

分析仪器使用与维护丛书

离子色谱仪器

朱岩 主编

王少明 施超欧 副主编



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

分析仪器使用与维护丛书

离子色谱仪器

朱 岩 主编

王少明 施超欧 副主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

本书是《分析仪器使用与维护丛书》之一。

本书侧重了离子色谱仪器硬件方面的使用与维护知识。全书共分9章，系统介绍了离子色谱法基本原理、离子色谱泵与输液系统、离子色谱常用检测器、离子色谱的抑制器、色谱柱、离子色谱进样系统及附加装置、离子色谱数据处理系统、仪器的校准及影响测定的因素等，最后介绍了最新的免试剂离子色谱技术。

本书可供离子色谱工作者学习参考，同时也可作为高等院校与仪器分析相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

离子色谱仪器/朱岩主编. —北京: 化学工业出版社,
2006.9

(分析仪器使用与维护丛书)

ISBN 7-5025-9434-5

I. 离… II. 朱… III. 色谱仪 IV. TH833

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 109966 号

分析仪器使用与维护丛书

离子色谱仪器

朱岩 主编

王少明 施超欧 副主编

责任编辑: 杜进祥

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 蒋宇

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 258 千字

2007年1月第1版 2007年1月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-9434-5

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

分析仪器使用与维护丛书

邓 勃 主编

各分册主要编写人员

〈分析仪器与仪器分析概论〉	邓 勃	王庚辰	汪正范
〈电化学分析仪器〉	朱果逸		
〈傅里叶变换红外光谱仪〉	翁诗甫		
〈近红外光谱仪器〉	袁洪福	陆婉珍	
〈离子色谱仪器〉	朱 岩	王少明	
〈气相色谱仪器系统〉	武 杰	庞增义	
〈高效液相色谱仪器系统〉	李 彤	张庆合	张维冰
〈热分析仪器〉	刘振海	徐国华	张洪林
〈生化分析仪器〉	敬 华		
〈物性分析仪器〉	李玉忠		
〈样品前处理仪器与装置〉	李攻科	胡玉玲	
〈有机元素分析仪器〉	杨德凤		
〈原子吸收光谱仪〉	章诒学	何华焜	陈江韩
〈紫外可见分光光度计〉	李昌厚		
〈X射线荧光光谱仪〉	罗立强	李国会	

序（一）

科学技术发展的历史表明，科学仪器对认识自然界的规律，促进生产技术的进步和革命，起着非常重要的作用。科学仪器水平直接反映了一个国家科学技术和工业发展水平。世界发达国家都将科学仪器作为信息产业源头，列入新兴产业范畴，把发展科学仪器工业作为提高整个社会劳动生产力和社会经济效益的强有力的支柱。所以发展科学仪器对我国科技进步和经济、社会发展具有极为重要的战略意义。

分析仪器是科学仪器的重要组成部分。当前，分析仪器的仪器拥有量增加很快，据统计，2002年分析仪器全球销售额比2000年增长了23%。我国分析仪器进口额，2002年比2000年增长了78%。分析仪器的应用范围也越来越广，特别在营养与食品安全、药物与代谢产物、生态环境、材料科学、石化与油田化学、公共卫生等直接关系到人类生存和发展的各学科和领域的应用，更受到普遍的关注。同时，由于新原理、新技术、新材料和新工艺的广泛采用，分析仪器得到了日新月异的发展。仪器的小型化、微型化、智能化发展十分迅速；为适应过程分析要求，各种实时、非侵入式在线分析仪器得到快速发展，科学仪器也正从通用型转向专用型；各种新技术、新方法的广泛应用，使仪器灵敏度更高、分析速度更快、适用范围更广；仪器可靠性和自动化程度不断提高，仪器的操作更为简便。因此，加强分析仪器知识的继续教育，对分析仪器研究、开发、生产、使用者，乃至一切关心我国分析仪器发展的同志都是一个极为重要的问题。

为此目的，经化学工业出版社提议，中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》。这套丛书以“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”为主导思想，着重介绍分析仪器结构、原理、应用领域，也扼要介绍仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正，力图反映分析仪器领域的基本知识、基本方法以及最新成果。这套丛书由长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家撰写，其完整性、实用性非常突出，不失为从事和关心仪器分析的人员更好地了解和掌握分析仪器及其使用和维护保养知识的专业参考书。

