

恒电流激励的离子色谱电导检测系统

陈华宾¹, 黄维雄², 胡荣宗^{2*}

(1 厦门大学信息科学与技术学院, 福建 厦门 361005;

2 厦门大学 化学化工学院化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 与常用的双电极、双脉冲激励方式不同, 本文设计一种四电极, 直流恒电流激励方式的新型离子色谱电导检测系统, 有效地简化了电路结构, 精确并且智能化地完成离子色谱信号的采集、放大、处理、谱图显示等功能。介绍了该检测系统的基本原理及硬件设计。实验结果表明系统运行良好, 测量结果准确。

关键词: 电导检测; 恒电流激励; 离子色谱

中图分类号: TG174

文献标识码: A

离子色谱方法自 1975 年提出以来, 已在工业生产、环境卫生、半导体、过程分析、生命科学、食品卫生、石油化工等领域获得广泛应用^[1]。电导检测是离子色谱最主要的检测模式^[2], 离子色谱电导检测器的制作涉及诸多学科的融合: 包括分析化学、电化学以及微弱信号检测、信号处理、计算机测量控制等技术。近年来用于毛细管电泳的电导检测器得到重视和开发^[3], 但用于离子色谱的电导检测器研究却鲜见报道。目前, 离子色谱仪的电导检测器多采用二电极、双脉冲或方波激励的方法^[4-5]。该方法的缺点在于: 1) 脉冲激励信号电路复杂。为了提高测量的准确度, 对双脉冲的幅度、频率及对称性等方面都提出很高的要求, 特别是脉冲频率要选得合适, 既要足够高, 以克服双层电容及电极极化的影响, 但如频率太高, 又可能导致分布电容不能被忽略; 再者极性相反的两个脉冲幅度和时间宽度都要对称, 否则扩大误差^[4]。2) 电导检测器电路无法脱离由交流激励转换为直流输出的复杂电路结构。3) 需要高信噪比的信号放大电路。针对这些不足, 本文提出了一种四电极, 直流恒电流激励方式的离子色谱电导检测系统, 将原来复杂的交流激励的电导检测系统改为简单的直流激励的电势差检测系统。

1 检测池结构

恒电流激励, 四电极离子色谱电导检测系统的结构如图 1 所示: 四电极电导池由阳极室、阴极室和检测室 3 部分组成。阳极室、阴极室内置工作电极并设有流动溶液的入口和出口; 检测室内置有 1 对检测电极也设有流动溶液的入口和出口; 阳极室与检测室之间, 阴极室与检测室之间用离子交换膜隔开。工作流程如下: 被测溶液先流经检测室然后进入阳极室, 再流经阴极室最后作为废液被排除。设于阳极室和阴极室内的工作电极外接恒电流源, 将设定的恒电流引入电导池, 使恒电流 I 流经检测室内的被测溶液; 处在检测室内的一对检测电极外接高输入阻抗的电势差采样电路, 直接采集恒电流源激励下该对检测电极间溶液电阻的直流电势差 V , 据欧姆定律:

$$R_x = V / I$$

从测得的检测电极的电势差可以得出检测电极间被测的溶液电阻 R_x (或电导 G_x)

2 检测原理

2.1 直流恒电流激励的等效电路

上述四电极电导检测池可用图 2 的等效电路

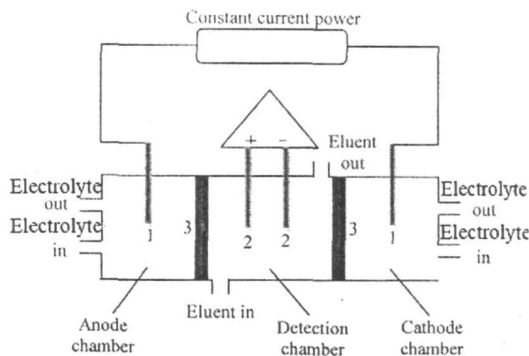


图 1 恒电流激励,四电极离子色谱电导检测池结构示意图

1. 电解电极; 2. 检测电极; 3. 离子交换膜

Fig 1 The sketch of conductivity cell with four electrodes applying constant current source

1. electrodes of electrolysis, 2. electrodes of detection, 3. ion-exchange membranes

表示. 以直流恒电流为激励信号, 据 $Z = \frac{1}{\omega \cdot C}$ 则等效电路中电容的阻抗 Z 趋于无穷大, 电容对于直流电流为开路. 图 2a 的等效电路可简化为一系列电阻的串联, 如图 2b 所示, 以直流恒电流作为激励信号即可消除电路中双层电容, 极间电容等电容性元件对被测溶液电阻 R_x (或电导 G_x) 测量的影响.

