

## 积木式自搭建离子色谱仪的教学设计与实践

陈招斌\*, 李华敏, 彭淑女, 吴平平, 邓顺柳, 王翊如\*

厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

**摘要:** 针对化学测量学与技术专业的培养目标, 在本科实验教学中引入自搭建离子色谱仪实验课程, 学生通过亲自搭建和调试仪器, 加深对离子色谱仪器原理及构造的理解, 训练学生的实践能力和创新思维。实验中利用商品化的配件和自加工的零件组装搭建具有完整功能的离子色谱仪, 完成仪器的参数调试和性能测试, 并利用自搭建的仪器测定自来水、湖水和饮料等实际水样中阴离子的含量, 取得良好的教学效果。本实验设计以教学离子色谱仪搭建为例, 展示实验仪器的设计思路和实现过程, 让更多老师和同学加入仪器设计和新方法开发的队伍中。

**关键词:** 离子色谱; 自搭建仪器; 实验教学

中图分类号: G64; O6

## Teaching Design and Practice of Modular Self-Built Ion Chromatography

Zhaobin Chen\*, Huamin Li, Shunü Peng, Pingping Wu, Shunliu Deng, Yiru Wang\*

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

**Abstract:** To align with the training objectives of the Chemical Metrology and Technology major, an experimental course on self-assembling ion chromatography instruments has been integrated into undergraduate laboratory teaching. By engaging in the hands-on assembly and optimization of these instruments, students deepen their understanding of ion chromatography principles and structures, enhancing their practical skills and innovative thinking. The experiment utilizes commercial components alongside custom-made parts to construct a fully functional ion chromatography system, calibrate its parameters, and evaluate its performance. Additionally, it analyzes anion concentrations in real water samples such as tap water, lake water, and beverages, yielding positive educational outcomes. This experimental design exemplifies the assembly of ion chromatography instruments, showcasing the design concepts and implementation processes involved, with the aim of inspiring more educators and students to engage in instrument design and the development of new methodologies.

**Key Words:** Ion chromatography; Self-built instruments; Laboratory teaching

### 1 引言

化学测量学与技术是2021年列入普通高等学校本科专业目录的新专业, 它建立在化学、物理学、精密仪器制造科学、信息科学等多学科的交叉融合基础上, 主要培养从事开发仪器测量新原理和新方法、设计制造精密仪器、开展仪器设备高效应用等方面的创新复合型人才, 满足我国应对新一轮科技革命与产业变革的战略需要<sup>[1,2]</sup>。现有的仪器分析实验教学多采用商品化、体系化、自动化的化学仪器, 在多数实验教学中学生仅限于操作仪器, 难以深入理解仪器的原理和构造, 更难以根据目

收稿: 2024-08-30; 录用: 2024-10-22; 网络发表: 2024-12-11

\*通讯作者, Emails: chenzb@xmu.edu.cn (陈招斌); yrwang@xmu.edu.cn (王翊如)

基金资助: 2022年度基础学科拔尖学生培养计划2.0 (20222111); 福建省本科高校教育教学研究重大项目(FBJY20230270)

标检测需求发展新的仪器方法。为了使化学测量学与技术专业学生在掌握现代仪器使用技能的同时,也能通过适当的实验操作来加深对科学仪器工作原理的理解和实践能力的提升,实验教学中可以使用半自动化或自动化程度可调节的仪器,以及开发可以展示仪器工作原理和注重实验过程的教学实验,以确保实验教学的质量和效果。

离子色谱仪是液相色谱(HPLC)大类仪器的一种,专门用于分析阴离子和阳离子,可以分离不同形态和价态的离子,快速方便,灵敏度高,在液体样品电解质阴阳离子的分离检测中有其特有优势,在环境水样质检、食品检测及科学研究领域应用广泛,是常见的分离分析检测仪器。1975年,Small等在离子色谱柱后引入抑制柱(抑制器),解决了离子色谱背景电导高的问题,使得离子色谱可以使用通用的电导检测器<sup>[3]</sup>。抑制器在离子色谱系统中起到了信号放大的作用,一方面,将高电导率的淋洗液转换成低电导率的背景溶液,另一方面,将待测样品的配对离子转换成电导率更高的离子,从而提高了灵敏度和检测范围。1986年,我国科学家田昭武院士等提出的电迁移式电化学抑制器,在国际上首次将电渗析原理引入离子色谱抑制技术,开创了国产抑制器的研制先例,推动了国产电化学抑制器的发展<sup>[3-6]</sup>。在本科教学中引入该实验,有利于增强学生民族自豪感与学习兴趣。

