

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^[1], 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^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 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

用添加剂（甲酸、乙酸或三氟乙酸）可以在 PGC 柱上分离无机阴离子（ F^- 、 H_2PO_4^- 、 Cl^- 、 IO_3^- 、 IO_4^- 、 Br^- 、 BrO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_3^- 、 NO_3^- 、 I^- 和 ClO_4^- ），利用蒸发光散射检测器进行测定，但存在灵敏度偏低的问题，加入吡啶可以提高检测器的响应。他们认为该保留是由于溶质的孤对电子与 PGC 的 π 电子之间的电子相互作用所引起的。

PGC 柱对于分析物的保留作用大多集中于疏水作用及电子间作用等，但同时流动相的组成容易影响待测物的电离状态和 PGC 的极化表面，从而导致 PGC 对待测物保留作用的强度变化^[14]。本课题组在对 PGC 柱分离无机阴离子方面进行过一定探究，贺伟^[15]对 PGC 柱进行酸碱活化，但长时间淋洗后，柱效发生急剧下降。马浩^[15]则先利用十六烷基三甲基铵对 PGC 柱进行涂覆，再进行“老化”处理，可使柱效稳定性大幅提升。黄彩勇^[16]选择带有芳香基团的氯化十六烷基吡啶作为涂覆液，并用高浓度淋洗液进行“老化”处理，可使 PGC 柱在碳酸盐淋洗液下柱效稳定，他们三个采用碳酸钠（NaOH）作为淋洗液，抑制电导检测，与常规的抑制型离子色谱模式一致，与离子色谱仪兼容性好，可实现典型 7 种无机阴离子的分离。赵晓含^[18]利用离子对试剂在 PGC 柱上的吸附作用，通过在淋洗液中添加改性剂（离子对试剂）的方式增强 I^- 在 PGC 柱上的保留。

值得一提的是，贺伟和马浩等的淋洗液体系仅有碳酸钠（氢氧化钠），而赵晓含则在淋洗液中进一步添加了流动相改性剂，可在 PGC 柱上分析 I^- 。为实现无涂覆 PGC 柱上更多常见无机阴离子的分离，本文设计了双组份的淋洗液体系（洗脱剂+改性剂（交换基团）），其中 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ 作为洗脱剂起到洗脱效果，同时还能维持 pH 环境为强碱性，流动相改性剂需在碱性条件下才能发挥其离子交换的功能，吸附于 PGC 表面，实现对阴离子的保留效果，这也是 PGC 柱区别于传统 C18 柱的地方，C18 柱不耐碱，即使在该淋洗液体系下也无法分离多种阴离子。此外，本文还选择了未曾报道的具有立体构型的金刚烷胺作为新型改性剂进行探究，利用不同种类的改性剂在不同流动相体系下探究水中常见七种无机阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} ）在 PGC 柱上的保留效果，并以此探讨阴离子在 PGC 柱上的保留机理。目的是以 PGC 柱为分离柱，通过添加不同的淋洗液改性剂来改变阴离子在 PGC 柱上的保留，建立一种新型离子色谱分离体系。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂与材料

ICS 5000+双系统离子色谱仪，配电导检测器（美国 ThermoFisher 公司）；Millipore-Q A10 超纯水机（美国 Millipore 公司）；100-1000 μL 移液枪（北京大龙公司）。

无水碳酸钠(优级纯,上海 aladdin 生化科技公司); 50% 氢氧化钠(电子级,德国 Merck 公司); 水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 标准溶液(100 mg/L)(上海计量测试技术研究院); 四丙基氢氧化铵(TPAOH, 10%水溶液, 色谱纯, 日本 TCI 公司); 四丁基氢氧化铵(TBAOH, 40%水溶液, 北京伊诺凯科技有限公司); N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵(25%水溶液, N,N,N-TMAdOH, Alfa Aesar 公司)。

2.2 样品溶液配制

分别各取适量 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 标准水溶液混合, 再用超纯水稀释至合适浓度, 得到待测样品溶液。

2.3 色谱条件

色谱柱: Hypercarb™ 多孔石墨碳柱(4.6×100 mm, 5 μm), (美国 ThermoFisher 公司); 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 流速: 1 mL/min; 进样量: 25 μL ; 检测器: 抑制电导检测器; 阴离子抑制器, AERS 500 (4mm), (美国 ThermoFisher 公司); 淋洗液: 具体见下文。

3 结果与讨论

3.1 改性剂(离子对试剂)的选择

为探究不同体系下不同添加剂对水中常见 7 种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}) 在 PGC 柱上的保留影响, 采用离子色谱-抑制电导模式, 在常用的两种体系(碳酸盐体系和氢氧根体系)上结合改性剂进行研究。前期赵晓含^{错误!未找到引用源。}在探究 I^- 在 PGC 柱上的保留情况时, 采用了四甲基氢氧化铵(Tetramethylammonium hydroxide, TMAOH)、四乙基氢氧化铵(Tetraethylammonium hydroxide, TEAOH)、四丙基氢氧化铵(Tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH)和四丁基氢氧化铵(Tetrabutylammonium hydroxide, TBAOH)四种试剂进行探究, 结果表明后两种对于增强 I^- 在 PGC 柱上的保留效果更为显著, TPAOH 和 TBAOH 这两种改性剂的区别在于碳链长度不同, 故选择此两种试剂来探究水中 7 种阴离子在 PGC 柱上保留受淋洗液改性剂的影响变化。

