

## 离子色谱新进展

牟世芬 刘克纳 侯小平

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

### 摘 要

本文介绍了离子色谱近年来的最新进展, 包括新型分离柱、无机阴、阳离子、有机酸、碳水化合物等的分析方法, 以及目前国际上离子色谱技术的发展趋势。

**关键词:** 离子色谱, 进展, 分析

离子色谱问世以来, 一直是分析化学领域中发展最快的分析方法之一<sup>[1-3]</sup>。八十年代前, 离子色谱仅限于用离子交换分离和电导检测, 分析简单的无机阴、阳离子。而目前已发展成为多种分离方式和检测方法, 在无机阴、阳离子和有机离子的分析中起重要作用的选择而灵敏的分析方法。

近几年来, 新型的高效分离柱, 灵敏的电化学和光学检测器<sup>[4]</sup>; 梯度泵和耐腐蚀的全塑系统, 微处理机控制的仪器系统以及智能系统<sup>[5]</sup>等均有了很大的发展。离子色谱固定相的主要缺点——硅质填料对 pH 的不稳定性以及高聚物离子交换填料对有机溶剂的不匹配性——已被克服。随着具有反相性质的对有机溶剂可匹配的聚合物离子交换填料的引入, 离子色谱的应用出现巨大的变化。现在离子色谱可分析各种类型的离子型化合物, 包括各式各样极性有机物的分析, 以及含有大分子和有机溶剂的多种复杂样品都可直接进行分析。

螯合离子色谱<sup>[6]</sup>用于选择性地浓缩复杂基体中的痕量或超痕量过渡金属和镧系元素, 如含高浓度碱金属、碱土金属、酸、碱、盐、铁、铝的复杂基体以及有机溶剂等。螯合浓缩与原子吸收或高频等离子体光谱等联用, 有效地解决了分析痕量过渡金属所面临的困难问题。

多维柱<sup>[7]</sup>结合了离子交换、反向和离子对的功能于同一柱中, 有力地扩大了离子色谱解决问题的能力, 一次进样可同时分离离子型和中性化合物以及色谱性能相差极大的化合物。

淋洗液、分离柱和检测器的最佳结合, 一次进样同时检测阴、阳离子的新型离子色谱也引起了分析化学家的极大重视<sup>[8]</sup>。

综上所述, 我们的确有了一个分析极性和离子型化合物的强有力手段。本文将讨论这些新的填料以及在阴、阳离子及有机离子的分析中的新应用,

## 1. 无机阴离子的分析

### 1.1 高效柱

用电导检测器的离子色谱法(以下简称IC)完全改变了常见阴离子,如 $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ 等的分析化学状况, IC法已成为测定阴离子的首推方法。固定相的不断改进,大大地提高了柱效。上述七个阴离子的分析时间从七十年代的28min(柱的理论塔板数为850),缩短到现在仅用7min(柱的理论塔板数为2000)。从用等浓度淋洗,一次进样分离七个离子发展到用梯度淋洗,一次进样在30min内分离36个阴离子(理论塔板数为6500,所分离的36个阴离子分别为:(1) $F^-$ , (2) $\alpha$ -羟基丁酸, (3)乙酸根, (4)甘醇酸脂, (5)丁酸根, (6)葡萄糖酸根, (7) $\alpha$ -羟基戊酸根, (8)甲酸根, (9)戊酸根, (10)丙酮酸根, (11)一氯乙酸根, (12)溴酸根, (13) $Cl^-$ , (14)半乳糖醛酸根, (15) $NO_2^-$ , (16)葡萄糖醛酸根, (17)二氯乙酸根, (18)三氟乙酸根, (19)磷酸氢根, (20)亚硒