本实验设计通过对离子色谱仪工作原理的深入理解,构建模块化配件,以搭积木的形式搭建离子色谱仪器,可以作为本科阶段化学测量学与技术专业学生入门级的实验,以培养学生对科学仪器研制的兴趣。本实验对电化学阴离子抑制器进行了重新设计,不仅方便在实验教学过程中让学生动手填充离子交换树脂、组装抑制器组件,而且还能清晰地展示其结构与原理。此外,对电导检测器也做了重新设计,学生可以用3D建模软件重新设计电导检测池,并用3D打印机或雕刻机加工成配件,充分发挥主观能动性。最后,用各基本模块搭建成功完整的离子色谱仪,用标准溶液对搭建好的仪器进行标准化检定,并将其应用于实际水样的阴离子检测。本实验设计在帮助学生深入理解离子色谱仪的原理、结构和应用上具有很好的教学效果。

## 2 实验教学设计

### 2.1 认识科学仪器本质

科学仪器的基本结构大多是相似的,尤其是同类应用方向的仪器,通常包含机械结构、传感器、信号转换器、控制系统以及数据处理与存储部分。其中,传感器是检测仪器中最重要的部分之一,它们根据特定的物理或化学性质变化,将其转化为电信号;信号转换器通常包括放大器、滤波器和模数转换器等,它将传感器的电信号转换为计算机可识别的数字信号;控制系统包括微处理器或微控制器,它用于控制检测仪器的工作模式和执行参数,实现仪器的自动化控制。利用这些基本部分共同协作运行,使得科学仪器能够执行特定的测量与分析任务。不同类型的科学仪器可能根据其特定应用或原理的不同,对基本部分的配置和集成方式也有所不同。

科学仪器的性质决定了仪器研发需要涉及多个学科的知识,是一个典型的交叉学科领域。没有宽泛的基础,很难对仪器的设计有整体的把握;没有精深学科的知识,就无法锁定研究领域,提出需要解决的问题。因此,化学测量学与技术专业或致力于仪器研发的学生选课要宽泛,电子、光学、精密机械、自动控制技术和计算机科学等都是必要的基础,同时还需要对某一特定的领域重点深入学习。

### 2.2 离子色谱仪及主要部件的工作原理

本实验设计以教学离子色谱仪搭建为例,展示实验仪器的设计思路和实现过程。

离子色谱仪按检测器类型分类可分为电化学检测器(电导检测和安培检测)和光学检测器两大类。其中,电导检测离子色谱仪应用最为广泛,其工作原理是基于离子交换树脂的固定相对离子型物质进行分离,并通过电导检测器连续检测流过液体的电导变化。电导检测离子色谱仪的主要组件包括高压输液泵、进样器、色谱柱、抑制器、检测器和数据处理系统等。

### 2.2.1 高压输液泵

常用的输液泵分为恒流泵和恒压泵两种。恒压泵能保持输出压力恒定，但其流量则随色谱系统阻力的变化而波动，故保留时间的重现性比较差，逐渐被恒流泵取代。而恒流泵的输出流量不会随色谱柱的阻力而变化，始终保持流量恒定。恒流泵通常采用双柱塞串联结构：由两个柱塞泵串联而成，第一个泵头称为主泵头，带有单向阀，第二个泵头称为副泵头，没有单向阀，主泵头的体积是副泵头的两倍，主泵头泵出的液体有一半进入了色谱系统，同时，另一半储存在副泵头内，主泵头在吸液时，副泵头将储存的液体泵出进入色谱系统，如此循环往复，使流动相流量平稳。双柱塞串联恒流泵结构简单，维护容易，装配简单，成本比较低。对组分复杂的样品进行分析时，可以采用梯度洗脱的方法，在同一个分析周期中，按一定程序不断改变流动相的浓度配比，使复杂样品中性质差异较大的组分能按各自适宜的容量因子 $k$ 达到良好的分离效果。梯度洗脱的输液泵有二元泵和四元泵：二元高压泵需要配备两个双柱塞往复泵和一个混合器，通过控制两个往复泵的流速来调节两路流动相的混合比例；四元低压泵只需要一个双柱塞往复泵，使用比例阀对四个流动相通道的按比例阀开关时间控制流动相混合比例，由于流动相在泵前常压混合，所以必须要配置在线脱气装置除去流动相中的气泡。

