

## 高压电致淋洗液发生器的研制与评价

罗明艳 吕蓓 沈国滨 章飞芳 杨丙成\*

(华东理工大学药学院, 上海 200237)

**摘 要** 研制出离子色谱系统的关键部件之一——电致淋洗液发生器。详细考察了其性能参数。此器件关键性能指标均达到国外同类器件的水平,耐压 $\geq 21$  MPa,淋洗液范围可达 100 mmol/L,设计使用寿命 354 天(按工作时间 8 h/天)。这将有利于提升国产离子色谱仪器的整机性能。

**关键词** 离子色谱;淋洗液发生器;氢氧化钾;阴离子

### 1 引 言

离子色谱是一种用于分析离子型化合物的特殊液相色谱技术<sup>[1,2]</sup>。区别于液相色谱使用有机相淋洗液,离子色谱通常使用强碱或强酸溶液作为淋洗液。人工配制这些淋洗液时易出现操作误差,特别是强碱溶液(如 KOH)易吸收空气中的  $\text{CO}_2$ ,变成洗脱强度远大于  $\text{OH}^-$  的  $\text{CO}_3^{2-}$ ,影响后续的分离和检测。电致淋洗液发生器(Electrodialytic eluent generator, EDG)技术的出现从根本上克服了该缺陷<sup>[3~5]</sup>。它是基于电渗析原理,通过电解纯水实现淋洗液的在线产生。它消除了人工配制淋洗液所带来的误差和可能的空气污染,还使整机更易自动化、增强系统的重现性和灵敏度<sup>[3,6,7]</sup>。

美国赛默飞公司(原戴安公司)于 1998 年推出了商品化 EDG<sup>[3]</sup>。它作为该公司离子色谱系统的核心部件,近年来一直占据着绝大部分中高端离子色谱市场。尽管从 20 世纪 80 年代国内就开始研制离子色谱整机,但对这一关键技术的研究尚属空白,以致于相关技术一直被国外公司所垄断。

实验通过对 EDG 关键技术研究,成功构建出电致淋洗液发生器实验室样机。测试结果表明,其关键性能参数完全达到国外器件性能水平。另外,该器件还具有淋洗液种类齐全、淋洗液浓度范围宽等优势。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂

所用样品标准品 NaF, KCl, KBr,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (上海阿拉丁试剂有限公司);KOH 电解液(美国 Sigma 公司);超纯水由 Millipore 超纯水仪提供。

#### 2.2 EDG 基本原理和结构

以 KOH 发生器为例,EDG 基本原理和结构如图 1 所示:主要由淋洗液发生器及其附属部件(包括程控恒流源、杂质在线捕获器和在线脱气装置)构成。淋洗液发生器是整个装置的核心。从结构它分为电解室、阳离子膜和发生室三部分。阳离子膜在空间上将电解室和发生室隔离开来。阴、阳电极分别放置于发生室和电解室。工作时,超纯水在高压泵驱动下进入发生室,在恒定电流下阴极区水电解产生  $\text{OH}^-$ ,而电解室内的  $\text{K}^+$  经过阳离子膜电迁移至发生室与  $\text{OH}^-$  结合生成 KOH。其浓度取决于施加的电流值。因此通过控制电流大小即可得到所要浓度的 KOH。图 1 中杂质在线捕获器是用于脱除淋洗液内可能的杂质离子(主要来自纯水),而在线脱气装置是脱除电解过程中产生的电解气体。将图 1 中电解室中的 KOH 换成甲基磺酸、阳离子膜更换成阴离子膜,同时阴阳电极切换即可变成用于阳离子分析的甲基磺酸发生器。

2015-05-17 收稿; 2015-05-25 接受  
本文系科技部重大仪器专项资助项目( No. 2012YQ090229)  
\* E-mail: bcyang@ecust.edu.cn