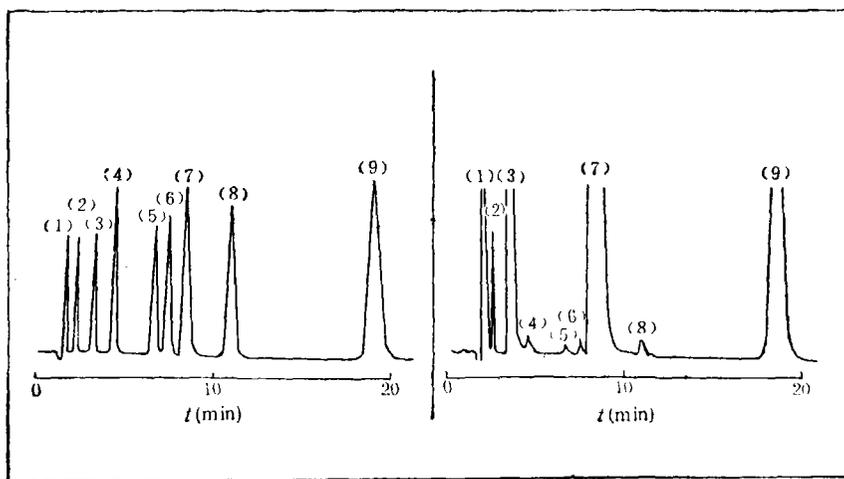


图 1 分析饮用水中的阴离子

分离柱: IonPac AS9, 淋洗液:  $Na_2CO_3/NaHCO_3$ , 检测器: 抑制型电导

Fig. 1 Analysis of anions in the drink water

左图: IonPac AS9柱标准色谱图		右图: IonPac AS9柱分析美国EPA水样	
色谱峰	浓度(ppm)	色谱峰	浓度(ppm)
(1) $F^-$	1.0	(1) $F^-$	5.66
(2) $ClO_2^-$	5.0	(2) $ClO_2^-$	0.50
(3) $Cl^-$	1.5	(3) $Cl^-$	45.45
(4) $NO_2^-$	6.0	(4) $NO_2^-$	0.06
(5) $Br^-$	10.0	(5) $Br^-$	0.08
(6) $ClO_3^-$	15.0	(6) $ClO_3^-$	0.14
(7) $NO_3^-$	15.0	(7) $NO_3^-$	42.11
(8) $HPO_4^{2-}$	20.0	(8) $HPO_4^{2-}$	0.17
(9) $SO_4^{2-}$	25.0	(9) $SO_4^{2-}$	5.00

酸根, (21)  $\text{Br}^-$ , (22)  $\text{NO}_3^-$ , (23)  $\text{SO}_4^{2-}$ , (24) 草酸根, (25) 硒酸根, (26)  $\alpha$ -氧代戊二酸根, (27) 反丁烯二酸根, (28) 邻苯二甲酸根, (29) 草乙酸根, (30)  $\text{PO}_4^{3-}$ , (31)  $\text{AsO}_4^{3-}$ , (32)  $\text{CrO}_4^{2-}$ , (33) 柠檬酸根, (34) 异柠檬酸根, (35) 顺乌头酸根, (36) 反乌头酸根<sup>[6]</sup>。

多种专用柱的出现为某些特定样品的分析提供了更全面的信息。如美国Dionex公司推出的IonPac AS9型阴离子分离柱(交联度为20%聚丙烯酸脂树脂填料), 可于一次进样测定出饮用水中消毒副产物和常见阴离子<sup>[10]</sup>(见图1), 成为目前测定饮用水中阴离子的最佳方法。

### 1.2 柱填料对有机溶剂的可匹配性

多年来, IC一直受到柱效逐渐降低的困扰。当分析某些基体较复杂的样品时, 问题就更明显了。例如, 土壤学家要测定含有腐植酸的土壤中的 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ; 毒理学家要测定含有尿色素的尿样中的草酸根。电镀专家要测定含有未知有机添加剂的电镀液中的 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 。腐植酸、尿色素和有机添加剂会使柱子中毒, 降低柱效。目前IC中的主要填料是薄壳型的高聚物离子交换树脂, 虽可用pH0-14的流动相, 但在有机溶剂的浸泡下会产生溶胀和收缩, 不能用有机溶剂清除有机物的污染。美国Dionex公司新近研制成功的IonPac AS4A-SC和AS10(见表1)等型号的柱子已有效地解决了这一问题。其主要改进是将树脂基核乙基苯乙烯/二乙烯基苯聚合物的交联度和树脂基核外层胶乳的交联度分别提高了13和10倍(见表1), 使其在有机溶剂存在下不发生溶胀和收缩。这种填料不仅可用pH0-14的离子型淋洗液, 还可在淋洗中加入1—100%的有机溶剂。有机溶剂的加入调整了离子交换的环境, 改变了离子交换位置的水合度, 引入改变离子交换选择性的另一相, 从而提高了柱子的选择性, 并使柱子易于清洗和延长柱子的使用寿命。有机溶剂的加入对疏水性较强组分的分离影响较大, 可缩短疏水性组分的保留时间, 而对亲水性组分的保留时间影响不大。如 $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的分离, 可由加入适量乙腈于淋洗液中而得到好的分离和短的保留时间。

