



TOSOH

高性能离子色谱柱

TSKgel SuperIC 系列色谱柱

— 目录 —

	页码
1. 前言	1
2. 阴离子分析柱	1
2-1.TSKgel SuperIC-AZ	1
2-1-1. 标准阴离子分离	1
2-1-2. 流速的选择	3
2-1-3. 痕量阴离子分离	4
2-1-4. TSKgel SuperIC AZ 离子色谱柱应用	4
2-2. TSKgel SuperIC-Anion	7
2-2-1. 标准阴离子色谱图	7
2-3.TSKgel SuperIC-AP	8
2-3-1. 标准阴离子色谱图	8
3. 阳离子分析柱	10
3-1.TSKgel SuperIC-CR	10
3-1-1. 标准阳离子分析	10
3-1-2. 流速的选择	10
3-1-3. 痕量 NH ₄ 离子分析	11
3-1-4. TSKgel SuperIC-CR 离子色谱柱应用	13
4. 阴阳离子同时分离柱	14
4-1. TSKgel SuperIC-A/C	14
4-1-1. 标准离子分离	14
4-1-2. 淋洗液组成的影响	15
4-1-3. TSKgel SuperIC-A/C 离子色谱柱应用	17
5. 结论	20

1. 介绍

离子色谱是一种广泛应用于各个领域的分析技术,包括环境、食品科学、化学、制药以及采矿业等,该技术可以轻松实现多种无机离子分离和定量分析。离子色谱有三种分离模式:离子交换色谱、离子排斥色谱和离子对色谱。由于离子交换模式可以应用到多种离子的分离,并且其分离条件可以很容易的进行调整,因此离子交换模式应用的最为广泛。电导检测是离子色谱常用的检测方式,但是也有一部分离子有紫外吸收,如硝酸根、亚硝酸根和碘离子等,因此可以将UV检测器同电导检测器串联对离子进行定量分析。在电导检测时,由于淋洗液有较高的电导背景,因此非抑制离子色谱应用受到了限制。但是在抑制色谱分析中,淋洗液和样品经过抑制器抑制后进入检测器进行检测,通过抑制器抑制后不但可以降低淋洗液背景,还可以提高待测物质的电导信号响应值。TOSOH公司的TSKgel SuperIC色谱柱有多种填料,可以进行抑制模式和非抑制模式分析。在本手册对TSKgel SuperIC色谱柱的基本特性和应用分别进行了介绍。表1介绍了每种色谱柱填料的规格和特点。

2. 阴离子分析柱

2-1.TSKgel SuperIC-AZ

TSKgel SuperIC-AZ 离子色谱柱采用碳酸盐体系作为淋洗液,用于抑制模式分析。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:4 μm)。通过调整碳酸盐缓冲液的组成,可以实现多种离子的分离。此外,由于填料的机械强度高,在改变淋洗液以及添加有机溶剂时,填料的收缩性和膨胀性均较小,所以可以通过在淋洗液中添加有机溶剂来缩短保留较强的疏水性离子的洗脱时间。另外,使用有机溶剂可以将分析实际样品时附着在柱子上的污染物清洗掉。

2-1-1. 标准阴离子的分离

TSKgel SuperIC-AZ 色谱柱除了分离常规的7种标准阴离子外,通过改变碳酸盐的组成或者向淋洗液中添加有机溶剂,该色谱柱也可以很好的分离其他多种离子。表2介绍了典型淋洗液的组成,图1至图3是使用各相对应淋洗液时分离标准阴离子的色谱图。

1) 标准分离条件

七种标准阴离子大约在15min内完成分离,该标准淋洗条件有着广泛的应用。

2) 精密分析条件

在此条件下可以提高保留较弱离子的分离度(如:F⁻、卤氧酸离子以及有机酸离子等)

3) 疏水性离子的分离条件

该条件有利于分离阴离子,包括保留较强的疏水性阴离子(I⁻、SCN⁻、S₂O₃²⁻等)。使用含有机溶剂的淋洗液(23%ACN)可以缩短疏水性离子的洗脱时间。

表1 TSKgel SuperIC 色谱柱填料的特性

产品名称	TSKgel SuperIC-AZ	TSKgel SuperIC-Anion	TSKgel SuperIC-AP	TSKgel SuperIC-CR	TSKgel SuperIC-A/C
产品编号	0021444	0019673	0019840 (15 cm), 0019841 (7.5 cm)	0021475	0019843
柱子尺寸	4.6 mm I.D.x 15 cm (PEEK ^{*1})	4.6 mm I.D.x 15 cm (PEEK ^{*1})	4.6 mm I.D.x 15 cm (PEEK ^{*1}) 4.6 mm I.D.x 7.5 cm (PEEK ^{*1})	4.6 mm I.D.x 15 cm (PEEK ^{*1})	6.0 mm I.D.x 15 cm (SUS316)
基质	亲水聚合物	聚苯乙烯	亲水聚合物	聚苯乙烯	亲水聚合物
粒径	4 μm	5 μm	6 μm	3 μm	4 μm
功能基	第四季铵基	第四季铵基	第四季铵基	羧基	羧基
离子交换容量	约 30 meq/L	约 12 meq/L	约 30 meq/L	≥ 1.0 eq/L	约 0.2 eq/L
对离子	碳酸离子	硼酸离子、碳酸离子	碳酸离子	氢离子	氢离子
出货溶剂	检验用淋洗液 ^{*2}	检验用淋洗液 ^{*2}	检验用淋洗液 ^{*2}	检验用淋洗液 ^{*2}	H ₂ O
应用	阴离子分析	阴离子分析	阴离子分析	阳离子分析	阳离子/阴离子同时分析

*1: Column member: PEEK (SuperIC-A/C: SUS316)

*2: 检验用淋洗液:

TSKgel SuperIC-AZ: 1.9 mmol/L 碳酸氢钠 + 3.2 mmol/L 碳酸钠

TSKgel SuperIC-Anion: 6.0 mmol/L 四硼酸氢钠 + 15 mmol/L 硼酸 + 0.2 mmol/L 碳酸氢钠

TSKgel SuperIC-AP: 1.7 mmol/L 碳酸氢钠 + 1.8 mmol/L 碳酸钠

TSKgel SuperIC-CR: 2.2 mmol/L 甲基磺酸

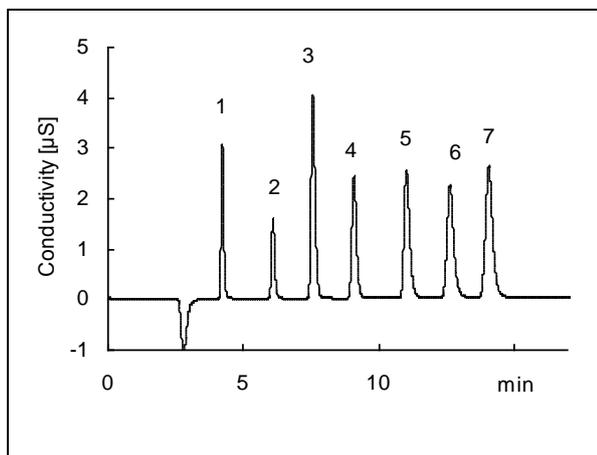


Figure 1 标准阴离子分离谱图

(标准分离条件)

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 淋洗液: 1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (5 mg/L)
 进样体积: 30 μL

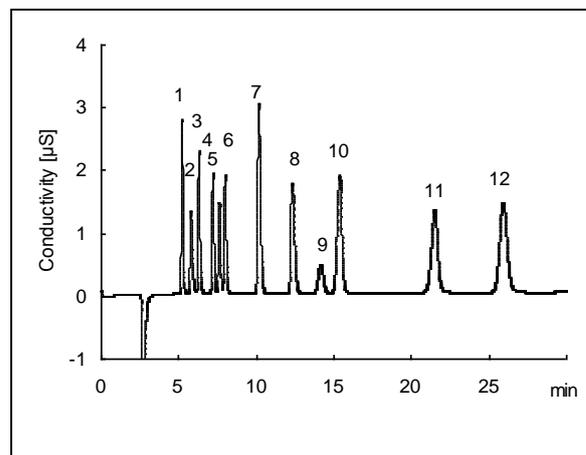


Figure 2 标准阴离子分离谱图

(精密分离条件)

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 淋洗液: 7.5 mmol/L NaHCO₃ + 1.1 mmol/L Na₂CO₃
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导检测器
 柱温箱: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F⁻ (1 mg/L) 2. CH₃CO₂⁻ (10 mg/L)
 3. HCO₂⁻ (3 mg/L) 4. ClO₂⁻ (3 mg/L)
 5. BrO₃⁻ (4 mg/L) 6. Cl⁻ (1 mg/L)
 7. NO₂⁻ (5 mg/L) 8. Br⁻ (5 mg/L)
 9. ClO₃⁻ (2 mg/L) 10. NO₃⁻ (5 mg/L)
 11. HPO₄²⁻ (10 mg/L) 12. SO₄²⁻ (5 mg/L)
 进样体积: 30 μL