### 2.2.2 六通阀进样器

六通阀进样器是液相色谱最常用的定量进样器，它是由圆形密封垫(转子)和固定底座(定子)组成。当处在装样(Load)位置时，待测样品从进样孔充样进入定量环，多余样品从放空孔排出；转动至进样(Inject)位置时(将六通阀转子转动 $60^\circ$ )，由泵输送的流动相冲洗定量环，推动样品入色谱柱。六通阀进样器执行方式分为手动进样和自动进样，手动进样器通常包括定量环、进样针等部件，通过人工控制样品的充填和进样过程，通常为满环进样，自动进样器通常由机械结构和控制系统实现自动化进样，适用于大规模、高重复性的实验，其优点在于提高了实验的效率和准确性，减少了人为误差。本实验为了更好地展示进样的执行过程和提供更多的实践机会，采用手动进样器。

### 2.2.3 色谱柱

离子色谱柱是离子色谱系统的核心，根据不同的分离机理可分为离子交换色谱和离子排斥色谱等，其中离子交换色谱应用广泛，主要采用低交换容量的离子交换树脂来分离离子，而离子排斥色谱则主要根据Donnan膜排斥效应进行分离。现在，国内已经实现了自主研发生产离子色谱柱，实验室也可以尝试填装演示。只有性能优良的色谱柱才能达到良好的分离效果，这对色谱柱材料、交换树脂填料、柱尺寸以及装柱技术等均有一定的要求，柱两端均装有微孔筛板以防止样品或洗脱液中的细微颗粒进入柱中和避免填料外泄，影响柱中树脂的渗透性。

### 2.2.4 化学抑制器

离子色谱仪的流动相是电解质溶液，样品离子信号是以电解质溶液为背景，且样品的浓度远远低于流动相的浓度，因此电导检测器很难检测出因样品离子而产生的微小电导变化。利用化学抑制器可以除去流动相中的高浓度电解质，降低背景电导，同时将待测离子的配对离子转换成高电导率的离子，放大了待测离子的电导响应值，从而解决离子色谱仪使用电导检测器时存在的问题。化学抑制器是电导检测法离子色谱仪关键部件之一，按照离子交换的模式可分为：离子交换树脂抑制器(需要离线再生)；通过离子交换膜进行浓差扩散交换的抑制器(需要额外加液流路)；通过离子交换膜和电场的共同作用使离子进行选择性的定向迁移交换的抑制器，可自动再生连续工作。其中，连续自动再生抑制器是应用最广、国产率最高的抑制器之一。

### 2.2.5 电导检测器

离子色谱的检测手段主要有光学检测、安培检测和电导检测。光学检测的工作原理及性能与HPLC完全相同，在离子色谱中主要用于通过柱后衍生反应生成在可见光区有较强吸收的离子的测定，如过渡金属、镧系元素以及磷、硅等；安培检测用于能发生电化学反应的化合物分析，即在某一特定的外加电压下能产生氧化或还原反应的化合物的测定；电导检测主要用于在水溶液中化合物

的无机阴阳离子( $pK_a < 7$ 或 $pK_b < 7$ )和部分极性有机物的检测,有时也可用于间接法检测。电导检测器的工作原理基于电解质溶液中离子导电的属性,它通常由微量流通池(电导池)、电导电极和电导检测电路组成。微量流通池通常采用环形片状电极,中间穿孔,导线从电极外边缘引出,两电极轴向堆叠安装,电极间以绝缘材料制成的中间穿孔的垫片隔离,改变垫片厚度和过孔直径大小可以控制电导池的容积,电导池的支撑材料可以用3D打印机或雕刻机加工。在电导池中两电极间施加小幅度交流电压激励,当溶液流经电导池时,电导检测电路能检测到电流变化,即可以计算出电导率。