中国仪器仪表学会分析仪器学会
王顺昌理事长
2004年10月

序（二）

现代科技和产业的发展，促进了分析测试仪器的迅猛发展和推广应用。当今发展最快的科技领域如生命科学、生物工程、环境科学和生态保护、现代医学和中医药物、纳米科技等领域的基础研究和应用工作，都离不开各种类型的分析测试仪器，分析仪器已成为最基础的设备之一，其对国民经济重要作用是其他任何方法与手段所无法替代的。

分析测试是科技与生产的眼睛，是衡量一个国家经济与科技发展水平的主要标志。随着我国科学技术的飞速发展，分析仪器的应用领域越来越广阔，越来越深入，从事分析仪器使用和管理工作的人员也在迅速增多。为了适应这一形势的需要，化学工业出版社与中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》，以帮助有关科技人员了解和掌握分析仪器的使用和维护保养，提高仪器使用效率与使用寿命。

这套丛书贯穿了“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”的主导思想。不仅对于不同分析仪器的基本知识和基本方法扼要介绍，也重点对不同类型、用途分析仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正等作了较为详尽的介绍，为广大分析工作者提供了一套实用、便捷的案头书。

这套丛书的所有执笔者皆为长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家学者，也有在第一线工作的年轻人。他们欲通过这套丛书把自己的经验与大家分享，因此当作者提出请我为《分析仪器使用与维护丛书》做序时便欣然应允。我真切地希望广大分析工作者可以通过这套书能更好地掌握和利用分析仪器，为各领域科研与生产，为提高国民经济总体目标服务。

张永成 2004.10.29

前 言

离子色谱作为仅次于高效液相色谱、气相色谱的第三大色谱分离方式，随着色谱技术的普及，正逐步应用到各个领域，它不仅作为常规无机阴离子、阳离子的分析手段，也应用于有机生物分子的分析，如有机酸、有机胺、氨基酸、糖及抗生素等。目前已经在环境监测、电力、半导体行业，食品、生化等领域得到了广泛的应用，不断有新的采用离子色谱分析的国家标准颁布。

目前国内有关离子色谱的专业书籍不多，仅有牟世芬、刘克纳、丁晓静编写的《离子色谱方法及应用》（第二版）（2005年），丁明玉、田松柏编写的《离子色谱原理与应用》（2001年）以及朱岩编写的《离子色谱原理及其应用》（2002年），这些专著主要阐述有关离子色谱的原理以及方法和具体的一些应用，没有专门叙述离子色谱仪器的构造、操作以及仪器维护硬件方面的内容。而广大的离子色谱工作者在具体的使用过程中，迫切需要有关离子色谱仪器的使用、维护方面的知识，以提高操作水平。我们撰写本书，其目的就是满足离子色谱工作者对这方面的需要。

本书侧重于离子色谱仪器的硬件，主要介绍了离子色谱仪器的基本结构和组成、其性能特点以及有关仪器的校验、鉴定等，最后介绍了最新的免试剂离子色谱技术。

全书共分9章，其中第1章、第5章及第3章的第2~4节主要由朱岩编写，施超欧参加了部分编写工作；第2章由虞雄华编写；第4章及第3章的第1节主要由胡荣宗编写，施超欧参加了部分编写工作；第6章和第8章由王少明编写；第9章主要由施超欧编写，朱岩参加了部分编写工作，第7章由阎炎编写。全书由朱岩和施超欧统稿。