表 1 Dionex公司IonPac AS10和IonPac AS4A分离柱填料性质的比较

Table 1 Comparison of AS10 and AS4A packing properties

分 离 柱	AS10	AS4A
树脂类型	乙基苯乙烯/二乙烯基苯大孔树脂	聚苯乙烯/二乙烯基苯薄壳型树脂
柱体积	4mm×250mm, 2mm×250mm	4mm×250mm, 2mm×250mm
树脂基核直径( $\mu\text{m}$ )	8.5	15
容量( $\mu\text{eq}$ )	170	20
交联度(%)	55	4
孔度( $\text{\AA}$ )	2000	<1
胶乳直径(nm)	65	200
胶乳交联度(%)	5	0.5
功能基	季胺	季胺

### 1.3 “高容量”分离柱

常用的薄壳型离子交换树脂的主要缺点之一是其交换容量受基核直径和外层胶乳微

粒的性质的限制<sup>[11]</sup>,其容量较低,一般为5—100 $\mu\text{eq/g}$ <sup>[12]</sup>.这种容量范围的填料对含高盐浓度和某些固体样品的分析一般要求较为特殊的样品前处理方法<sup>[13,14]</sup>.常用碱熔或氧瓶燃烧等法分解样品,再用离子交换法除去大量的基体;或者先用酸消解之后再离子交换法处理.如用 $\text{Ag}^+$ 型树脂柱除去样品中大量 $\text{Cl}^-$ 以消除对 $\text{F}^-$ 的干扰;用 $\text{Ba}^{2+}$ 型树脂柱除去样品中 $\text{SO}_4^{2-}$ 等.Toofan等最近研制成功的IonPac AS10型阴离子分离柱<sup>[15]</sup>,其容量较常用的AS4A柱提高8.5倍(见表1),用这种柱对含高浓度酸、碱和盐的样品中痕量阴离子的测定可直接进样.例如,用 $\text{NaOH}$ 或 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 为淋洗液,梯度淋洗,分别将0.5mol/l  $\text{HF}$ ,0.5mol/l  $\text{HCl}$ ,0.5mol/l  $\text{HAC}$ 以及0.5mol/l  $\text{HClO}_4$ 作为样品直接进样,测其中之痕量阴离子,得到很好的结果.图2为0.5mol/l  $\text{HCl}$ 样品中痕量阴离子的测定结果.色谱条件: IonPac AS10分离柱(2mm $\times$ 250mm);检测器:抑制型电导;流速:0.25ml/min,淋洗液:(1)去离子水,(2)200mmol/l  $\text{NaOH}$ ;梯度程序:0.0min ( $E_1$ 95%, $E_2$ 5%),30.0min ( $E_1$ 95%, $E_2$ 5%),45.0min ( $E_1$ 0, $E_2$ 100%).

## 2. 无机阳离子的分析

### 2.1 碱金属和碱土金属的同时测定

化学抑制型IC中,用 $\text{HCl}$ 和二胺基丙酸(简称DAP)作淋洗液分别分离 $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ 已是很成熟的方法.抑制型IC中所用的阳离子交换固定相是在苯乙烯/二乙烯基苯的聚合物基核表面附聚上磺化的阳离子交换胶乳,由于其酸度和磺化树脂的高密度离子交换位置,用等浓度淋洗液淋洗时的选择性被限制在具有相同电荷数的阳离子.碱金属和碱土金属离子的电荷数为一价和二价,碱土金属离子对阳离子交换树脂的亲合力远大于属碱金属离子,一次进样,等浓度淋洗,同时分离这两组离子是相当困难的.

John R. Stillian 等报导了<sup>[16]</sup>由改变阳离子交换位置的功能基或离子交换位置的密度可改变其选择性.而阳离子交换功能基的改变对复杂基体或酸性基体样品的分离会带来不利因素.因此,改变离子交换位置的密度将使树脂对一价和二价阳离子的选择性更相似,这样就可用等浓度淋洗一次进样分离一价和二价阳离子而不失去强酸型阳离子交换剂的优点.美国Dionex公司新推出的IonPac CS11阳离子分离柱就是这种新型柱的代表.它可用等浓度淋洗,一次进样,15min内分离碱金属和碱土金属离子.

### 2.2 复杂基体中痕量和超痕量过渡金属和镧系元素的测定

复杂基体中痕量元素的准确测定一直是分析化学家感兴趣而难以解决的问题之一.螯合型离子色谱为这一问题的解决提供了最有利的条件<sup>[17,18]</sup>.螯合离子色谱的基本原理见图3.