此外考虑引入环状结构的改性剂探究其对 7 种阴离子在 PGC 上的保留影响, 为保证电导检测器背景值处于稳定状态, 需要选择强碱型试剂。考虑 N,N,N-三甲基金刚烷-1-氢氧化铵(N,N,N-Trimethyl-1-ammonium adamantane, N,N,N-TMAdOH)和环己基三甲基氢氧化铵这两种带有环状基团的试剂, 但后者并无商品化在售试剂, 只能先选择 N,N,N-TMAdOH 进行实验探究。

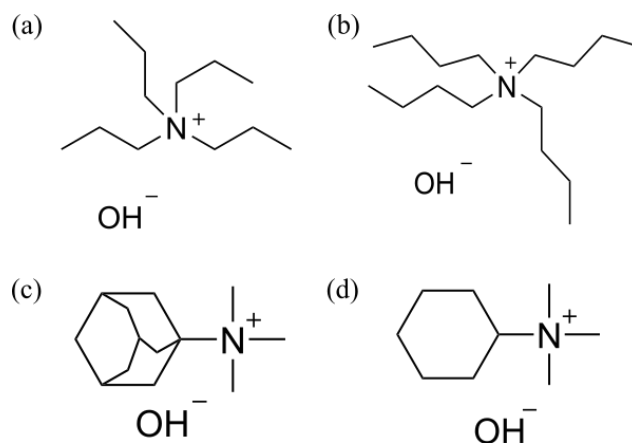


图1 添加剂结构式: (a) 四丙基氢氧化铵; (b) 四丁基氢氧化铵; (c) N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵; (d) 环己基三甲基氢氧化铵

3.2 不同体系下不同添加剂对阴离子保留的影响

3.2.1 不同 Na_2CO_3 浓度体系下添加改性剂

在 30°C 柱温及 1 mL/min 流速的条件下, 分别考察了 1.0 、 1.5 、 2.0 mmol/L Na_2CO_3 为背景添加改性剂的影响。首先选择 TBAOH 试剂, 在三种不同的 Na_2CO_3 浓度体系下, 考察其浓度不同时 7 种阴离子的保留情况。随着碳酸钠的浓度降低, 7 种阴离子的峰面积、峰高和理论塔板数均降低, 即各峰检测灵敏度随碳酸钠浓度升高、流动相的洗脱能力增强而增大; 因此就碳酸钠体系而言, 以 2.0 mmol/L Na_2CO_3 作为淋洗液较为合适。

在该浓度碳酸钠体系下, 结果表明, TBAOH 对一价离子的保留作用较弱, 对二、三价离子保留作用明显, 这是由离子电荷及半径导致的, 当添加到流动相中的 TBAOH 浓度为 0.18 mmol/L 时, 7 种阴离子的分离度较好, 此后随着离子对试剂 TBAOH 浓度不断增加, 各色谱峰的分离度均在 1.5 以上。