本书在编写过程中得到有关离子色谱厂家的大力支持，牟世芬教授提出宝贵意见并对书稿进行了审阅，在此表示感谢。

由于我们水平有限，编写时间仓促，书中不妥之处在所难免，敬请读者指正。

编者

2006年6月

目 录

第 1 章 离子色谱法基本原理	1
1.1 离子色谱系统	2
1.1.1 离子色谱淋洗液输送系统	3
1.1.2 离子色谱的进样系统	5
1.1.3 离子色谱的分离系统	6
1.1.4 离子色谱的抑制系统	6
1.1.5 离子色谱的衍生系统	7
1.1.6 离子色谱的检测系统	8
1.1.7 离子色谱的数据处理系统	8
1.2 离子色谱的分离方式	9
1.2.1 离子交换色谱法	9
1.2.2 离子排斥色谱法	12
1.2.3 离子对色谱法	13
1.3 离子色谱的检测器	16
1.4 离子色谱的应用	17
1.4.1 离子交换色谱的应用	17
1.4.2 离子排斥色谱的应用	19
1.4.3 离子对色谱的应用	19
1.5 离子色谱的发展趋势	20
1.5.1 电化学技术的应用	20
1.5.2 新型固定相技术	22
1.5.3 其他	23
1.5.4 生命科学的分析对象	24
1.5.5 微型和毛细管离子色谱	24
第 2 章 离子色谱泵与输液系统	25
2.1 等浓度泵的结构和工作原理	26
2.1.1 单柱塞往复泵	26
2.1.2 双柱塞往复泵	27

2.2	梯度泵的结构和工作原理	29
2.2.1	高压梯度	29
2.2.2	低压梯度	30
2.3	泵的主要性能指标	30
2.4	泵的使用与维护	30
2.4.1	更换柱塞密封圈的注意事项	31
2.4.2	更换泵的柱塞的注意事项	32
2.4.3	单向阀的拆卸及清洁的注意事项	32
2.4.4	一般泵故障的处理	32
第3章	离子色谱常用检测器	38
3.1	电导检测器	38
3.1.1	电导检测器的结构和工作原理	38
3.1.2	几种常见的电导检测器的结构和原理	40
3.1.3	电导检测器的主要性能指标	42
3.2	安培检测器	42
3.2.1	安培检测器的工作原理和结构	42
3.2.2	安培检测器的主要性能指标	47
3.2.3	安培检测器的维护与故障处理	51
3.3	紫外可见光检测器	53
3.3.1	紫外可见光检测器的原理和结构	53
3.3.2	紫外可见光检测器的主要性能指标	56
3.3.3	紫外可见光检测器的使用与维护	58
3.4	其他检测器及联用技术	61
3.4.1	荧光检测器	61
3.4.2	示差折光检测器	63
3.4.3	放射性检测器	63
3.4.4	电势检测器	64
3.4.5	联用技术	65
3.4.6	各类检测器的比较	68
第4章	离子色谱的抑制器	69
4.1	离子色谱抑制器的放大作用与工作原理	69
4.2	抑制器的分类和发展	70
4.3	几种抑制器的结构和工作原理	71

4.3.1	通过离子交换树脂进行离子交换的抑制器——树脂填充式抑制器	71
4.3.2	通过离子浓差扩散进行离子交换的抑制器——离子交换纤维管抑制器和薄膜抑制器	73
4.3.3	通过电场与离子交换膜的共同作用进行离子定向迁移、交换的抑制器——电化学抑制器	75
4.4	其他类型的抑制器	80
4.4.1	Atlas 抑制器	80
4.4.2	DS-Plus 抑制器	80
4.5	辅助抑制器	81
4.5.1	在线二氧化碳去除装置 (CRD)	82
4.5.2	MCS 抑制器	82
4.6	离子色谱抑制器的主要性能指标及使用维护	83
4.6.1	主要性能指标	83
4.6.2	电化学抑制器的使用	83
4.6.3	电化学抑制器的维护	84
第 5 章	色谱柱	85
5.1	阴离子分析柱	86
5.1.1	固定相	86
5.1.2	分离机理	88
5.1.3	典型的柱填料和色谱条件	89
5.2	阳离子分析柱	102
5.2.1	固定相	102
5.2.2	分离机理	103
5.2.3	典型的柱填料和色谱条件	103
5.3	离子排斥柱	110
5.3.1	固定相	110
5.3.2	分离机理	110
5.3.3	典型的柱填料和色谱条件	111
5.4	反相和离子对色谱柱	112
5.4.1	固定相	112
5.4.2	分离机理	113
5.4.3	典型的柱填料和色谱条件	114
5.5	离子色谱分析柱的主要性能指标和评价	115
5.5.1	柱效、分离度和不对称性	115