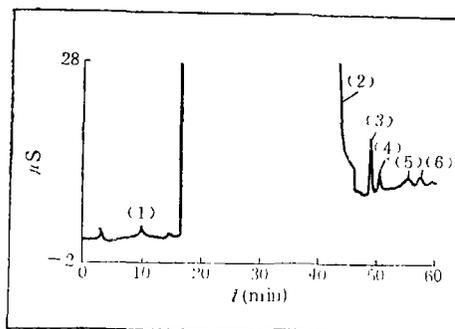


图2 盐酸中痕量阴离子的测定

- (1)  $\text{F}^-$  (1.5ppm), (2)  $\text{Cl}^-$  (11750ppm),  
 (3)  $\text{SO}_4^{2-}$  (5.0ppm), (4)  $\text{PO}_4^{3-}$  (5.0ppm),  
 (5)  $\text{Br}^-$  (1.5ppm), (6)  $\text{NO}_3^-$  (3.0ppm)

Fig.2 Trace anions in hydrochloric acid

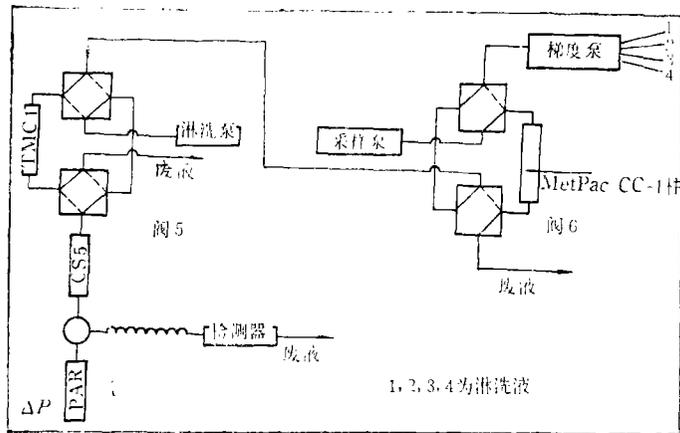


图 3 螯合离子色谱原理图

Fig. 3 A schematic of a chelation IC system

即首先让样品通过以亚胺二醋酸螯合树脂添充的柱子，样品中的一价阳离子和阴离子不被柱子保留，二价和三价的金属离子被保留在柱上。继用适当 pH 的醋酸铵将保留在柱上的大量  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  淋洗下来。因为亚胺二醋酸螯合树脂的功能基是弱酸 (COOH) 和弱碱 (NH)， $H^+$  离子可与金属离子争夺树脂上的螯合位置。因此，用酸 (HCl 或  $HNO_3$ ) 可有效地从树脂上洗脱所富集的过渡金属或镧系元素，再经 IC 分离测定，或以原子吸收、等离子体发射光谱等检测<sup>[19]</sup>。该方法已成功地用于海水、盐碱水、动物内脏、食品、酸消解的生物样品、地质样品和化学试剂 (杂质) 等样品中微量元素的测定。

### 3. 有机离子的分析

#### 3.1 有机酸的分析

一些带羟基取代基的羧酸和多元酸，如柠檬酸、酒石酸、乳酸和丁二酸等难以通过衍生反应生成能用气相色谱分析的挥发组分。一种新的离子排斥柱填料<sup>[19]</sup>中不仅含有一般排斥柱中的强阳离子交换基团 ( $-SO_3H$ )，还含有弱阳离子交换基团 ( $-COOH$ )。羟基取代酸分子上的  $-OH$  基能与填料的弱离子交换位置上的  $C=O$  基形成氢键，因而增加了分离羟基酸的选择性。牟世芬等人<sup>[20]</sup>研究了 50 种水可溶有机酸的离子排斥色谱法测定条件，找到了 36 种有机酸的定量分析条件，并用于多种样品的分析得到满意的结果。

