

离子色谱仪自循环再生电抑制器性能测试与比较

施超欧 郑婷 刘菊 刘霞 张薇薇

(华东理工大学化学与分子工程学院, 上海, 200237)

摘要 对8种离子色谱自循环再生阴离子电抑制器的性能进行了测试, 比较了抑制容量、柱效等指标。初步结果表明, 国产阴离子电抑制器可以应用于实际离子色谱分析, 有些品牌性能与进口产品已比较接近。

关键词 电抑制器 离子色谱仪 性能测试

1 前言

1975年, H. Small 提出在分析柱后面接上一根抑制柱, 可以降低淋洗液背景电导, 从而研制出第一台离子色谱仪。30多年来抑制器经过了多次改进, 目前通用的是离子交换膜电抑制器^[1-4]。1986年我国厦门大学田绍武提出电抑制器的概念^[5], 经过20余年发展, 目前国内研制的离子色谱抑制器已经具有较高的水平, 能够替代一些进口品牌。

我们收集了部分国内自行研制和开发的离子色谱自循环再生阴离子电抑制器, 通过测定抑制容量、柱效等数据, 比较了几种产品的性能特点。

2 实验部分

2.1 仪器

Dionex 600 离子色谱仪(包括 GP50, CD25, LC20, DS-3 电导池), chromeleon 6.8 色谱工作站。

Dionex 320 离子色谱仪, RFC-30 淋洗液自动发生器, DS-3 电导池, 进样阀(自制), chromeleon 6.6 色谱工作站, CTS-10 柱温套。

抑制器: A1, A2, B1, C1, C2, C3, D1, D2, 共8个。大部分由厂家提供, 部分自购。

2.2 色谱条件

Dionex Ionpac AS14A (150mm × 3mm) + AG14A (30mm × 3mm), 0.5 mL/min; 8mmol Na₂CO₃ + 1mmol NaHCO₃; 抑制电流 50mA。

Dionex Ionpac AS14A (250mm × 4mm) + AG14A (50mm × 4mm), 1.0 mL/min; 8mmol Na₂CO₃ + 1mmol NaHCO₃; 抑制电流 50mA。

Dionex Ionpac AS11-HC (250mm × 4mm) + AG11-HC (50mm × 4mm), 1.0 mL/min; 25mmol

NaOH。抑制电流 60~65mA。

2.3 标准溶液

Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 储备液的浓度均为 100.0 mg/L (上海市计量测试技术研究院); 使用时各取 5mL 到 100mL 的容量瓶中, 配成 5mg/L 的 Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 标准溶液。

3 测试结果

在 Dionex 600 离子色谱仪上, 固定一根色谱柱, 确定淋洗液色谱条件后, 除抑制器外的所有条件均固定, 每个抑制器测试前至少平衡 2~3h, 等抑制器性能稳定后开始测试, 连续进样 5 次, 测定的峰面积 RSD 小于 3%, 记录相关数据。

3.1 AS14A 色谱柱(3mm)上的测试结果

在 AS14A 色谱柱(3mm)上不同抑制器的分离效果见图 1。在 AS14A 色谱柱(3mm)上测试数据见表 1。从测试结果可以看出, 在 AS14A 柱子(3mm)上除了 A1 抑制器的测试结果勉强可以以外, 其它抑制器的结果都不太理想。