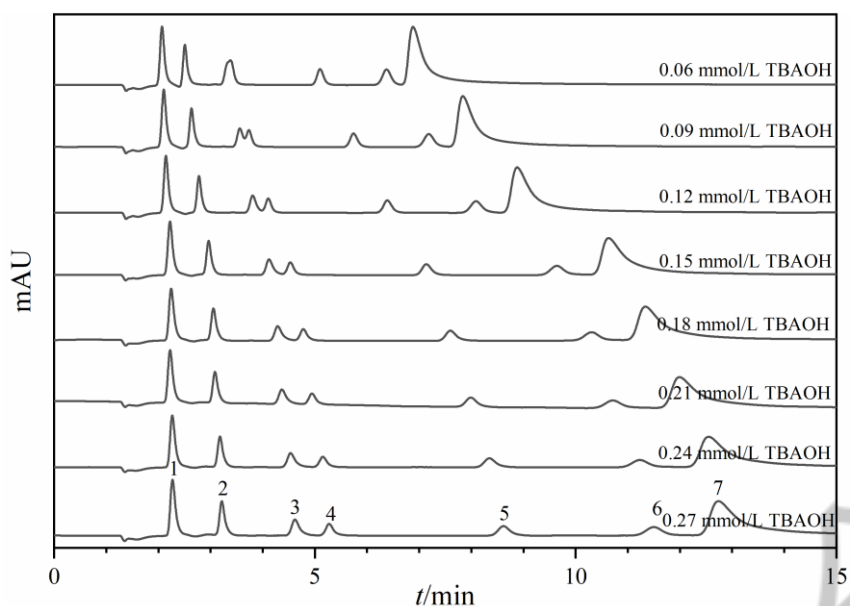


图 2 2 mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 TBAOH 下的 7 种阴离子色谱图

色谱峰: 1. F^- 2. Cl^- 3. NO_2^- 4. Br^- 5. NO_3^- 6. SO_4^{2-} 7. PO_4^{3-}

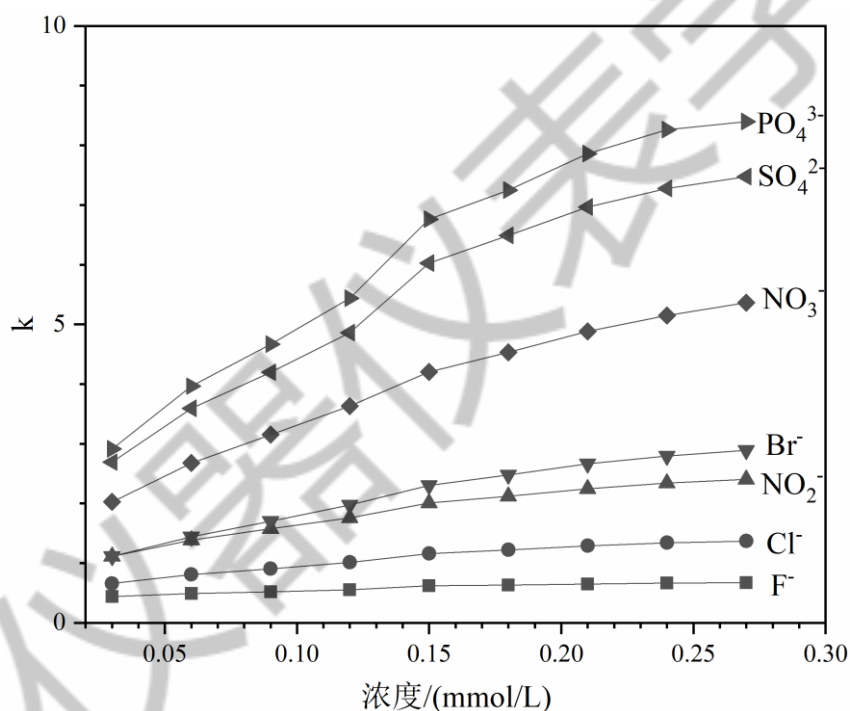


图 3 2 mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 TBAOH 下的 7 种阴离子保留因子图

其次分别在 1.0、2.0 mmol/L Na_2CO_3 背景下, 以不同浓度的 TPAOH 试剂考察 7 种阴离子的保留情况。结果表明, 同样随着碳酸钠浓度下降, 阴离子保留时间延长。并且在使用浓度上 TPAOH 比 TBAOH 要高接近一个数量级才能使 7 种阴离子获得较好的分离度。由图 4 可知, 这些阴离子均在 10 min 前出峰, 但 Br^- 和 NO_2^- 分离度差强人意, 可见 TPAOH- Na_2CO_3 淋洗液体系在 PGC 柱上分离 7 种阴离子能力较 TBAOH 弱。