5.5.2	交换容量	116
5.5.3	亲水性	116
5.5.4	有机溶剂兼容性和 pH 值范围	116
5.6	离子色谱柱的维护和清洗	117
5.6.1	阴离子交换色谱柱的维护和清洗	118
5.6.2	阳离子交换色谱柱的维护和清洗	119
5.6.3	离子排斥色谱柱的维护和清洗	119
5.6.4	离子对色谱柱的维护和清洗	120
第 6 章	离子色谱进样系统及附加装置	122
6.1	进样装置	122
6.1.1	注射器进样	122
6.1.2	阀进样	123
6.1.3	自动进样器	129
6.2	储液器与脱气装置	134
6.2.1	储液器的选择与使用	134
6.2.2	淋洗液的脱气及过滤	135
6.2.3	储液器的维护	136
6.2.4	常见问题与解决办法	136
6.2.5	淋洗液发生器及免试剂控制器	136
6.3	柱切换装置	137
6.3.1	并联柱切换	138
6.3.2	串联柱切换	139
6.4	衍生装置	142
6.4.1	衍生的目的和条件	142
6.4.2	衍生方式	143
6.4.3	柱后衍生	143
6.5	连接管路	147
6.5.1	不同单元间的管路	147
6.5.2	不同单元的连接	148
6.5.3	色谱柱的安装	149
6.5.4	管路的使用维护与故障处理	150
第 7 章	离子色谱数据处理系统	152
7.1	离子色谱数据处理系统的构成	152
7.1.1	离子色谱数据处理系统的发展过程	152

7.1.2	离子色谱数据处理系统的构成	153
7.2	离子色谱数据处理系统的基本功能	154
7.2.1	仪器控制	154
7.2.2	数据处理	155
7.3	离子色谱数据处理系统的使用	163
7.3.1	一般色谱数据处理系统的使用流程	163
7.3.2	数据处理流程	163
7.4	离子色谱数据处理系统的展望	165
第8章	仪器的校准及影响测定的因素	167
8.1	仪器的校准	167
8.1.1	输液系统的评价	167
8.1.2	柱恒温箱的评定	169
8.1.3	检测器	169
8.1.4	总体技术指标的评定	170
8.2	标准物质的使用	173
8.2.1	标准物质的定义和特点	173
8.2.2	标准物质的作用	174
8.2.3	标准物质在离子色谱测量中的作用	175
8.2.4	选择标准物质的注意事项	179
8.3	影响测量结果准确性的因素	181
8.3.1	色谱条件的变化	181
8.3.2	样品前处理的影响	183
第9章	免试剂离子色谱	186
9.1	免试剂离子色谱的原理和特点	186
9.1.1	免试剂离子色谱的特点	186
9.1.2	免试剂离子色谱的原理	188
9.1.3	如何运行免试剂离子色谱	189
9.2	淋洗液发生器的组成结构和工作原理	190
9.2.1	淋洗液发生器系统介绍	190
9.2.2	淋洗液发生器的组件	195
9.2.3	免试剂离子色谱装置的安装	195
9.2.4	免试剂系统的维护、故障排除及注意事项	198
参考文献	203

第 1 章 离子色谱法基本原理

离子色谱起源于 1975 年，当时由美国 Dow 化学公司的 H. Small 等提出并发表首篇相关论文和专利，并首先在环境分析中痕量阴、阳离子的分析中得到广泛应用。

对于大多数电离物质，在溶液中会发生电离，产生电导，通过对它们的电导检测，就可以对它的电离程度进行分析。由于在稀溶液中大多数电离物质都会完全电离，因此可以通过测定电导值来检测被测物质的含量。所以，电导率的测定已经成为一种有用的水溶液分析方法。由于在溶液中不同离子都不同程度地表现出一定的导电性，所以离子色谱通用检测器可以以电导检测器为基础，但关键问题是不仅被测离子具有导电性，而且一般淋洗液本身也是一种电离物质，具有很强的电离度。因此采用电导检测器时，被测离子的电导信号会被湮没在淋洗液电导信号之中，以致无法对低含量被测离子进行检测。

为了减少高背景的电导问题，当时在 Dow 公司的 H. Small 等提出了很关键的设想：在分离柱后串联第二种树脂以减少背景电导。即在一根色谱柱中，一大半填入低交换容量含有磺酸基的苯乙烯-二乙烯苯聚合物作为分离树脂，而小部分高交换容量的季铵盐的苯乙烯-二乙烯苯聚合物树脂填入色谱柱的下半部分作为抑制树脂，上半部分可以很好地分离 Na^+ 、 K^+ 等阳离子，而下半部分可以将阴离子全部转化为氢氧根离子。通过这系统可以将高电导的 HCl 转化成低电导的水，当色谱柱的抑制树脂中的氢离子逐步转化成氯离子后，这种双功能色谱柱就不再有抑制 HCl 的功能，而且抑制树脂从氯离子型再生成为氢离子型也比较困难。

