

# 电化学自动再生阴抑制器 原理及应用

戴文彬

2009年7月10日

# 主要内容

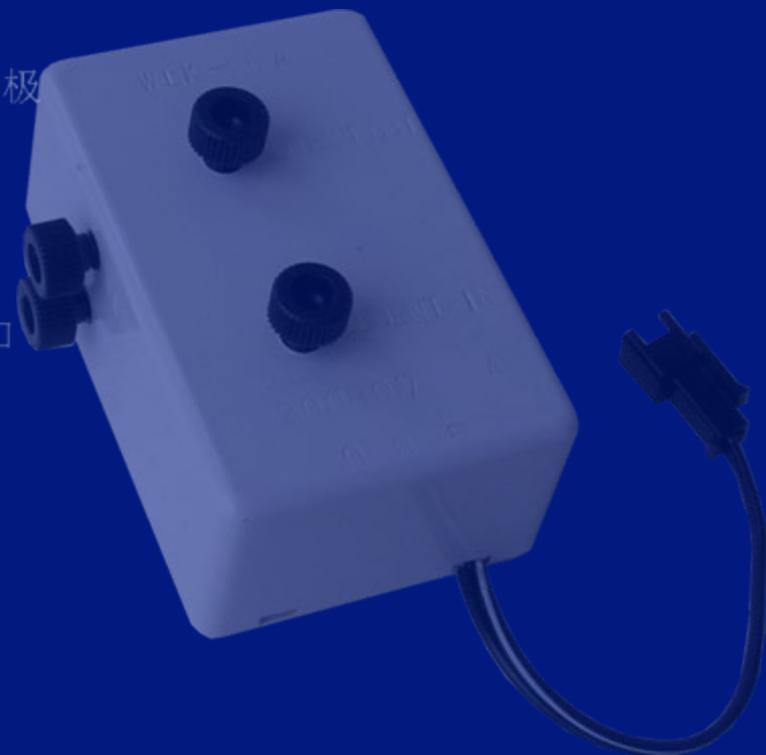
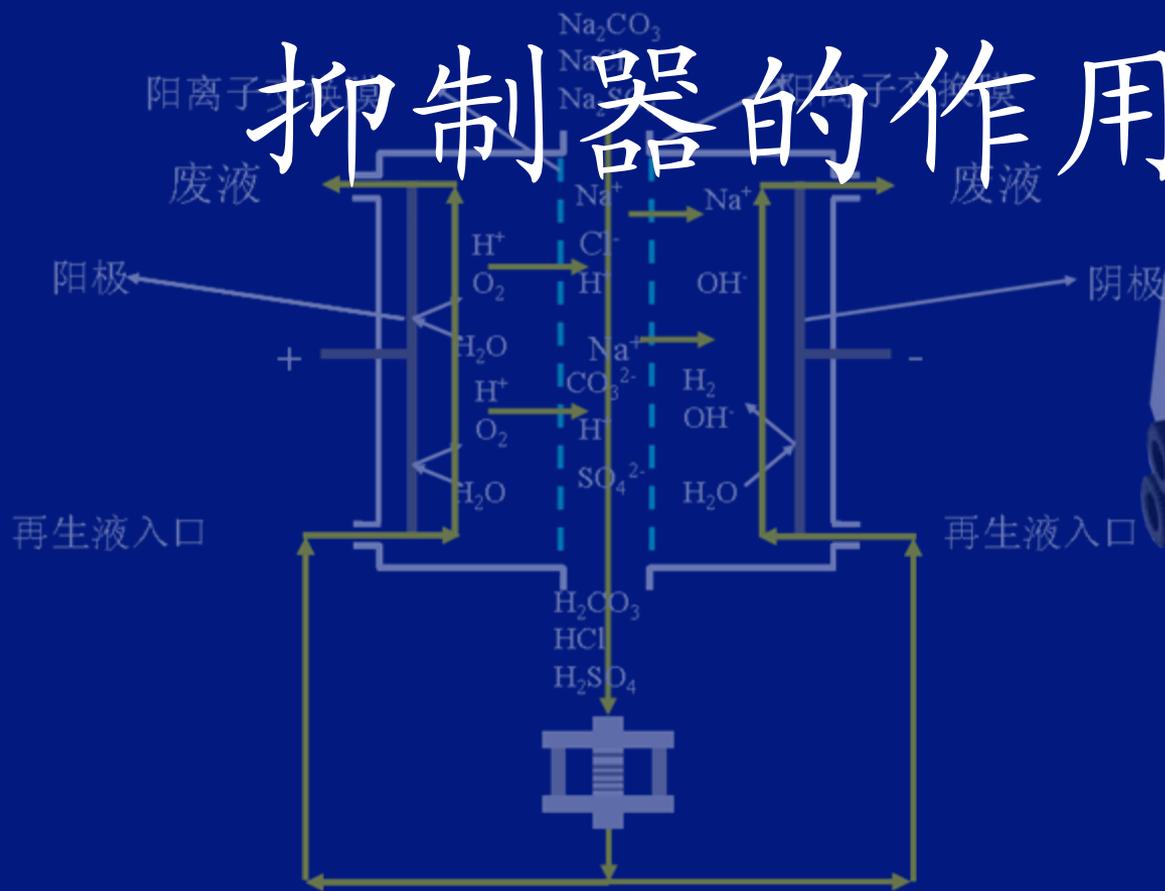
1. 作用及原理