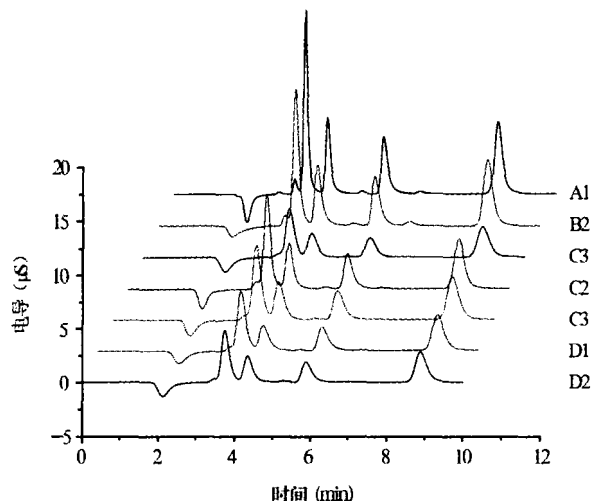


图 1 AS14A 色谱柱(3mm)上不同抑制器的分离效果

作者简介: 施超欧, 男, 1965年8月出生, 高级工程师, 从事离子色谱、液相色谱分析研究工作。E-mail: hpic@ecust.edu.cn

表1 在AS14A色谱柱(3mm)上的测试结果

抑制器	A1	B1	C1	C2	C3	D1	D2	
电流(mA)	50	50	50	40	40	50	50	
背景(μ S)	26.3	26.8	23.2	24.8	24.2	23.2	23.2	
柱压(kPa)	11755	11218	11486	11576	11666	11735	12210	
保留时间(min)	3.46	3.6	3.84	3.64	3.78	3.767	3.758	
Cl ⁻	峰面积	2.285	2.517	1.36	1.906	1.968	1.551	1.263
	峰高(μ S)	16.81	12.71	4.69	8.71	6.77	5.393	4.66
	柱效(N)	5246	2458	1264	1971	1217	1294	1427
保留时间(min)	4.051	4.18	4.43	4.22	4.367	4.363	4.35	
NO ₂ ⁻	峰面积	1.185	1.382	0.711	1.055	1.026	0.762	0.694
	峰高(μ S)	6.95	5.64	2.31	4.19	3.28	2.39	2.4
	柱效(N)	4698	2344	1416	2097	1374	1386	1609
保留时间(min)	5.52	5.7	5.96	5.787	5.92	5.912	5.89	
NO ₃ ⁻	峰面积	1.133	1.245	0.611	0.946	0.896	0.704	0.57
	峰高(μ S)	5.252	4.605	1.87	3.27	2.655	2.1	1.8
	柱效(N)	5252	3305	2210	2976	2122	2167	2429
保留时间(min)	8.502	8.63	8.896	8.67	8.9	8.915	8.884	
SO ₄ ²⁻	峰面积	1.692	1.873	1.09	1.52	1.51	1.197	0.99
	峰高(μ S)	6.604	6.139	2.89	4.63	3.93	3.155	2.71
	柱效(N)	8325	5712	3744	4974	3678	3863	4051

