

引用本文: 沈睿, 李泳谊, 高晓静, 施超欧. 多孔石墨碳柱分离常见七种无机阴离子的动态复合离子交换模型 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(4): 300-307.

Citation: SHEN Rui, LI Yong-yi, GAO Xiao-jing, SHI Chao-ou. Investigation of a Dynamic Complex Ion Exchange Model for the Separation of Seven Common Inorganic Anions by Porous Graphitic Carbon Column [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(4): 300-307.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)04-0300-08

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025040300

多孔石墨碳柱分离常见七种无机阴离子的动态复合离子交换模型*

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: 多孔石墨碳柱不仅耐受pH值为0~14的流动相体系, 且耐高温, 机械强度高, 不易因淋洗液极性改变而发生溶胀或收缩, 其稳定性较聚合物及硅胶基质更好。文章基于多孔石墨化碳 (PGC) 可用于极性物质和离子化合物分离的特点, 以 Thermo Hypercarb 多孔石墨碳柱为分析柱, 选择了2种常见试剂作为添加剂, 即四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和四丁基氢氧化铵 (TBAOH)。在碳酸盐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 (N,N,N-TMAOH) 对阴离子在PGC柱上的保留影响。建立了一种新型离子色谱分析体系, 并探究了新体系的分离机理。实验结果表明: PGC柱-改性剂体系下, 7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, 改性剂在流动相中会与阴离子结合生成络合物, 同时改性剂疏水的一端吸附于多孔石墨化碳表面, 而另一端与阴离子结合形成络合物。3种添加剂的拟合结果表明, 其 R^2 值基本可达0.99以上。该模型是一种不同于传统离子交换或离子对色谱的分离模式。通过选择合适的改性剂, 可在PGC柱上实现多种常见阴离子的分离。

关键词: 多孔石墨碳柱, 阴离子, 淋洗液改性剂, 离子色谱, 动态复合离子交换模型

中图分类号: O657.7 **文献标志码:** A

1 前言

离子色谱 (Ion Chromatography, IC) 广义上看, 是液相色谱的一个分支。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。与离子交换色谱中各交换物质并无限制不同, 经典离子色谱要求淋洗液与交换基团交换后生成低背景电导的物质, 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3大体系。

离子色谱中常用的固定相基质有聚合物基

质、硅胶基质和极少涉及的碳质填料等。硅胶基质色谱柱的理论塔板数常规可达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^[3-5]和阳离子型^[6]) 在PGC上也有一定保留。当

* 收稿日期: 2024-10-31

作者简介: 沈睿 (2000—), 硕士研究生, 研究方向为高效液相色谱和离子色谱的应用。

**通信作者: 施超欧, E-mail: hplc@ecust.edu.cn.

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,某些情况下需在流动相中添加离子对试剂^[7,8]。Paull等^[9,10]选择带有金属螯合配体的邻甲酚酞络合剂作为离子对试剂,与一定比例的甲醇混合作为流动相,并进行直接分光光度法检测,成功在含高浓度 Na^+ 的样品中检测出了0.1 mg级的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ,并应用于海水样品的检测。Okamoto等^[11,12]在PGC柱上进行阴离子分析,他们先用0.1 mol/L十二烷基苯磺酸(DBS)以1.0 mL/min的流速对PGC柱平衡1 h,加强PGC柱对无机离子的保留能力,再以4 mol/L Na_2CO_3 -1 mol/L TBA 7.5%乙腈溶液作为淋洗液进行洗脱,结果表明经DBS处理后的PGC柱较于未经处理的PGC柱峰形更窄更尖,柱效显著增大, HPO_4^- 和 I^- 的拖尾情况也得到了改善,该方法能够对日本食品添加剂中的 I^- 进行分析检测。为了与流动相中TBA改性后的PGC柱分析无机阴离子作比较,Nagashima等^[13]用0.5 mol/L十六烷基三甲基溴化铵的25%乙腈溶液对PGC柱涂覆1 h,2.0 mol/L Na_2CO_3 -1.0 mol/L NaHCO_3 作淋洗液,40 °C下对 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 进行分析,可得到对称峰形且分离效果出色。