2. 使用维护

3. 故障排除

4. 液相色谱改装成抑制离子色谱的应用

# 抑制器的作用及原理



# 抑制器的作用

柱后连接抑制器是离子色谱区别于液相色谱的特征之一

为什么离子色谱需要抑制器这一部件？作用是什么？

简单说就是：

降低背景电导，提高待测离子的灵敏度

## 如何实现

☺电导检测器属通用型检测器

各离子的峰高 = 离子电导 - 背景电导

☺如果能够提高检测离子的电导响应，降低背景电导，就可以提高检测灵敏度

如何提高待测离子的灵敏度？

如何降低淋洗液的背景电导？

在稀溶液中，待测离子的检测符合Kohlraush定律：

$$1/R = 1/1000 \times A/L \sum c_i \lambda_i$$

A-电极截面积

L-两极间距

$c_i$ -离子浓度

$\lambda_i$ -极限摩尔电导

由上式可知：

$A/L$ 的值是电导池的一个常数，待测离子的电导率，只与检测的离子的电导之和有关，检测离子的电导又与极限摩尔电导有关。

# 25°C时常见离子的极限摩尔电导

阳离子	cm <sup>2</sup> /(Ω·mol)	阴离子	cm <sup>2</sup> /(Ω·mol)
H <sup>+</sup>	350	OH <sup>-</sup>	198
Li <sup>+</sup>	39	F <sup>-</sup>	55
Na <sup>+</sup>	50	Cl <sup>-</sup>	76
K <sup>+</sup>	74	Br <sup>-</sup>	78
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71
Mg <sup>2+</sup>	53	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	80
Ca <sup>2+</sup>	60	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80

电导池检测的是阴阳离子的总电导，  
以  $0.1\text{mmol/LNaCl}$  溶液为例：

$$\text{电导} = 0.1 \times (50 + 76) = 12.6 \mu\text{ S/cm}$$

**设想1：** 如果能将  $\text{Na}^+$  以极限摩尔电导  
最高的  $\text{H}^+$  代替则：

$$\text{电导} = 0.1 \times (350 + 76) = 42.6 \mu\text{ S/cm}$$

电导提高了  $30 \mu\text{ S/cm}$ ，用于分离后的  
检测则大大提高了灵敏度

以阴离子分析为例，常用的淋洗液有：  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 等

都是强电解质，有极高的电导响应，有效的降低其电导可提高检测的灵敏度。

**设想2:** 如果将阳离子替代为H，则都成为了弱酸（ $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ），其电导极大降低。

以上两种设想通过抑制器都可以实现

早期抑制使用抑制柱，其反应如下：

☺OH-淋洗液

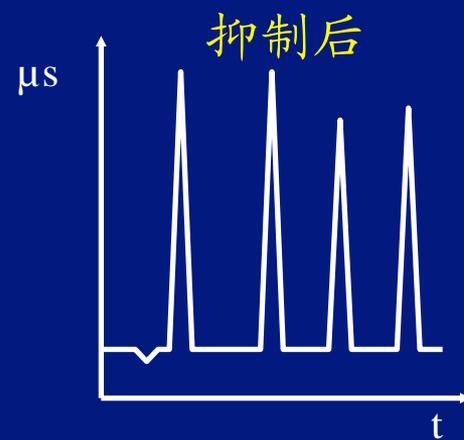
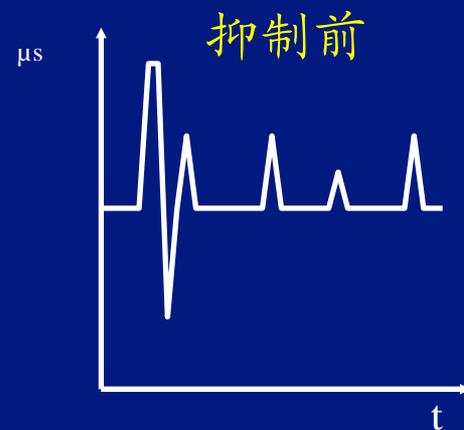
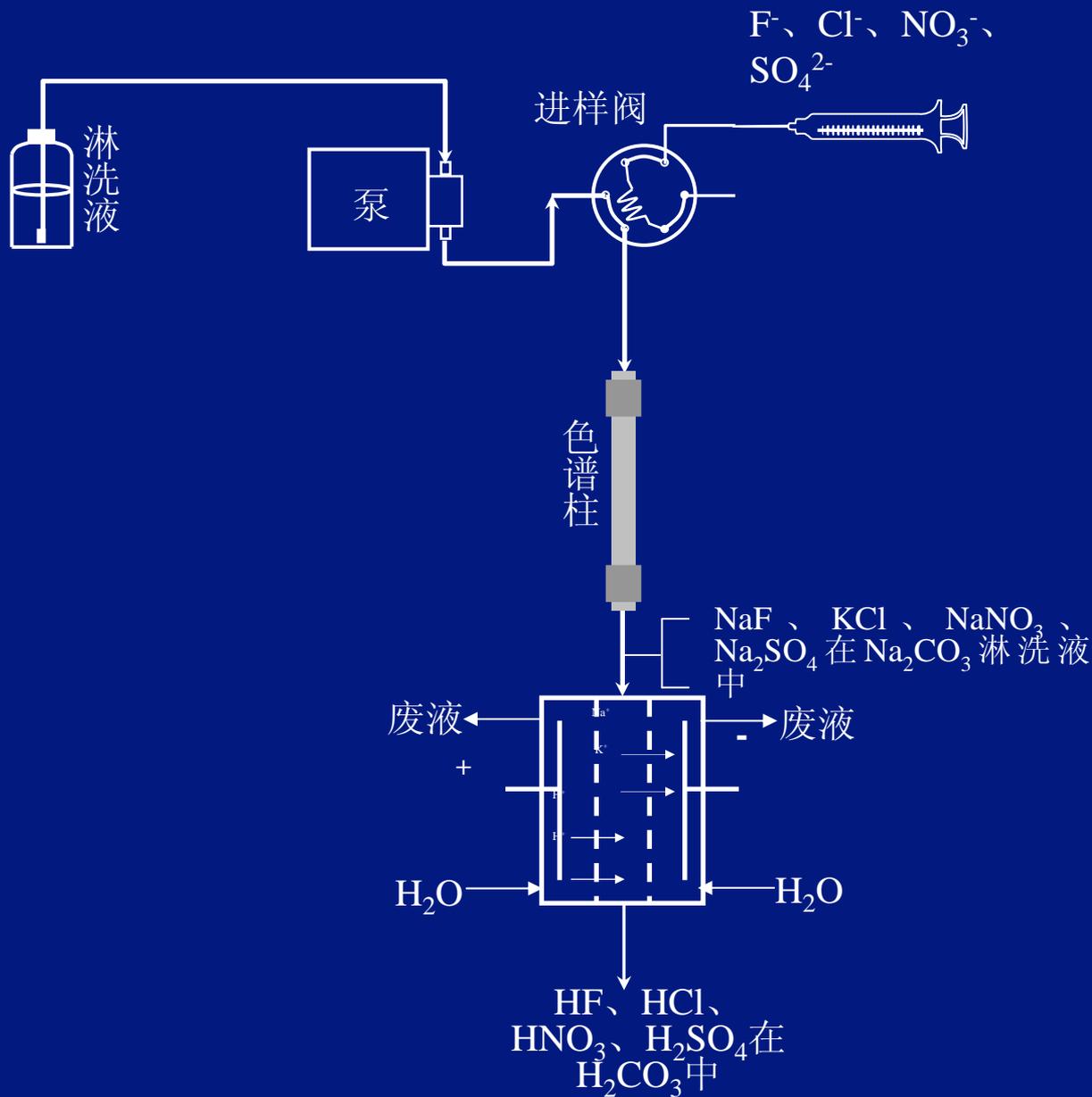