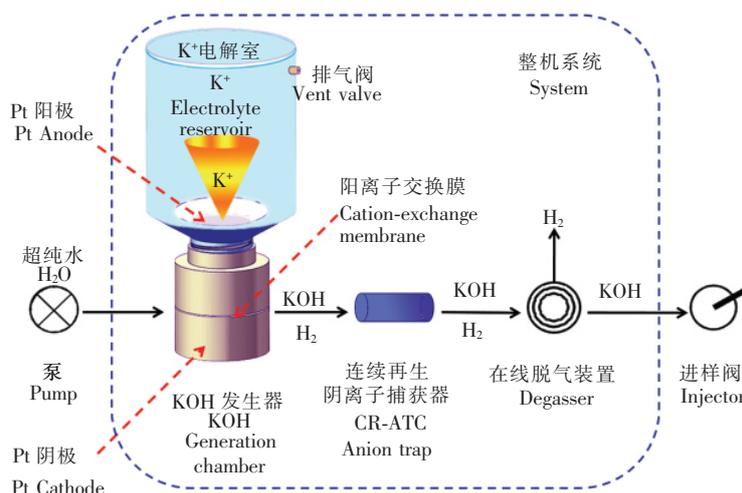


图 1 KOH 电致淋洗液发生器结构和原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electroanalytic eluent (KOH) generator (EDG)

### 3 结果与讨论

#### 3.1 耐压性能测试

由于 EDG 放置于泵和进样阀之间,因此该器件必须要能承受足够的压力以适配色谱系统高压。将 EDG 串联阻尼,考察纯水在不同流速下经过 EDG 和阻尼产生的被压,二者拟合即可测试出 EDG 的动力学稳定性和耐压能力。结果表明,二者呈现出良好的线性相关 ( $R^2 > 0.9991$ )。测试表明,EDG 可承受至少 21 MPa 压力,与进口器件 (21 MPa) 相当,可满足常见离子色谱系统的压力要求。

#### 3.2 淋洗液浓度响应

以 KOH 发生器为例,从电流效率、浓度梯度、纯度和稳定性等方面对其性能进行了评价。

由于 EDG 是基于水电解生成 KOH,因此其浓度遵循法拉第定律,也就是正比于所施加的电流强度。由图 2 可见,产生的 KOH 浓度与施加电流呈良好的线性关系。在 1.0 mL/min 流速下,实际测得的 KOH 浓度与电流拟合方程斜率为 0.623,与按照法拉第定律计算出的理论值 0.621 非常吻合。表明此器件具有近乎理想的电流效率。

由 KOH 发生器在不同电流条件下产生的浓度梯度(图 3)可见,产生的 KOH 浓度与电流变化高度相关。进一步测试表明,此器件至少可产生 100 mmol/L 的 KOH 淋洗液。此浓度水平与进口器件相当,完全可满足常见阴离子分析对淋洗液浓度的要求。配置高抑制容量的抑制器, KOH EDG 产生的 KOH 浓度还有很大的提升的空间。另外,淋洗液发生器本身腔体体积很小 ( $< 300 \mu\text{L}$ ),梯度延迟时间小于 20 s。这一特点在梯度洗脱模式下确保可忽略的延迟时间。

KOH 发生器产生的 KOH 纯度通过离子色谱系统另一个关键部件抑制器进行了验证。若 KOH 纯度高则抑制后的背景溶液接近了纯水。两个 KOH 浓度水平下 (10 和 80 mmol/L) 经抑制器抑制后均达到了典型纯水的背景电导 ( $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ );另外,考察了其运行稳定性,结果见图 4。在 300 min 内, KOH 浓度波动  $< 0.1 \text{ mmol}/\text{L}$ ,表现出良好的稳定性。

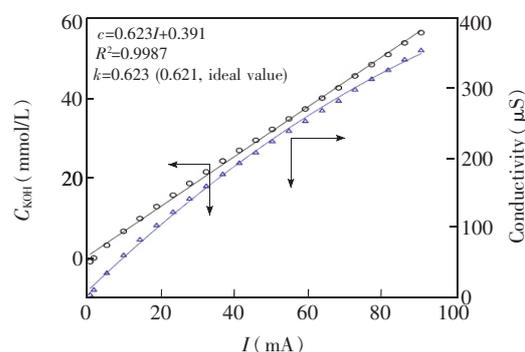


图 2 KOH 发生器施加电流与产生的 KOH 浓度电导的关系曲线

Fig. 2 Relationship of the applied current and the generated KOH concentration and conductance