表 2 分离条件列表 (TSKgel SuperIC-AZ)

淋洗液:	标准条件: 1.9 mmol/L NaHCO ₃ + 3.2 mmol/L Na ₂ CO ₃ 精密条件: 7.5 mmol/L NaHCO ₃ + 1.1 mmol/L Na ₂ CO ₃ 疏水性阴离子: (1.9 mmol/L NaHCO ₃ + 3.2 mmol/L Na ₂ CO ₃) in H ₂ O/CH ₃ CN = 77/23 (v/v)
流速:	标准、精密分析条件: 0.8 mL/min 疏水性阴离子: 0.6 mL/min
检测器:	电导检测器
柱温:	40 °C
进样体积:	30 μL
抑制胶:	TSKsuppressIC-A

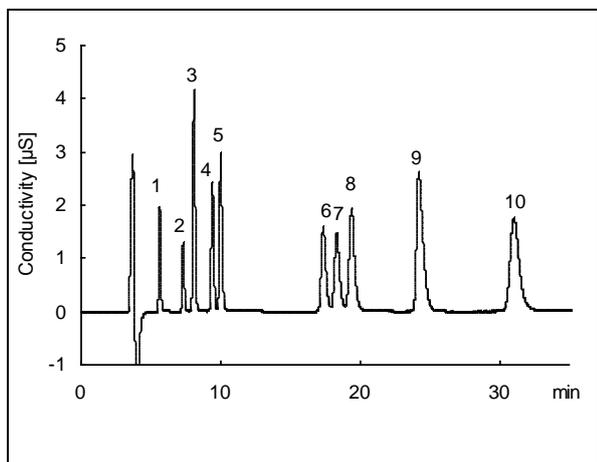


Figure 3 疏水性阴离子分离谱图

(疏水性阴离子分离条件)

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 淋洗液: (1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃) in H₂O/CH₃CN = 77/23 (v/v)
 流速: 0.6 mL/min
 检测器: 电导检测器
 柱温: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. NO₃⁻ (5 mg/L) 6. I⁻ (10 mg/L)
 7. HPO₄³⁻ (10 mg/L) 8. SO₄²⁻ (5 mg/L)
 9. SCN⁻ (10 mg/L) 10. S₂O₃²⁻ (10 mg/L)
 进样体积: 30 µL

2-1-2. 流速的选择

理论塔板数是评价柱效的一个指标。论塔板数的变化与多种参数有关系，其中流速是很重要的一个参数（范第姆特方程）。图4以SO₄²⁻为例说明了在标准分析条件下理论塔板高度与流速之间的关系。从图4可以看出，流速范围在0.6-0.8 mL/min时，TSKgel SuperIC-AZ色谱柱的柱效最高。

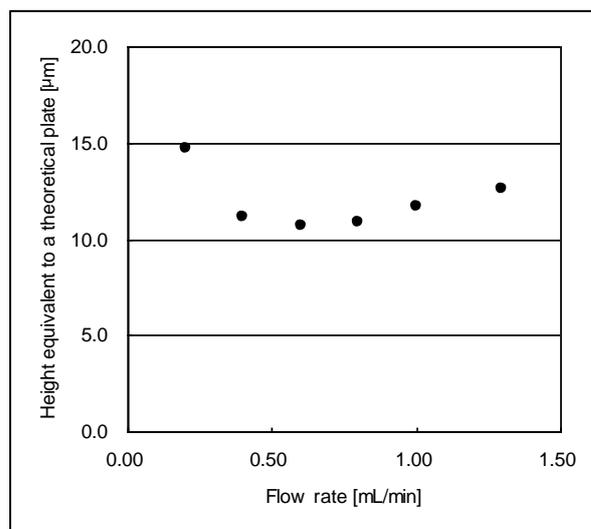


图4 柱效与流速的关系

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 淋洗液: (1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃) in H₂O/CH₃CN = 77/23 (v/v)
 流速: 0.2-1.3 mL/min
 检测器: 电导检测器
 柱温: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: SO₄²⁻ (10 mg/L)
 进样体积: 30 µL

2-1-3. 痕量阴离子分析

1) 分析 7 种痕量标准阴离子

图 5 是浓度为 $\mu\text{g/L}$ 级的阴离子色谱图。表 3 是分析结果的重现性。在 $n=10$ 的情况下，保留时间相对标准偏差 (RSD) $\leq 0.2\%$ ，峰面积相对标准偏差 (RSD) $\leq 10\%$ ，数据表明该分析结果重现性很好。

2) 痕量 NO_2^- 分析应用

在阴离子分析中， NO_2^- 出峰时间接近 Cl^- ，因此这两种离子的分离情况是衡量方法分离度和检测灵敏度的一个指标。图 6 的谱图是在 Cl^- 浓度为 30mg/L 样品中 NO_2^- 的谱图。结果证明痕量 NO_2^- 分析结果的重现性很好，没有受到 Cl^- 存在的影响，峰面积的相对标准偏差为 4.7% ($n=6$)。

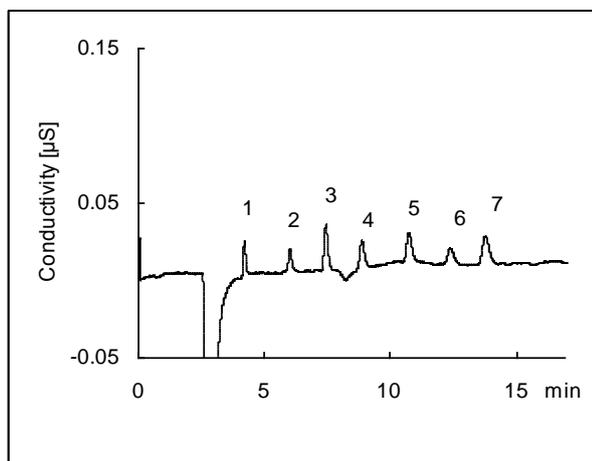


图 5 痕量阴离子色谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. \times 15 cm)
 淋洗液: $1.9\text{ mmol/L NaHCO}_3 + 3.2\text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导检测器
 柱温: $40\text{ }^\circ\text{C}$
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F^- ($8\text{ }\mu\text{g/L}$) 2. Cl^- ($8\text{ }\mu\text{g/L}$)
 3. NO_2^- ($40\text{ }\mu\text{g/L}$) 4. Br^- ($40\text{ }\mu\text{g/L}$)
 5. NO_3^- ($40\text{ }\mu\text{g/L}$) 6. PO_4^{2-} ($80\text{ }\mu\text{g/L}$)
 7. SO_4^{2-} ($40\text{ }\mu\text{g/L}$)
 进样体积: $30\text{ }\mu\text{L}$

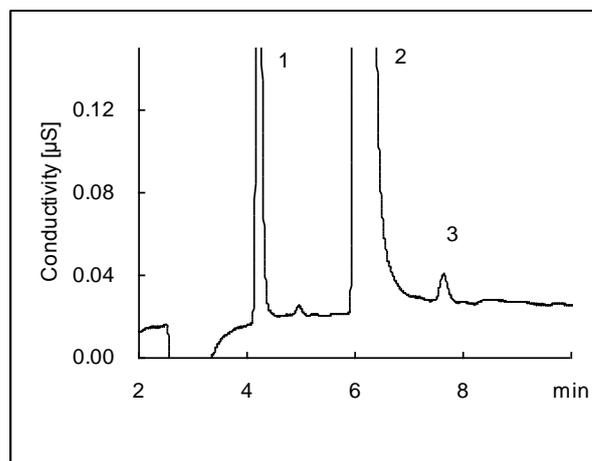


图 6 高浓度 Cl^- 基体中痕量 NO_2^- 的色谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. \times 15 cm)
 淋洗液: $1.9\text{ mmol/L NaHCO}_3 + 3.2\text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导检测器
 柱温: $40\text{ }^\circ\text{C}$
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F^- (0.1 mg/L)
 2. Cl^- (301 mg/L)
 3. NO_2^- (0.0051 mg/L , $\text{NO}_2^- \text{ N}$)
 进样体积: $30\text{ }\mu\text{L}$

表 3 痕量阴离子的重现性

离子	进样体积: $30\text{ }\mu\text{L}$ $n = 10$			进样体积: $30\text{ }\mu\text{L}$ $n = 10$			进样体积: $500\text{ }\mu\text{L}$ $n = 10$		
	浓度 mg/L	保留时间	RSD (%) 峰面积	浓度 $\mu\text{g/L}$	保留时间	RSD (%) 峰面积	浓度 $\mu\text{g/L}$	保留时间	RSD (%) 峰面积
F	1	0.08	0.23	8	0.12	4.0	1	0.08	1.1
Cl	1	0.07	0.27	8	0.07	6.4	1	0.06	9.1
NO2	5	0.09	0.18	40	0.08	3.6	5	0.09	1.9
Br	5	0.10	0.18	40	0.11	5.7	5	0.07	2.4
NO3	5	0.12	0.19	40	0.08	4.0	5	0.09	3.6
PO4	10	0.04	0.23	80	0.09	5.7	10	0.08	5.6
SO4	5	0.09	0.25	40	0.10	5.5	5	0.10	6.4