☺ $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ 淋洗液



☺待测离子（以Cl-例）





检测离子的电导提高，背景的电导降低，此时抑制器的作用体现出来：

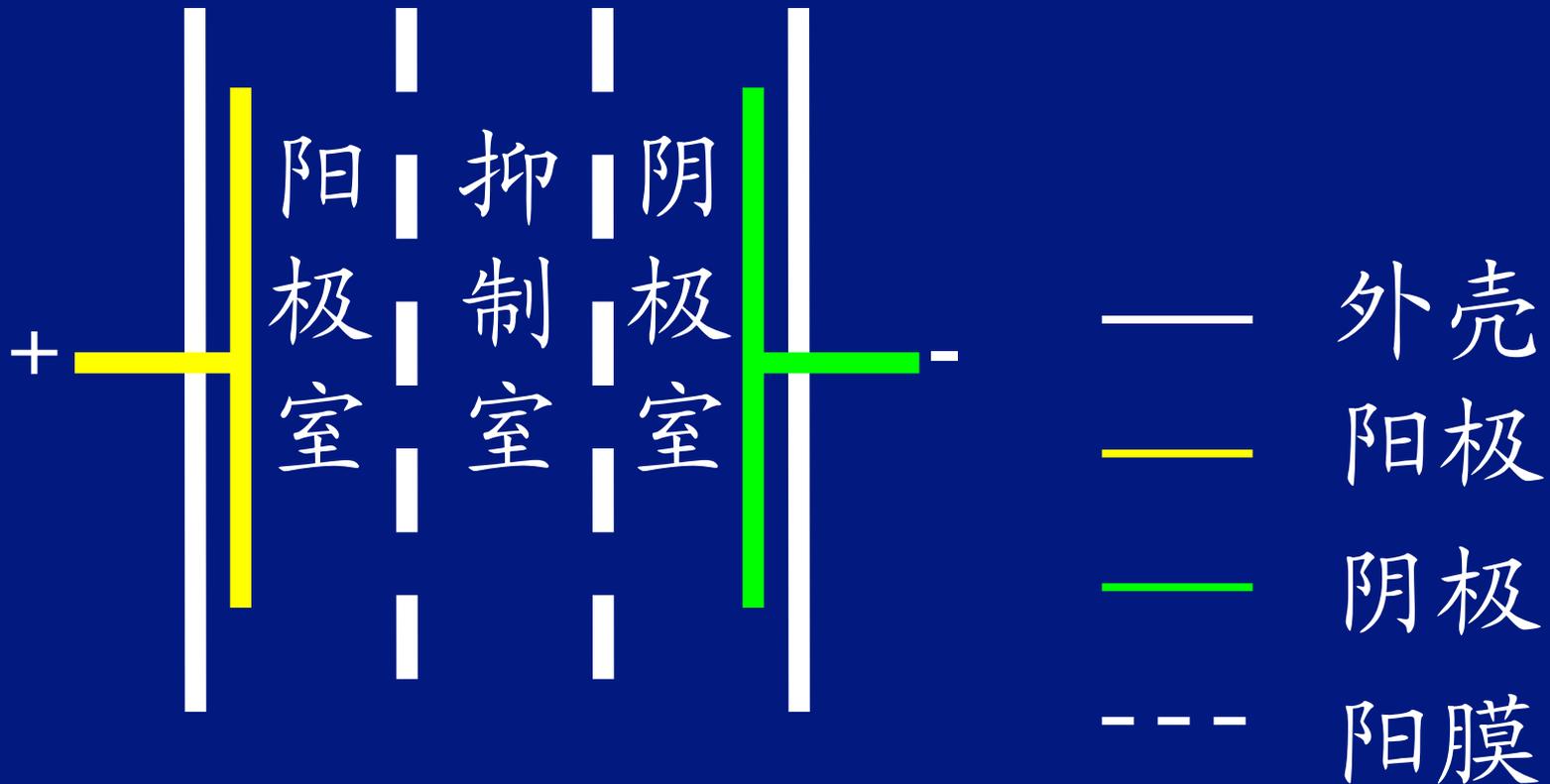
降低背景电导，提高待测离子的灵敏度

# 抑制器原理

是利用电场与离子交换膜的共同作用，使离子定向迁移、交换的原理，完成抑制过程，其再生液来自分析废液或外加水装置，可连续循环再生

# 抑制器结构

电化学自动再生抑制器由两张膜分为三个室，形成三明治结构