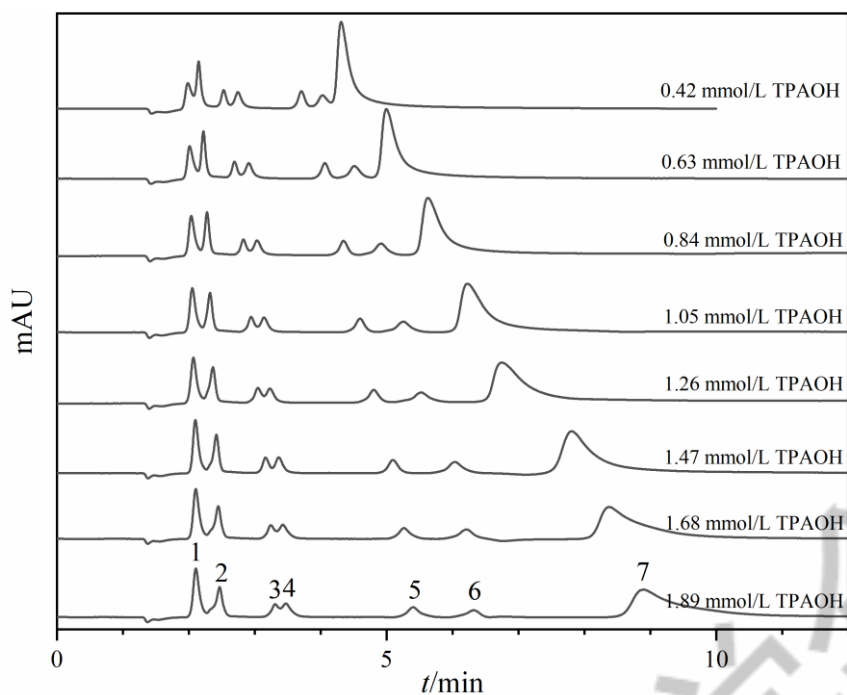


图 4 2 mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 TPAOH 下的 7 种阴离子色谱图

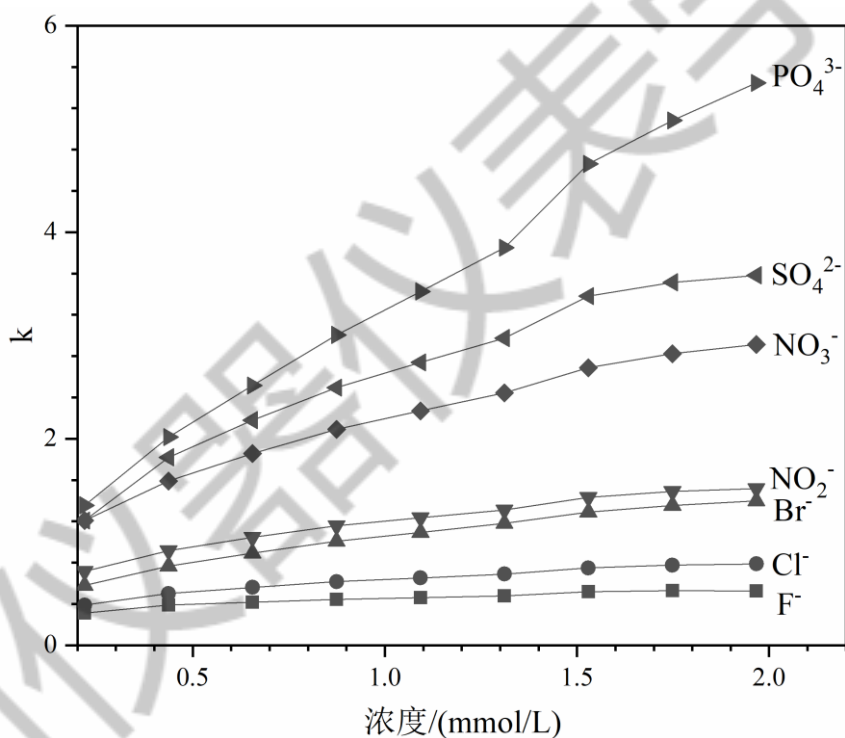


图 5 2mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 TPAOH 下的 7 种阴离子保留因子图

3.2.2 不同 NaOH 浓度体系下添加改性剂

同样在柱温 30°C 及流速 1 mL/min 的条件下, 改变 NaOH 淋洗液浓度, 选择 10 mmol/L 和 20 mmol/L 为背景添加改性剂。首先选择 TBAOH, 考察其不同浓度下 7 种阴离子的保留情况。由于在淋洗液中起洗脱作用的氢氧化钠浓度降低, 阴离子的保留时间相应延长, 尤其

PO_4^{3-} 的保留愈加强烈，峰形更加矮胖，故取 20 mmol/L 的 NaOH 体系下的结果进一步探究。

结果表明，氢氧根体系下 7 种阴离子受 TBAOH 保留作用影响更大，当添加 TBAOH 浓度在 0.09 mmol/L 时，7 种阴离子均得到较好的分离，除 PO_4^{3-} 外的 6 种阴离子均在 10 min 前出峰，色谱峰峰形较尖锐（见图 6）。由于 PO_4^{3-} 在氢氧根体系下是以完全三价的形式存在的，使得 TBAOH 对其保留作用更明显。

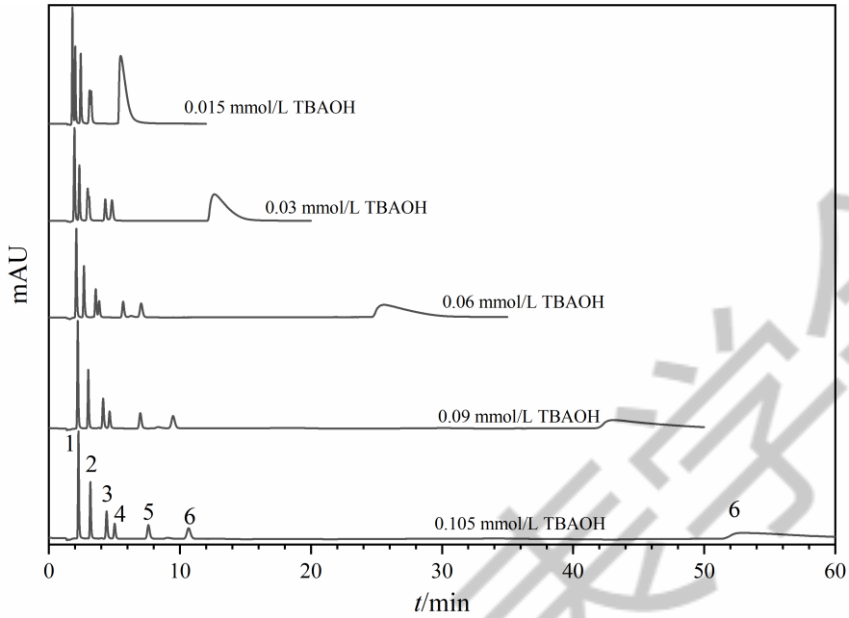


图 6 20mmol/L NaOH 和不同浓度 TBAOH 下的 7 种阴离子色谱图

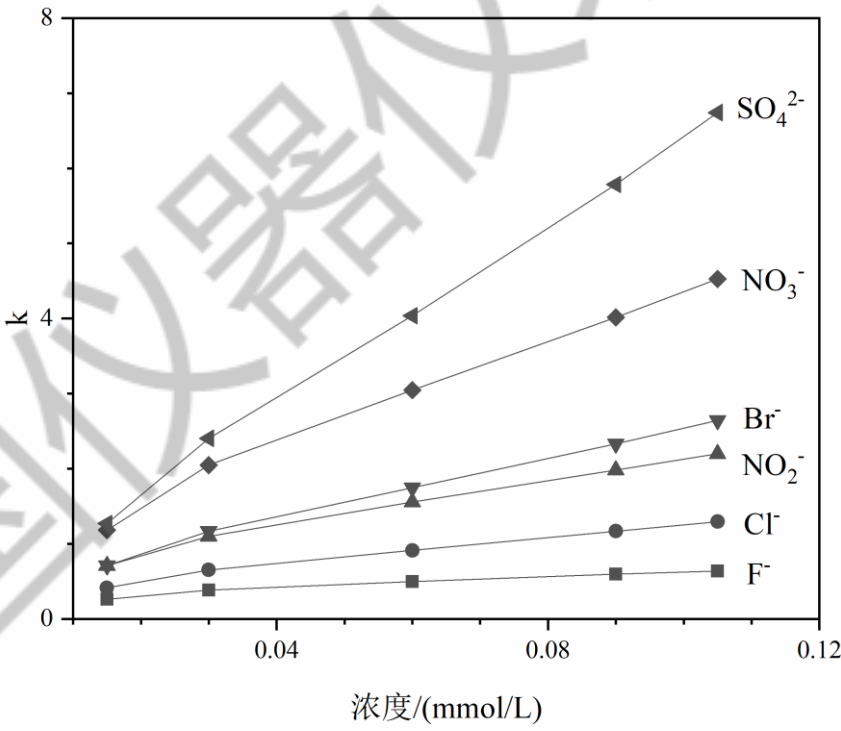


图 7 20mmol/L NaOH 和不同浓度 TBAOH 下的 6 种阴离子保留因子图

同样选择在 10 mmol/L 和 20 mmol/L 的 NaOH 体系下添加 TPAOH 进行探究，在低浓度

NaOH 淋洗时也出现了 PO_4^{3-} 保留时间过长的的问题，因此以 20 mmol/L NaOH 淋洗的结果进行探讨。发现 TPAOH 对 7 种阴离子的保留作用相较于 TBAOH 体系更加明显，在添加低浓度 TPAOH 后， Br^- 先于 NO_2^- 出峰，随着 TPAOH 浓度逐渐提高，除 Br^- 和 NO_2^- 趋于共淋洗外， NO_3^- 和 SO_4^{2-} 也趋于共淋洗，这可能与离子对试剂碳链缩短及 PGC 柱的独特分离机理有关。