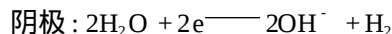
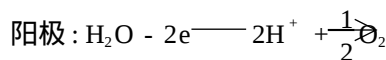
2.2 独立的工作电极与检测电极

常规的二电极电导检测系统是将施加激励信号 (电势差或电流) 的电极与采集表征被测溶液电阻 (或电导) 信号 (电流或电势差) 的电极同由一对电极承担. 由于施加激励信号的电极有外电流流过, 必然引起电极极化, 歪曲了被测溶液电阻 (或

电导) 的信号, 降低了采集的准确性. 若以直流电为激励信号, 信号的歪曲就更为明显. 本文将施加恒电流的电极与采集表征被测溶液电阻 (或电导) 信号的电极分别由两对电极承担 (见图 1). 其中一对工作电极将设定的直流恒电流引入电导池使流入检测室的被测溶液流过恒定电流. 另一对检测电极则采集恒电流下两检测电极间被测溶液电阻 (或电导) 的电势差并将它送入高输入阻抗的电势差采样电路. 由于检测电极几乎没有外电流流过, 避免了电极极化对测量的影响, 从而两电极间的电势差即能真实地表征恒电流下两电极间的被测溶液电阻 (或电导) 的电势差, 提高了测量的准确性.

2.3 被测溶液与电解液的隔离

以直流恒电流为激励信号, 必然导致工作电极上产生电解反应. 如:



以上由于四电极电导检测池中检测室与阴、阳极室间被阳离子交换膜隔离, 被测溶液先被引入检测室, 接着流向阳极室, 再流向阴极室. 检测室与阴、阳极室的隔离及被测溶液流向的设计使得电解产物 (例如 H_2 , O_2) 不会污染被测溶液. 尽管阳极室、检测室、阴极室间存在着离子通道 (在抑制式的阴离子色谱检测器中是 H^+ 通道), 但离子的通过并不影响被测溶液的组成与浓度.

3 系统硬件组成及工作原理

图 3 为系统硬件原理框图. 该系统硬件由恒流

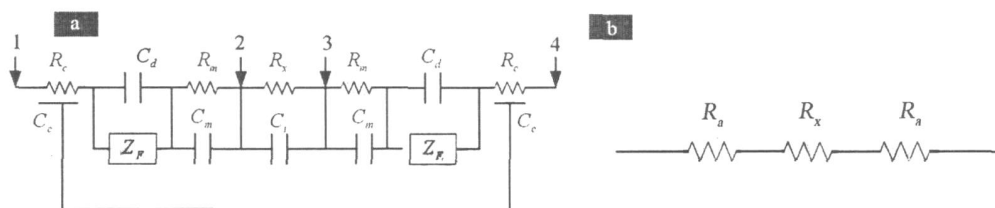


图 2 恒电流激励四电极离子电导检测池 (a) 及其简化的 (b) 等效电路

a C_d 双层电容; Z_F 法拉第阻抗; R_m 膜电阻; C_m 膜电容; R_x 二检测电极间的电阻; 1, 4, 工作电极; 2, 3, 检测电极;
b R_a 电极室的电阻及膜电阻之和; R_x 二检测电极间的溶液电阻

Fig 2 The equivalent circuit (a) and simplification of which (b) for conductivity cell with four electrodes applying constant current source

a C_d double layer capacitance, Z_F Faraday impedance, R_m membrane resistance, C_m membrane capacitance, R_x resistance between two detecting electrodes; b R_a Summation of the resistance of electrolyte chamber and membrane, R_x Solution resistance between both the detection electrodes

源电路,放大器,信号调理电路,A/D采集以及单片机系统组成,单片机是整个控制的核心.工作过程是:首先,单片机控制恒流源电路D/A输出,通过提高D/A的位数,就可以提高恒流源的精度.与方波交流激励法相比,四电极恒流源激励电路结构大大简化了.恒流源电路发生的恒定直流电流通过电导池,在电导池检测室的两检测电极于被测溶液间产生电势差,通过放大器完成对电势差直接采样,省去了由交流激励转换为直流输出的复杂电路,也省去了以电势差为激励信号时必须设置的电流—电势差信号转换电路,简化了检测系统的电路结构.同时,在此一信号前端,用高输入阻抗,高性能的仪表放大器作为前置差分放大电路^[6],使用高输入阻抗便可以忽略恒流源输往前置放大器的分流;其次,单片机控制着仪表放大器的增益,借助放大信号,抑制噪声获取更高的信噪比;接着,单片机控制A/D的采集,完成将电极电势差转换成数字信号;之后,单片机再把信号通过串口送到上位机色谱工作站,最终完成对信号的谱图绘制和分析.