在阳极和阴极施加恒定的直流电流，水被电解，分别发生氧化和还原反应



☺阳膜是选择性透过膜，只有阳离子可以通过。

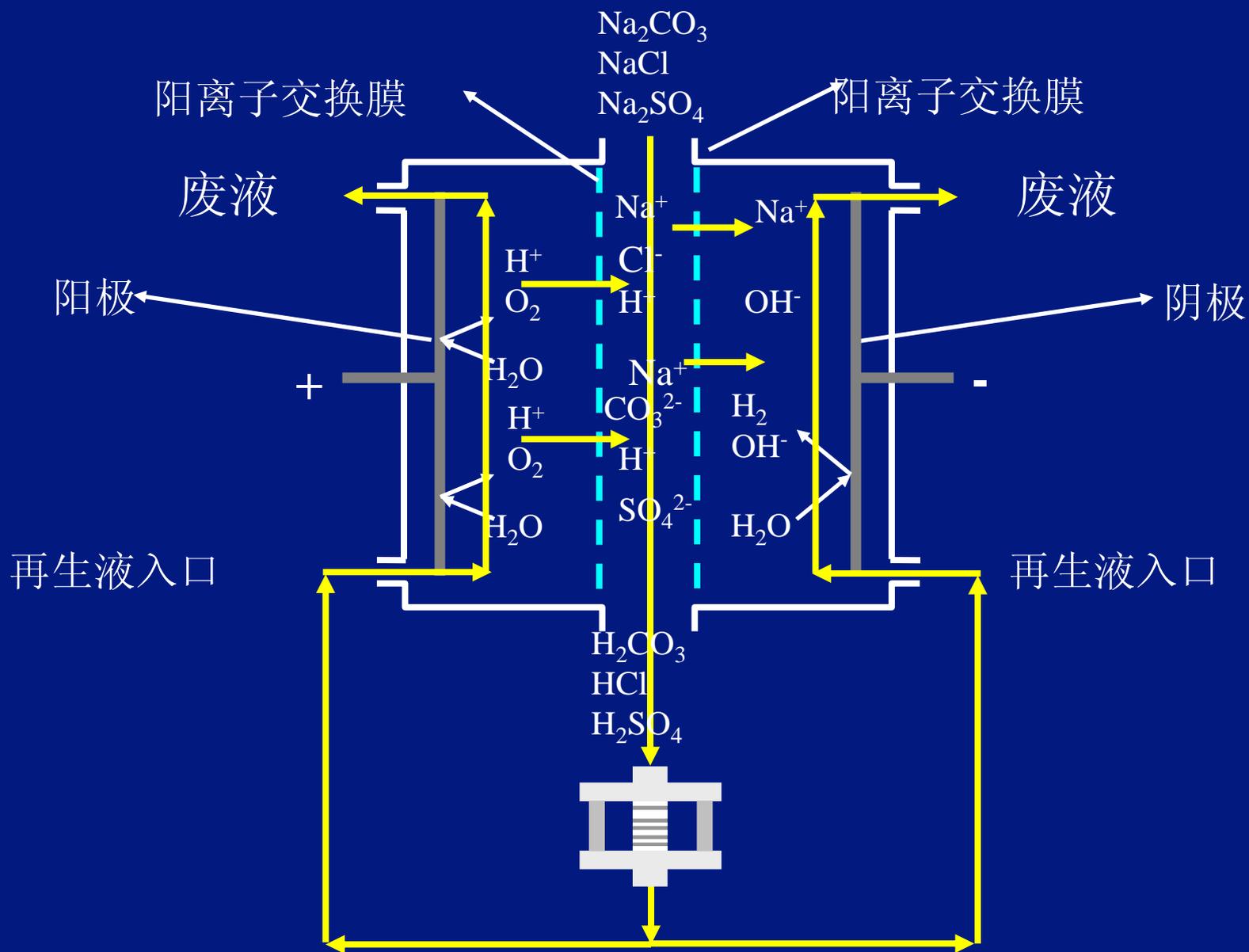
☺阳极室的 $\text{H}^+$ 向阴极方向移动，进入抑制室，与淋洗液中的 $\text{CO}_3^{2-}$ 或 $\text{OH}^-$ ，形成 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 或 $\text{H}_2\text{O}$ 等弱电解质。

