

XYZ-2 型高性能电化学离子色谱抑制柱

胡维玲 林华水 *

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学物理化学研究所
厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 本文研究离子色谱电化学抑制器的填料问题,提出以直径大小一致、中等磺化深度的球状树脂为最佳方案.改进后的抑制效率达 99.98%,灵敏度提高了约 10%,离子的峰高及保留时间的重现性均优良(c. v. < 2).

关键词 离子色谱,电导,抑制器

电化学离子色谱抑制柱是田昭武提出^[1]并由厦门大学化学系电化学教研室于 1986 年研制成功的新型离子色谱抑制柱(ES)(发明专利:85 1 02998.1).该技术利用电场强迫被抑制离子定向迁移而除去,使抑制过程更为彻底,同时改变了以往填充柱、纤维柱^[2~3]甚至后来发展的微膜抑制柱^[4]等再生液必须连续流动或间歇流动的问题,简化了装置及操作方法.其主要优点有:不需要再生液流动装置,抑制能力强,柱压低,操作简单,价格低.自 1986 年以来以 XYZ-1 型为代表的阴(阳)离子电化学抑制柱,为国内多个厂家配套生产了数百台离子色谱仪,同时也改装了一些进口离子色谱仪,证明该产品的先进性及强有力的竞争性.

但是 XYZ-1 型柱也还存在着以下两个方面问题:1. 工艺上,由于外壳采用有机玻璃加工零部件再胶合的办法,漏液现象时有发生.同时有机玻璃对酸碱的耐受力较差,影响了柱的使用寿命.2. 原理上,柱内必须填充一定粒度的离子交换树脂以增加导电性,减少死体积和柱电压,并增加流路曲折度.通常用研磨筛选大容量离子交换树脂,由此产生了不规则树脂粒堆积状态的不确定性,造成流体流线的不均匀及电流效率较低等问题. XYZ-2 型电化学离子色谱抑制柱重新设计了柱体结构,外壳内 15 个零部件简化为 5 个零部件,采用 ABS 注塑成型,填料改为粒度一致的中等磺化程度的球状离子交换树脂,较好的克服了 XYZ-1 型所存在的问题.本文就填料对柱性能的影响加以讨论.

1 离子色谱抑制柱(ES)结构及工作原理

ES 的结构(以阴离子柱为例)及工作原理如图 1 示,抑制室为两张离子膜之间填有离子交换树脂的狭缝.阳极液、阴极液均为 0.1 ~ 0.2 mol/L 硫酸.阳、阴极采用钛镀铂电极.离子膜及填料树脂均为阳离子型.

从分离柱流出的淋洗液(如 Na_2CO_3)带着样品(如 NaCl)流经抑制室,在电场作用下,阳极室中的 H^+ 透过离子膜进入抑制室,淋洗液中的 Na^+ 则透过另一离子膜进入阴极室,于是淋洗

本文 1998-06-05 收到

* 通讯联系人

液碳酸钠及样品氯化钠便转变为碳酸和盐酸。

工作电流的大小取决于淋洗液的种类、浓度及流速,理论工作电流 $I = nFCV$ (其中, F :法拉第常数, C :淋洗液浓度, V :流速)是指百分之百被抑制的钠离子流,而实际电流是 H^+ 和 Na^+ 的离子流的总和(这里暂不考虑离子膜的选择透过率), H^+ 的电流大小决定了工作电流效率,它和抑制室填料有直接关系。

2 抑制室填料

抑制室内填充离子交换树脂,目的是为了减小抑制室死体积,增加流路曲折度,并利用树脂本身的交换容量及(离子)导电性提高交换缓冲能力和减小柱电压降(即减少柱热效应)。这里存在两对矛盾:要减小死体积则必须用粒度越小的树脂,这就引起柱液压降升高,对膜寿命不利;要减小电压降,要求填充树脂的交换容量大(导电性好),于是 H^+ 电流增加,电流效率下降。因此填料的选择至关重要。

电化学抑制方法的优点之一是强迫离子迁移交换,因此对膜性能的要求不象微膜抑制器那么高,这有利于选用较厚、较耐压的廉价离子膜。考虑到膜的耐压能力,我们选择树脂直径 $\sim 0.15\text{ mm}$,此时柱液压降较小,对膜寿命没有影响。

