

改进的国产 WLK-6A 型阴离子抑制器 在戴安离子色谱系统中的使用

刘菊 张薇薇 王荣 丁卉 施超欧

(华东理工大学化学与分子工程学院, 上海, 200237)

摘要 将改进的国产 WLK-6A 型阴离子抑制器应用于 Dionex 600 型离子色谱系统, 对基线噪声、基线漂移、重复性及实际样品测定中的线性、检出限等作了试验。结果表明, 改进的 WLK-6A 型抑制器可以与戴安 AS14A(3mm)、AS14A(4mm) 柱子配套使用。

关键词 阴离子抑制器 离子色谱仪 柱系统

1 前言

抑制器是离子色谱仪的关键部件。美国戴安公司在抑制器的研发方面一直走在最前面, 抑制器的发展经历了树脂填充抑制器, 纤维抑制器, 微膜抑制器, 电解与微膜结合抑制器等四个阶段, 现在进入市场的是最先进的第四代抑制器^[1-3]。

目前戴安的离子色谱柱的内径常见的有 2mm, 3mm, 4mm 和 5mm 几种。2mm 和 3mm 的柱子采用 2mm 的抑制器, 4mm 和 5mm 的柱子采用 4mm 的抑制器。

国产抑制器厂家较多, 虽然大多可以用在戴安仪器上, 但整体质量不够理想^[4]。在 4mm 系统中国产抑制器的性能与戴安抑制器区别相对较小, 但在 3mm 系统以及 2mm 系统中, 由于国产抑制器死体积较大, 会使柱效大大降低而无法使用, 只能使用原装的抑制器。

国内使用戴安公司离子色谱仪的用户不断增

多, 抑制器是一种较为昂贵的易耗品^[5,6], 为寻求一种价廉的替代品, 以降低分析成本, 作者对用在 4mm 系统的 WLK-6A 型国产阴离子抑制器进行了改进优化, 将其应用于 Dionex 600 型离子色谱仪的 3mm 及 4mm 系统, 并与戴安 ASRS300(4mm) 抑制器进行了对比分析。

2 实验部分

2.1 仪器

Dionex 600 高效离子色谱仪(美国戴安公司), 包括 GP50 四元梯度泵, CD25A 电导检测器, LC30 温控柱箱, Chromeleon 6.8 色谱工作站。

2.2 试剂

NaF、NaCl、NaNO₂、NaBr、NaNO₃、Na₃PO₄、Na₂SO₃、Na₂SO₄, 均为分析纯, 用高纯水(电阻率为 18.2MΩ/cm)配成如表 1 所示浓度的常规阴离子混合标准储备液, 于 4℃ 冰箱中保存, 用时再做相应的稀释。

表 1 常规阴离子混合标准储备液浓度

离子名称	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
浓度(mg/L)	200	200	500	1000	1000	1500	1000

2.3 色谱条件

(1) 3mm 系统: Dionex Ionpac AS14A(150mm × 3mm) + AG14A(30mm × 3mm), 流速 0.5 mL/min, 8 mmol Na₂CO₃ + 1 mmol NaHCO₃, 抑制电流 30mA, 柱温 30℃。

(2) 4mm 系统: Dionex Ionpac AS14A(250mm × 4mm) + AG14A(50mm × 4mm), 流速 1.0 mL/min, 8 mmol Na₂CO₃ + 1 mmol NaHCO₃, 抑制电流 50mA, 柱温 30℃。

