

2006-11-28

Column Thin-Layer Electrolytic Self-Regenerating Suppressor for Ion Chromatography

Wei-xiong HUANG

Rong-zong HU

Shu-chao WU

Dan-mei PAN

Recommended Citation

Wei-xiong HUANG, Rong-zong HU, Shu-chao WU, Dan-mei PAN. Column Thin-Layer Electrolytic Self-Regenerating Suppressor for Ion Chromatography[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(4): 439-441.

DOI: 10.61558/2993-074X.1769

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss4/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

柱状薄层离子色谱电自生式抑制器

黄维雄, 胡荣宗*, 吴述超, 潘丹梅

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

摘要: 设计一种新型的柱状薄层离子色谱电自生式抑制器. 采用多孔电极实现电极-电解液室一体化, 消除了电极-电解液室的电压降; 柱状薄层的抑制室结构规范了装配工艺并简化了结构, 提高其抑制器的性能.

关键词: 抑制器; 离子色谱; 电自生

中图分类号: O 658

文献标识码: A

自田昭武等^[1]提出离子色谱电化学抑制器以来, 离子色谱的关键部件——抑制器朝着电解水或电解检测后其尾液产生再生 H^+ 或 OH^- 离子的模式 (简称为电自生抑制器) 发展^[1-4]. 这类抑制器通常由装有电极和电解液的阴极室、阳极室和抑制室 3 部分组成. 设计电自生的抑制器应考虑以下问题:

1) 尽可能地降低工作电压, 以便减小电解过程的热效应. 同时也简化了电源电路;

2) 尽可能简化该器件的结构和装配工艺.

关于问题 1, 研究者们已经在设计上采用了各种措施来降低阴极室、阳极室的电压降: 例如电迁移式的抑制器^[1], 其于阴极室和阳极室分别注入较高浓度的酸或碱电解液, 借助电解液的高电导, 即可降低电极与抑制室的离子交换膜之间的电压降, 但缺点是要耗费大量的化学试剂, 况且不能利用电解水或者电解检测后的尾液来产生再生离子. 刘开录等^[2]于阴离子分析抑制器的阴极室和阳极室分别注入强酸型的阳离子交换树脂, 利用树脂的导电性来降低电极与抑制室离子交换膜之间的电压降. 这种做法不仅使用了离子交换材料, 而且复杂了阴极室和阳极室的结构, 更何况由于树脂的电阻, 而使得电极与抑制室的离子交换膜间仍然存在一定的电压降. 一种改进的电自生离子色谱抑制器在设计时虽已注意到尽可能地降低电极与抑

制室离子交换膜之间的电压降^[3], 但它的结构是尽量使电极接近抑制室两侧的离子交换膜, 为了给电解液留有一定的存放空间同时使电解时的气体产物 (O_2 , H_2) 有一个流畅的排放空间, 其于电极与抑制室离子交换膜之间隔有再生液栅网, 从而无法实现电极-离子交换膜直接接触, 再生液栅网的引入也复杂了电极室的结构. 本文设计一种新型多孔电极作抑制器电解电极, 集电极与电解液室于一体, 实现电极与离子交换膜之间的直接接触, 从而降低了抑制器的电解电压. 关于问题 2, 最好的解决办法是设计新型的抑制器结构, 克服原有平板型结构存在装配困难的缺点. 在 1999 年的国际离子色谱会议上, Small H 提出一种圆柱结构的离子色谱抑制器^[3], 主要是从逆流的原理进行论述, 但没有正式论文发表. 本文提出一种柱状薄层结构的新型电自生离子色谱抑制器, 简化和规范了抑制器的装配工艺, 同时也提高了抑制器的某些性能.

1 柱状薄层电自生离子色谱抑制器的结构

1.1 多孔电极

多孔电极结构如图 1 示意, 该电极由贵金属粉末经高温烧结而成, 整个电极存在许多孔隙, 孔内的空间成为电解液的存放空间, 孔间相通的通道为电解产生的气体提供了排放通道.