☺抑制室中的阳离子，如钠离子向阴极移动，进入阴极室，与阴极电解水产生的 $\text{OH}^-$ ，形成 $\text{NaOH}$ 从废液排出。

再生液从哪里来？

检测废液：通过电导池的检测废液回流至再生室，提供电解水源

外加水装置：通过泵或气压将纯水压入再生室，提供电解水源。



☺抑制器的容量与流速和抑制电流大小有关

☺当流速确定，淋洗液浓度增加时，电流也应相应增加。

☺在淋洗液浓度和流速确定的前提下，抑制容量只与电流大小有关



# 电化学自动再生阴离子 抑制器的使用维护

以WLK-6A阴离子抑制器为例

# 认识WLK-6A阴离子抑制器



接电导池  
入口

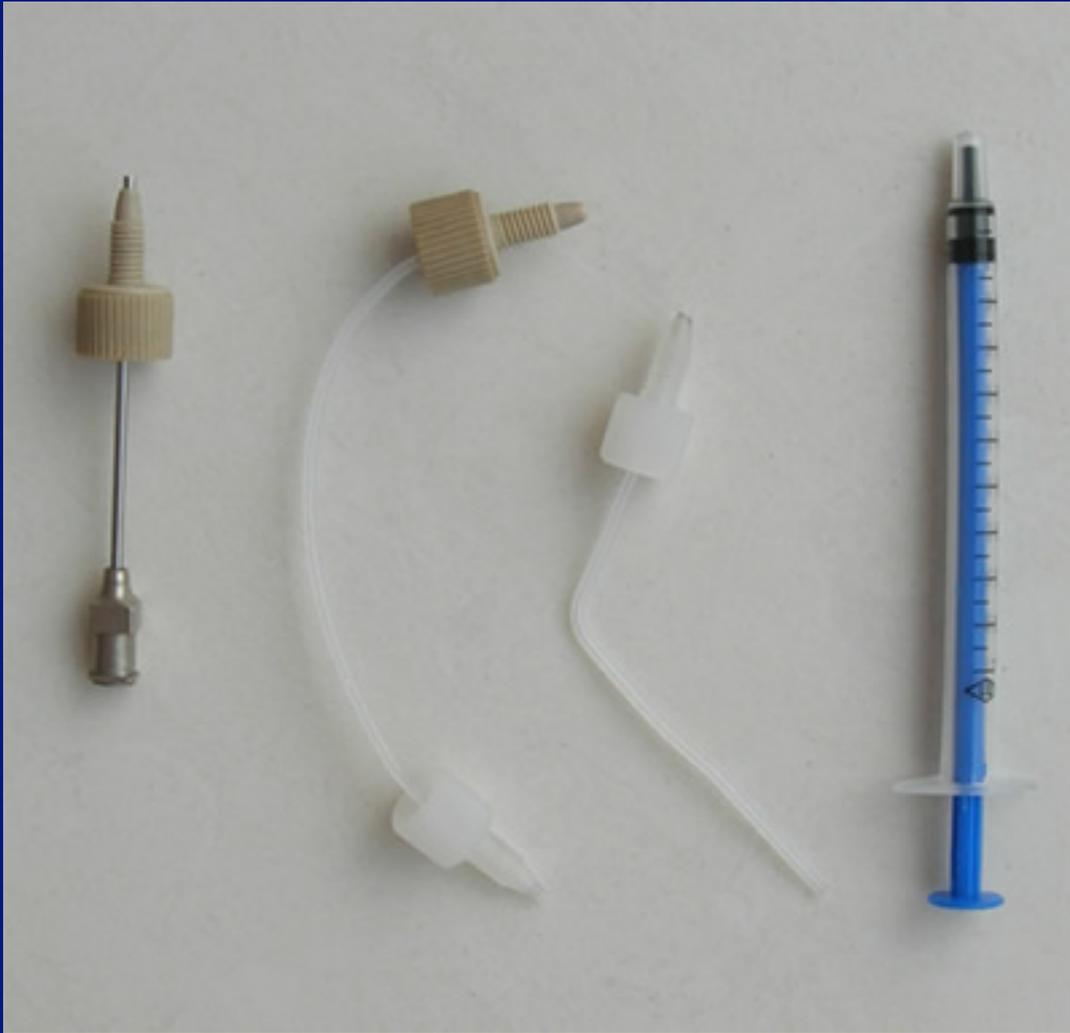
接色谱柱  
出口



接废液  
出口

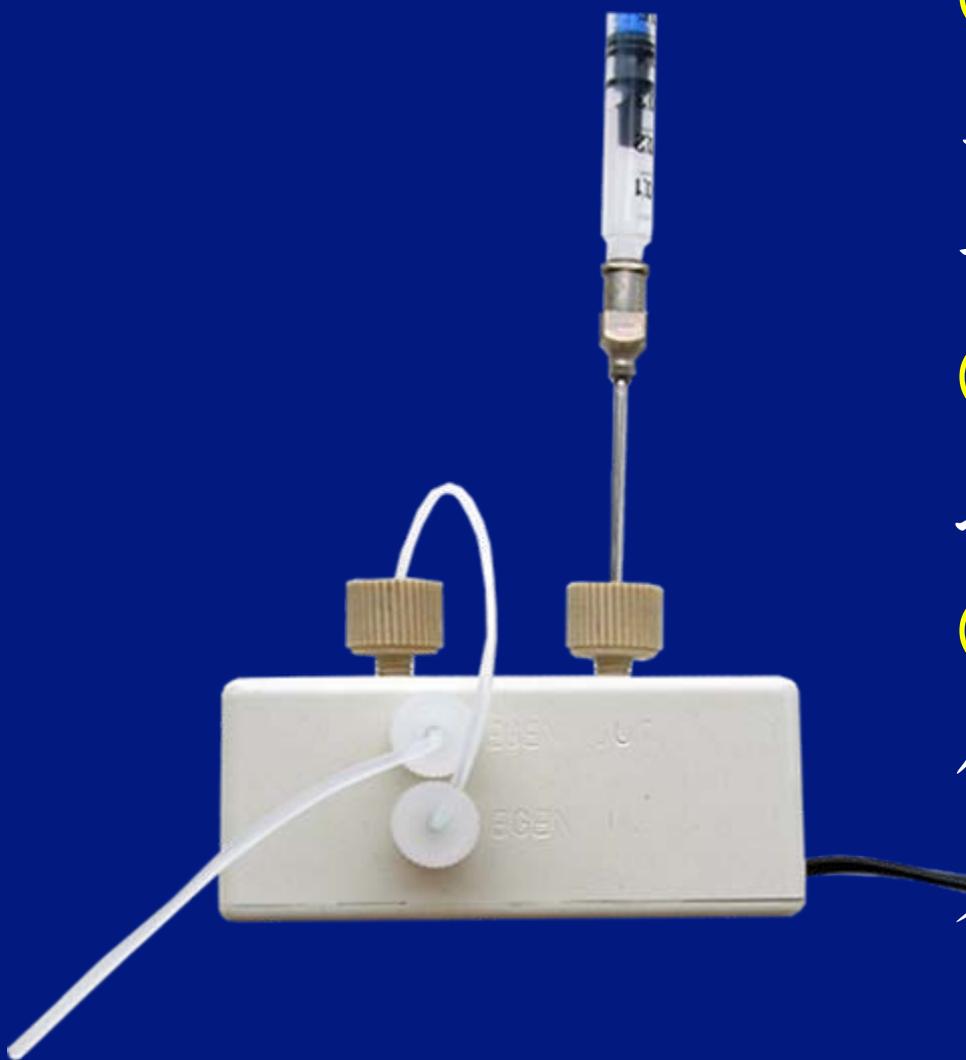
接电导池  
出口

# 抑制器的活化



## 准备

U形连接管	1根
针头	1个
1mL注射器	1个
废液管	1根



☺将ELUENT OUT  
与REGEN IN用U  
形管相连

☺REGEN OUT连  
接废液管

☺ELUENT IN连接  
针头和注射器，注  
入5mL纯水，将四  
口堵上静置20分钟

# 抑制器的连接和安装

ELUENT IN

接色谱柱出口

ELUENT OUT

接电导池入口

REGEN IN

接电导池出口

REGEN OUT

接废液管

安装时按以下顺序安装:

ELUENT IN  观察压力 ELUENT OUT

 观察压力 REGEN IN  观察压力 REGEN IN

安装过程连接一个接头观察一下系统压力变化, 压力高于1.0Mpa时, 应立即停泵检查是否有堵塞