XYZ-1型采用的是大颗粒树脂研磨过筛的不规则树脂(见图2.a),在填充过程中,不象外形一致的球状树脂那样几何密堆积,对流体的阻力不均,因而流线、流速分布不均,影响了离子交换效率,而且易形成湍流、涡流,影响了分离度、灵敏度等性能。为克服上述缺点,XYZ-2型采用了球状树脂。

本实验采用苯乙烯、二乙烯苯悬浮共聚,控制不同搅拌速度,得到一系列粒度的树脂白球。磺化过程采用100%硫酸室温浸泡,并控制不同浸泡时间以得到不同磺化深度的树脂,筛选后再沉降分级得直径 $\sim 0.15\text{ mm}$ 的树脂,作为本实验ES的填料(图2.2)。表1给出填充不同磺化深度树脂对ES性能的影响。

从表1看出,树脂磺化深度太小(A),离子交换容量太小,使得缓冲能力过小,ES抑制能力差。磺化深度大(C),离子交换容量大,缓冲能力大,允许采用较大的工作电流(柱电压低),但若采用较小工作电流,其抑制能力还不及中等磺化深度(B)的ES。出现这一现象的原因是工作电流效率不同引起的。前面提到,实际工作电流包括两部分:(1)被电场强迫迁移入阴极室的 Na^+ 离子流,(2)直接从树脂相、溶液相流入阴极室的 H^+ 离子流。树脂的导电性越好,后一部分电流越大,电流效率越小。因此,树脂的磺化深度以中等为宜,但实际使用中,我们主张以中等偏强的树脂,并且采用稍大的工作电流,因为抑制余量相对较大,操作上工作电流的选择余地较大,而且由于树脂的导电性好,所以柱电压降小,热效应小。

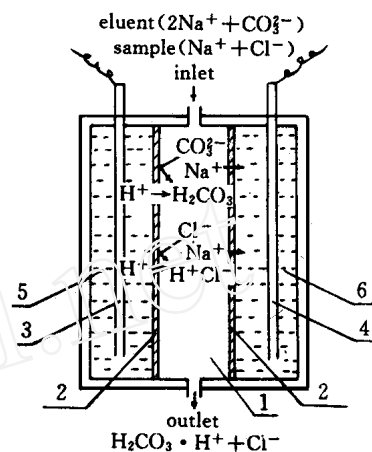


图1 电化学抑制器示意图

Fig. 1 Diagram of the electrochemical suppressor

- 1) Suppression compartment;
- 2) Exchange membrane; 3) Anode; 4) cathode; 5) analyte compartment; 6) catholyte compartment

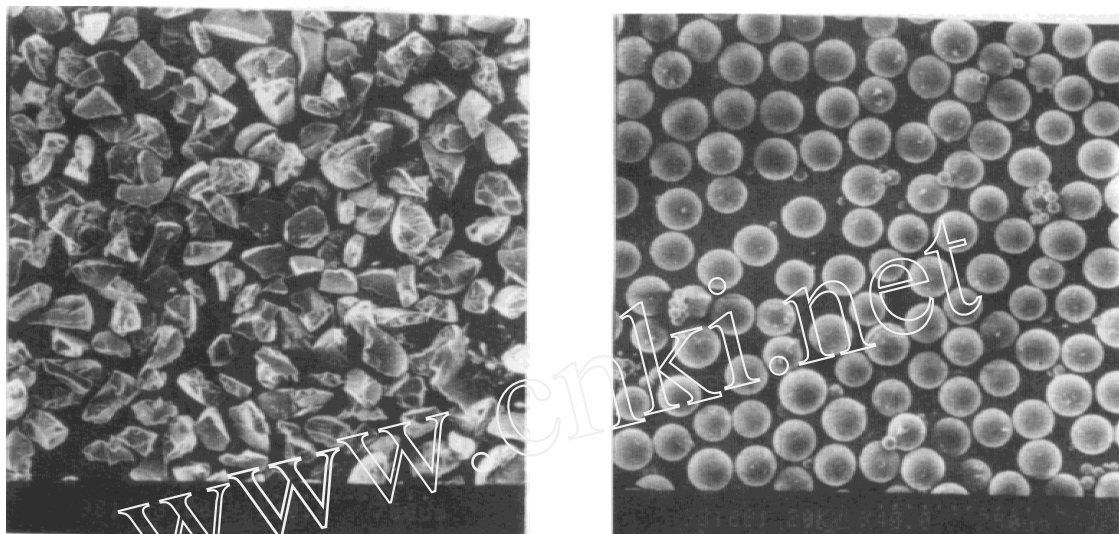


图 2 填料的 SEM 照片(a. 研磨树脂 b. 球状树脂)