2-1-4.TSKgel SuperIC AZ 离子色谱柱的应用

1) 自来水

图 7 是标准分析条件下分析自来水的色谱图, 结果见表 4。从分析结果可以看出, 浓度为 $\mu\text{g/L}$ 级别的 F 也可以很好的被检测。

从图 8 可以看出在水负峰和 F-峰之间有一个小的负峰, 通过 ICP-AES 进行检测发现此峰为 HSiO_3^- 。尽管硅酸盐离子出的是负峰, 其浓度和峰面积的线性关系也很好, 证明该方法可以测定水溶液中的硅酸盐离子。

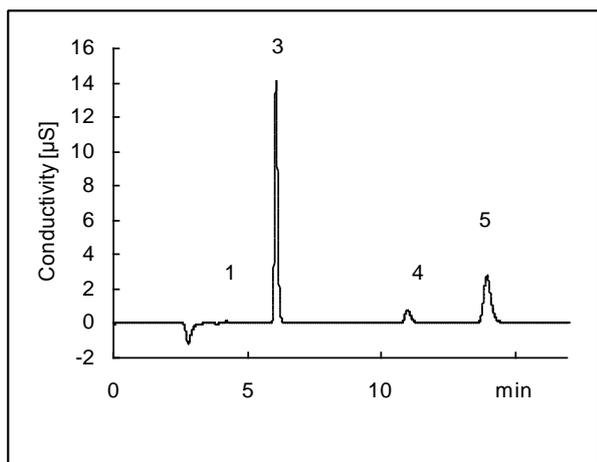


图 7 自来水分析色谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 淋洗液: 1.9 mmol/L NaHCO_3 + 3.2 mmol/L Na_2CO_3
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导
 温度: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F^- (0.044 mg/L) 2. HSiO_3^- (5.621 mg/L)
 3. Cl^- (7.581 mg/L) 4. NO_3^- (1.661 mg/L)
 5. SO_4^{2-} (5.781 mg/L)
 进样体积: 30 μL

2) 环境样品

图 9 和图 10 分别是河水和雨水等环境样品的色谱图。

在不同的情况下都得到了较好的色谱图, 在河水中检测到了痕量的 PO_4^{3-} , 在雨水中检测到了痕量的有机酸离子。

3) 氧弹燃烧吸收液 (元素分析)

采用氧弹燃烧法处理标准样品(S-苄基硫脲盐酸盐), 吸收液进样分析。图 11 为吸收液的色谱图。结果表明: Cl 的含量为 17.44% (理论值 17.49%), S 含量 15.86% (理论值 15.82%)。结果显示测定值和理论值很符合, 证明该方法适合分析吸收液中的离子。

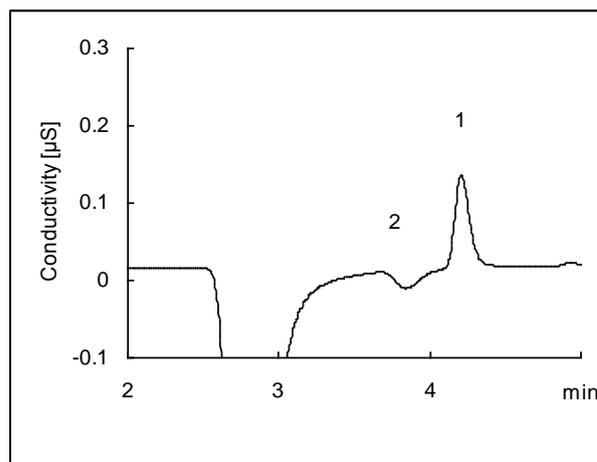


图 8 自来水分析色谱图(图 7 放大图)

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 淋洗液: 1.9 mmol/L NaHCO_3 + 3.2 mmol/L Na_2CO_3
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导
 温度: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F^- (0.044 mg/L) 2. HSiO_3^- (5.621 mg/L)
 3. Cl^- (7.581 mg/L) 4. NO_3^- (1.661 mg/L)
 5. SO_4^{2-} (5.781 mg/L)
 进样体积: 30 μL

表 4 自来水中阴离子分析结果

自来水(n=15)	F ⁻	HSiO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
浓度 (mg/L)	0.044	5.62	7.58	1.66	5.78
保留时间 RSD (%)	0.13	0.13	0.14	0.20	0.09
峰面积 RSD (%)	1.53	1.47	0.16	0.19	0.17

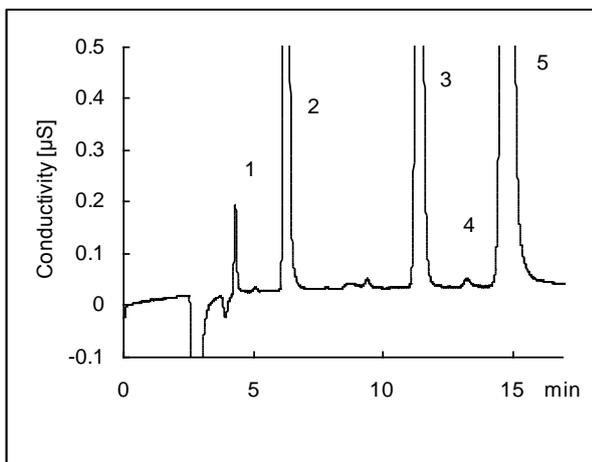


图 9 河水分析色谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导
 柱温: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F⁻ (0.057 µg/L) 2. Cl⁻ (6.85 µg/L)
 3. NO₃⁻ (5.28 µg/L) 4. HPO₄²⁻ (0.071 µg/L)
 5. SO₄²⁻ (11.56 µg/L)
 进样体积: 30 µL

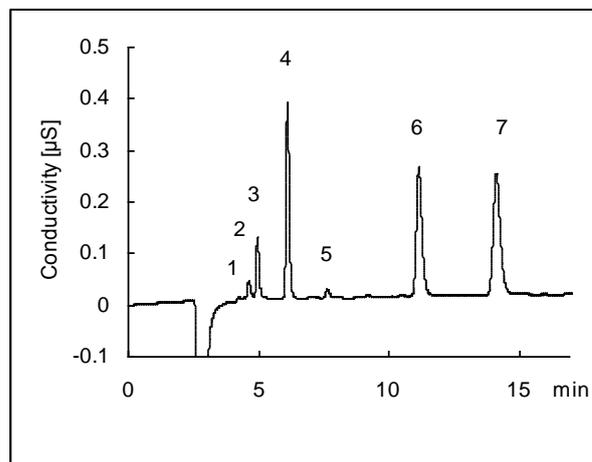


图 10 雨水分析色谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导
 柱温: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F⁻ (0.002 mg/L) 2. CH₃CO₂⁻ (0.16 mg/L)
 3. HCO₂⁻ (0.12 mg/L) 4. Cl⁻ (0.25 mg/L)
 5. NO₂⁻ (0.02 mg/L) 6. NO₃⁻ (0.51 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (0.46 mg/L)
 进样体积: 30 µL

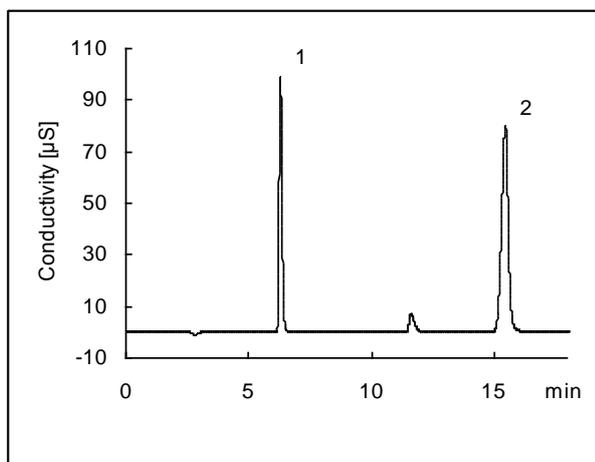


图 11 燃烧吸收液分析色谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-AZ (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 1.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.2 mmol/L Na₂CO₃
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: Conductometric
 柱温: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. Cl⁻ (40.41 mg/L) 2. SO₄²⁻ (110.07 mg/L)
 进样体积: 30 µL
 样品预处理

样品: S-苄基硫脲盐酸盐(23.050 mg)

燃烧方法: 氧弹燃烧法

吸收液: 10 mL (10mmol/L NaOH + 0.6% H₂O₂)

吸收液定容至 100 mL

2-2. TSKgel SuperIC-Anion

TSKgel SuperIC-Anion 离子色谱柱是阴离子分析柱，该色谱柱使用硼酸盐作为流动相，采用抑制模式进行分析。柱子的填料为键合了第四季铵基的苯乙烯聚合物（粒径 5 μm ）。在保证高分析速度、高分离度的前提下，该色谱柱可以在 12min 内完成七种标准阴离子的分析。使用硼酸作为流动相可以减小水负峰的影响，跟碳酸盐体系相比有利于分析保留弱的 F。