H. Small 和 T. S. Stevens 采用这一原理，制成了第一台离子色谱仪，在分离用的离子交换柱后端加入相反电荷的离子交换树脂填料，该树脂填料呈氢型或氢氧根型。如阴离子交换柱后端加入氢型的阳离子交换树脂填料，阳离子交换柱后端加入氢氧根型的阴离子交换树脂填料。由分离柱流出的携带待测离子的洗脱液，在进入检测器前会发生两个简单而重要的化学反应：一是将淋洗液转变成低电导组分，以降低来自淋洗液的背景电导；另一是将样品离子转变成其相应的酸或碱，以增加其电导。

这种在分离柱和检测器之间能降低背景电导值而提高检测灵敏度的装置，后来组成独立组件，称为抑制柱（或抑制器）。通过这种方式使电导检测器的应用范围扩大了，在 H. Small 等提议下，称这种液相色谱为离子色谱。离子色谱一

经诞生就立即商品化，美国从 20 世纪 70 年代中期就生产了离子色谱仪，并获得有关的专利。美国的戴安（Dionex）公司 [其来历即是取 Dow 公司的 D 加上 ion（离子）再加上 exchange 的 ex] 在获得 Dow 化学公司的专利之后，开始专门生产和研制离子色谱仪。

由于 H. Small 等研制的抑制型离子色谱仪是专利产品，只有 Dionex 公司可以生产和销售，人们设想采用其他途径研制离子色谱仪。这其中最为成功的是美国依阿华州立大学 J. S. Fritz 等提出的非抑制型离子色谱，即采用低交换容量的离子交换树脂制成色谱柱，采用弱酸及其盐类作为淋洗液对不同离子进行淋洗，在控制一定 pH 值的条件下，背景电导比较低，可以不加抑制器直接进行电导检测。该方法称为非抑制型电导离子色谱。由于非抑制型离子色谱只采用了分离柱，人们通常称之为单柱型离子色谱；而对应的抑制型离子色谱，由于采用分离柱和抑制器，又称为双柱型离子色谱。虽然单柱型（非抑制型）离子色谱具有仪器简单，操作方便的特点，但由于单柱型离子色谱的灵敏度不高，其应用面无法与抑制型离子色谱相比，而且到 20 世纪 90 年代末期戴安公司的部分专利到期，现在大部分离子色谱采用了抑制型离子色谱。

20 世纪 80 年代初，离子色谱已经广泛地被人们所认同、接受，离子色谱的销售量每年以 15% 以上的速度递增。美国化学文摘及英国的分析化学文摘专门将离子色谱分成独立的一类；而 Journal of Chromatography Science 每年在介绍色谱仪器时，将其分为液相色谱、气相色谱、离子色谱和毛细管电泳 4 大类型，国内近年来离子色谱的发展极为迅速，离子色谱的需求量几乎每年以成倍的速度增长。国际上每年都召开离子色谱学术会议，至今已经召开了 17 届，而在亚洲由中日韩三国共同发起并于 2004 年 12 月在日本召开了首届三国离子色谱学术会，而国内目前也每两年召开一次全国性离子色谱会议（已经召开了 10 届）和一些区域性的离子色谱协作会议。

离子色谱最初应用于环境监测中水中痕量阴、阳离子的分析，随着离子色谱的分离技术和检测水平的提高，离子色谱不仅可以分析无机离子，而且还可以分析有机离子，采用柱后衍生可以分析重金属和过渡元素，采用安培检测可以分析糖类及氨基酸和抗生素等，应用范围越来越广。目前离子色谱广泛应用于电力和能源行业、电子行业、食品及饮料行业、化学工业、制药行业和生命科学领域，成为色谱分析的一个重要分支，在色谱中的地位仅次于液相色谱和气相色谱。已有多部有关离子色谱的专著出版。

1.1 离子色谱系统

离子色谱仪器一般由淋洗液输送系统、进样系统、分离系统、抑制或衍生系统、检测系统及数据处理系统等几部分组成，其结构与常规的高效液相色谱极为

相似，但离子色谱与常规高效液相色谱相比最明显的差异在于：①离子色谱由于其淋洗液采用酸或碱，流路一般采用 PEEK 材料；②离子色谱在其检测器之前一般带有抑制器。其基本构造如图 1-1 所示。