# 电流的选择

电导值最低时的电流再加大5mA  
就是合适的电流

经过测试后总结出一个电流系数3,  
可按下式计算合适的电流:

电流=淋洗液中阳离子的摩尔数 × 流速 × 3

举例:

淋洗液:  $3.5\text{mMNa}_2\text{CO}_3-1.0\text{mMNaHCO}_3$   
混合溶液

流速:  $1.2\text{mL}/\text{min}$

$$\begin{aligned}\text{电流} &= (3.5 \times 2 + 1.0) \times 1.2 \times 3 \\ &= 28.8\text{mA}\end{aligned}$$

使用时取整, 加 $30\text{mA}$ 即可

# 注意事项

☹️安装使用的手紧接头，是10-32螺纹的PEEK材质接头。不可使用金属材质的接头。

☹️色谱柱再生时不要连接抑制器

☹️抑制器中没有液体通过时（停泵），请将抑制器电流设定为0，或关闭抑制器电源

☹️抑制器从仪器上拆下来保存时，一定要按活化的方法，在抑制器内注水，然后将4个接口用专用的堵头封堵

☹️样品应经过处理，去除重金属离子和有机物，未经处理的样品，直接进样会使抑制寿命缩短，严重的一针样品即可使抑制器损坏。

# 日常维护及保存

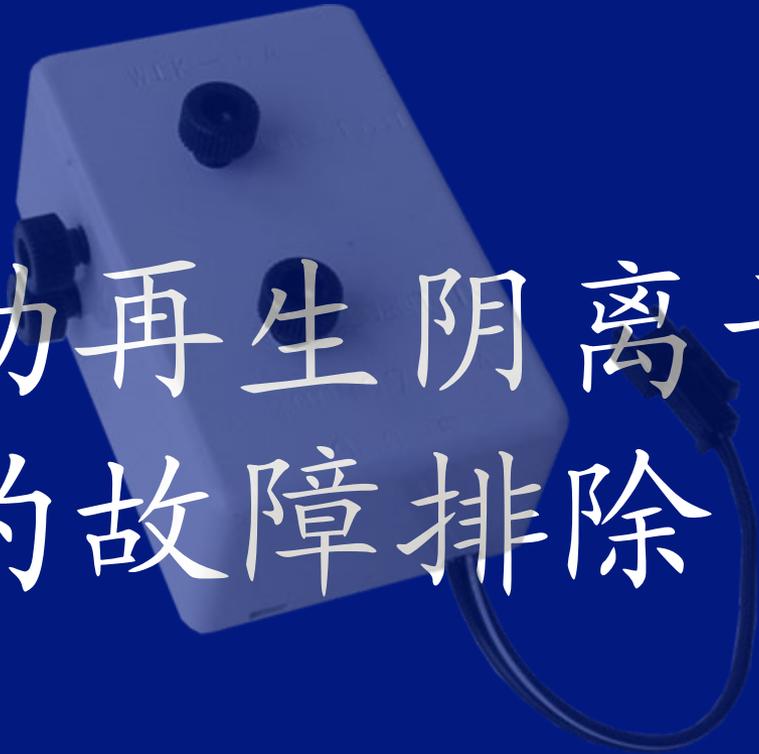
☺夏季时，室温较高，抑制器易滋生菌类，应至少每周冲一次水或淋洗液

☺冬季时，室温较低，注意不要将抑制器放在0℃以下环境中，易结冰。

☺春秋季节时，每二周冲一次水或淋洗液，以防止抑制器膜失水干裂

☺抑制器保存在5-40度环境中，湿度越大越好。

# 电化学自动再生阴离子 抑制器的故障排除



☺现象：抑制器自身压力高于平时使用压力，通常指超过1Mpa  
(145PSI)