3.2 AS14A 色谱柱 (4mm) 上的测试结果

在 AS14A 色谱柱(4mm)上不同抑制器的分离效果见图 2。

在 AS14A 色谱柱(4mm)上的测试数据见表 2。

从测试结果可以看出,在 AS14A 色谱柱(4mm)上,A1 抑制器和 B1 抑制器的测试结果较好,尤其是 B1 抑制器的响应较大。

3.3 AS11-HC 色谱柱(4mm) 上的测试结果

在 AS11-HC(4mm)色谱柱上不同抑制器的分离效果见图 3。

在 AS11-HC(4mm)色谱柱上的实验数据见表 3。

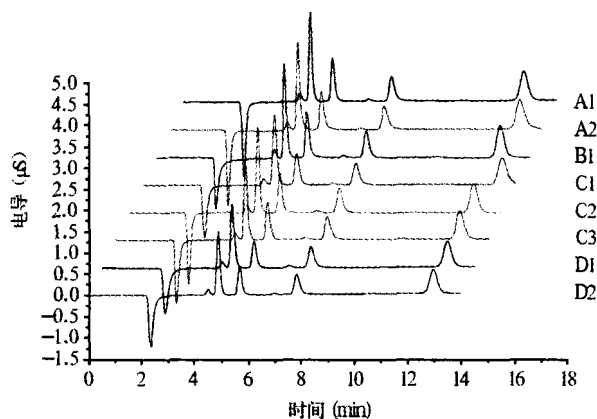


图2 AS14A 色谱柱(4mm)上不同抑制器的分离效果

表 2 AS14A 色谱柱(4mm) 上的测试结果

抑制器	A1	A2	B1	C1	C2	C3	D1	D2
电流(mA)	50	50	50	50	40	40	50	50
背景(μS)	23	22.6	23.3	21.3	22.4	22.4	22.4	21.7
柱压(kPa)	13058	11721	11617	12362	12362	12548	12204	12569
保留时间(min)	4.76	4.82	4.81	4.93	4.82	4.87	4.89	4.88
Cl^-	峰面积	0.295	0.332	0.320	0.291	0.297	0.261	0.231
	峰高(μS)	2.07	2.05	2.22	1.54	1.98	1.49	1.47
	柱效(N)	8206	6627	7851	4639	7049	5551	5341
	保留时间(min)	5.60	5.69	5.64	5.76	5.65	5.71	5.70
NO_2^-	峰面积	0.175	0.185	0.187	0.154	0.168	0.129	0.125
	峰高(μS)	1.01	0.90	1.06	0.72	0.94	0.63	0.67
	柱效(N)	7601	6158	7210	4959	6836	5796	6454
NO_3^-	保留时间(min)	7.82	8.04	7.86	7.98	7.89	7.95	7.84
	峰面积	0.140	0.150	0.150	0.134	0.141	0.128	0.112
	峰高(μS)	0.57	0.54	0.63	0.48	0.57	0.48	0.45
	柱效(N)	7227	6242	7299	5789	7002	6373	6264
SO_4^{2-}	保留时间(min)	12.77	13.19	12.89	13.47	12.92	12.90	12.93
	峰面积	0.232	0.261	0.258	0.236	0.237	0.233	0.214
	峰高(μS)	0.68	0.67	0.76	0.62	0.68	0.66	0.55
	柱效(N)	9193	8338	9495	8251	9193	8681	8765

从测试结果可以看出,在 AS11-HC(4mm) 色谱柱上,抑制器 C2 的柱效最好,但抑制器 B1 的灵敏度最高,显示了不同淋洗液体系对不同抑制器的性能有很大的影响,值得关注。

3.4 抑制容量的测定

将抑制器连接在 Dionex 320 + RFC-30 系统上,设定抑制电流为 100mA,逐步提高 KOH 浓度,每次改变浓度后停留 15min 以上,直至浓度提高到无法抑制为止,测定 100mA 下的最大抑制容量。

同时测定实际可抑制的最大容量,用 RFC-30 调节产生的 KOH 浓度,并加大电流,观察能否抑制高达 100mmol 的 KOH,这时抑制电流一般在 200mA 以