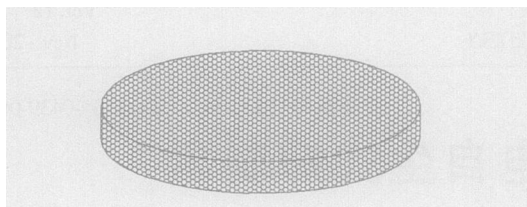


图 1 多孔电极示意

Fig 1 Sketch map of the porous electrode

1 2 抑制器装置

图 2 是柱状薄层模式的电自生离子色谱抑制器的结构及其电解流程示意。抑制器由 3 个薄柱形腔室组成: 1) 阴极和阴极电解液薄层腔室, 腔室为圆形, 嵌有薄层多孔电极; 2) 阳极和阳极电解液室结构与阴极和阴极电解液室相同; 3) 由薄圆柱腔室构成抑制室, 室内填有离子交换材料。

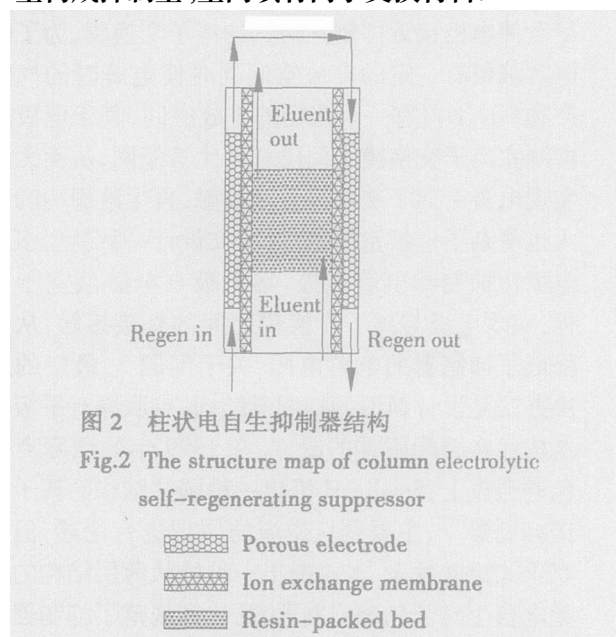


图 2 柱状电自生抑制器结构

Fig.2 The structure map of column electrolytic self-regenerating suppressor

-  Porous electrode
-  Ion exchange membrane
-  Resin-packed bed

2 结果与讨论

2 1 电极电解液室的集成化

通常, 电化学式离子色谱抑制器的电解电极多使用实心棒状电极或者平板电极或平板穿孔电极。电极的作用只是施加电场, 引入电解电流。为了电解的正常运行, 这里电极与电解液室是两个部件, 以便给电解液腾出一个存放空间, 同时使电解产生的气体有一个排放空间, 因而该电极不能无限地接近抑制室两侧的离子交换树脂膜, 也不能使用电导率很低的纯水或检测后的尾液作为电解液, 否则电极与抑制室离子交换膜之间的微小距离会在通电时产生很高的电压降, 使抑制器无法正常电解。但

如使用多孔电极, 便可以将电极与电解液室集成为一体化的结构, 使电极直接贴近抑制室两侧的离子交换树脂膜, 大大降低了抑制器的工作电压。同时还可以使用电导率很低的纯水或检测后的尾液作为电解液, 实现电自生的抑制模式。

2 2 柱状薄层抑制器的优点

通常的电迁移, 电自生离子色谱抑制器^[1,5]的抑制室大都采用平板流线型结构。该结构不具有通常圆柱形色谱柱所具有的流体力学特征。往室内填充离子交换材料时受结构的限制, 操作困难, 且不规范, 柱状薄层抑制室具有流体均匀, 死角少等优点。重要的是该结构装配工艺简单, 可以使用通用规范的装柱工艺。

2 3 柱状薄层结构的选择

抑制器两电极间的工作电压是抑制器一个非常重要的参数。在同一电解电流下, 过高的工作电压将导致抑制器的热功率大。这样, 虽然能使抑制器起自恒温作用, 但过高的热效应易使其壳体受热变形, 降低抑制器的寿命, 也导致较大的基线漂移。通常情况下, 工作电压越低越好。表 1 给出对相同内径 (如 5mm), 抑制室的厚度越薄, 工作电压越低。考虑兼顾抑制容量, 抑制室的厚度也不宜过薄。

表 1 不同厚度的柱状抑制室与电解电压关系

Tab 1 Relationship between the electrolysis voltage and column suppression compartments with different length

The diameter of column suppression compartment /mm	The thickness of column suppression compartment /mm	The electrolysis voltage between electrodes /V
5	14	24.5
5	12	17.4
5	10	15.9
5	7	10.9