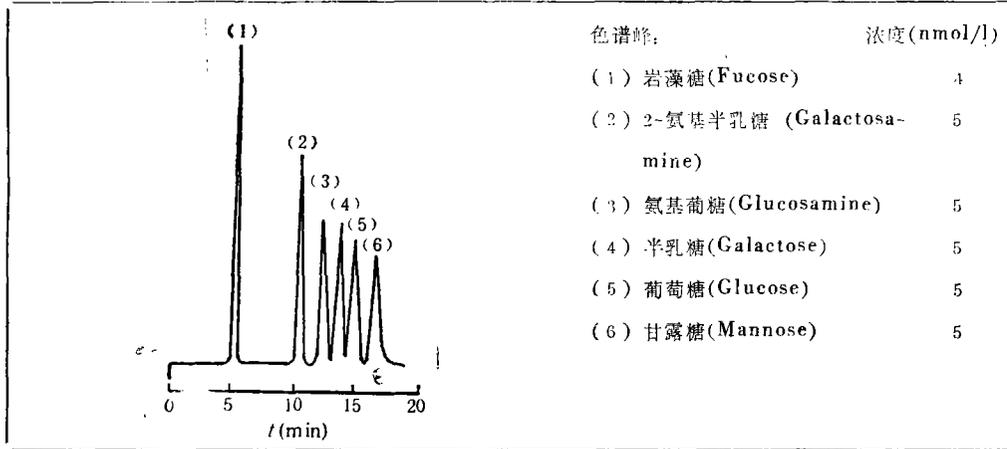
#### 3.2 糖类的分析

用阴离子交换分离，脉冲安培检测器检测糖类是对糖类分析的一项突破，也是 IC 法令人振奋的一项发展<sup>[21, 22]</sup>。

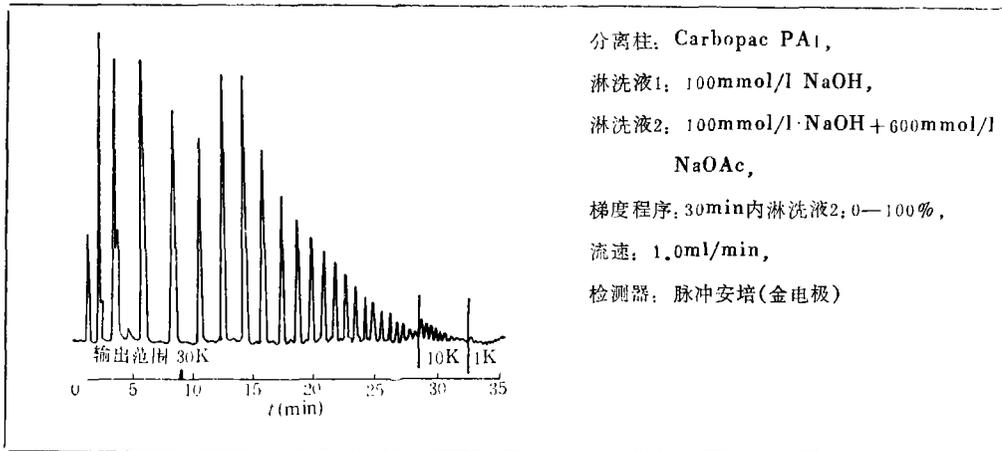
蛋白质、核酸和糖，三大类生化聚合物中，糖类分析方法的研究发展较慢。因为糖分子  $(CH_2O)_n$  的无数个不同的结构，造成了色谱分离的特殊困难。另一个困难是检测。糖在紫外区域无强吸收峰；荧光检测有柱前和柱后衍生反应的麻烦；折光率法检测

不能用梯度淋洗，而且灵敏度低。脉冲安培法对糖的检测选择而灵敏，且可用梯度淋洗，是检测糖的最佳检测器<sup>[23]</sup>。

糖是弱酸<sup>[24]</sup>，这是一个不易被注意的糖的性质，这可能就是为什么直到最近才发展用阴离子交换分离糖<sup>[25]</sup>的原因。糖的pKa值一般为12左右，在pH为12或更高的碱性溶液中，糖可部分或完全离子化，因此用氢氧化钠或氢氧化钠-醋酸钠为淋洗液，用阴离子交换法分离糖。自Rocklin和Pohl<sup>[22]</sup>报导用阴离子交换色谱分离和脉冲安培法检测糖以来，IC法分析糖已广泛地用于多种样品<sup>[27]</sup>，特别是生化样品中单糖和低聚糖的测定。图4和图5给出了两个典型的例子。方法的检测限可达低ppb。



**图 4** 单糖的离子色谱法分离  
 分离柱: CarboPac PA1, 淋洗液: 15mmol/l NaOH, 流速: 1mL/min,  
 检测器: 脉冲安培, 柱后加入0.3mol/l NaOH  
**Fig.4** Separation of monosaccharides by IC