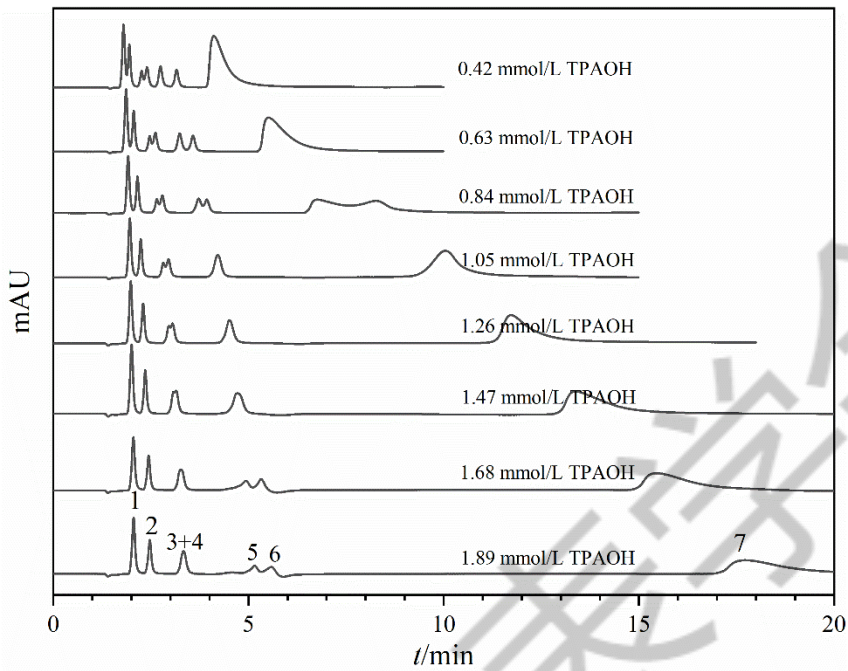


图 8 20mmol/L NaOH 和不同浓度 TPAOH 下的 7 种阴离子色谱图

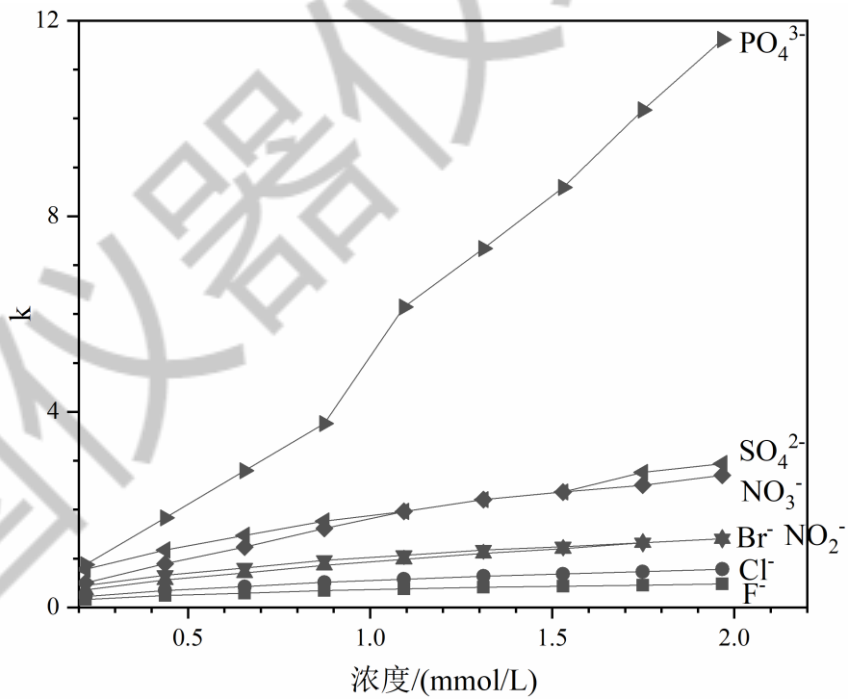


图 9 20mmol/L NaOH 和不同浓度 TPAOH 下的 7 种阴离子保留因子图

3.2.3 1mmol/L Na_2CO_3 下添加金刚烷胺

鉴于氢氧根洗脱能力弱于碳酸根，且 PGC 柱结合改性剂在碳酸盐体系下能获得较好的色谱峰型及合适的保留时间，故选择在 Na_2CO_3 体系下进行。由于 N,N,N-TMAdOH 同时具有立体构型和类似的平面结构，能与 PGC 发生平面的吸附作用，分别选择在不同浓度 Na_2CO_3 体系下，考察 N,N,N-TMAdOH 对 7 种阴离子在 PGC 柱上保留作用的影响。结果表明保持 1.0 mmol/L Na_2CO_3 为背景时可获得较好的分离效果，七种阴离子在 7 min 前全部流出且色谱峰峰形良好，噪音平稳，N,N,N-TMAdOH 对 7 种阴离子的保留作用介于 TBAOH 和 TPAOH 之间，说明金刚烷基这一立体结构的引入是有利的，可以增强 7 种阴离子的保留。