2 4 与平板薄层抑制器的性能比较

通常的平板薄层结构 (DZS-1)^[5]的电自生抑制器虽然抑制容量较大, 但是死体积也较大, 而且加工工艺复杂; 柱状薄层电自生抑制器 (DZS-2) 的抑制容量较小, 但其突出优点是死体积很小, 加工工艺也简单许多。分别将平板薄层抑制器 (DZS-1) 和柱状薄层抑制器 (DZS-2) 接入离子色谱系统进行联机实验, 在相同的色谱条件下检测 Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等 6 种离子, 得到的色谱图如图 3 所示。

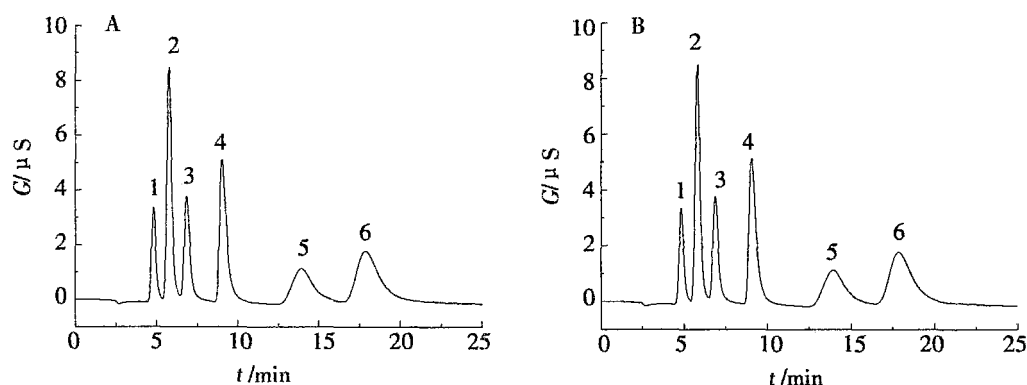


图 3 使用 DZS-1(A)和 DZS-2(B)的 6 种阳离子色谱比较

Fig 3 The comparisons of chromatograms of six cations using DZS-1 (A) and DZS-2 (B), respectively

1) Li^+ , 2) Na^+ , 3) NH_4^+ , 4) K^+ , 5) Mg^{2+} , 6) Ca^{2+}

eluent: 6 mmol/L $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, flow rate: 1.0 mL/min, electrolytic current: 40 mA,

injection volume: 100 μL , $C_{\text{Mg}^{2+}}$: 2.0 mg/L, $C_{\text{Ca}^{2+}}$: 2.0 mg/L

从图 3 可以看出,柱状薄层抑制器有较高谱峰响应值和分离效果(尤其是 Mg^{2+} , Ca^{2+} 更为明显),但抑制容量较低,适合于常规浓度的淋洗。

3 结 论

1) 多孔电极的应用实现了电极电解液室一体化,简化了电自生离子色谱抑制器的结构;

2) 采用柱状薄层结构,使电自生抑制器的装配工艺简单。

参考文献 (References):

[1] Tian ZW, Hu R Z, Lin H S, et al. High-performance electrochemical suppressor for ion chromatography[J]. J. Chromatogr, 1988, 439: 159~163.

[2] Liu KL (刘开录). Continuously self-regenerating high performance equipment of ion-exchange [P]. CN 00201227. 8, 2000-01.

[3] Paul R Haddad, Peter E Jackson, Matthew J Shaw. Developments in suppressor technology for inorganic ion analysis by ion chromatography using conductivity detection [J]. J. Chromatogr A, 2003, 1000: 725~742.

[4] Saari-Nordhaus Raaidah, Anderson Jr James M. Recent advances in ion chromatography suppressor improve anion separation and detection [J]. J. Chromatogr A, 2002, 956: 15~22.

[5] Hu R Z (胡荣宗). The electrochemical suppressor for ion chromatography with incorporation of the electrode and electrolyte compartment [P]. CN 02131711. 9, 2002-09.

Column Thin-Layer Electrolytic Self-Regenerating Suppressor for Ion Chromatography

HUANG Wei-xiong, HU Rong-zong*, WU Shu-chao, PAN Dan-mei

(Department of Chemistry, and The Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A new type of column thin-layer electrolytic self-regenerating suppressor for ion chromatography was proposed. A porous electrode was used in this suppressor, incorporating the electrode and the electrolyte compartment, and eliminating the voltage across the electrolyte compartment. The design of the column thin-layer configuration of suppression compartment simplified the structure of suppressor and reduced the dead volume, improving the performance of suppressor.

Key words: Suppressor, Ion chromatography, Electrolytic self-regenerating