2-2-1. 标准阴离子的色谱图

表 5 介绍了典型淋洗液的组成。

1) 标准分析条件

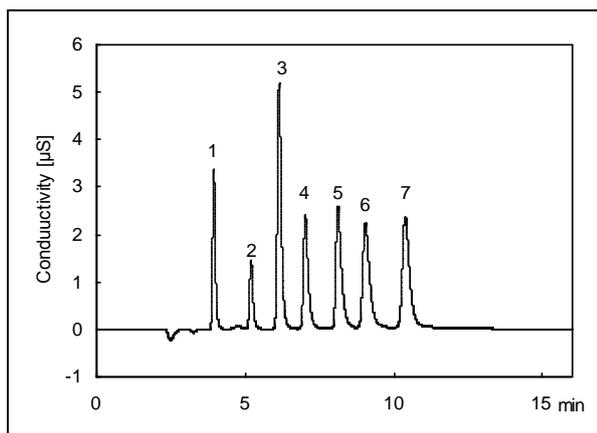


图 12 标准阴离子分离色谱图 (电导检测)

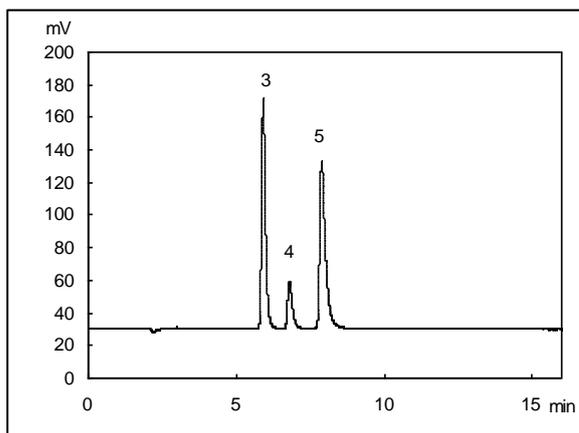


图 13 标准阴离子分离色谱图(UV 检测)

色谱柱:	TSKgel SuperIC-Anion (4.6 mm I.D. × 15 cm)	
流动相:	6.0 mmol/L Na ₂ B ₄ O ₇ + 15 mmol/L H ₃ BO ₃ + 0.2 mol/L NaHCO ₃	
流速:	0.8 mL/min	
检测器:	电导	
柱温:	40 °C	
抑制胶:	TSKsuppressIC-A	
样品:	1. F ⁻ (1 mg/L)	2. Cl ⁻ (1 mg/L)
	3. NO ₂ ⁻ (5 mg/L)	4. Br ⁻ (5 mg/L)
	5. SO ₃ ²⁻ (5 mg/L)	6. HPO ₄ ²⁻ (10 mg/L)
	7. SO ₄ ²⁻ (5 mg/L)	
进样体积:	30 μL	

检测器: UV 210 nm; 其他色谱条件同图 12 所列

表 5 分离条件列表 (TSKgel SuperIC-Anion)

流动相	6.0 mmol/L Na ₂ B ₄ O ₇ + 15 mmol/L H ₃ BO ₃ + 0.2 mol/L NaHCO ₃
流速	0.8 mL/min
检测器	电导检测器
柱温	40 °C
进样体积	30 μL
抑制胶	TSKsuppressIC-A

2-3.TSKgel SuperIC-AP

TSKgel SuperIC-AP 离子色谱柱的填料是键合了第四季铵基的亲水性聚合物（粒径：6 μm）。该柱子可用于抑制模式（碳酸盐做淋洗液）和非抑制模式（葡萄糖酸盐做淋洗液）分析阴离子。根据待分析物质的组成和所需的分析时间，该色谱柱有 15cm 和 7.5cm 两种长度可供用户选择。

2-3-1. 标准阴离子色谱图

1) 标准分离条件(抑制方法)

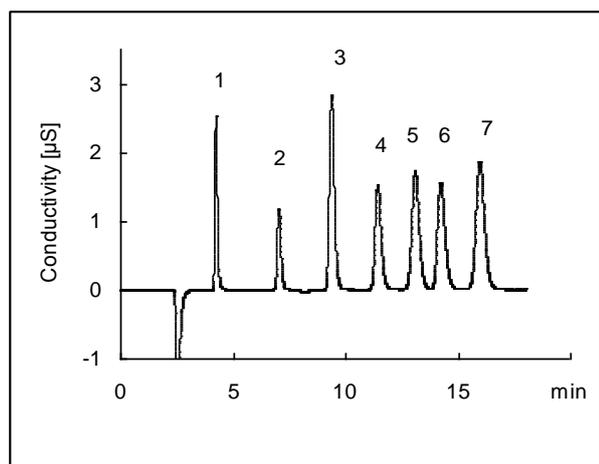


图 14 标准阴离子分离色谱图

(标准分离条件：抑制方法)

色谱柱： TSKgel SuperIC-AP (4.6 mm I.D. × 15 cm)
流动相： 2.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.1 mmol/L Na₂CO₃
流速： 0.8 mL/min
检测器： 电导检测器
柱温： 40 °C
抑制胶： TSKsuppressIC-A
样品： 1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. SO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (5 mg/L)
进样体积： 30 μL

图 14 和 15 分别是 TSKgel SuperIC-AP 15cm 和 7.5cm 柱子分离标准阴离子的色谱图。15cm 柱子适合分析杂质较多且对分离度要求较高的样品。7.5cm 柱子适合杂质相对较少的样品分析。

2) 标准分离条件(非抑制方法)

TSKgel SuperIC-AP 色谱柱除了可用于抑制方法（碳酸盐做淋洗液）外，还可使用非抑制方法（葡萄糖酸盐做淋洗液）分离阴离子。图 16 和 17 是七种标准阴离子的色谱图。当待分析物质含量较高时（不需要高灵敏度分析），使用非抑制方法可以降低实验成本

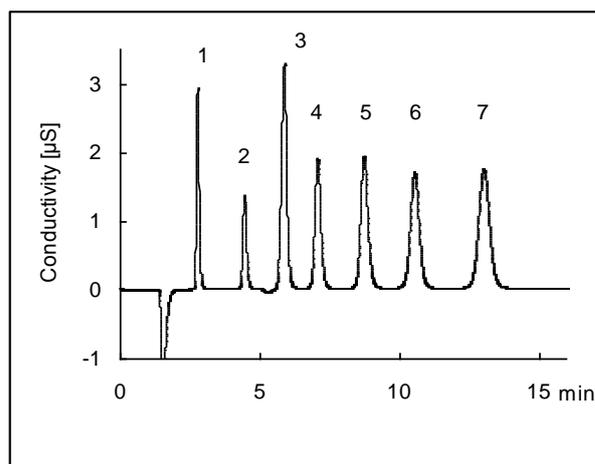


图 15 标准阴离子分离色谱图

(快速分离条件：抑制方法)

色谱柱： TSKgel SuperIC-AP (4.6 mm I.D. × 7.5 cm)
流动相： 3.4 mmol/L NaHCO₃ + 1.7 mmol/L Na₂CO₃
流速： 0.8 mL/min
检测器： 电导检测器
柱温： 40 °C
抑制胶： TSKsuppressIC-A
样品： 1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. SO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (5 mg/L)
进样体积： 30 μL

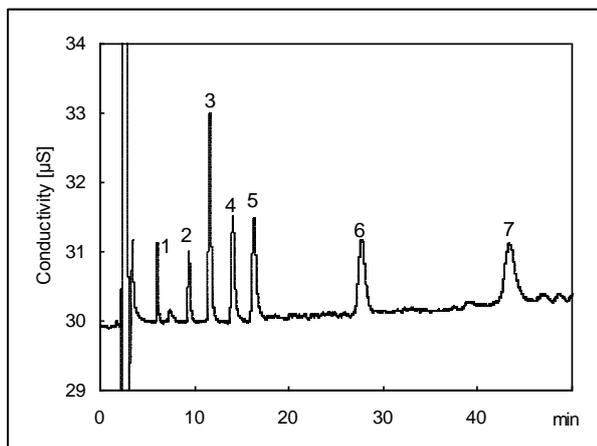


图 16 标准阴离子分离色谱图

(非抑制方法: 电导检测)

色谱柱: TSKgel SuperIC-AP (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 1.3 mmol/L 葡糖酸钾 + 1.3 mmol/L 四硼酸钠 + 30 mmol/L 硼酸 + 10% 乙腈 + 0.5% 丙三醇
 流速: 1.0 mL/min
 检测器: 电导
 柱温: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. F⁻ (1 mg/L) 2. Cl⁻ (1 mg/L)
 3. NO₂⁻ (5 mg/L) 4. Br⁻ (5 mg/L)
 5. SO₃⁻ (5 mg/L) 6. HPO₄²⁻ (10 mg/L)
 7. SO₄²⁻ (5 mg/L)
 进样体积: 30 μL