☺原因：抑制器堵塞

☺解决方法：以1.0mL/min流速反冲

- 1.自ELUENT OUT向ELUENT IN反冲10分钟
- 2.自REGEN OUT向REGEN IN反冲10分钟

☺现象：加不上电流

☺原因：1.接触不良  
2.抑制器电源坏  
3.抑制器坏

☺解决方法：1.检查一下抑制器电源线与电源之间是否接触良好。

2.在抑制器电源上连接一个 $100\Omega$ 电阻，如仍加不上电流说明电源坏了

3.如果电源接触良好，电源没坏，说明抑制器坏了，只能更换了。

☺现象：背景电导高

☺原因：1.抑制电流太小了

2.淋洗液污染

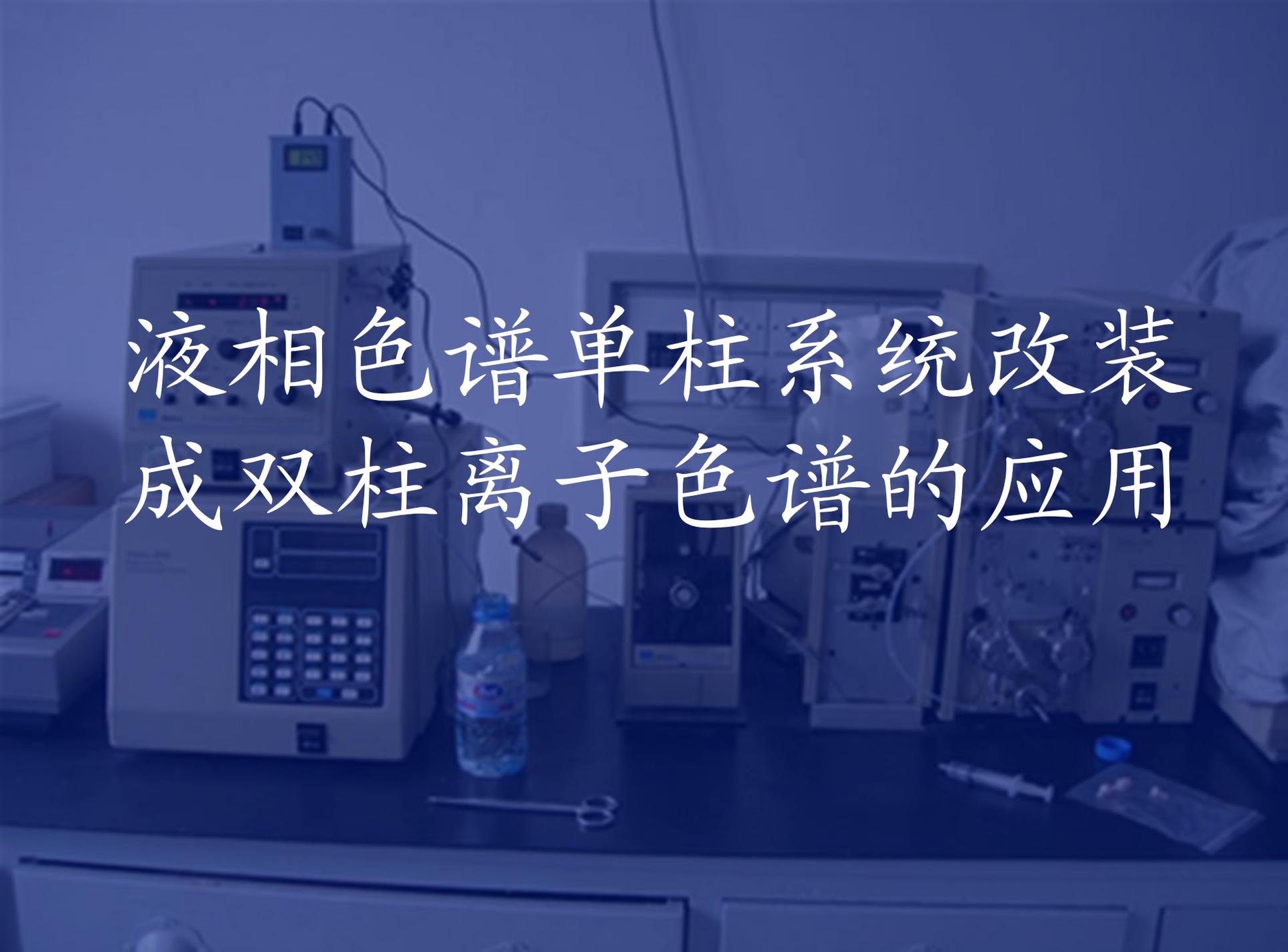
3.色谱系统进入了高电导物质

☺解决方法：1.重新计算合适的电流，  
加大电流

2.淋洗液中污染了其它离子，比如氯离子，其抑制产物是盐酸，电导就会高

3.通常是色谱柱中进入高电导物质，被慢慢洗脱出来，拆除色谱柱，只接抑制器排除一下。

# 液相色谱单柱系统改装 成双柱离子色谱的应用



什么是单柱法？

什么是双柱法？

## 单柱法:

低容量色谱分离柱

低浓度低电导淋洗液

不需要抑制器

柱后直接连接检测器

## 双柱法:

高容量色谱分离柱

分离柱后一根抑制柱或抑制器

可使用高背景电导淋洗液（抑制后为低电导）

单柱法改成双柱法是否可行？

☺液相色谱用户中，很多配了电导检测器，以单柱法来做离子色谱分析

☺使用低容量柱以葡萄糖酸钠、苯甲酸等为淋洗液

☺可做常量分析，其检测限较高，不适合低浓度样品的分析。

## 改装需具备条件:

1. 具有电导检测器
2. 离子色谱柱
3. 高压色谱泵
4. 进样器

只要具备以上条件，在柱后连接一个阴离子抑制器，以碳酸钠-碳酸氢钠混全淋洗液来代替单柱法淋洗液，即可完成改装

# waters液相的实际改装



仪器配置:

510泵

7725进样阀

430电导检测器

从以上配置看, 已经具备了主要的  
条件, 另外配置了

Chromix SAX10 250 × 4.6mm 色谱柱

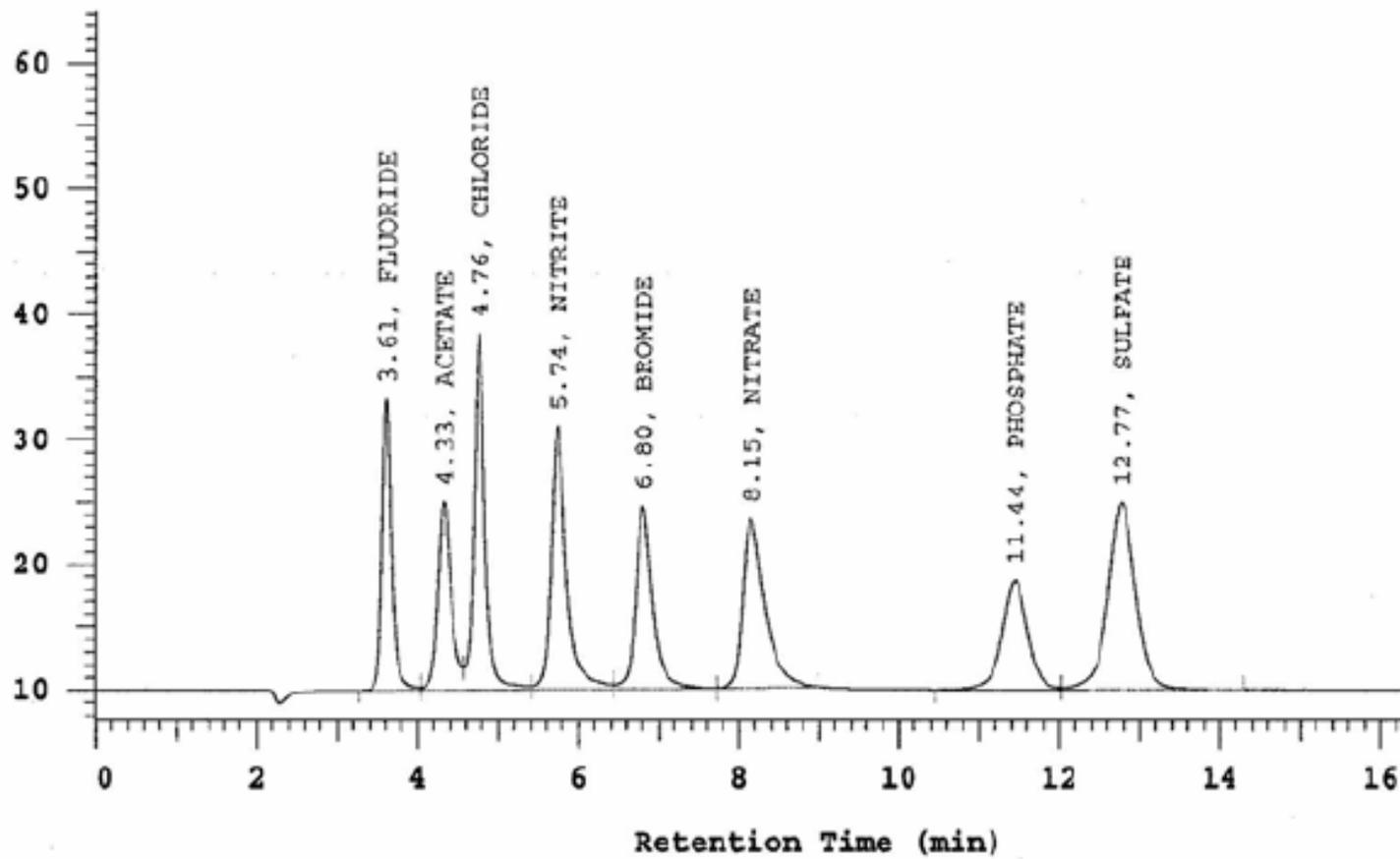
WLK-6A 阴离子自动再生抑制器

电导  
检测器

紫外  
检测器



Intensity (mV)



# 改装后的柱效比较

离子	柱报告	WLK-6A	抑制柱
F	5756	6630	4889
Cl	7064	6598	5311
NO <sub>2</sub>	5834	5058	3462
Br	6133	7676	4667
NO <sub>3</sub>	5026	4200	3994
HPO <sub>4</sub>	6514	7919	7194
SO <sub>4</sub>	7390	7928	7581

通过上面的数据可看出，液相改离子色谱是可行的

且使用WLK-6A阴离子抑制器时，柱效较高。

# 谢谢大家, 请提问

戴文彬

QQ: 106780590

MSN: dwbsemail@hotmail.com

博客: <http://sepublog.com/blog/?uid-8>

# 离子色谱相关QQ群

离子色谱1群（高级群）：8322724

离子色谱2群（高级群）：81052181

离子色谱3群（高级群）：81839666

山东离子色谱互助群：71536376