

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 30/64 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710008600.2

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100495027C

[22] 申请日 2007.2.8

[21] 申请号 200710008600.2

[73] 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

[72] 发明人 胡荣宗 黄维雄 陈华宾

[56] 参考文献

CN1670521A 2005.9.21

US2004/0149581A1 2004.8.5

阴阳离子多功能离子色谱抑制柱. 胡荣宗等. 分析仪器, 第 1 期. 2003

审查员 姜 珍

[74] 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所
代理人 马应森

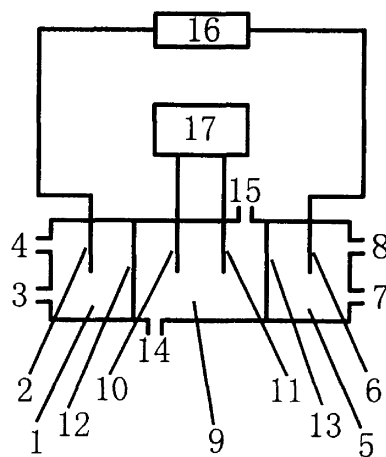
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称

离子色谱电势差检测池

[57] 摘要

离子色谱电势差检测池, 涉及一种电势差检测设备。提供一种用于离子色谱直流电势差检测的离子色谱电势差检测池。设有阳极室、阴极室和检测室, 阳极室内设工作电极, 阳极室设流动溶液的入口和出口; 阴极室内设工作电极, 阴极室设流动溶液的入口和出口; 检测室内设 1 对检测电极, 检测室设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分别设离子交换膜, 设于阳极室内的工作电极和设于阴极室内的工作电极外接恒电流源, 恒电流源向流经检测室的被测溶液施加恒定直流电流; 设于检测室内的 1 对检测电极外接电势差采样电路, 直接采集该对检测电极间的直流电势差。既克服电极极化及双层电容的影响, 又可采用简单的直流电势差采样电路。



1. 离子色谱电势差检测池，其特征在于设有阳极室、阴极室和检测室，阳极室内设有工作电极，阳极室设有流动溶液的入口和出口；阴极室内设有工作电极，阴极室设有流动溶液的入口和出口；检测室内设有 1 对检测电极，检测室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分别设有离子交换膜，设于阳极室内的工作电极和设于阴极室内的工作电极外接恒电流源，恒电流源向流经检测室的被测溶液施加恒定直流电流；设于检测室内的 1 对检测电极外接直流电势差采样电路；

当检测阴离子时，所述离子交换膜为阳离子交换膜；当检测阳离子时，所述离子交换膜为阴离子交换膜。

离子色谱电势差检测池

技术领域

本发明涉及一种电势差检测设备，尤其是涉及一种离子色谱直流电势差检测池。

背景技术

电导检测器是离子色谱最通用的检测器，其原理是检测流经电导池内被测离子的电导来表征体系中被测离子的浓度。由于检测对象是溶液体系，不能像测量固态电阻直接在测量体系中施加一直流激励信号（电压或电流）再通过检测在激励信号下流过体系的电流或产生的电势差来表征体系的电导（或电阻）的大小，因为在测量溶液电导（或电阻）时施加直流信号会引起电解，导致被测溶液成分的污染；也会产生电极极化，引起实际检测信号的偏差。为了克服上述困难，现有的离子色谱电导检测器均采用对检测池施加较高频率交流激励信号（方波或正弦波），例如 D. E. Johnson (D. E. Johnson. Anal. Chem, 1970, 42: 329~335) 提出了两电极双脉冲电导检测器。该检测器采用对两电极检测池施加高频（周期 $40\mu\text{S}$ ）等幅但极性相反的双脉冲电压为激励信号，并在第二脉冲终止前进行电流采样，通过采样的电流值表征被测溶液的电导。据分析该采样电流不受双层电容及电极极化的影响。但采用交流信号为激励信号的缺点是检测电路复杂，含有信号发生，放大，采样或整流，滤波等多个单元，此外据理论分析，采样的同时也难以完全消除双层电容及电极极化的影响。为了更好地消除电极极化和双层电容对溶液电导（或电阻）测量的影响，牟世芬等（牟世芬，刘开录. 离子色谱，北京：科学出版社，1986：164）介绍了一种四电极（或五电极）的电导检测器，该电导检测器分别由一对电极承担向电导池中被测溶液施加激励信号，由另一对电极承担电导池中某两固定位置上的恒定电势控制，该对电极与高输入阻抗的电子电路联结，电极上几乎无外电流流过，通过测量恒定电势控制下被测溶液的电流值表征被测溶液的电导，较好地消除了电极极化和双电层电容对测量的影响。由于承担施加激励信号的一对电极和承担恒电势控制的另一对电极是在同一流通的液体流路，若施加的激励信号是直流信号，则在施加激励信号的电极上发生的电化学反应的产物（如气泡）就可以流到控制恒定电势的两个电极所在区间，干扰了测量。因此电路依旧采用交流激励信号，同样存在以交流为激励信号时电路复杂的缺点。早在 1976 年，R. Colton (R. Colton .J. Chem. Ed. 1976, 53: 130-132) 就提出一种直流四电极的电导检测池作为教学仪器，该电导检测池分别由一对电流电极承担

向电导池中被测溶液施加一定直流电流，由另一对电极承担检测电导池中某两固定位置上的直流电势差，通过该电势差表征被测溶液的电导，该对电极与高输入阻抗的电势差检测装置联结，电极上几乎无外电流流过，较好地消除了电极极化和双电层充电对测量的影响。由于采用了直流电流为激励信号，因此检测电路较为简单。但该电导检测池只适用于教学仪器或被测溶液是相对静止的系统，不能作为离子色谱的电导检测池，因为电流电极上发生的电化学反应产物同样在流动体系中会被带到电势差检测电极所在的区间，干扰检测。同时该电导检测池要求为了避免电流电极极化的影响，电流电极与电势检测电极应有较大的距离，使得检测池死体积大，不能作为离子色谱的电导检测池。