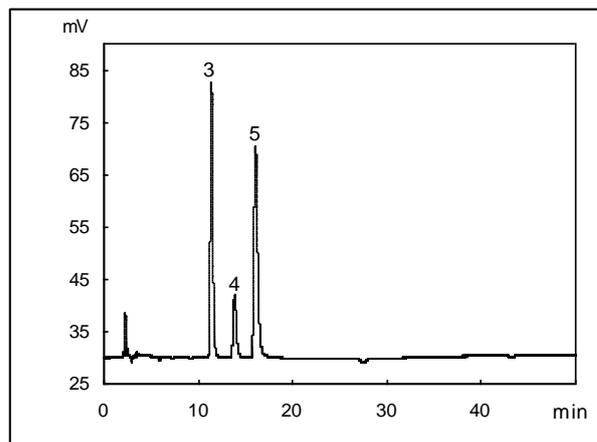


图 17 标准阴离子分离色谱图

(非抑制方法: UV 检测)

检测器: UV 210 nm
 其他条件同图 16

3. 阳离子分析柱

3-1.TSKgel SuperIC-CR

TSKgel SuperIC-CR 色谱柱的填料是键合了羧基的苯乙烯凝胶（粒径：3 μm）。该柱子用甲基磺酸做流动相，采用抑制方法分析阳离子，可以很好的实现 Na⁺和 NH₄⁺的分离，并且能在高浓度 Na⁺存在的情况下测量痕量的 NH₄⁺。

3-1-1. 标准阳离子的分离

图 18 是用 TSKgel SuperIC-CR 色谱柱分离 6 种标准阳离子的色谱图。淋洗液中含有 18-冠-6 醚可以提高 Na⁺和 NH₄⁺的分离度。冠醚推迟了 NH₄⁺和 K⁺的出峰时间，K⁺在 Ca²⁺之后出峰。加入组氨酸可以改善二价阳离子的峰型。

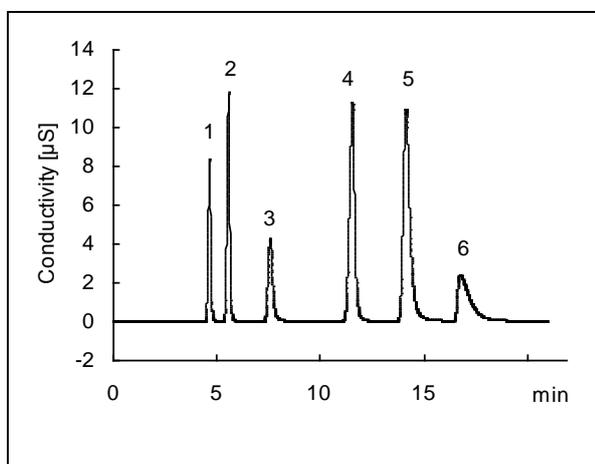


图 18 标准阳离子分离色谱图

(标准分离条件：抑制方法)

色谱柱： TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)
流动相： 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.5 mmol/L histidine
流速： 0.7 mL/min
检测器： 电导检测器
柱温： 40 °C
抑制胶： TSKsuppressIC-C
样品： 1. Li⁺ (1 mg/L) 2. Na⁺ (5 mg/L)
 3. NH₄⁺ (5 mg/L) 4. Mg²⁺ (5 mg/L)
 5. Ca²⁺ (10 mg/L) 6. K⁺ (10 mg/L)
进样体积： 30 μL

3-1-2. 流速的选择

图 19 显示了 Na⁺在标准分离条件下流速和理论塔板高度之间的关系。从图可以看出，TSKgel SuperIC-CR 色谱柱在 0.4-0.7 mL/min 流速范围内柱效最高。但是，考虑到分析时间，推荐流速为 0.7 mL/min。

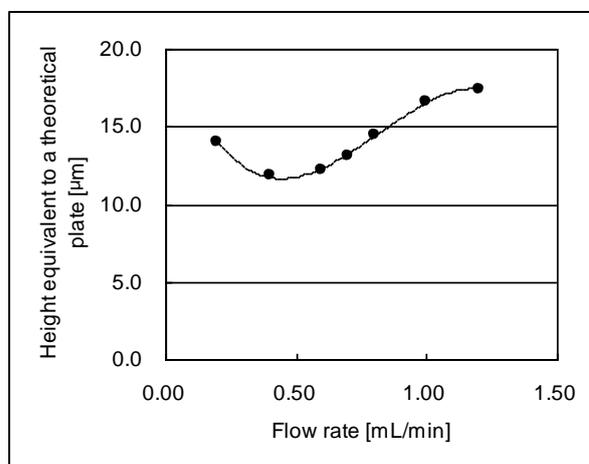


图 19 流速与柱效的关系

色谱柱： TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)
流动相： 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.5 mmol/L histidine
流速： 0.2-1.2 mL/min
检测器： 电导检测器
柱温： 40 °C
抑制胶： TSKsuppressIC-C
样品： Na⁺ (5 mg/L)
进样体积： 30 μL

3-1-3. 痕量 NH_4^+ 的分离

1) 高浓度 Na^+ (30 mg/L) 溶液中 NH_4^+ 的测定

图 20 是分别在含有 Na^+ (30 mg/L) 和不含有 Na^+ 情况下的色谱图。图 21 是校准曲线和做校准曲线的各个点。从下图可以看出 NH_4^+ 和 Na^+ 可以很好的分离，可以得到很好的 NH_4^+ 峰型以及线性范围较宽的校准曲线。

2) 分析结果重现性

本报告研究了的分析结果重现性，结果显示 NH_4^+ 峰面积的 RSD 是 3.0%，证明 NH_4^+ 测定结果的重现性很好，具体色谱图见图 22。

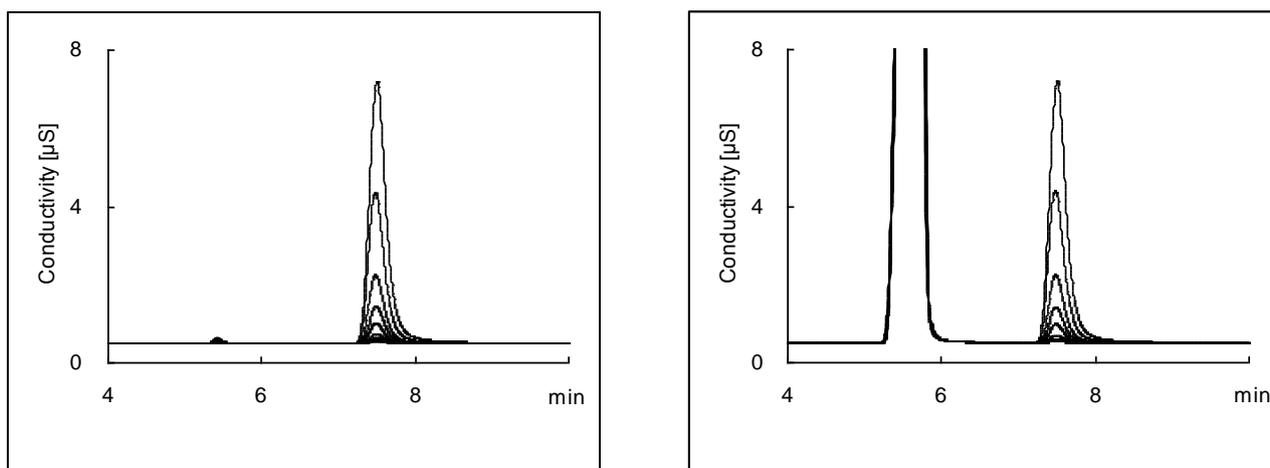


图 20 高浓度 Na^+ 存在情况下 NH_4^+ 分离的分离色谱图

左: 无 Na^+

右: Na^+ 30 mg/L

色谱柱: TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)
流动相: 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.5 mmol/L histidine
流速: 0.7 mL/min
检测器: 电导检测器
柱温: 40 °C
抑制胶: TSKsuppressIC-C
样品: NH_4^+ (0.03 to 10.0 mg/L)
进样体积: 30 µL