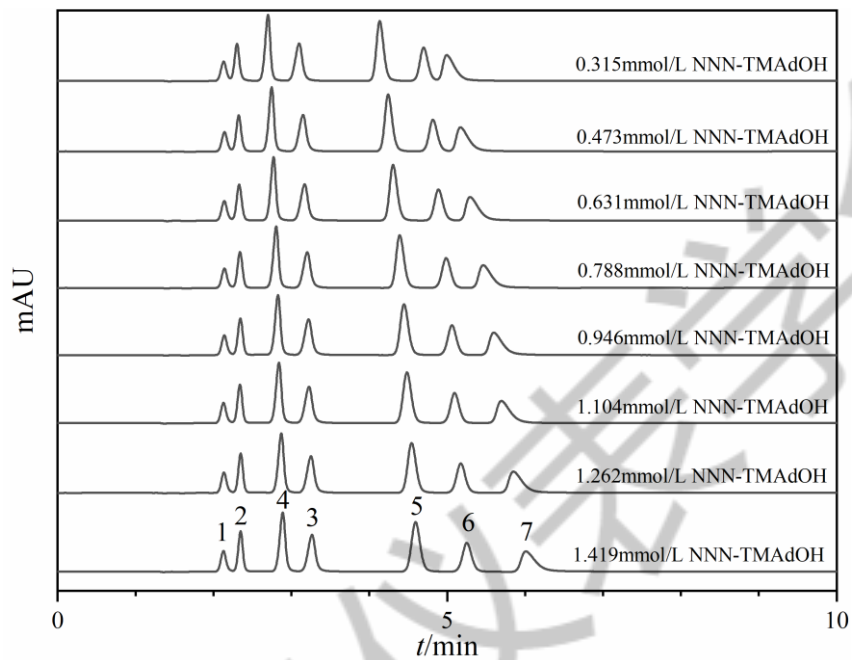


图 10 1mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 N,N,N-TMAdOH 下的 7 种阴离子色谱图

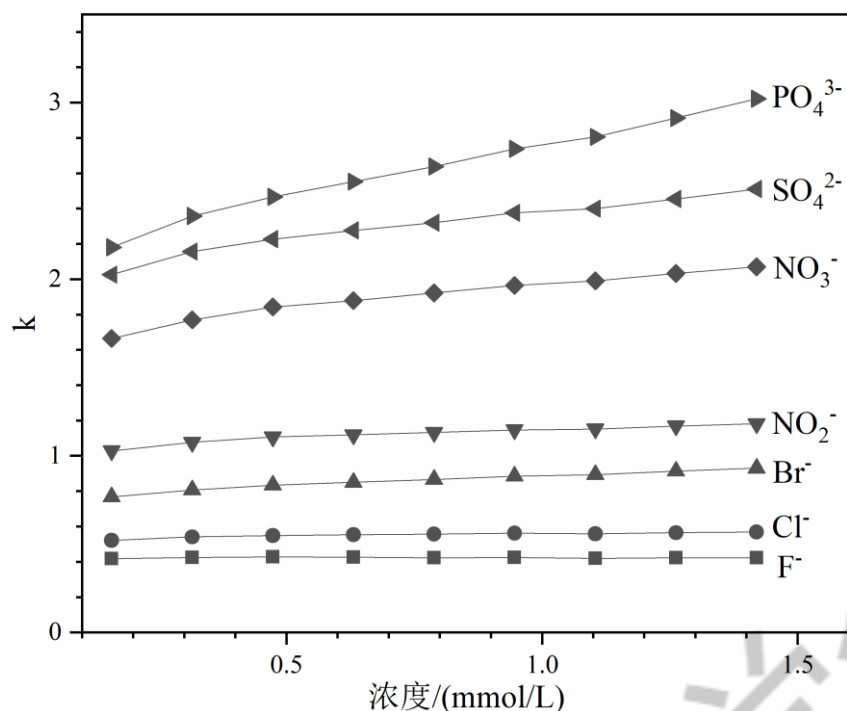


图 11 1mmol/L Na₂CO₃ 和不同浓度 N,N,N-TMAOH 下的 7 种阴离子保留因子图

3.3 保留机理的探讨

鉴于 PGC 柱与传统 C18 柱存在诸多不同之处，其分离机理难以用一般理论进行解释，为探究 PGC 柱的交换机理，本文参考邹汉法^[19]等人的专著中给出的几种计量模型，包括动态离子交换模型、离子对模型以及动态复合离子交换模型，对 PGC 柱可能的分离模式进行探讨。

动态复合离子交换模型可以看成前两种假设模型的复合。假设添加改性剂后七种阴离子在 PGC 柱上遵循的是动态复合离子交换模型，则意味着七种阴离子作为溶质与流动相中的改性剂形成络合物 $A_M B$ 并与已吸附在多孔石墨碳固定相表面的改性剂再形成络合物 $A_M B A_S$ ，这一复合并吸脱附过程（动态复合离子交换）最终达到动态可逆平衡。