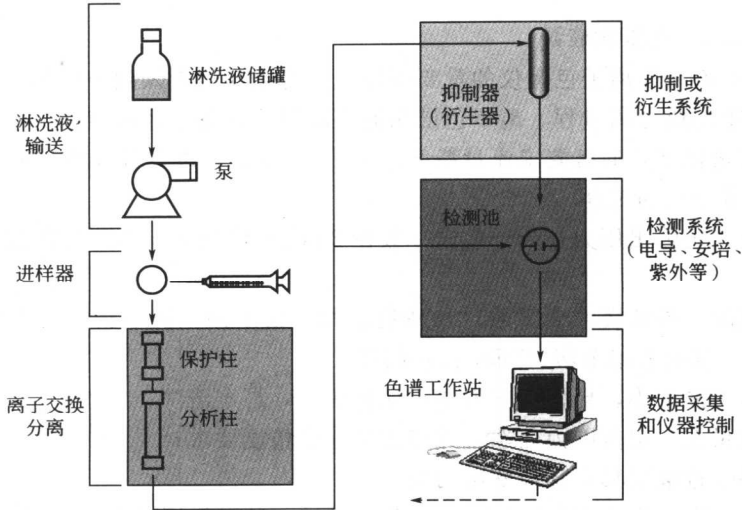


图 1-1 离子色谱仪基本构造示意图

1.1.1 离子色谱淋洗液输送系统

离子色谱仪器的淋洗液输送系统包括储液罐、高压输液泵、梯度淋洗液发生装置等，与高效液相色谱的输液系统基本相似。

1.1.1.1 储液罐

淋洗液储液罐可以储存足够数量并符合要求的淋洗液，对于其要求是：

- ① 必须有足够的容积，以保证重复分析时有足够的淋洗液；
- ② 脱气方便；
- ③ 能承受一定的压力；
- ④ 所选用的材质对所使用的淋洗液为惰性。

由于离子色谱的流动相一般是酸、碱、盐或络合物的水溶液，因此储液系统一般是以玻璃、聚四氟乙烯或聚丙烯为材料，容积一般以 0.5~4L 为宜，溶剂使用前必须脱气。因为色谱柱是带压力操作的，在流路中易释放气泡，造成检测器噪声增大，使基线不稳，仪器不能正常工作，这在流动相含有有机溶剂时更为突出。离子色谱中溶剂脱气的方法有多种，应用较多的有如下方法。

(1) 低压脱气法 通过水泵、真空泵抽真空，可同时加温或向溶剂吹氮气，此法特别适用于纯水溶剂配制的淋洗液。

(2) 吹氦气或氮气脱气法 氦气或氮气经减压通入淋洗液，在一定压力下可将淋洗液中的空气排出。

(3) 超声波脱气法 将冲洗剂置于超声波清洗槽中,以水为介质超声脱气。一般超声 30min 左右,可以达到脱气的目的。

新型的离子色谱仪,在高压泵上带有在线脱气装置,可自动对淋洗液进行在线脱气。

1.1.1.2 高压输液泵

高压输液泵是离子色谱仪的重要部件,它将流动相输入到分离系统,使样品在柱系统中完成分离过程。离子色谱用的高压泵应具备下述性能:

① 流量稳定:通常要求流量精度应为 $\pm 1\%$ 左右,以保证保留时间的重复性和定性定量分析的精度;

② 有一定输出压力:离子色谱一般在 20MPa 状态下工作,比高效液相色谱略低;

③ 耐酸、碱和缓冲液腐蚀,与高效液相色谱不同,离子色谱所有淋洗液含有酸或碱,泵应采用全塑 PEEK 材料制作;

④ 压力波动小,更换溶剂方便,死体积小,易于清洗;

⑤ 流量在一定范围内任选,并能达到一定精度要求;