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PGC柱分离无机阴离子方面进行了详尽的探究,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^[16]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^[17]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。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 Na_2CO_3 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碳酸盐体系下探究水中常见7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。旨在以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 仪器和试剂

主要仪器: ICS 5000+双系统离子色谱仪,包括AS-AP自动进样器、DP双泵、DC模块配电导检测器,变色龙7.2,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。

主要试剂: 无水碳酸钠(优级纯),上海aladdin生化科技公司; 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(N,N,N-TMAOH, 25%水溶液), Alfa Aesar公司。

2.2 样品溶液配制

分别各取5 mL F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-} 标准水溶液混合于100 mL容量瓶中,再用超纯水稀释至刻度线,得5 mg/L的待测样品混合溶液。

2.3 色谱条件

色谱柱为Hypercarb™多孔石墨碳柱(4.6×100 mm, 5 μm),美国ThermoFisher公司; 柱温30 °C; 流速1 mL/min; 进样量25 μL ; 抑制电

导检测器；阴离子抑制器，AERS 500 (4 mm)，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

为探究不同添加剂对水中常见7种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 及 PO_4^{3-})在PGC柱上的保留影响,采用离子色谱-抑制电导模式,在碳酸盐体系上结合改性剂进行研究。前期本课题组赵晓含^[18]在探究I在PGC柱上的保留情况的实验结果表明,四丙基氢氧化铵(Tetrapropylammonium Hydroxide, TPAOH)和四丁基氢氧化铵(Tetrabutylammonium Hydroxide, TBAOH)对于增强I在PGC柱上的保留效果更为显著,二者结构式如图1(a)、1(b)所示,区别在于碳链长度不同,故选择此2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,本实验还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,需选择强碱型试剂。因此考虑N,N,N-三甲基金刚烷-1-氢氧化铵(N,N,N-Trimethyl-1-Ammonium Adamantane, N,N,N-TMAOH)和环己基三甲基氢氧化铵这2种带有环状基团的试剂,二者结构式如图1(c)、1(d)所示。基于PGC的极性吸附平面,环状基团的引入或许会增强添加剂在PGC柱上的吸附。可惜市面在售的商品化试剂并无环己基三甲基氢氧化铵,故选择前者进行实验探究。

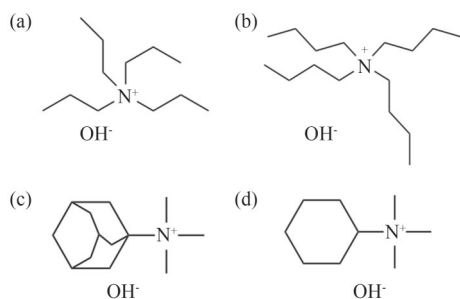


图1 添加剂结构式: (a) 四丙基氢氧化铵; (b) 四丁基氢氧化铵; (c) N,N,N-三甲基-1-金刚烷基氢氧化铵; (d) 环己基三甲基氢氧化铵。

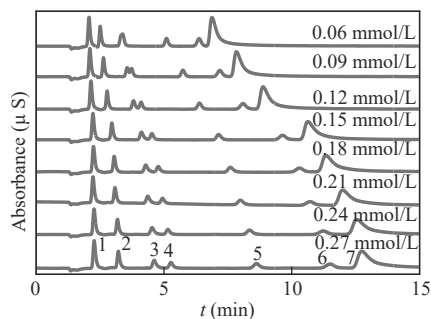
Figure 1 The structural formula of additives: (a) TPAOH; (b) TBAOH; (c) N,N,N-TMAOH; (d) Cyclohexyltrimethylammonium hydroxide.