发明内容

本发明的目的在于针对现有的离子色谱电导检测池必须采用交流为激励信号，因此其电路复杂，存在电化学极化引起误差，原直流四电极的电导检测池不能作为离子色谱检测池等缺点，提供一种用于离子色谱直流电势差检测的离子色谱电势差检测池。

本发明设有阳极室、阴极室和检测室，阳极室内设有工作电极，阳极室设有流动溶液的入口和出口；阴极室内设有工作电极，阴极室设有流动溶液的入口和出口；检测室内设有1对检测电极，检测室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分别设有离子交换膜，设于阳极室内的工作电极和设于阴极室内的工作电极外接恒电流源，恒电流源向流经检测室的被测溶液施加恒定直流电流；设于检测室内的1对检测电极外接电势差采样电路，直接采集该对检测电极间的直流电势差。

与现有的离子色谱电导检测器相比，采用本发明为检测池的离子色谱电势差检测器，既克服了电极极化及双层电容的影响，又可以采用简单的直流电势差采样电路。

附图说明

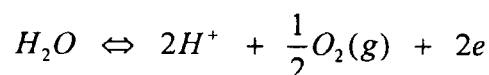
图1为本发明实施例的结构组成示意图。

具体实施方式

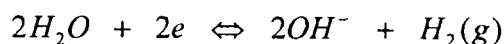
参见图1，本发明实施例设有阳极室1、阴极室5和检测室9，阳极室1内设有工作电极2，阳极室1设有流动溶液的入口3和出口4。阴极室5内设有工作电极6，阴极室5设有流动溶液的入口7和出口8。检测室9内设有1对检测电极10和11，检测室9设有流动溶液的入口14和出口15。阳极室1与检测室9之间，阴极室5与检测室9之间分别设有离子交换膜12和13。当检测阴离子时，离子交换膜采用阳离子交换膜；当检测阳离子时，离子交换膜采用阴离子交换膜。设于阳极室1内的工作电极2和设于阴极室5内的工作电极6外接恒电流源16，恒电流源16向流经检测室9的被测溶液施加恒定直流电流；设于检测室9内

的 1 对检测电极 10 和 11 外接电势差采样电路 17，直接采集该对检测电极间的电势差。

本发明的具体工作流程如下：来自离子色谱分离柱和抑制器的淋洗液（例如 Na_2CO_3 溶液经抑制器后转化为 H_2CO_3 溶液）带着被测组分（例如 NaCl 溶液经抑制器后转化为 HCl 溶液）从检测室的流动溶液的入口 14 流入检测室 9。由于检测室 9 中施加的是直流恒定电流，据欧姆定律，检测电极 10 和 11 检测到的电势差与流经检测室 9 的溶液的电阻成正比。被测溶液在检测室 9 被检测后由检测室的流动溶液出口 15 流出，同时由阳极室 1 的流动溶液入口 3 被引入阳极室 1，提供阳极发生电化学反应所需的 H_2O ，此时阳极上发生如下反应：



被测溶液带着电解产生的 O_2 由阳极室的流动溶液出口 4 流出后，由阴极室的流动溶液入口 7 被引入阴极提供阴极发生电化学反应所需的 H_2O 。



最后被测溶液带着电解产生的 O_2 ， H_2 （很微量）由阴极室作为废液由阴极室的流动溶液出口 8 排出。

阳极电解产生的 H^+ 在电场的驱动下穿过阳离子交换膜 12，经过检测室 9 再穿过阳离子交换膜 13 进入阴极室 5 与阴极室电解产生的 OH^- 结合成 H_2O 。

由于整个恒电流回路是由恒电流源通过工作电极 2 和 6 施加在流动的被测溶液，而检测电极 10 和 11 几乎没有电流流过，检测电极上不发生电化学反应，不产生电化学极化，因此检测电极 10 与 11 间的电势差准确地表征检测电极 10 与 11 间的溶液电阻。由于离子交换膜的阻隔，工作电极 2 和 6 上所发生的电化学反应的产物（如： O_2 ， H_2 ）不会进入检测室污染流经检测室的被测溶液。离子色谱电势差检测池采用的外接直流电势差采样电路直接、简单，取代原来电导检测器复杂的交流检测电路。

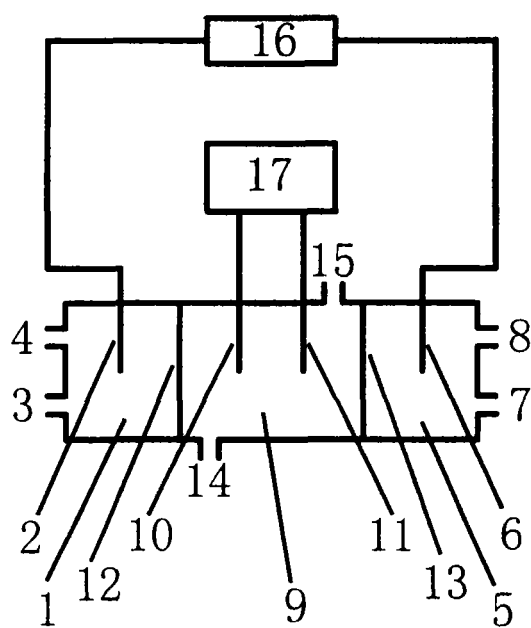


图 1