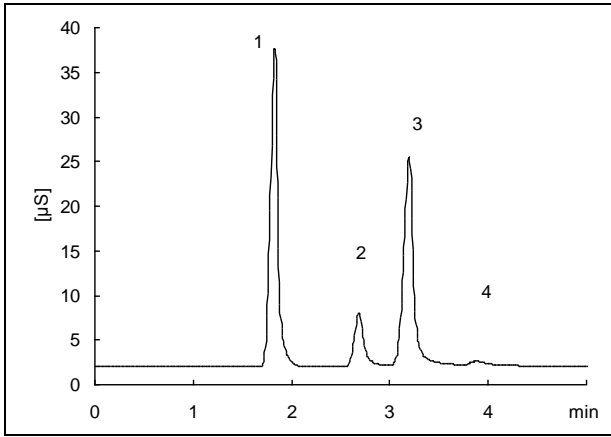


图 40 水族馆养鱼水分离谱图

Peaks:

1.  $\text{Li}^+$  (0.18 mg/L)    2.  $\text{Na}^+$  (37.1 mg/L)  
 3.  $\text{Mg}^{2+}$  (2.31 mg/L)    4.  $\text{Ca}^{2+}$  (6.30 mg/L)  
 5.  $\text{K}^+$  (0.89 mg/L)

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS  
 (4.6 mm I.D. × 10 cm)  
 Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS  
 (4.6 mm I.D. × 1 cm)  
 Eluents: 3.0 mmol/L methanesulfonic acid + 0.4  
 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.2 mmol/L  
 histidine  
 Flow rate: 1.2 mL/min  
 Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
 Detection: Conductometric  
 Temperature: 40 °C  
 Injection volume: 30 μL  
 Sample: Aquarium water  
 Peaks: 1.  $\text{Na}^+$  (10.5 mg/L)    2.  $\text{Mg}^{2+}$  (1.45  
 mg/L)  
 3.  $\text{Ca}^{2+}$  (8.39 mg/L)    4.  $\text{K}^+$  (1.71 mg/L)

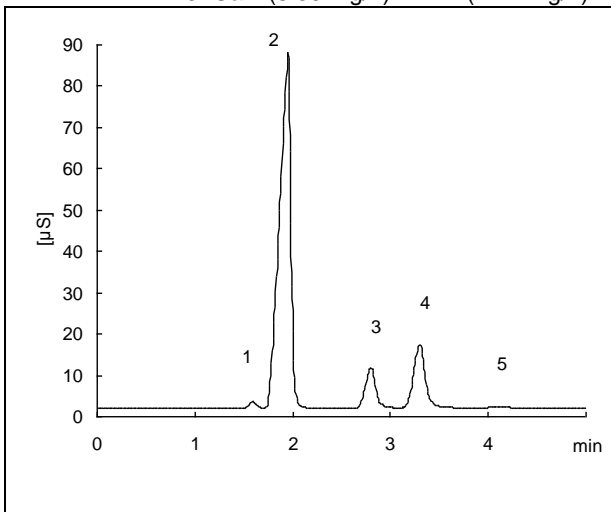


图 41 温泉水分离谱图

Column: TSKgel SuperIC-Cation HS  
 (4.6 mm I.D. × 10 cm)  
 Guard column: TSK guardcolumn SuperIC-C HS  
 (4.6 mm I.D. × 1 cm)  
 Eluents: 3.0 mmol/L methanesulfonic acid + 0.4  
 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.2 mmol/L  
 histidine  
 Flow rate: 1.2 mL/min  
 Suppressor gel: TSKsuppress IC-C  
 Detection: Conductometric  
 Temperature: 40 °C  
 Injection volume: 30 μL  
 Sample: Hot springs water (diluted 10-fold)

## 5. 总结

在该报告中介绍了 TSKgel SuperIC HS 系列离子色谱柱的性能及在离子快速分析中的应用，配套使用 TOSOH 的离子色谱仪，会使该色谱柱发挥最佳的分离性能。由于在实际分析中所遇到的样品会有所不同，通过选择适当的样品前处理方法以及根据样品的组成选择合适的分离条件，都能够得到良好的定量结果。希望通过参考本报告可以到达您所期待的分离结果。