3.2 不同添加剂对阴离子保留的影响

3.2.1 在不同 Na_2CO_3 浓度体系下添加改性剂

在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 柱温及 1 mL/min 流速的条件下,分别考察了 1.0 、 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2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。

如图2和图3所示,在该浓度碳酸钠体系下,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,这是离子电荷及半径导致的。由图2可知,当流动相中的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。



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

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

Figure 2 Chromatograms of 7 anions at 2 mmol/L Na_2CO_3 and different concentrations of TBAOH.

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,结果如图4和图5所示。随着碳酸钠浓度下降,同样出现阴离子保留时间延长的现象。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。

3.2.2 1 mmol/L Na_2CO_3 下添加金刚烷胺

PGC柱结合改性剂在碳酸盐体系下能获得

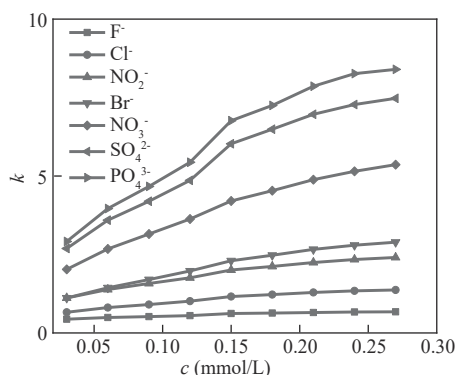


图3 2 mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 TBAOH 下的 7 种阴离子保留因子图.

Figure 3 Retention factor diagram of 7 anions at 2 mmol/L Na_2CO_3 and different concentrations of TBAOH.

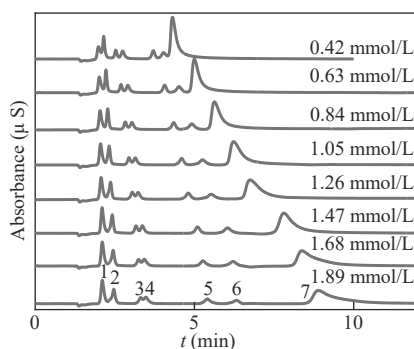


图4 2 mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 TPAOH 下的 7 种阴离子色谱图.

Figure 4 Chromatograms of 7 anions at 2 mmol/L Na_2CO_3 and different concentrations of TPAOH.

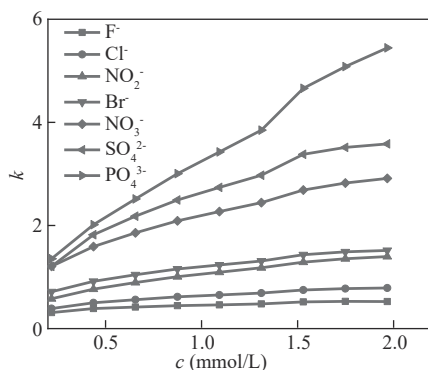


图5 2 mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 TPAOH 下的 7 种阴离子保留因子图.

Figure 5 Retention factor diagram of 7 anions at 2 mmol/L Na_2CO_3 and different concentrations of TPAOH.

较好的色谱峰型及合适的保留时间, 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, 结果如图 6 和图 7 所示。以 1.0 mmol/L Na_2CO_3 为背景时可获得较好的分离效果, 由图 6 可见, 7 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, 可见金刚烷基这一立体结构的引入是有利的, 能够增强 7 种阴离子的保留。

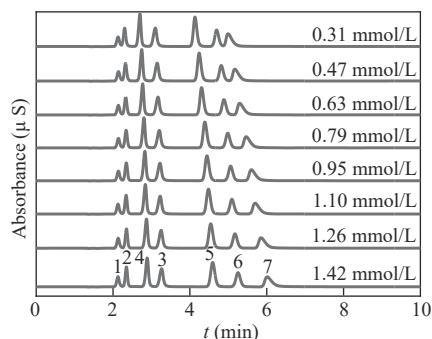


图6 1 mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 N,N,N-TMAdOH 下的 7 种阴离子色谱图.