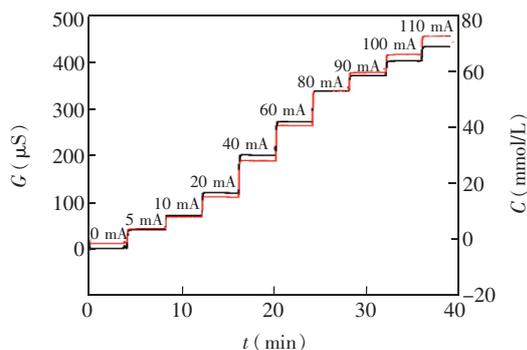


图 3 KOH 发生器产生的淋洗液浓度梯度

Fig. 3 Concentration gradient of KOH generator

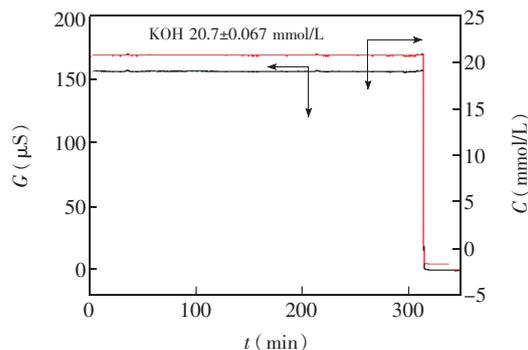


图 4 KOH 发生器稳定性评价

Fig. 4 Stability test of KOH generator

### 3.3 色谱性能评价及与进口器件的性能对比

将 KOH 发生器与离子色谱系统连接,在自循环抑制模式下考察了 KOH 发生器对阴离子的分离(图 5a)。需要指出的是,由于所使用的分离柱柱效不高,Br<sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 无法达到基线分离,但这并不影响对 KOH 发生器的性能评价。由图 5a 可见,在梯度模式下系统表现出良好的重复性(保留时间和峰面积的 RSD 分别小于 1.6% 和 2.2%);与进口器件的对比(图 5b),二者差异极小。

按每天工作时间 8 h 计算,在常规 1 mL/min 流速下产生典型 20 mmol/L KOH 浓度计算,该 KOH 发生器的设计使用寿命为 354 天。后续使用仅通过更换电解池罐即可实现器件的再生。

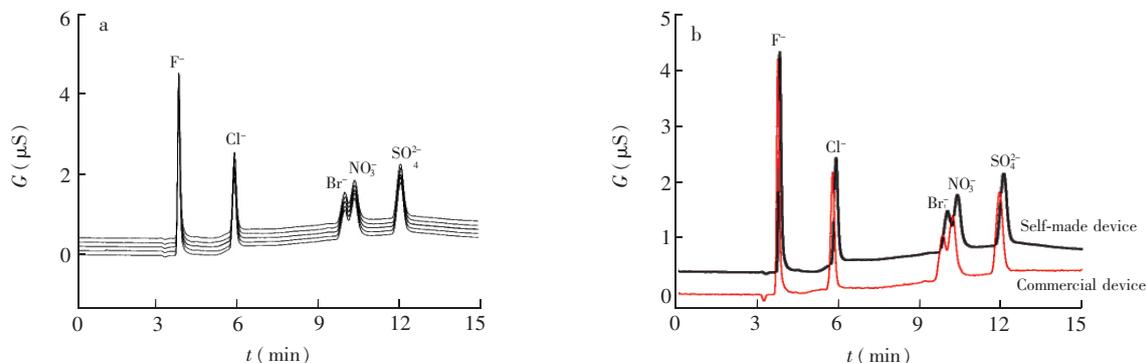


图 5 KOH 发生器用于色谱分离及与进口器件的对比

Fig. 5 Chromatographic separation of KOH generator (a) and its comparison with commercial one (b)