⑥ 部分输液泵具有梯度淋洗功能。

目前离子色谱应用较多的是往复式柱塞泵,只有低压离子色谱采用蠕动泵,但蠕动泵所能承受的压力太小,实际操作过程中会出现问题。

由于往复式柱塞泵的柱塞往复运动频率较高,所以对密封环的耐磨性及单向阀的刚性和精度要求都很高。密封环一般采用聚四氟乙烯添加特殊材料制造,单向阀的球、阀座及柱塞则采用人造宝石材料。往复泵有单柱塞、双柱塞之分。一般来说,双柱塞泵流量更平稳,脉动小,但构造复杂,价格也比较高;单柱塞泵流量脉动比较高,价格较低,需用阻尼器来降低流量脉动。高效液相色谱泵体采用不锈钢或钛合金材料,与高效液相色谱相比,离子色谱的泵体则采用全塑系统,从而对酸、碱、盐有抗污染的性能,并保证了对金属离子测定的准确性。

1.1.1.3 梯度淋洗装置

梯度淋洗和气相色谱中的程序升温相似,给色谱分离带来很大的方便,但离子色谱电导检测器是一种总体性质的检测器,因此梯度淋洗一般只在含氢氧根离子或甲基磺酸根的淋洗液中采用抑制电导检测时才能实现。采用梯度淋洗技术可以提高分离度、缩短分析时间、降低检测限,它对于复杂混合物,特别是保留强度差异很大的混合物的分离是极为重要的手段。离子色谱梯度淋洗可分为低压梯度、高压梯度及特殊的淋洗液发生器三种,现分别介绍如下。

(1) 低压梯度 低压梯度是一种目前离子色谱较为广泛采用的低压梯度装置,可进行四元梯度淋洗,它通过控制电磁比例阀的开关频率,可得到一任意混合浓度的淋洗液,并在程序的设定下得到不同时间的不同淋洗液浓度。

(2) 高压梯度 它是由两台高压输液泵、梯度程序控制器、混合器等部件所

组成。两台泵分别将两种淋洗液输入混合器，经充分混合后，进入色谱分离系统。它又称为泵后高压混合形式。梯度淋洗的淋洗液混合器必须具备容积小、死体积小、清洗方便、混合效率高等性能，才能获得重复的、滞后时间短的梯度淋洗效果。

(3) 淋洗液发生器 美国戴安公司新推出的淋洗液发生器，只要加入纯水并通过控制电流的大小就能自动生成不同浓度的淋洗液，从而达到梯度淋洗的目的，实现了单泵梯度的新模式，极大地提高了仪器的性能。

1.1.2 离子色谱的进样系统

离子色谱的进样方式主要分为 3 种类型，即手动、气动和自动进样。

1.1.2.1 手动进样阀

手动进样采用六通阀，其工作原理与 HPLC 相同，但其进样量比 HPLC 要大，一般为 $50\mu\text{L}$ 。它的结构如图 1-2 所示，其定量管接在阀外。样品首先以低压状态充满定量管，当阀沿顺时针方向旋至另一位置时，即将储存于定量管中固定体积的样品送入分离系统。

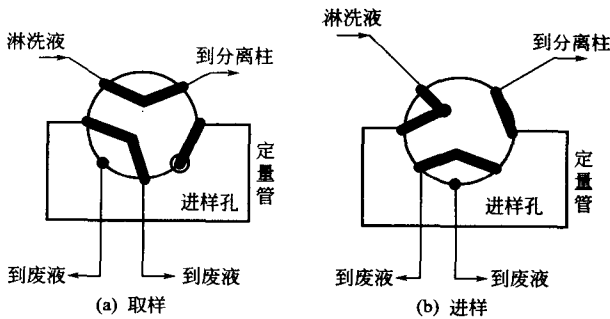


图 1-2 六通阀进样装置图

1.1.2.2 气动进样阀

气动阀采用氦气或氮气气压作动力，通过两路四通加载定量管后，进行取样和进样，它有效地减少了手动进样过程中动作不同所带来的误差，并实现半自动进样的方式。

1.1.2.3 自动进样器

自动进样器是在色谱工作站控制下，自动进行取样、进样、清洗等一系列操作，操作者只需将样品按顺序装入样品盘中。圆盘式自动进样的工作步骤如下：

- ① 电机带动样品盘旋转，待分析样品置于取样针正下方；
- ② 电机正转，丝杆带动滑块向下移，把取样针插入样品塑料盖，滑块继续下移，将瓶盖推入瓶内，在瓶盖挤压下样品经管道流入进样阀定量管，完成取样动作；
- ③ 进样阀切换，完成进样；