

基于多孔石墨碳柱的新型离子色谱体系的构建

沈睿, 李泳谊, 高晓静, 施超欧

(华东理工大学分析测试中心, 上海 200237)

摘要: 本文基于多孔石墨化碳 (porous graphitized carbon, PGC) 可用于极性物质和离子化合物分离的特点, 以 Thermo Hypercarb 多孔石墨碳柱作为分析柱, 选择了两种常见试剂, 即四丙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵作为添加剂, 分别在不同淋洗液体系 (碳酸盐和氢氧根体系) 下探究其对水中常见 7 种阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}) 保留效果的影响, 同时考察了具有立体构型的 N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵的引入对阴离子在 PGC 柱上的保留影响, 并探究新体系的分离机理。实验结果表明 PGC 柱-改性剂体系下, 七种无机阴离子在 PGC 柱上得以分离的机理属于动态复合离子交换模型。通过选择合适的淋洗液及改性剂, 可用于 PGC 柱上实现多种常见阴离子的分离, 建立了一种全新的离子色谱体系。

关键词: 多孔石墨碳柱; 阴离子; 淋洗液改性剂; 离子色谱

Construction of a new ion chromatographic system based on porous graphite carbon column

SHEN Rui, LI Yongyi, GAO Xiaojing, SHI Chaoou

(Analysis and Measurement Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this paper, based on the fact that porous graphitized carbon (PGC) can be used for the separation of polar substances and ionic compounds, a Thermo Hypercarb porous graphitized carbon column was selected as the analytical column. Two common reagents, tetrapropylammonium hydroxide and tetrabutylammonium hydroxide, were selected as additives to investigate the effects of their retention of seven anions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) in different mobile phase systems (carbonate and hydroxide systems). At the same time, the effect of the introduction of N,N,N-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide with stereo configuration on the retention of anions on the PGC column was also investigated. An attempt was made to establish a new ion chromatographic analysis system and to investigate the separation mechanism of this new system. The experimental results show that the retention of trivalent ions by reagents is not affected by the

elution mobile phase system, which is related to the unique retention properties of the PGC column, making the retention behavior of the seven anions fit the ion exchange process. Under the PGC column-modifier system, the separation mechanism of the seven inorganic anions on the PGC column belonged to the dynamic complex ion exchange model. By choosing suitable eluent and modifier, it can be used on the PGC column to realize the separation of many common anions and establish a new ion chromatographic system.

Key words: porous graphite carbon column; anions; drench modifier; ion chromatography

1 前言

离子色谱 (Ion Chromatography, IC) 广义上看, 是作为液相色谱的一个分支, 从狭义看讲, 可作为一个独立的色谱分支, 与液相色谱并列。而从本质上看, 离子色谱是液相色谱中离子交换色谱的特殊形式。对于离子交换色谱, 各交换物质并没有限制, 而对于经典的离子色谱, 则要求淋洗液与交换基团交换后生成的是低背景电导的物质, 例如碳酸或水, 这个过程往往借助专用的抑制器来实现。因此能用于抑制型离子色谱的淋洗液体系相对有限, 在阴离子抑制体系中, 目前仅有碳酸盐、氢氧根以及硼酸盐三大体系。

离子色谱中常用的固定相基质有聚合物基质、硅胶基质以及极少涉及的碳质填料等等。硅胶基质色谱柱的理论塔板数高达 15000-20000, 具有超高的色谱效率⁰, 但一般只能在 pH 值 2-8 范围内使用, 而聚合物基质在 pH 值 8 以上, 甚至极端的 pH 值条件下也很稳定。多孔石墨碳 (porous graphitic carbon, PGC) 材料同聚合物基质一样, 可在 pH 值 0-14 范围内耐受, 并耐高温。PGC 柱填料为 100% 多孔石墨化碳, 其表面光滑平坦, 有着不同于反相液相色谱硅胶键合相及离子色谱柱上的离子交换树脂所观察到的保留机制, 对极性化合物^[2]具有相当的保留作用。在水性流动相中, 离子型化合物 (阴离子型化合物^{[2][5]}和阳离子型化合物^[6]) 在 PGC 上也有一定保留。当利用 PGC 柱对无机离子或未衍生化的氨基酸进行分离分析时, 在某些情况下需在流动相中添加离子对试剂^{错误:未找到引用源。错误:未找到引用源。}。Nagashima 等人^[11]在自主研发制备的特殊石墨碳柱上, 利用改性剂与乙腈相结合实现了 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、HPO₄²⁻ 及 18 种阴离子的分离, 配有化学抑制器及电导检测器进行检测, 其中乙腈主要起到缩短保留时间、改善峰形的作用; 随后对碱金属离子在 PGC 柱上的保留进行研究, 使用四苯基硼酸钠作为添加剂, 五种碱金属离子 (Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺) 得到的较好的保留, 但分离效果较差^[12]。Elfakir 等人^[13]证明了在水基流动相中加入挥发性电子作