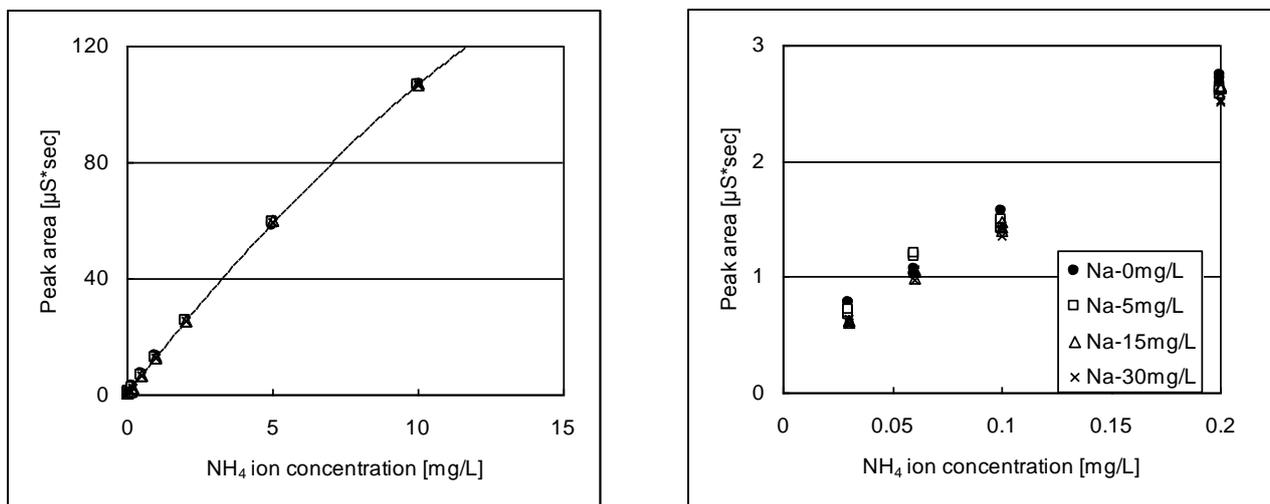


图 21 高浓度 Na^+ 存在情况下 NH_4^+ 的校准曲线以及做校准曲线的各个点
 左: 高浓度范围 (0.03-10 mg/L)
 右: 低浓度范围 (0.03-0.2 mg/L)

色谱柱: TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.5 mmol/L histidine
 流速: 0.7 mL/min
 检测器: 电导检测器
 柱温: 40°C
 抑制胶: TSKsuppressIC-C
 仪器系统: IC-2001
 进样器: NH_4^+ (0.03 to 10.0 mg/L)
 进样体积: 30 μL

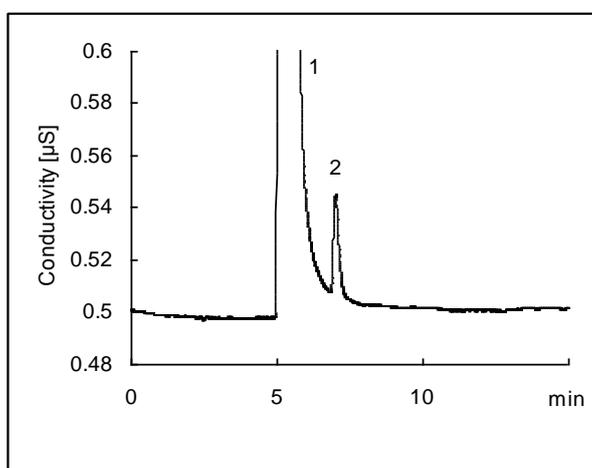


图 22 高浓度 Na^+ 存在情况下 NH_4^+ 分离的分离色谱图
 (标准分离条件: 抑制方法)

色谱柱: TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.5 mmol/L histidine
 流速: 0.7 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-C
 样品:
 1. Na^+ (30 mg/L)
 2. NH_4^+ (0.02 mg/L in the form of $\text{NH}_4\text{-H}$)
 进样体积: 30 μL
 *分析重现性 (NH_4^+ 的峰面积)
 RSD (n = 8): 3.0%

3-1-4. TSKgel SuperIC-CR 离子色谱柱色谱柱的应用

图 23 到 25 分别是自来水、河水和海水等实际样品的分析谱图。

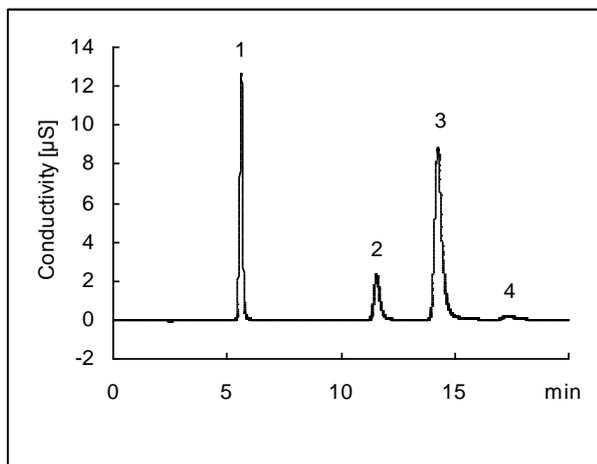


图 23 自来水分析谱图

(标准分离条件: 抑制方法)

色谱柱: TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.5 mmol/L histidine
 流速: 0.7 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-C
 样品: 1. Na⁺ (67 mg/L) 2. K⁺ (0.8 mg/L)
 3. Mg²⁺ (1.1 mg/L) 4. Ca²⁺ (9.6 mg/L)
 进样量: 30 μL

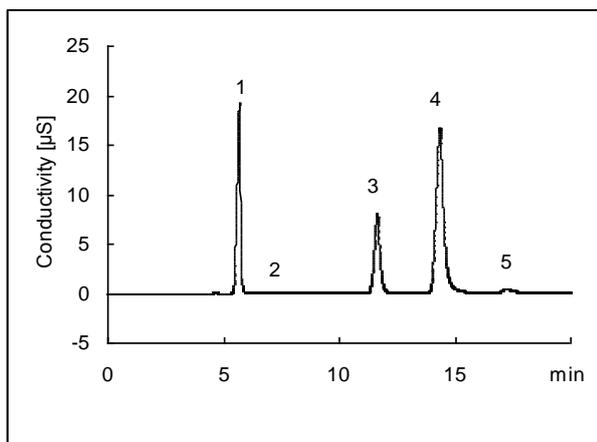


图 24 河水分析谱图

(标准分离条件: 抑制方法)

色谱柱: TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.5 mmol/L histidine
 流速: 0.7 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-C
 样品: 1. Na⁺ (11.7 mg/L) 2. NH₄⁺ (0.007 mg/L)
 3. Mg²⁺ (3.7 mg/L) 4. Ca²⁺ (18.9 mg/L)
 5. K⁺ (1.6 mg/L)
 进样量: 30 μL

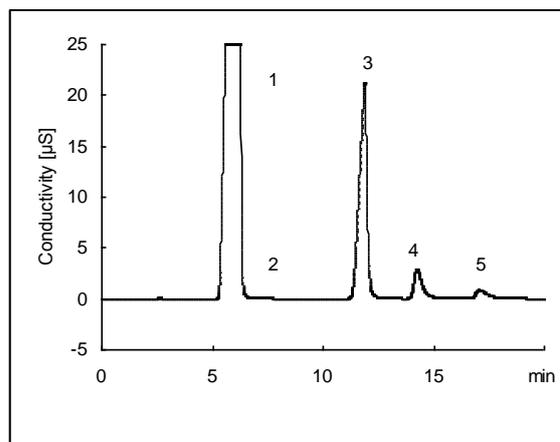


图 25 海水分析谱图

(标准分离条件: 抑制方法)

色谱柱: TSKgel SuperIC-CR (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 2.2 mmol/L methanesulfonic acid + 1.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.5 mmol/L histidine
 流速: 0.7 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-C
 样品: 1. Na⁺ (11.7 mg/L) 2. NH₄⁺ (0.007 mg/L)
 3. Mg²⁺ (3.7 mg/L) 4. Ca²⁺ (18.9 mg/L)
 5. K⁺ (1.6 mg/L)
 进样量: 30 μL
 * 稀释 100 倍后进样

4. 阴/阳离子同时分析柱

4-1. TSKgel SuperIC-A/C

TSKgel SuperIC-A/C 离子色谱柱是TOSOH公司特有的阴阳离子同时分析柱，该色谱柱采用离子排斥模式和离子交换模式实现了阴阳离子的同时分析。TSKgel SuperIC-A/C 离子色谱柱的填料是键合了羧基的亲水性聚合物凝胶（粒径：4 μm）。

4-1-1. 标准离子的分离

图26是TSKgel SuperIC-A/C 离子色谱柱分离标准阴阳离子的色谱图，阴离子较阳离子先洗脱出。分离9种标准离子所需时间大约是20min。从图26可以看出，在阴离子和阳离子之间（约5min处）洗脱出的正峰和负峰是系统峰（来自淋洗液和样品基体）。