作者简介: 刘菊, 女, 1986 年 6 月出生, 硕士研究生, 从事离子色谱、液相色谱分析研究。

通讯联系人: 施超欧。E-mail: hplc@ecust.edu.cn

3 结果与讨论

3.1 基线漂移及基线噪声

仪器稳定后,考察了 20min 内仪器的基线漂移及噪声水平,结果表明改进的 WLK-6A 型抑制器

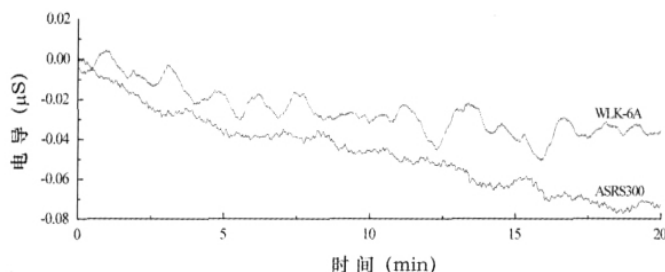


图 1 基线漂移及噪声

3.2 抑制容量和使用情况

抑制器的抑制容量与抑制电流有关,在 NaOH 作淋洗液的 4mm 系统中,1mL/min 流速下,抑制电流毫安数一般是淋洗液浓度的毫摩尔数乘以 2.5^[6],但一般实际操作中抑制电流不宜大于 100mA,否则抑制器的寿命会受到很大的影响。戴安抑制器的抑制电流理论上可达到 500mA,国产抑制器是针对碳酸盐体系设计的,最高抑制电流 100mA 已经足够。随着抑制电流的加大,国产抑制器的抑制容量与戴安抑制器的基本一致^[6]。但是在较高抑制电流下,例如 200mA,可以抑制 100mmol 的 NaOH,但噪声较大,漂移严重,这与抑制器采用树脂与膜混合结构

基线漂移较小,但噪声较大。戴安抑制器噪声呈锯齿状波动,而国产 WLK-6A 型抑制器噪声为大的波浪型夹杂小的锯齿状波动,见图 1。从图谱看,相对于 ASRS 300 型抑制器,WLK-6A 抑制器基线波动较大。

有关。本实验室现有的两个改进的 WLK-6A 阴离子抑制器,已经使用了一年多,基本状况良好。

国产抑制器电缆接口一般与戴安不一致,需要另外配电流控制器,我们采用与戴安仪器配套的电缆转接头,可以将其直接连接在戴安仪器上,用戴安自身的控制系统设置电流的大小,使用比较方便。

3.3 性能比较

将表 1 所述常规阴离子混合标准储备液稀释 100 倍,用 2.3 色谱条件(1)(2)分别搭配戴安 ASRS 300(4mm)和改进的 WLK-6A 型抑制器进样分析,对柱效进行考察,数据见表 2,谱图见图 2 和图 3。

表 2 戴安 4mm 系统和 3mm 系统常规阴离子分析结果

4mm 系统				3mm 系统			
离子名称	比较项目	ASRS 300 (4mm) 抑制器	WLK-6A 抑制器	离子名称	比较项目	ASRS300 (4mm) 抑制器	WLK-6A 抑制器
F ⁻	峰面积(μS×min)	0.46	0.35	F ⁻	峰面积(μS×min)	1.00	1.02
	峰高(μS)	3.15	3.57		峰高(μS)	5.72	10.99
	分离度	7.38	8.57		分离度	4.54	6.91
	塔板数	5021	8480		塔板数	1663	4534
Cl ⁻	峰面积(μS×min)	0.70	0.64	Cl ⁻	峰面积(μS×min)	0.31	0.23
	峰高(μS)	5.25	5.97		峰高(μS)	2.18	1.73
	分离度	2.63	3.24		分离度	3.54	3.70
	塔板数	4826	6718		塔板数	8543	9319
NO ₂ ⁻	峰面积(μS×min)	0.52	0.37	NO ₂ ⁻	峰面积(μS×min)	1.17	0.99
	峰高(μS)	2.92	2.26		峰高(μS)	7.23	7.58
	分离度	4.79	5.01		分离度	3.71	4.51
	塔板数	7784	8695		塔板数	4574	6352