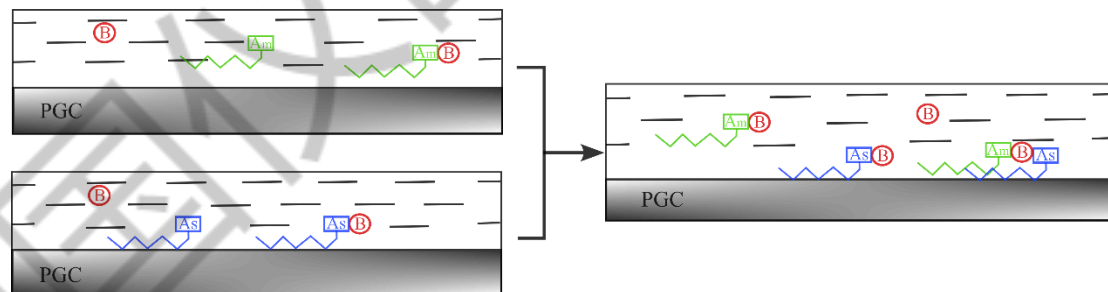
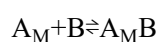


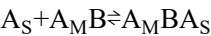
图 12 动态复合离子交换物理模型

公式推导过程如下：

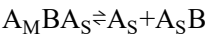
无机离子作为溶质在流动相中与改性剂形成络合物并到达动态平衡：



平衡常数 $K_2=\frac{[A_M B]}{[A_M][B]}$ ，其中 $A_M B$ 指在流动相中溶质与离子对试剂形成的络合物， $A_M B$ 又与已吸附在多孔石墨碳固定相表面的改性剂再形成络合物 $A_M B A_S$ ，并达到动态平衡：



该过程平衡常数 $K_3=\frac{[A_M B A_S]}{[A_M B][A_S]}$ 。对于络合物 $A_M B A_S$ ，整体结构处于亚稳态，易在多孔石墨碳固定相表面分解：



此过程到达动态可逆平衡后，平衡常数 $K_4=\frac{[A_S B][A_S]}{[A_M B A_S]}$ 。

最终整理得到：

$$k = \Phi'(K_0 + 1) \frac{K_1 K_2 K_3 [A_M]^2}{(1 + K_1 [A_M])(1 + K_2 [A_M])} + \Phi'(K_0 + 1) \frac{K_2 K_3 K_4 [A_M][A_S]^*}{1 + K_2 [A_M]}$$

式中， k 为溶质保留因子，可表示为相比 Φ 和平衡常数 K_0 的积， $\Phi'=\frac{\Phi}{[A_S]^*}$ ，即在动态离子交换模型中的表观相比， $[A_M]$ 及 $[A_S]^*$ 分别表示改性剂在流动相中的浓度及在多孔石墨碳固定相表面的最大吸附量。 K_0 为溶质的流动相和固定相平衡常数， K_1 是离子对试剂在多孔石墨碳固定相表面的吸脱附平衡常数。

以 Na_2CO_3 -PGC 柱-改性剂体系为例，将改性剂浓度和七种阴离子对应的容量因子代入上述表达式中并进行拟合，固定 $[A_S]^*$ 及 K_2 值为 1，拟合结果如下。

表 1 Na_2CO_3 体系下不同添加剂的动态复合离子交换模型拟合结果

	2mmol/L Na_2CO_3						1mmol/L Na_2CO_3		
	TBAOH			TPAOH			N,N,N-TMAOH		
	$\Phi'(K_0 + 1)K_1K_2K_3$	$\Phi'(K_0 + 1)K_2K_3K_4$	R^2	$\Phi'(K_0 + 1)K_1K_2K_3$	$\Phi'(K_0 + 1)K_2K_3K_4$	R^2	$\Phi'(K_0 + 1)K_1K_2K_3$	$\Phi'(K_0 + 1)K_2K_3K_4$	R^2
F^-	54.99	40.47	0.9868	14.04	10.59	0.9995	0.8181	176.8	0.9999
Cl^-	39.31	29.73	0.9982	236.2	70.59	0.9993	5.224	64.00	0.9999
Br^-	74.17	42.54	0.9998	626.1	145.3	0.9974	210.5	455.4	0.9997
NO_2^-	101.6	55.25	0.9996	578.8	75.51	0.9971	30.30	140.9	0.9998
NO_3^-	343.2	99.92	0.9999	1140	119.0	0.9942	299.4	591.6	0.9994
SO_4^{2-}	2.544	81.41	0.9999	498.9	12.73	0.9939	623.6	1138	0.9952
PO_4^{3-}	3.016	88.02	0.9999	0.05224	4.422	0.9955	989.4	876.6	0.9788

计算结果表明, 前两者的模型并不符合 PGC 柱-改性剂体系下的分离机理, 而由动态符合离子交换模型的拟合数据可以看出, TBAOH 体系下, 除淋洗液改性剂保留较弱的 F⁻和 Cl⁻外, 其他离子的拟合曲线 R^2 值在 0.999 以上, 其中二、三价离子拟合曲线 R^2 值可达 0.9999; 在 TPAOH 及 N,N,N-TMAdOH 两种改性剂体系下, 各离子拟合曲线 R^2 值则与 TBAOH 体系的相反, 但基本均在 0.99 以上, 可见该模型是较为符合的。

基于 PGC-改性剂体系, 探究了 PGC 柱对于无机离子的分离机理, 是一种动态符合离子交换模型的表现。添加到淋洗液中的改性剂具有疏水性的长碳链一端, 同平坦的多孔石墨化碳表面产生吸附作用, 另一端则与离子发生离子交换作用, 进而在表面形成一个动态平衡且相对稳定的离子交换层。由于改性剂的碳链长度及立体构型存在差异, 故在拟合结果中吻合程度不同。尽管该模式下其离子交换容量相较于传统离子交换柱的交换容量要低, 但在无机离子的分离过程中, 改性剂的疏水碳链部分起到了类似于有机相的作用, 能够改变流动相的离子强度以及待分析离子的水合度, 从而影响离子与改性剂的交换能力, 达到改善分离的效果。就固定相而言, 改性剂分别起到了反相疏水性和离子交换作用; 就淋洗液而言, 改性剂又起到了有机调节剂以及同无机离子结合形成离子对的效果。此种分离模式需在等度淋洗的条件下进行, 梯度淋洗难以达到此等效果, 是不同于一般的离子对或离子交换色谱机理的特殊机理模型。