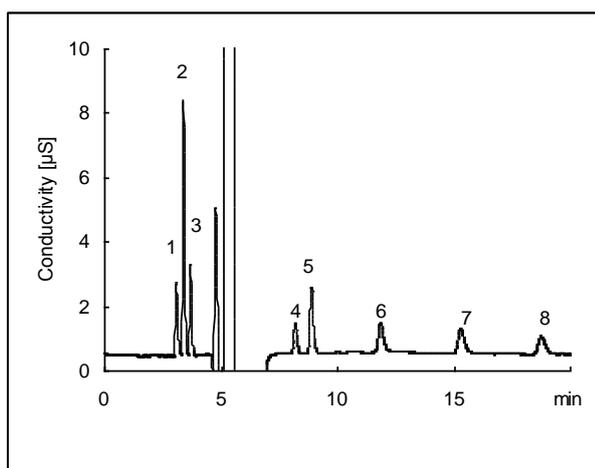


图 26 标准离子分离谱图

色谱柱:	TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mm I.D. × 15 cm)
流动相:	6.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.45 mmol/L 5-sulfosalicylic acid + 5.0 mmol/L L-tartaric acid + 5% (v/v) acetonitrile
流速:	0.6 mL/min
检测器:	电导检测器
温度:	40 °C
样品:	1. SO ₄ ²⁻ (1.6 mg/L) 2. Cl ⁻ (2.95 mg/L) 3. NO ₃ ⁻ (2.07 mg/L) 4. Na ⁺ (0.38 mg/L) 5. NH ₄ ⁺ (0.90 mg/L) 6. K ⁺ (1.3 mg/L) 7. Mg ²⁺ (0.41 mg/L) 8. Ca ²⁺ (0.67 mg/L)
进样量:	30 μL

4-1-2. 淋洗液组成的影响

标准分离条件使用的流动相包括：酒石酸、磺基水杨酸、18-冠-6-醚以及乙腈。实验分别研究了磺基水杨酸和冠醚对标准离子分离情况的影响。

1) 磺基水杨酸的影响

图 27 为在标准分离条件下淋洗液中不同浓度的磺基水杨酸对离子保留时间的影响。

对于阳离子来说，由于阳离子在该分析柱上是离子交换模式进行分离，阳离子的保留时间随着磺基水杨酸浓度的增加而缩短。然而对于阴离子，酸浓度增大导致离子排斥效应降低，离子更容易渗透到凝胶中，所以阴离子的保留时间都增加了。综合考虑阴离子和阳离子的分离情况，标准条件下磺基水杨酸的最佳浓度是 0.45 mmol/L。

尽管酒石酸对阴阳离子保留时间的影响是一致的，但随着酒石酸浓度的增加，其对阴阳离子分离影响的程度有所不同，所以标准分离条件的流动相采用了两种酸的混合体系。

2) 冠醚浓度的影响

图 28 为标准分离条件下淋洗液中不同浓度的 18-冠-6-醚对离子保留时间的影响。由于 18-冠-6-醚与 K^+ 的螯合作用较强，随着 18-冠-6-醚浓度的增加， K^+ 的出峰时间明显后延，这也有利于提高 K^+ 和 NH_4^+ 的分离度。综合考虑阴离子和阳离子的分离情况，标准条件下，18-冠-6-醚的最佳浓度是 6.0 mmol/L。

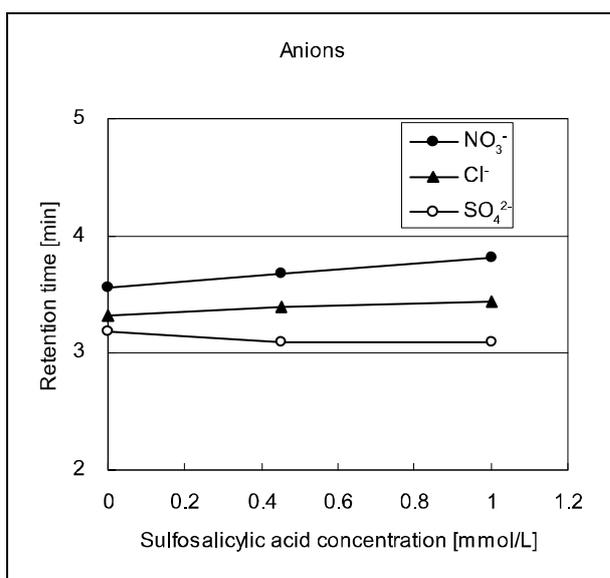
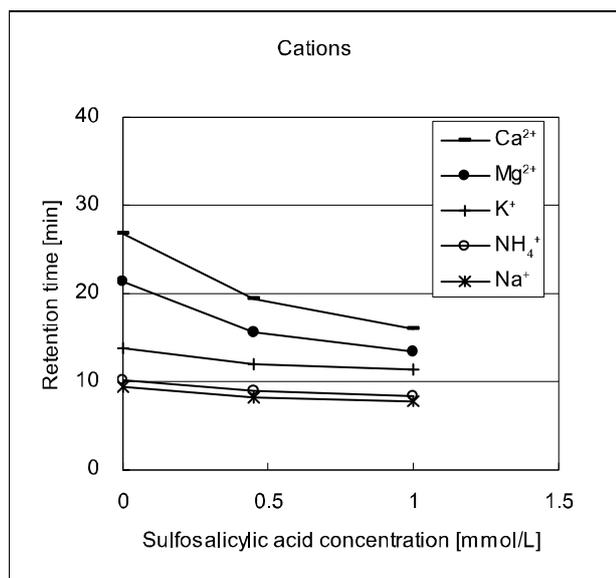


图 27 淋洗液中磺基水杨酸的浓度对各离子保留时间的影响

色谱柱：TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 流动相：6.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0 to 1.0 mmol/L 5-sulfosalicylic acid + 5.0 mmol/L L-tartaric acid + 5% (v/v) acetonitrile
 流速：0.6 mL/min
 检测器：电导检测器
 温度：40 °C
 样品：1. SO_4^{2-} (1.6 mg/L) 2. Cl^- (2.95 mg/L) 3. NO_3^- (2.07 mg/L) 4. Na^+ (0.38 mg/L)
 5. NH_4^+ (0.90 mg/L) 6. K^+ (1.3 mg/L) 7. Mg^{2+} (0.41 mg/L) 8. Ca^{2+} (0.67 mg/L)
 进样量：30 μ L

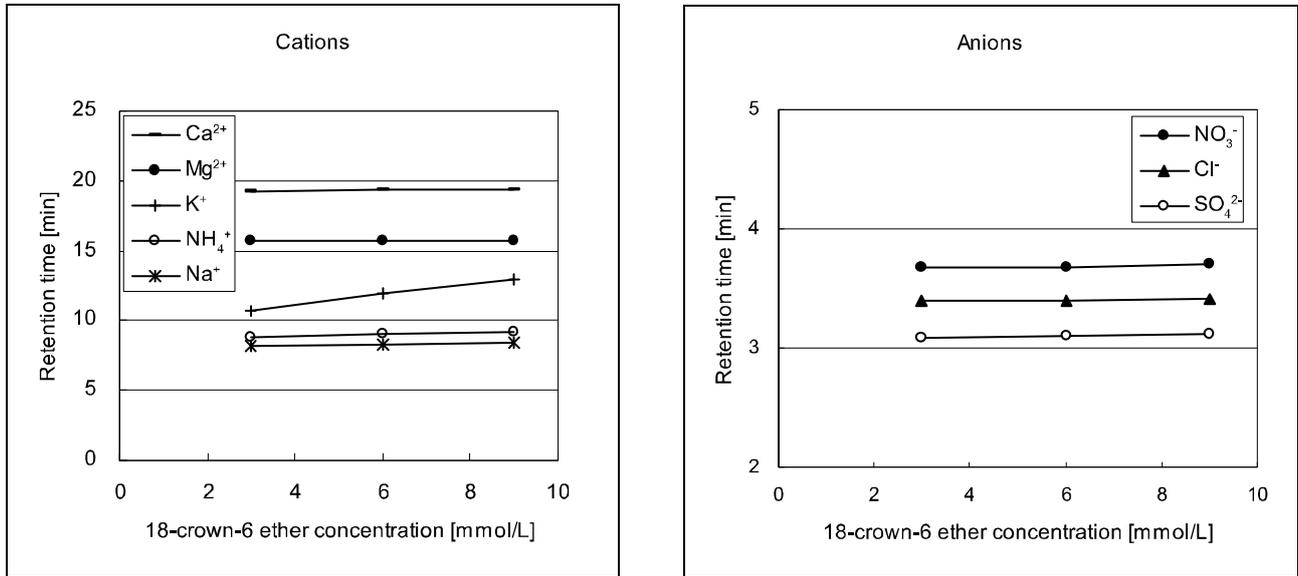


图 28 淋洗液中冠醚浓度对各离子保留时间的影响

色谱柱: TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 1.0-9.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.45 mmol/L 5-sulfosalicylic acid + 5.0 mmol/L L-tartaric acid + 5% (v/v) acetonitrile
 流速: 0.6 mL/min
 检测器: 电导
 温度: 40 °C
 样品: 1. SO₄²⁻ (1.6 mg/L) 2. Cl⁻ (2.95 mg/L) 3. NO₃⁻ (2.07 mg/L) 4. Na⁺ (0.38 mg/L)
 5. NH₄⁺ (0.90 mg/L) 6. K⁺ (1.3 mg/L) 7. Mg²⁺ (0.41 mg/L) 8. Ca²⁺ (0.67 mg/L)
 进样量: 30 μL

4-1-3.TSKgel SuperIC-A/C 离子色谱柱的应用

1) 雨水的分析

在环境监测中，如酸雨等，分析溶液中离子含量以及计算离子平衡对于找出污染问题原因是很重要的。图 29 为雨水的分离色谱图，表 6 显示了离子平衡结果。使用该色谱柱，通过一次进样分析和测定样品 pH 值就可以得到分析离子平衡所需要的信息。