续表 2

4mm 系统				3mm 系统			
离子名称	比较项目	ASRS 300 (4mm) 抑制器	WLK-6A 抑制器	离子名称	比较项目	ASRS300 (4mm) 抑制器	WLK-6A 抑制器
Br ⁻	峰面积(μS×min)	0.69	0.49	Br ⁻	峰面积(μS×min)	1.58	1.46
	峰高(μS)	3.31	2.47		峰高(μS)	9.07	9.63
	分离度	2.50	2.53		分离度	1.95	2.30
	塔板数	8333	8855		塔板数	5413	7238
NO ₃ ⁻	峰面积(μS×min)	0.86	0.61	NO ₃ ⁻	峰面积(μS×min)	2.05	1.89
	峰高(μS)	3.61	2.66		峰高(μS)	10.10	10.42
	分离度	8.11	7.68		分离度	6.04	7.20
	塔板数	7933	8324		塔板数	5033	6570
PO ₄ ³⁻	峰面积(μS×min)	0.71	0.44	PO ₄ ³⁻	峰面积(μS×min)	1.58	1.45
	峰高(μS)	2.05	1.40		峰高(μS)	5.75	5.60
	分离度	4.66	4.32		分离度	3.67	4.04
	塔板数	7801	8115		塔板数	5236	6033
SO ₄ ²⁻	峰面积(μS×min)	1.14	0.81	SO ₄ ²⁻	峰面积(μS×min)	2.69	2.46
	峰高(μS)	3.01	2.25		峰高(μS)	9.13	8.50
	分离度	n. a.	n. a.		分离度	n. a.	n. a.
	塔板数	9247	9213		塔板数	6551	7331

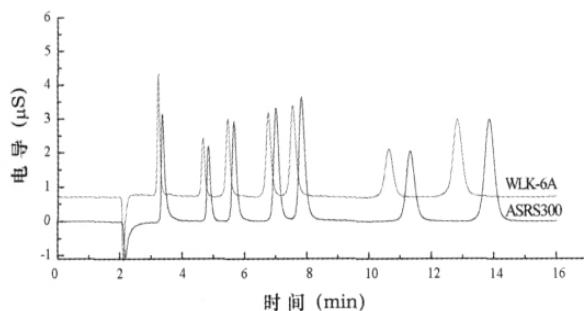


图 2 4mm 系统标准谱图对比

各峰从左到右依次为 F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻

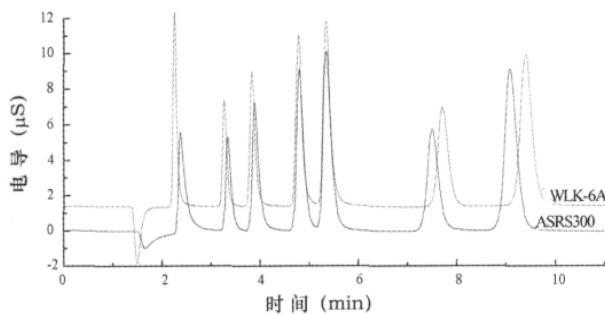


图 3 3mm 系统标准谱图对比

各峰从左到右依次为 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻

从表2和图2、图3可知,在4mm系统中进行常规阴离子的分析时,改进的WLK-6A型抑制器与戴安ASRS 300相比,各离子理论塔板数均较高,但响应值均较小,一价离子分离度较大,高价离子分离度稍差。在3mm系统中进行常规阴离子的分析时,改进的WLK-6A型抑制器除响应值稍低外,分离度、柱效均优于戴安ASRS 300(4mm)抑制器,这是因为戴安3mm柱子有专门配套的3mm抑制器,ASRS 300(4mm)抑制器不宜用于3mm系统中。然而,从实际效果看,ASRS 300在3mm系统中效果