Fig. 2 SEM photoes of packings(a. Ground resins b. Globular resins)

表 1 树脂的磺化深度对 ES 的影响

Tab. 1 The effects of sulfonated depth of resins in ES

工作流量/ mA	磺化时间/ h	深度	电压降/ V	连续工作 8 小时基线稳定性
60	0.5	A	10	开机后就升高
	1	B	4.5	稳定
	8	C	3.2	稳定
40	0.5	A	7	开机后就升高
	1	B	3.9	稳定
	8	C	3	稳定, 但 6 小时后基线上升

条件: 淋洗液 $0.024 \text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.003 \text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$, 流速 2 mL/min

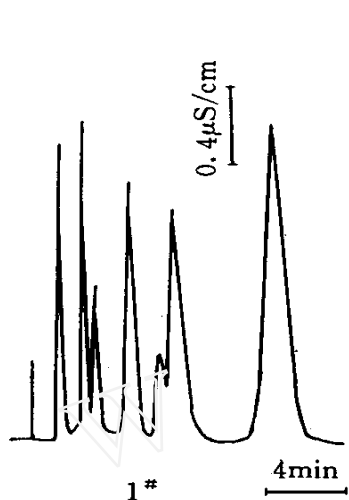
3 抑制柱性能

仪器和试剂 平流泵, 中科院化学所 YSA4 阴分柱, 自制四极电导检测器. 淋洗液及标样均以 AR 级试剂配制. 淋洗液: $3.2 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3 + 4.5 \text{ mmol/L NaHCO}_3$, 标样: $7.90 \times 10^{-5} \text{ mol/L NaF}$, $5.64 \times 10^{-5} \text{ mol/L NaCl}$, $6.25 \times 10^{-5} \text{ mmol/L NaBr}$, $2.11 \times 10^{-4} \text{ mol/L Na}_3\text{PO}_4$, $2.08 \times 10^{-4} \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$, $1.67 \times 10^{-4} \text{ mol/L NaNO}_3$, $2.42 \times 10^{-4} \text{ mol/L NaNO}_3$.

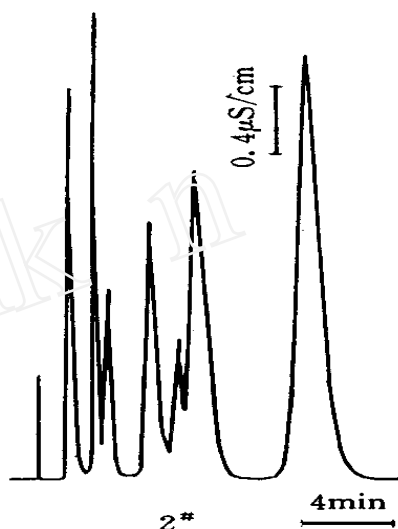
抑制效率 采用原子吸收分光光度计(WFX-1B)检测流过 ES 后淋洗液的 Na^+ 浓度为 $1.52 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 同抑制前的 $1.09 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 相比, 抑制效率达 99.98 % (XYZ-1 型为 99.90 %).

该实验结果由国家海洋局第三海洋研究所许爱玉提供, 特此致谢

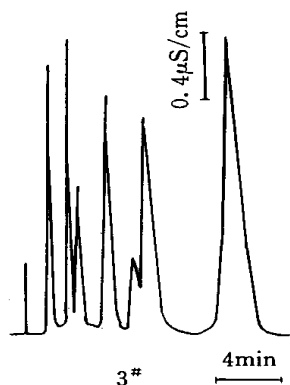
灵敏度 用大颗粒树脂研磨的和球状树脂(直径均 $\sim 0.15\text{ mm}$) 分别填充 $1^\#$ 、 $2^\#$ 和 $3^\#$ 、 $4^\#$ 柱. 在相同色谱条件下,测得七种阴离子的分离结果如图 3 所示($1^\#$ 、 $3^\#$ 柱使用 A4-8 $^\#$



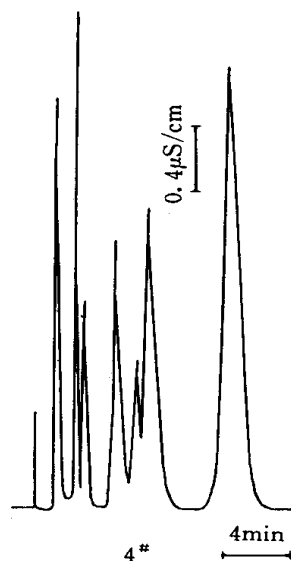
ES: $1^\#$, separator column: A4-8 $^\#$;