2) 含有高浓度基体样品的分析应用

样品中不以离子状态存在的物质在阴离子和阳离子之间被洗脱出是该色谱柱的一个特性。利用这一性质，可以分析含有高浓度的非电离物质的样品。图 30 是分析乙

酸中离子的色谱图。通常，用传统的阴离子色谱柱分析时 Ac^- 会产生一个很大的峰，进而影响到对分析结果（图 31）。然而，使用该色谱柱可以使 Ac^- 在系统峰处被洗脱，因而可以很好的分析 HAc 中的阴离子。图 32 是分离医用输液的色谱图。尽管该样品中含有大量的糖，其中的离子物质仍可以很好的被测定。图 33 是分离入溶剂的色谱图。通过使用 TOYOPAK ODS 预处理小柱除掉疏水性物质后直接进样分析。尽管样品中含有大量的碳酸，但是碳酸和碳酸根离子均在系统峰处被洗脱，所以可以很好的测定样品中的目标离子。

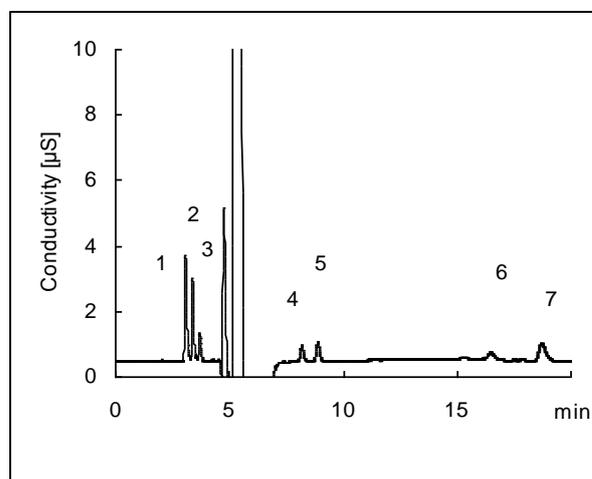


图 29 雨水分离谱图

表 6 雨水中阴阳离子浓度

Ion balance of rain water

Ionic species	Concentration ($\mu\text{eq/L}$)
SO_4^{2-}	44.6
Cl^-	24.5
NO_3^-	9.19
Na^+	9.13
NH_4^+	22.2
Ca^{2+}	32.4
H^+	(pH 4.85)
Total anions	78.3
Total cations	77.9
Ion balance	1.01

色谱柱: TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mm I.D. \times 15 cm)
 流动相: 6.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.45 mmol/L 5-sulfosalicylic acid + 5.0 mmol/L L-tartaric acid + 5% (v/v) acetonitrile
 流速: 0.6 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 $^\circ\text{C}$
 样品: 1. SO_4^{2-} 2. Cl^- 3. NO_3^-
 4. Na^+ 5. NH_4^+ 6. Unknown
 7. Ca^{2+}
 进样量: 30 μL

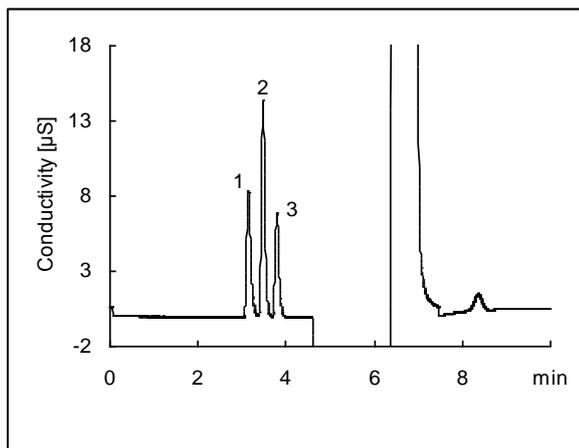


图 30 乙酸分离谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 6.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.45 mmol/L 5-sulfosalicylic acid + 5.0 mmol/L L-tartaric acid + 5% (v/v) acetonitrile
 流速: 0.6 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 样品: 1. SO₄²⁻ (5 mg/L) 2. Cl⁻ (5 mg/L)
 3. NO₃⁻ (5 mg/L)
 进样量: 30 μL

* 乙酸(特级试剂, 10%)中加入标准阴离子的色谱图

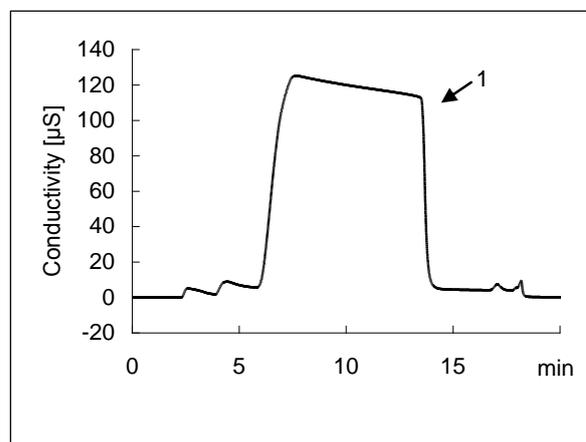


图 31 乙酸分离谱图
 (TSKgel SuperIC-AP 离子色谱柱, 标准分离条件: 抑制方法检测)

色谱柱: TSKgel SuperIC-AP (4.6 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 2.9 mmol/L NaHCO₃ + 3.1 mmol/L Na₂CO₃
 流速: 0.8 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 抑制胶: TSKsuppressIC-A
 样品: 1. Acetic acid (special grade reagent 10%)
 进样量: 30 μL

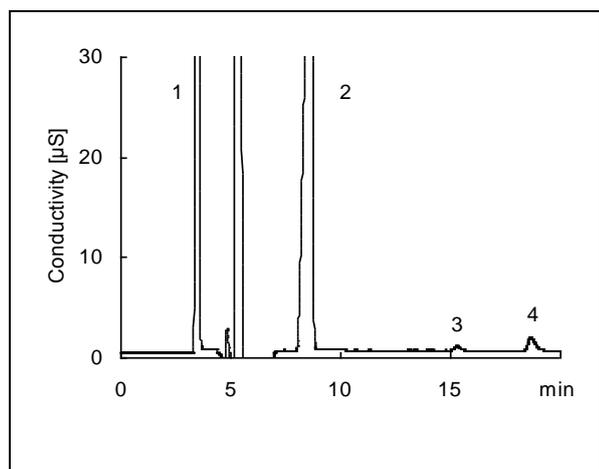


图 32 输液分离色谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 6.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.45 mmol/L 5-sulfosalicylic acid + 5.0 mmol/L L-tartaric acid + 5% (v/v) acetonitrile
 流速: 0.6 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 样品: 1. Cl⁻ (74.6 mg/L) 2. Na⁺ (60.9 mg/L)
 3. Mg²⁺ (0.24 mg/L) 4. Ca²⁺ (1.58 mg/L)
 进样量: 30 μL

* 输液稀释 50 倍后进样分析。

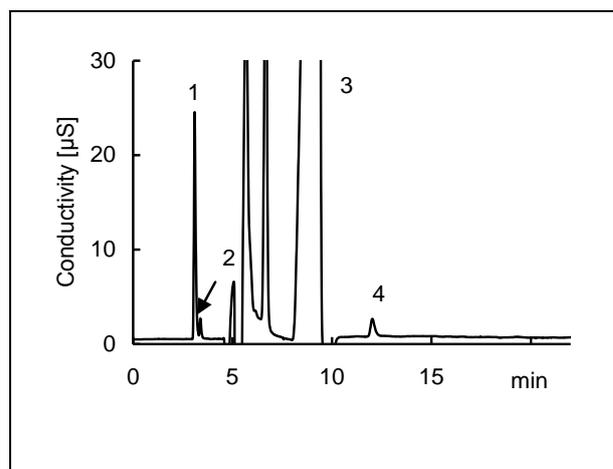


图 33 入浴剂 (bath additive) 分离谱图

色谱柱: TSKgel SuperIC-A/C (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 流动相: 6.0 mmol/L 18-crown-6 ether + 0.45 mmol/L 5-sulfosalicylic acid + 5.0 mmol/L L-tartaric acid + 5% (v/v) acetonitrile
 流速: 0.6 mL/min
 检测器: 电导检测器
 温度: 40 °C
 样品: 1. SO₄²⁻ (10.5 mg/L) 2. Cl⁻ (0.75 mg/L)
 3. Na⁺ (undetermined) 4. K⁺ (2.65 mg/L)
 进样量: 30 μL

*预处理: 0.1% 水溶液过 TOYOPAK ODS 预处理柱。

5. 总结

TSKgel SuperIC 系列高效离子色谱柱有多种不同的填料，可以完成不同样品的分析。我们相信，根据样品的特性以及分析目的的不同而选择合适的色谱柱，可以完成不同的 IC 分析，同时 IC 的应用领域将会越来越广泛。