还是不错的。由谱图可知,用改进的WLK-6A型抑制器抑制,水的负峰相对较窄,减少了水负峰对 F^- 分析结果的影响,使 F^- 的定量相对准确。

3.4 重复性

在Dionex 600型离子色谱仪上,待仪器稳定后,连续进样6次,对改进的WLK-6A型阴离子抑制器的重复性进行考察,结果见表3。由表可知,使用改进的WLK-6A型阴离子抑制器保留时间、峰面积的相对标准偏差均小于3.6%,重复性良好。

表3 改进的WLK-6A型阴离子抑制器用于戴安离子色谱系统的重复性

离子色谱系统	F^-		Cl^-		NO_2^-		Br^-		NO_3^-		PO_4^{3-}		SO_4^{2-}	
	t_R	A	t_R	A	t_R	A	t_R	A	t_R	A	t_R	A	t_R	A
4mm 系统 RSD(%)	0.06	3.57	0.06	2.09	0.09	2.81	0.16	1.92	0.20	2.29	0.19	3.18	0.21	1.86
3mm 系统 RSD(%)	0.12	0.72	0.13	1.5	0.12	0.36	0.13	0.55	0.13	0.85	0.28	2.62	0.36	1.27

3.5 实际样品测试

把改进的国产WLK-6A型抑制器应用于戴安

3mm系统中,进行 NO_2^- 和 SO_3^{2-} 的检测,谱图见图4,线性及检出限($S/N=3$)见表4。

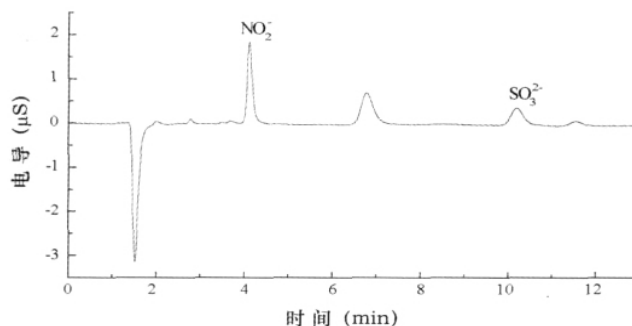


图4 WLK-6A抑制器用于3mm系统的实际样品谱图

表4 实际样品测试的线性及检出限

离子	线性方程	线性范围 (mg/L)	相关系数	检出限 (mg/L)
NO_2^-	$y = 0.211x - 0.010$	0.1~10	0.9989	0.0356
SO_3^{2-}	$y = 0.113x - 0.006$	0.1~10	0.9995	0.0518

4 结论

(1) 国产抑制器和戴安抑制器的噪声图谱类型有差别,这与抑制器的结构有关。国产抑制器基本都是膜树脂混合型抑制器,与戴安的抑制器在结构

上存在较明显的差异。

(2) 戴安ASRS 300(4mm)抑制器虽然也能用在3mm系统中,但柱效相对较低。

(3) 虽然改进的WLK-6A型抑制器的柱效相对较高,但ASRS 300在峰面积和峰高上仍占优势,整体性能与戴安的抑制器还是有一定差距。

(4) 3mm柱子灵敏度高于4mm柱,改进的WLK-6A型抑制器应用于戴安3mm系统时,各离子均有较好的分离度和柱效。对于一般的分析,改进的国产WLK-6A能满足要求,可替代进口抑制器。

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,辛惠蓁. 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.
- [6] 施超欧,郑婷,刘菊,刘霞,张薇薇. 分析仪器,2010,(1): 64-69.

收稿日期: 2010-06-21

Application of improved WLK-6A anion suppressor to Dionex ion chromatographic system. *Liu Ju, Zhang Weiwei, Wang Rong, Ding Hui, Shi Chaoou (School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237)*

The improved domestic WLK-6A anion suppressor was applied to Dionex ion chromatographic system. The baseline noise, baseline drift and reproducibility were tested. The linearity and detection limit for actual sample were investigated. The results show that the improved WLK-6A anion suppressor is suitable to be used with Dionex AS14A 3mm and Dionex AS14A 4mm columns.