3 结论

考察了在双组份淋洗液中, 不同的洗脱剂和淋洗液改性剂组合对阴离子在 PGC 柱上的保留效果的影响, 就洗脱剂而言, Na₂CO₃ 比 NaOH 和 NaHCO₃ 更适合作为 PGC 柱-改性剂体系的淋洗液背景, 原因在于, 二价 Na₂CO₃ 的洗脱能力强于一价的 NaOH 和 NaHCO₃, 尤其是对高价离子的洗脱, 既能有较缩短 7 种阴离子的出峰时间, 也能改善色谱峰型。在两种常见离子对试剂 TBAOH、TPAOH 以及一种新型添加剂 N,N,N-TMAdOH 中, 其保留效果强度由强到弱的顺序依次是 TBAOH>N,N,N-TMAdOH>TPAOH。

在 PGC 柱-改性剂体系中, 七种无机阴离子在 PGC 柱上得以分离的机理属于动态复合交换模型, 该模型是一种不同于传统离子交换或是离子对色谱的分离模式, 将改性剂添加到淋洗液中, 其疏水的碳链一端吸附于平坦的多孔石墨化碳表面, 而另一端作为交换基团同无机离子发生离子交换, 形成动态平衡的离子交换层。本文通过选择合适的淋洗液组合, 将其用于 PGC 柱上实现多种常见阴离子的分离, 建立一种全新的离子色谱体系。

参考文献:

- [1] Matsushita S, Tada Y, Baba N, et al. High-performance ion chromatography of anions[J]. *J Chromatogr A*, 1983,259:459-464.
- [2] 付春梅, 刘三康, 李章万. 多孔石墨化碳柱分析强极性化合物三七素[J]. *色谱*, 2007, 25(6): 834-837.
- [3] Dauthieu M, Bueno M, Darrouzes J, et al. Evaluation of porous graphitic carbon stationary phase for simultaneous preconcentration and separation of organic and inorganic selenium species in “clean” water systems[J]. *J Chromatogr A*, 2006,1114(1):34-39.
- [4] Chambers S D, Lucy C A. Surfactant coated graphitic carbon based stationary phases for anion-exchange chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2007,1176(1-2):178-184.
- [5] Cummins J, Hull J, Kitts K, et al. *Anal Methods-UK*, 2011, 3(7):1682 Cummins J, Hull J, Kitts K, et al. Separation and identification of anions using porous graphitic carbon and electrospray ionization mass spectrometry: Application to inorganic explosives and their post blast residues[J]. *Anal Meth*, 2011, 3(7):1682-1687.
- [6] Pyrzynska K. Application of Carbon Sorbents for the Concentration and Separation of Metal Ions[J]. *Anal Sci*, 2007,23(6):631-637.
- [7] Chaimbault P, Petritis K, Elfakir C, et al. Ion-pair chromatography on a porous graphitic carbon stationary phase for the analysis of twenty underivatized protein amino acids[J]. *J Chromatogr A*, 2000,870(1):245-254.
- [8] Desportes C, Charpentier M, Duteurtre B, et al. Liquid chromatographic fractionation of small peptides from wine[J]. *J Chromatogr A*, 2000,893(2):281-291.
- [9] Nagashima H, Okamoto T. Simultaneous determination of several inorganic anions by ion chromatography using a ceramic carbon column[J]. *Bunseki Kagaku*, 1995,44(2):105-110.
- [10] Okamoto T, Isozaki A, Nagashima H. Determination of chloride, bromide and sulfate in color additives by ion chromatography on ceramic carbon column[J]. *Bunseki Kagaku*, 1996,45(9):865-871.
- [11] Okamoto T, Isozaki A, Nagashima H. Studies on elution conditions for the determination of anions by suppressed ion-interaction chromatography using a graphitized carbon column[J]. *J Chromatogr A*, 1998,800(2):239-245.
- [12] Okamoto T, Takayama K, Ikeda M, et al. Simultaneous determination of alkali metal ions by

ion chromatography using a graphitized carbon column[J]. Bunseki Kagaku, 1998,47(7):389-395.

[13] Elfakir C, Chaimbault P, Dreux M. Determination of inorganic anions on porous graphitic carbon using evaporative light scattering detection: Use of carboxylic acids as electronic competitors[J]. J Chromatogr A, 1998,829(1):193-199.

[14] Bapiro T E, Richards F M, Jodrell D L. Understanding the Complexity of Porous Graphitic Carbon (PGC) Chromatography: Modulation of Mobile-Stationary Phase Interactions Overcomes Loss of Retention and Reduces Variability[J]. Anal Chem, 2016,88(12):6190-6194.

[15] 贺伟. 多孔石墨碳柱在离子型化合物中的分析研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.

[16] 马浩. 动态涂覆的多孔石墨碳柱在离子色谱中的研究与应用[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.

[17] 黄彩勇. 多孔石墨碳柱的动态涂覆方法探究及在离子色谱中应用[D]. 上海:华东理工大学, 2015.

[18] 赵晓含. 碘离子快速分析柱及其离子色谱分析体系的研究与应用[D]. 上海:华东理工大学, 2021.

[19] 邹汉法, 张玉奎, 卢佩章. 离子对高校液相色谱法. 1 版. 河南: 河南科学技术出版社,1994.