Figure 6 Chromatograms of 7 anions at 1 mmol/L Na_2CO_3 and different concentrations of N,N,N-TMAdOH.

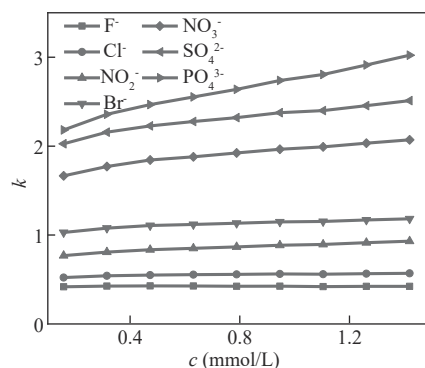


图7 1 mmol/L Na_2CO_3 和不同浓度 N,N,N-TMAdOH 下的 7 种阴离子保留因子图.

Figure 7 Retention factor diagram of 7 anions at 1 mmol/L Na_2CO_3 and different concentrations of N,N,N-TMAdOH.

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]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, 在此对第 3 种分离模式进行探讨。

动态复合离子交换模型可以看成前2种假设模型的复合。假设添加改性剂后7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7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,如图8所示。

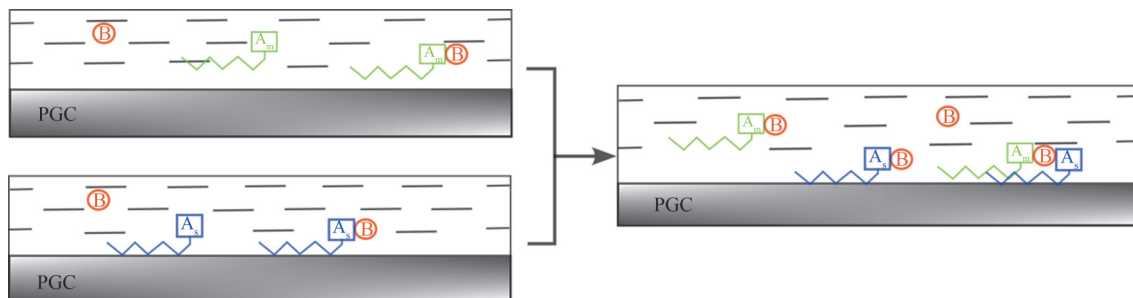


图8 动态复合离子交换物理模型。

Figure 8 Physical model of dynamic composite ion exchange.

公式推导过程如下。

无机离子作为溶质与先吸附在多孔石墨碳固定相表面的离子对试剂形成离子对络合物,达到动态平衡:



平衡常数 $K_1 = \frac{[A_S B]}{[A_S][B]}$, 其中 A_S 和 B 分别表

示吸附在多孔石墨碳固定相表面的离子对试剂和溶质, $A_S B$ 指二者形成的离子对络合物。

无机离子作为溶质在流动相中与改性剂形成络合物并达到动态平衡:



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:



此过程达到动态可逆平衡后, 平衡常数

$$K_4 = \frac{[A_S B][A_S]}{[A_M B A_S]}。$$

最终整理得到:

$$k = \Phi'(K_0 + 1) \frac{K_1 K_2 K_3 [A_M]^2}{(1 + K_1 [A_M])(1 + K_2 [A_M])} + \Phi'(K_0 + 1) \frac{K_2 K_3 K_4 [A_M][A_S]^*}{1 + K_2 [A_M]} \quad (5)$$

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。

以 Na_2CO_3 -PGC 柱-改性剂体系为例, 将改性剂浓度和7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, 拟合结果如表1~3所示。

由表1~3中动态符合离子交换模型的拟合数据可以看出, TBAOH体系下, 除保留较弱的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 2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, 可见该模型较为符合。

本文基于PGC-改性剂体系, 探究了PGC柱对无机离子的分离机理, 其表现为动态符合离子交换模型。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

表1 7种阴离子在TBAOH和不同浓度Na₂CO₃下动态复合离子交换模型拟合结果.**Table 1** Fitting results of dynamic composite ion exchange model for 7 anions in TBAOH and different concentrations of Na₂CO₃.