ES: $3^\#$, separator column: A4-8 $^\#$;



ES: $2^\#$, separator column: A4-10 $^\#$;



ES: $4^\#$, separator column: A4-10 $^\#$

图 3 使用不同填料的 ES 分析七种阴离子的色谱图

Fig. 3 Ion chromatogram of seven anions using the ES

$1^\#$, $2^\#$ —packing ground resins; $3^\#$, $4^\#$ —packing globular resins

分离柱,2[#]、4[#]柱使用 A4-10[#]分离柱).实验得出,在相同条件(同分离柱)下,填充球状树脂的 ES(3[#]、4[#]柱)比填充研磨树脂的 ES(1[#]、2[#]柱)峰高相应增高~10%.

重现性 3[#]、4[#]柱连续进标样6次,任取一离子(如 NO₂⁻)的峰高及保留时间列于表2.峰高及保留时间的重现性均良好.

表2 NO₂⁻的峰高及保留时间重现性

Tab. 2 The reproducibility for peak heights and retention times of NO₂⁻

柱号		1	2	3	4	5	6	平均值	标准 偏差	变异系数 (c. v)
3 [#]	峰高/cm	24.6	24.2	24.1	24.2	24.4	24.3	24.3	0.18	0.74
	保留时间/s	186	182	187	183	182	186	184	2.25	1.22
4 [#]	峰高/cm	34.5	34.2	34.6	34.2	34.3	34.5	34.4	0.17	0.50
	保留时间/s	150	152	147	153	155	150	151	2.79	1.84

与国外同类装置比较 美国 DIONEX-300 型离子色谱仪使用微膜抑制器,在淋洗液为 1.8 mmol/L NaCO₃ + 1.7 mmol/L NaHCO₃,流速为 0.5 mL/min 条件下,基线电导 13.34 μS,用 ES 代替微膜抑制器,同一淋洗液,流速 1.5 mL/min,基线电导为 13.41 μS,抑制程度相当,但 ES 的容量更大.由于目前设计的 ES 专用于国产(通常使用大流量、高浓度淋洗液)分离柱,若与进口系统匹配(使用低流速、低浓度淋洗液),柱型上可采用比目前 XYZ-2 型更小的微型柱.

4 结 论

XYZ-2 型抑制柱(ES)采用粒度较一致球状树脂代替大颗粒研磨过筛树脂作 ES 的填料,不仅保留 XYZ-1 型不需再生液流动装置、操作简单、价格低等优点,还使得淋洗液流线更均匀,电流效率、抑制效率、灵敏度等性能都有显著提高,而且由于重新设计了柱体结构、ABS 注塑成型,简化了制作工艺,提高了使用寿命.采用该抑制柱的离子色谱仪已在国内生产了百余台.使用情况良好.

XYZ-2 High-Performance Electrochemical Suppressor for Ion Chromatography

Hu Weiling Lin Huashui *

(Dept. of Chem. Xiaman Univ. , Xiaman 361005)

Abstract The packings of electrochemical suppressor on ion chromatography were studied ,It was found that the best packing is the appropriately sulfonate globular resins uniform in size. Using these resins ,suppression efficiency was improved to 99.98 % ,and sensitivity improves about 10 % ,the reproducibilities of both the height of ion peaks and retention time are very good ($c.v < 2$).

Key words Ion chromatography ,Conduct ,Suppressor

References

- 1 Z W Tian ,R Z Hu ,H S Lin ,J T Wu. High-performance electrochemical suppressor for ion chromatography. J. Chromatograph. ,1988 ,439 :159 ~ 163
- 2 Stevens T S ,Davis J C ,Small H. Hollow Fiber ion-exchange suppressor for ion chromatography. Anal. Chem. , 1981 ,53 :1 488 ~ 1 492
- 3 Hanaoka Y ,Murayama T , Muramoto S ,Matsura T ,Hanba A. Ion chromatography with an ion-exchange membrane suppressor. Chromatogr. ,1982 ,239 :537 ~ 548
- 4 Franklin G O. Development and applications of ion chromatography Am. Lab. (Fairfield ,conn.) ,1985 ,17 :665