## 4 结论

成功构建了电致淋洗液发生器样机。其主要性能指标达到国外器件水平,可适配离子色谱系统用于阴阳离子分析。这将有利于提升国产离子色谱系统的整机性能。

## References

- 1 Small H, Stevens T S, Bauman W C. *Anal. Chem.*, **1975**, 47(11): 1801 - 1809
- 2 Haddad P R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 379(3): 341 - 343
- 3 Liu Y, Nebojsa A, Chris P, Richard M, Harpreet D, Ruthann K. *Am. Lab.*, **1998**, 30: 48C - 54C
- 4 Small H. *LC-GC North Am.*, **2013**, 25(4): 8 - 15
- 5 Strong D L, Dasgupta P K, Friedman K, Stillian J R. *Anal. Chem.*, **1991**, 63(5): 480 - 486
- 6 Yang B C, Takeuchi M, Dasgupta P K. *Anal. Chem.*, **2008**, 80(1): 40 - 47
- 7 Liu Y, Srinivasan K, Pohl C, Avdalovic N. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2004**, 60(3): 205 - 232

## Fabrication and Evaluation of On-line Eluent Generator

LUO Ming-Yan, LÜ Bei, SHEN Guo-Bin, ZHANG Fei-Fang, YANG Bing-Cheng\*

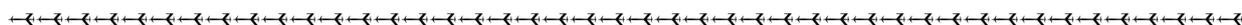
(School of Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract** Electrolytic eluent generator, one of the key components of ion chromatography system, was fabricated and evaluated. The data achieved here indicated that its performance could be comparable to that of commercial one. The maximal operation pressure was over 20 MPa, the generated KOH concentration is up to 100 mmol/L, and the designed usage lifetime was about 354 day (take 8 h working time per day). This will be helpful to the improvement of domestic instruments of ion chromatography.

**Keywords** Ion chromatography; On-line eluent generator; Potassium hydroxide; Anions

(Received 17 May 2015; accepted 25 May 2015)

This work was supported by Ministry of National Science and Technology Major Special Fund (No. 2012YQ090229)



### 《岩矿测试》2016 年征订启事

国内统一刊号: CN11 - 2131/ 国外发行代号: BM4089 国内邮发代号: 2 - 313  
TD 国际标准刊号: ISSN 0254 - 5357 京西工商广字第 0227 号  
国际 CODEN: YACEEK

《岩矿测试》1982 年创刊,是中国地质学会岩矿测试技术专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的专业性学术期刊。本刊以国家需求为导向,坚持地质实验技术创新、面向应用、服务基层的方针和基本定位,以发表优秀的地质与地球化学分析研究成果为核心目标,报道国内外地质科学、环境保护、石油化工、冶金及相关领域的基础性、前瞻性和创新性研究成果,推动分析测试技术的进步。本刊主要栏目有:进展与评述、岩石矿物分析、生态环境研究、矿产资源研究等。征稿领域包括:元素分析,岩石矿物分析与鉴定,同位素,勘查地球化学,矿床地质,矿产综合利用与评价,海洋地质(海洋油气与固体矿产地质、海洋环境与灾害地质、古海洋地质),环境地质学,农业地质学等。本刊注重学术参考价值,追求技术方法实用,研究思路和写作内涵能够给读者启迪与借鉴。

《岩矿测试》是中文核心期刊(地质学类),中国科技核心期刊,中国期刊方阵双效期刊。荣获 2015 年度科学出版社“期刊出版质量优秀奖”,入选《中国学术期刊评价研究报告(2015—2016)》的“RCCSE 中国核心学术期刊”。被《化学文摘》、《文摘杂志》、《剑桥科学文摘》、《乌利希期刊指南》、《史蒂芬斯数据库》、《分析文摘》、《中国科学引文数据库》(CSCI)、《中国期刊网》(CNKI)、《中文科技期刊全文数据库》、《万方数据——科技化期刊群》等近 20 种国内外检索系统收录。

《岩矿测试》为双月刊,大 16 开,由科学出版社出版;国内定价 30.0 元/册,全年 180.0 元。漏订的读者可与编辑部联系。

《岩矿测试》网址: <http://www.ykes.ac.cn>。办公电话: 010 - 68999562, E-mail: [ykes\\_zazhi@163.com](mailto:ykes_zazhi@163.com)。通讯地址:北京市西城区百万庄大街 26 号,国家地质实验测试中心(邮编 100037)。