TBAOH	1 mmol/L Na ₂ CO ₃			2 mmol/L Na ₂ CO ₃		
	$\Phi(K_0+1)K_1K_2K_3$	$\Phi(K_0+1)K_2K_3K_4$	R^2	$\Phi(K_0+1)K_1K_2K_3$	$\Phi(K_0+1)K_2K_3K_4$	R^2
F ⁻	1.131	48.73	0.9835	54.99	40.47	0.9868
Cl ⁻	45.15	50.39	0.9989	39.31	29.73	0.9982
NO ₂ ⁻	83.32	78.68	0.9997	101.6	55.25	0.9996
Br ⁻	165.0	73.95	0.9999	74.17	42.54	0.9998
NO ₃ ⁻	309.2	131.6	0.9999	343.2	99.92	0.9999
SO ₄ ²⁻	100.3	190.3	0.9999	2.544	81.41	0.9999
PO ₄ ³⁻	2057	377.9	0.9999	3.016	88.02	0.9999

表2 7种阴离子在TPAOH和不同浓度Na₂CO₃下动态复合离子交换模型拟合结果.**Table 2** Fitting results of dynamic composite ion exchange model for 7 anions in TPAOH and different concentrations of Na₂CO₃.

TPAOH	1 mmol/L Na ₂ CO ₃			2 mmol/L Na ₂ CO ₃		
	$\Phi(K_0+1)K_1K_2K_3$	$\Phi(K_0+1)K_2K_3K_4$	R^2	$\Phi(K_0+1)K_1K_2K_3$	$\Phi(K_0+1)K_2K_3K_4$	R^2
F ⁻	0.2858	30.56	0.9994	14.04	10.59	0.9995
Cl ⁻	1.315	12.22	0.9999	236.2	70.59	0.9993
NO ₂ ⁻	61.53	47.07	0.9993	578.8	75.51	0.9971
Br ⁻	14.65	26.85	0.9998	626.1	145.3	0.9974
NO ₃ ⁻	203.1	120.9	0.9992	1140	119.0	0.9942
SO ₄ ²⁻	27.87	61.11	0.9809	498.9	12.73	0.9939
PO ₄ ³⁻	1962	201.7	0.9858	0.05224	4.422	0.9955

表3 7种阴离子在N,N,N-TMAOH和1 mmol/L Na₂CO₃下动态复合离子交换模型拟合结果.**Table 3** Fitting results of dynamic composite ion exchange model for 7 anions in N, N, N-TMAOH and 1 mmol/L Na₂CO₃.

N,N,N-TMAOH	1 mmol/L Na ₂ CO ₃		
	$\Phi(K_0+1)K_1K_2K_3$	$\Phi(K_0+1)K_2K_3K_4$	R^2
F ⁻	0.8181	176.8	0.9999
Cl ⁻	5.224	64.00	0.9999
Br ⁻	210.5	455.4	0.9997
NO ₂ ⁻	30.30	140.9	0.9998
NO ₃ ⁻	299.4	591.6	0.9994
SO ₄ ²⁻	623.6	1138	0.9952
PO ₄ ³⁻	989.4	876.6	0.9788

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更低, 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.

4 结论

本文考察了在碳酸盐淋洗液中, 不同改性剂对阴离子在PGC柱上的保留效果的影响. 在2种常见离子对试剂TBAOH、TPAOH以及1种新型添加剂N,N,N-TMAOH中, 其保留效果强度由强到弱依次为TBAOH>N,N,N-TMAOH>TPAOH.