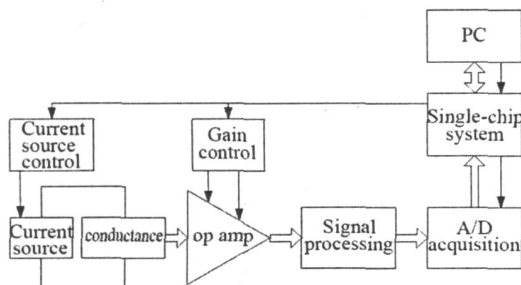


图 3 恒电流激励,四电极离子色谱电导检测池硬件系统结构

Fig 3 The configuration of hardware system for conductance cell with four electrodes applying constant current source

4 检测结果

仪器: D DEX company ICS—1500 离子色谱系统,厦门大学化学系 DZS-3型抑制器,直流恒电流检测池,Labnet ICS-1000工作站(厦门纳精分析仪器有限公司).

试剂:配制淋洗液用的 Na_2CO_3 , NaHCO_3 和 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 均为分析纯;

7种阴离子标准溶液均为实验室自行配制;溶剂为超纯水.

色谱条件:分析柱:Dionex AS 14;淋洗液:3.5 mmol/L Na_2CO_3 + 1.0 mmol/L NaHCO_3 ;流速:1.2 mL/min;抑制电流:35 mA;检测电流:2.0 μA ;进样量:25 μL .

联机检测 7种阴离子的色谱图如图 4所示.由图可见:该检测系统性能稳定,噪音小,能准确获取信号.通过适当的滤波处理,对氯离子的检测限达到 1 $\mu\text{g/L}$.

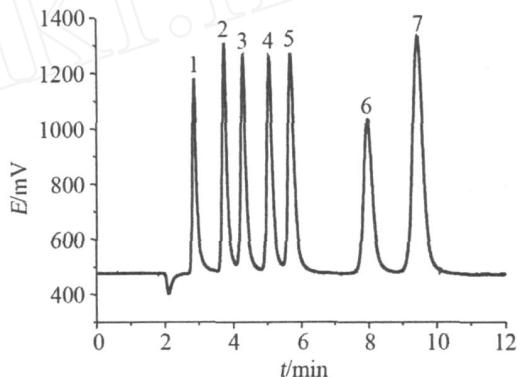


图 4 恒电流激励,四电极离子色谱电导检测池检测 7种阴离子谱图

Fig 4 The detection chromatogram of seven anions using conductance system with four electrodes applying constant current source

1. F^- : 5.0 mg/L, 2. Cl^- : 10.0 mg/L, 3. NO_2^- : 15.0 mg/L, 4. Br^- : 25.0 mg/L, 5. NO_3^- : 25.0 mg/L, 6. PO_4^{3-} : 40.0 mg/L, 7. SO_4^{2-} : 30.0 mg/L

参考文献 (References):

- [1] Mou Shi-fen (牟世芬), Liu Ke-na (刘克纳). Methods and applications of ion chromatography [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [2] Small H, Stevens T S, Bauman W C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection [J]. Analytical Chemistry, 1975, 47: 1801-1809.
- [3] Rosanne M Guijt, Christopher J Evenhuis, Miroslav Macka, et al. Conductivity detection for conventional and miniaturised capillary electrophoresis systems [J]. Electrophoresis, 2004, 25: 4032-4057.
- [4] Johnson D E, Enke C G. Bipolar pulse technique for fast conductance measurement [J]. Analytical Chemistry, 1970, 42 (3): 329-335.
- [5] Zhou Zhi-you (周志有), Lin Shui-chao (林水潮),

Wang Jian-hua (王建华), et al Conductivity detector based on square wave stimulation and pulsed sampling [J]. Analytical Instrumentation (in Chinese), 2000, 4: 17-21.

[6] Gao Guang-tian (高光天). The applied technique of instrument amplifier [M]. Beijing: Science Press, 1995.

A Conductance Detection System Applying Constant Current Source for Ion Chromatography

CHEN Hua-bin¹, HUANG Wei-xiong², HU Rong-zong^{2*}

(1. School of Information Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian China ;

2. Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Science of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Being different from bipolar pulse technique, a new type conductivity detection circuit system applying constant current source for ion chromatography was designed which effectively reduces the complexity of bipolar pulse technique, accurately and intelligently completes the signal amplification, collection, processing and spectrum displaying. In this article the detection principle and the hardware of the system were described and the experimental results with accurate and reliable measurements were shown.

Key words: constant current source; ion chromatography; conductimetric detection