**图 5** 葡萄糖聚合物的分离  
**Fig.5** Separation of glucose polymer

### 3.3 多维柱

Stillian J R和Pohl C A<sup>[7]</sup>提出了一种新的聚合物“多维”色谱柱填料。该填料的薄壳层具有离子交换性能，而中性高交联度大孔的疏水性基核又具有吸附或离子对保留性能。在 pH0—14 以及与水混合的从 1—100% (V/V) 的普通有机反相溶剂中是稳定的。在同一柱子上同时具备离子交换、反相或离子对的保留性能。这种填料对离子交换选择性的控制允许用新的方式，即用流动相中溶剂的浓度来控制离子交换的选择性。因为离子交换和吸附的保留机理不同，因此可在多维柱上分别加以控制以得到最佳选择性。可以分别用离子交换、离子对或反相的机理分别分离极性、离子型和中性化合物；也可结合两种保留机理以提高对复杂基体分离的选择性。为了得到反相保留，常用含有乙腈和甲醇的可动相；为了得到离子交换保留，常用含有 Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> 等离子的淋洗液。为了得到离子对保留，常用含有氢氧化四丁基铵、高氯酸等淋洗液。图 6 表示了一次进样，前部分为反相保留，后部分为离子交换保留（反之亦可）的典型色谱图。图 7 表示了多种保留机理同时存在以提高选择性的典型例子。这些染料的结构相差很大，保留时间短的成分多为中性化合物或阴离子；保留时间长的化合物多为含有季胺基的化合物。

多维柱对药物分析和生物样品的分析十分有利。药物分子通常带有弱酸或弱碱基团和疏水基团，用通常的 ODS-C18 反相柱进行 HPLC 分析时，常缺乏足够的选择性，而多维柱则极大地增加了分析药物分子的选择性。Slingsby 等<sup>[26]</sup>分别采用 PAX-500 和 PCX500 型多维柱，以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/乙腈和 HClO<sub>4</sub>/乙腈为淋洗液，梯度淋洗分离了 50 余种药物分子，并测定了生物体内的药物成分。多维柱是一种极有前途的新型色谱柱，很可能完全取代反相离子对和离子交换分离柱。<sup>[7]</sup>

#### 4. 仪器硬件的发展及与高效液相色谱的兼容

IC 的改进和更新速度很快。表 2 列出了目前可代表国际 IC 仪器先进水平的美国戴安公司 (Dionex Corp) IC 研制的发展情况。从表 2 可见在仪器性能方面大约每五年有一个跳跃。仪器的全塑化、梯度淋洗、与多种检测器匹配、智能化、与 HPLC 兼容以及与原于吸收、质谱、等离子发射光谱等的联用<sup>[26]</sup>是 IC 发展趋势。

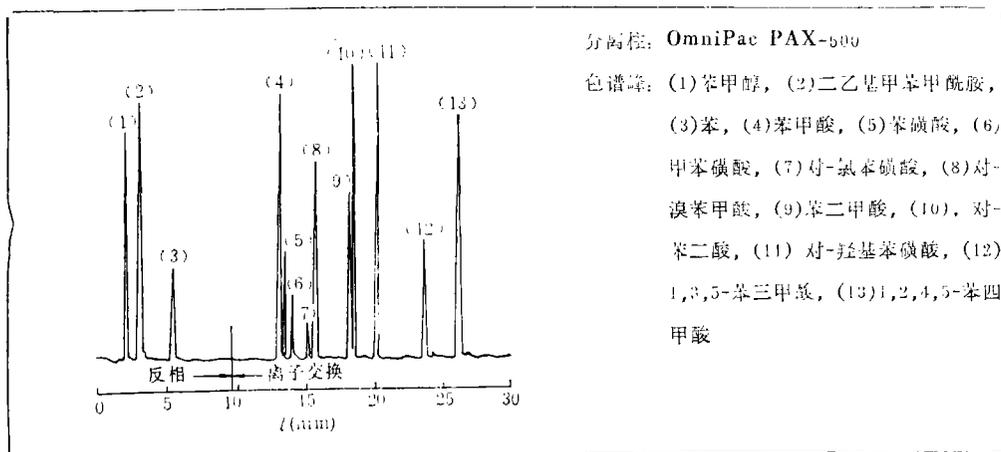


图 6 同时具有反相保留与离子交换保留机理的多维柱色谱图  
 Fig. 6 Two dimensional chromatography with a single column