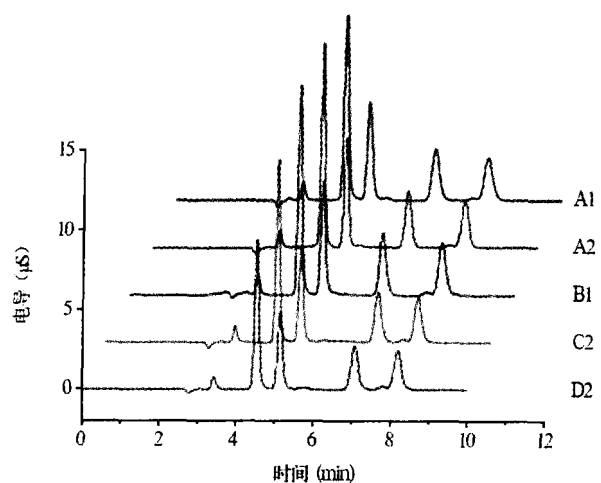


图 3 AS11-HC 色谱柱(4mm) 上不同抑制器的分离效果

表3 AS11-HC色谱柱(4mm)上的测试结果

抑制器	A1	A2	B1	C2	D2	
电流(mA)	60	60	60	60	65	
背景(μ S)	2.3	2.3	2.6	2.4	2.4	
柱压(kPa)	10142	11659	10501	9880	11218	
保留时间(min)	4.38	4.41	4.41	4.46	4.53	
Cl ⁻	峰面积	1.632	1.611	1.743	1.414	1.293
	峰高(μ S)	11.27	12.65	13.17	11.27	9.40
	柱效(N)	6104	8345	7637	8467	7420
保留时间(min)	4.99	5.02	5.02	5.07	5.15	
NO ₂ ⁻	峰面积	0.996	0.948	1.096	0.866	0.757
	峰高(μ S)	6.00	6.74	7.11	5.99	4.82
	柱效(N)	5928	8409	7608	8390	7430
保留时间(min)	6.69	6.63	6.57	7.04	7.08	
SO ₄ ²⁻	峰面积	0.738	0.721	0.805	0.648	0.596
	峰高(μ S)	3.17	3.60	3.98	3.10	2.75
	柱效(N)	5402	7431	7014	7518	7095
保留时间(min)	8.06	8.10	8.10	8.09	8.19	
NO ₃ ⁻	峰面积	0.642	0.675	0.758	0.616	0.528
	峰高(μ S)	2.53	6.01	3.32	2.79	2.41
	柱效柱效(N)	6359	8784	8375	8988	8964

上。每次改变浓度后停留 15min 以上,直至浓提高到无法抑制为止。抑制容量测定结果见表 4。

表4 抑制容量

抑制器	A1	A2	B1	C2	D2
电流-100mA	50mmol	47mmol	40mmol	45mmol	48mmol
最大电流(mA)	215	200	215	210	210
最高浓度(mmol)	100	100	100	90	95

3.5 基线噪声

通过变色龙软件计算噪声,其平均噪声见表 5。由于抑制器新旧不同(大多是新的),所以测试结果并不能完全代表产品的实际水平。OH⁻体系由于

背景低,整体噪声水平低于碳酸盐。另外我们发现,国产新抑制器噪声水平很低,但随着使用时间延长噪声就会增大,而进口抑制器(B)性能比较稳定。

4 讨论

4.1 稳定性

(1) 在相同仪器条件下,对不同类型抑制器进行测试,可以判断不同厂家抑制器性能的优劣。在进行测试时,抑制器必须活化完全,这往往需要很长时间,尤其是新抑制器。另外,当碳酸盐体系(CO₃²⁻/HCO₃⁻)转换成 OH⁻体系时,由于树脂上碳

表5 噪声检测结果

(μS)

抑制器	A1	A2	B1	C1	C2	C3	D1	D2
AS14A(3mm)	0.004	0.001	0.003	0.003	0.004	0.004	0.001	0.001
AS14A(4mm)	0.004	0.001	0.004	0.004	0.006	0.003	0.001	0.002
AS11-HC(4mm)	0.002	—	0.0004	0.0006	0.0004	0.006	—	0.002

酸盐残留的影响,国产抑制器的首次再平衡时间比进口抑制器(不用树脂,用导电膜)要长得多,但反过来则影响小得多。

如果平衡不完全,虽然保留时间不变、噪声不变、基线稳定,但峰面积会不断增加,峰高增加,柱效也会增加,峰面积变化可高达50%以上,使测试结果不可靠。国产抑制器的这种特点是由于填装了树脂的缘故。

(2)抑制器开机的平衡时间是抑制器性能好坏的重要指标,但抑制器的平衡时间受到很多因素的影响,而且有个体差异,很难给出具体的数据。我们经过长时间的平衡测试,在比较理想的状态下,比对了尽可能多的连续使用的抑制器。新开机时,进口抑制器(B)在1h内能稳定,而国产的抑制器(C,D)要1~2h才能稳定。

在不经常使用的情况下,尤其是放置一段时间后,国产抑制器需要很长时间才能达到平衡,但平衡后,再次使用时平衡时间比较短。系统的稳定性,尤其是长时间的稳定性,国产抑制器与进口比较还是有一段差距。在碳酸盐和 OH^- 两个体系中, OH^- 体系的差距较小。这同树脂的结构以及工艺的稳定性有关,国内抑制器都是手工制作,存在很大的个体差异性。

4.2 灵敏度

不同抑制器由于其工艺的差别,在相同条件下,柱效和灵敏度是有差异的。保留时间短的,柱效相对高,被测离子的峰面积较大,峰高较高。测试结果表明,不同抑制器用于碳酸盐体系和 OH^- 体系时性能有差别。