在PGC柱-改性剂体系中, 7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, 该模型不同于传统离子交换或离子对色谱的分离模式, 将改性剂添加至淋洗液中, 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。本文选

择合适的淋洗液改性剂, 并将其用于PGC柱上, 实现了多种常见阴离子的分离, 建立了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]. *Journal of Chromatography 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]. *Journal of Chromatography 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]. *Journal of Chromatography A*, **2007**, 1176(1/2): 178-184.
- 5 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]. *Analytical Methods*, **2011**, 3(7): 1682-1687.
- 6 Pyrzynska K. Application of carbon sorbents for the concentration and separation of metal ions[J]. *Analytical Sciences*, **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]. *Journal of Chromatography A*, **2000**, 870(1): 245-254.
- 8 Desportes C, Charpentier M, Duteurtre B, et al. Liquid chromatographic fractionation of small peptides from wine[J]. *Journal of Chromatography A*, **2000**, 893(2): 281-291.
- 9 Paull B, Peter A F, Haddad P R. Determination of calcium and magnesium in sea-water using a dynamically coated porous graphitic carbon column with a selective metallochromic ligand as a component of the mobile phase[J]. *Analytical Communications*, **1996**, 33: 193-196.
- 10 Paull B, Macka M, Haddad P R. Determination of calcium and magnesium in water samples by high-performance liquid chromatography on a graphitic stationary phase with a mobile phase containing o-cresolphthalein complexone[J]. *Journal of Chromatography A*, **1997**, 789: 329-337.
- 11 Okamoto T, Isozaki A, Nagashima H. Microdetermination of iodine in organic compounds by ion chromatography with a ceramic carbon column[J]. *Bunseki Kagaku*, **1996**, 45(1): 65-70.
- 12 Okamoto T, Isozaki A, Nagashima H. Determination of iodine in food colors by ion chromatography on ceramic carbon column[J]. *Bunseki Kagaku*, **1996**, 45(7): 717-721.
- 13 Nagashima H, Okamoto T. Determination of inorganic anions by ion chromatography using a graphitized carbon column dynamically coated with cetyltrimethylammonium ions[J]. *Journal of Chromatography A*, **1999**, 855: 261-266.
- 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]. *Analytical Chemistry*, **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[M]. 1版. 郑州: 河南科学技术出版社, **1994**.

Investigation of a Dynamic Complex Ion Exchange Model for the Separation of Seven Common Inorganic Anions by Porous Graphitic Carbon Column

SHEN Rui, LI Yong-yi, GAO Xiao-jing, SHI Chao-ou*

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

Abstract The porous graphite carbon column is a chromatographic column with unique properties. It can tolerate in mobile phase systems with pH values in the range of 0~14, and is also resistant to high temperatures. Porous graphitized carbon (PGC) exhibits a special retention effect on polar compounds, which was called “polar retention effect on graphite”. In this paper, based on the capability that PGC to separate polar substances and ionic compounds, a Thermo Hypercarb porous graphitized carbon column was selected as the analytical column. Two common reagents, tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) and tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH), were selected as additives to investigate the effects on the retention of seven anions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) in a carbonate system. Additionally, the effect of the introduction of N, N, N-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxide (N,N,N-TMAdOH) 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. Experimental results show that 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. The modifier would combine with the anions in the mobile phase to form complexes, while the hydrophobic end of the modifier was adsorbed on the surface of the porous graphitized carbon, and the other end was combined with the anions to form a complex. Mathematical equations was derived from this model and fitted to the results for different anions under the three modifiers. The results showed that the R^2 values were basically greater than 0.99. This model is different from the traditional ion exchange or ion-pair chromatography separation mode. By choosing suitable modifiers, it can be used on the PGC column to realize the separation of many common anions and establish a new ion chromatographic system.

Keywords Porous graphite carbon column, Anions, Drench modifier, Ion chromatography, Dynamic complex ion exchange model

* Corresponding author: SHI Chao-ou, E-mail: hplc@ecust.edu.cn.