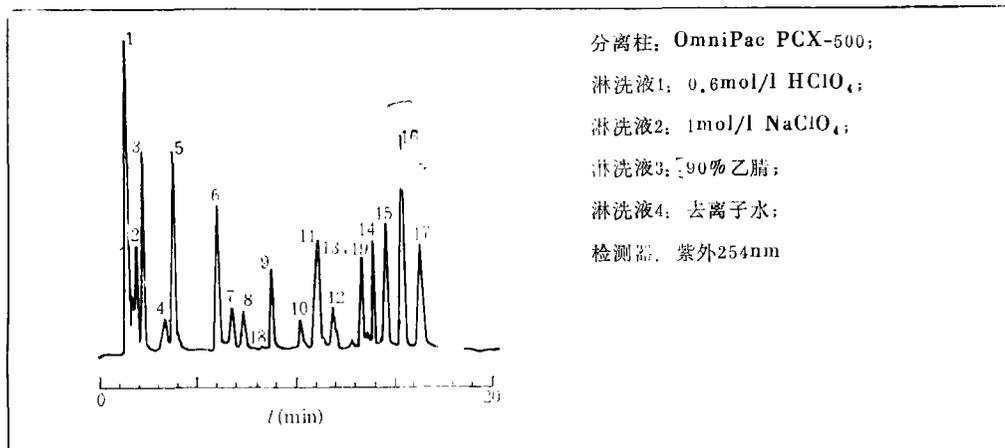


图 7 多维柱对多种染料的分离

Fig.7 Separation of dyes using a multiphase column

色 谱 峰	
1. 靛蓝胭脂红(Indigo Carmine)	10. 酸性蓝113(Acid Blue 113)
2. 橙G(Orange G)	11. 荧光黄(Fluorescein)
3. 金莲橙(Tropacolin)	12. 甲基绿(Methyl Green)
4. 橙I(Orange I)	13. 亚甲蓝(Methylene Blue)
5. 茜素红S(Alizarin Red S)	14. 吖啶橙(Acridine Orange)
6. 橙II(Orange II)	15. 尼罗蓝(Nile Blue)
7. 铬天青S(Chrome Azurol S)	16. 若丹明(Rhodamine B)
8. 溴甲酚红紫(Bromocresol Purple)	17. 孔雀绿(Malachite Green)
9. 百里酚蓝(Thymol Blue)	18. 酸性蓝40(Acid Blue 40)
	19. 酸性红114(Acid Red 114)

表 2 美国戴安公司(Dionex)离子色谱仪性能发展情况

Table 2 Dionex ion chromatography performance developing state

时 间	1975—1980	1980—1985	1985—1990	1990—
仪器型号	10, 12, 14, 16	2000i	4000i, 4500i	DX-300, DX-100
检测器	CDM	CDM, ECD, PAD, UVyVis(滤光片)	CDM, ECD, PAD VDM(光导纤维分光)	PED, VDM(光导 纤维分光)
抑制柱	填充柱式	纤维管式	微膜式	微膜式(可承受有机 溶剂)
淋洗方式	等浓度	等浓度	四元梯度 (线性与跳跃梯度)	四元梯度(线性跳 跃、凹或凸梯度)
最大系统压力(Psi)	700	2000	4000—5000	4000—5000
泵及液体流路材质	特氟隆	特氟隆	特氟隆/聚醚醚酮	聚醚醚酮(PEEK)
分析泵流速(ml/min)	0.0—6.3	0.1—9.9	0.1—9.9	0.01—2.00 0.1—9.9
微机处理	无	AI-300	AI-400	AI-450
与HPLC兼容性	不兼容	不兼容	部分兼容	兼容