国产抑制器大多用于碳酸盐体系,但用于 OH^-

体系的效果优于碳酸盐体系,这和国产抑制器采用树脂填料有关。

4.3 对色谱柱内径的要求

目前市场上见到的抑制器,除了戴安公司有能用于2mm色谱柱的抑制器外,其它厂家的抑制器大都不能满足3mm色谱柱的要求,更不能用于2mm的柱子。

细柱对抑制器的死体积提出了更高的要求。不过新改进的国产抑制器已能满足3mm甚至2mm柱子的要求,测试结果以后发表。

5 结论

上述抑制器有些是实验室试制产品(C和D),但基本反应了目前国产抑制器的实际水平。在国产抑制器中,相对而言,A质量最好,在常规分析上可以代替进口的抑制器,并没有大的问题。其它抑制器在国产仪器上应用也能满足基本要求。

我们考虑进一步对其它厂家的抑制器性能进行测试,从中发现问题,为抑制器性能的改善提供帮助。

参考文献

- 1 黄源,牟世芬,侯小平. 分析仪器, 2002, (2): 36-42
- 2 马惠昌,管军,管保真. 分析仪器, 2003, (3): 6-9
- 3 王慕华,郑云法. 丽水师范专科学校学报, 2003, 25(2): 34-37
- 4 段刚,姬泓巍,辛惠葵. 分析仪器, 2004, (3): 48-53
- 5 朱岩,王少明,施超欧. 离子色谱仪器. 北京: 化学工业出版社, 2007: 69-79

收稿日期: 2009-09-02

Testing and comparison of performances of ion chromatographic self-regeneration electric suppressors.
Shi Chaou, Zheng Ting, Liu Ju, Liu Xia, Zhang Weiwei (School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237)

The performances of eight kinds of self-regeneration electric suppressors were tested. Column efficiency, suppression capacity, etc, were compared. The preliminary results indicate that the domestic suppressors can be satisfactorily used in practical ion chromatographic analyses, and the performances of some suppressors are already near those of imported suppressors.

北分牌仪器

产品名称:SY-8100 高效液相色谱仪

产品描述:

科学合理的功能及结构设计,最大程度满足精密分析仪器实验所要求的准确度及重现性。

积木式的模块化设计,每一个模块均能单独使用,维护方便。

中文界面、功能强大的仪器反控及色谱数据处理工作站,使得仪器控制和数据处理浑然一体。

创新

高压输液泵采用电子脉动抑制技术,取代了传统的机械缓冲器,彻底解决了由于机械缓冲器频繁泄露所导致的重大故障。另外这一新技术的采用也使得输液系统的死体积降到了最低。

多波长紫外分光检测器波长定位方式直接由单片机通过控制光栅的转动来实现(即波长与光栅转角的正弦关系通过软件实现),取代了传统的正弦杆机构(单色仪),克服了丝杆传动的机械磨损及回差所带来的波长定位误差,也克服了误操作所导致的单色仪撞机事故。

反控及色谱数据处理工作站

- ◆ 完善的反控功能,可对包括柱温箱在内的所有部件参数控制和实时检测
- ◆ 中英文操作界面切换,操作简便
- ◆ 一次进样分析完成,可对色谱数据自动处理,得到完美谱图
- ◆ 后台操作功能,进样分析的同时可对工作站所保存的谱图进行再处理
- ◆ 对输液泵梯度程序和检测器波长时间程序进行设置
- ◆ 可自由设计报告界面
- ◆ 定时关机功能。

性能特点

- ◆ 先进的双柱塞串联式设计以及电子脉动抑制技术的采用,大大提高了高压输液泵的流量精度和重现性
- ◆ 全数字化的信号处理及先进的波长控制技术,使色谱数据的可靠性得到更有力的保障

制 造:北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司

地 址:北京海淀区温泉北清路 160 号

电 话:62403025(市场处)

网 址:www.bfrl.com.cn