## 参 考 文 献

- [1] Small H, 1990. Abstract No. 1, Twenty Years of Ion Chromatography. International Ion Chromatography Symposium, San Diego, CA, U. S. A.
- [2] Joachim Weiss, 1990. Abstract No. 36, A Powerful Tool for the Analysis of Ionic and Polar Compounds. International Ion Chromatography Symposium, San Diego, CA, U. S. A.
- [3] Frankenberger W T Jr et al., 1990. Environmental Applications of Ion Chromatography. *J. Chromatogr.*, 504:211—245
- [4] Rocklin R D, Henshall A, Rubin R B, 1990. A Multimode Electrochemical Detector for Non-UV-Absorbing Molecules. *American Laboratory*, (3):34—43
- [5] Haddad P R, Sosimenko A D, 1989. Computer Optimization in Ion Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, 27:456—462
- [6] Siriraks, Kingston H M, Riviello J M, 1990. Chelation Ion Chromatography as a Method for Trace Elemental Analysis in Complex Environmental and Biological Samples. *Anal. Chem.*, 62: 1185—1193
- [7] Stillian J R, Pohl C A, 1990. New Latex-Bonded Pellicular Anion Exchangers with Multi-Phase Selectivity for High-performance Chromatographic Separations. *J. Chromatogr.*, 499:249—266
- [8] James G Tarter, 1989. Eluent Selection Criteria for the Simultaneous Determination of Anions and Cations. *J. Chromatogr. Sci.*, 27(8):462—467
- [9] Small H, 1989. Ion Chromatography. Plenum Press, New York, 1989, ch. 9.
- [10] Pfaff D et al., 1989. The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography—Method 300.0, U. S. EPA, Test Method, December
- [11] Horvath Cs, in J. Marinsky (editor), 1966. Ion Exchange, A Series of Advances, Vol 5, Marcel Dekker, New York, ch. 7
- [12] Pohl C A, 1990. Abstract No. 12, Development of Moderate Capacity Pellicular Ion Exchange Packing Materials for Ion Chromatography. International Ion Chromatography Symposium, San Diego, CA, U. S. A.
- [13] Saari-Nordhaus R, Anderson J M Jr, Henderson I K, 1990. Sample Preparation for Ion Chromatography Using Solid Phase Extraction. *American Laboratory*, (8):18—26
- [14] Henderson K, Saari-Nordhaus R, Anderson J Jr, 1990. Abstract No. 31, Sample Preparation for Ion Chromatography Using Solid Phase Extraction. International Ion Chromatography Symposium, San Diego, CA, U. S. A.
- [15] Toofan M, Stillian J, Saini C, 1991. Separation of Common Organic and Inorganic Anions Using a New Moderate Capacity Anion Exchange Column. International Ion Chromatography Symposium, Denver, Colorado, U.S.A.
- [16] Stillian R, Pohl C A, Campbell D, 1990. Abstract No. 13, A Cation Exchange Chromatography Column for the Isocratic Elution of Alkali Metals and Alkaline Earth Cations. International Ion Chromatography Symposium, San Diego, CA, U.S.A.
- [17] Harrold M, Riviello J, 1990. Abstract No. 45, Determination of Lanthanide Metals in Geological Samples Using Chelation Ion Chromatography. International Ion Chromatography Symposium, CA, U. S. A.
- [18] Heithmar E M, Hinners T A et al., 1990. Abstract No. 83, Chelation Preconcentration in Plasma Mass Spectrometry. International Ion Chromatography Symposium, San Diego, CA, U. S. A.
- [19] Smith R E, 1988. Ion Chromatography Applications. CRC press, Inc. Boca Raton, Florida
- [20] 牟世芬, 蒋建萍, 侯小平, 1991. 有机酸的离子色谱法测定. 色谱, (待发表)
- [21] Lee D P, Bunher M T, 1989. Carbohydrate Analysis by Ion Chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, 27(8):496
- [22] Rocklin R D, Pohl C A, 1983. Determination of Carbohydrates by Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection. *J. Liq. Chromatogr.*, 6(9):1577
- [23] Hughes S, Johnson D G, 1982. High-Performance Liquid Chromatographic Separation with Triple-Pulse Amperometric Detection of Carbohydrates in Beverages. *J. Agric.*

- Food Chem.*, 30:712
- [24] Pendleman J A Jr, 1973. Carbohydrates in Solution, Advances in Chemistry Series 117, American Chemical Society, Washington, D. C., 51—69
- [25] Smith R E, 1988. Ion Chromatography Applications, Chapter 2, CRC. Press, Inc. Boca Raton, Florida
- [26] Slingsby R W, Rey M, 1990. Determination of Pharmaceuticals by Multi-Phase Chromatography: Combined Reversed Phase and Ion Exchange in One Column. *J. Liq. Chromatogr.*, 13:107—134
- [27] Mou S F., Sun Q, Lu D P, 1990. Determination of Xylose Oligomers and Monosaccharides by Anion-Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection. *J. Chromatogr.*, 546:289—295
- [28] Heithmar E M, Hinners T A, Rowan J T et al., 1990. Minimization of Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using On-Line Preconcentration. *Anal. Chem.*, 62:857—864

1991年8月25日收到.

## THE RECENT DEVELOPMENT OF ION CHROMATOGRAPH

*Mou Shifen    Liu Kena    Hou Xiaoping*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing, 100085)

### ABSTRACT

This paper presents recent progress of ion chromatography, on new columns, methods of determination of inorganic anion, cation, organic acid, and carbohydrates et al.

**Keywords:** ion chromatography, development, analysis