### 2.2.6 数据处理系统

数据处理系统用以实时采集和处理色谱仪产生的数据,对采集到的数据进行处理和分析,包括峰识别、定量分析、定性分析等,能够实时显示色谱图和数据,通过对比样品和标准溶液之间的测量结果数据,利用标准峰的保留时间和峰面积进行比较,实现对样品中离子组分的浓度测定。

## 3 实验教学实施

设计实验时考虑将离子色谱仪中物理位置或实现原理相对独立的部分规划成模块,然后由各个模块搭建成整机,指导思想遵循从整机到局部、从宏观到细节的原则,学生不会因为在细节上停留太长时间影响整体进度,也可以确认学生在实验过程中取得的阶段性成就感。对细节特别关注的学生可以利用实验室开放时间再做深入研究。仪器自搭建的教学过程通常包括自主学习、原理和构造讲解、团队合作、拓展与提升等环节,加深对仪器构造、工作原理及分析方法的认识。本实验安排2人为1个实验小组,根据仪器数量每3-4实验小组为1个实验大组轮转教学。教师提前一周布置学习任务,通过网络教学平台提供的教学资源查阅文献和自主学习,提前了解离子色谱仪的工作原理、主要构造和应用领域等,掌握仪器的搭建流程和注意事项。

### 3.1 离子色谱仪的搭建

仪器搭建是一个系统、繁杂且过程不断反复的工程。为了获得更好的过程反馈,本实验从最小检测系统搭起,得到正常信号后,再逐步加入部件,并确认在该阶段获得正常信号,直到完成整机的搭建。

#### 3.1.1 搭建最小检测系统

依次用相应的泵管连接淋洗液瓶、高压恒流泵、六通阀进样器、电导检测器,连接电导检测器与色谱工作站连线,启动色谱工作站采集信号,仪器结构图和实物照片如图1所示<sup>[7]</sup>。

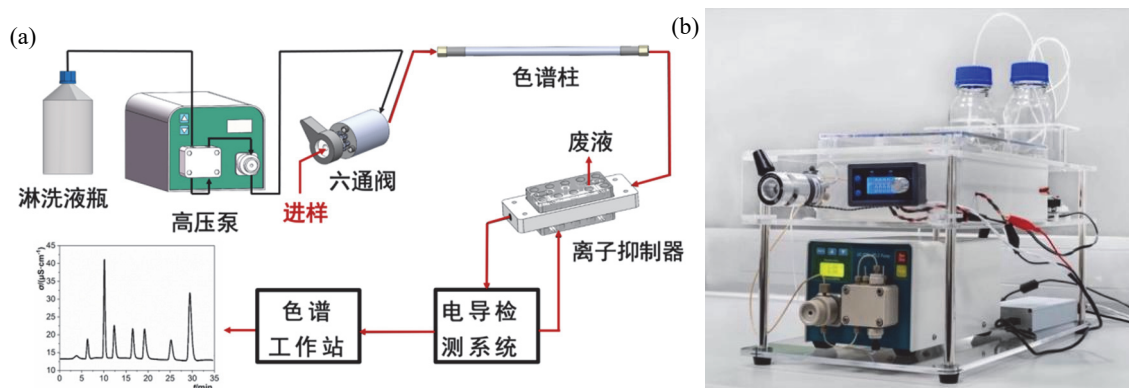


图1 离子色谱仪的原理示意图(a)和搭建后的实物照片(b)

开启高压恒流泵,调节合适的流速,色谱工作站能检测到淋洗液的背景电导信号,用超纯水进样,可以得到有负峰的基线信号图。然后,关闭高压恒流泵,选择合适的离子色谱柱(阴离子色谱柱),

串入流路(六通阀与电导检测池之间), 开启高压恒流泵, 用离子色谱标准样品进样, 可以得到各组分分离的色谱图(背景电导值很高, 有的组分信号不明显), 验证流路和离子色谱柱是否工作正常<sup>[7]</sup>。

关闭高压恒流泵, 将组装好(或商品化)的离子抑制器串入流路(色谱柱与电导检测池之间), 接好抑制器的恒流电源, 开启高压恒流泵, 设置合适的抑制电流, 待系统稳定后, 用离子色谱标准样品进样, 可以得到七组分分离的色谱图(背景电导值很低)。

关闭高压恒流泵, 将控温加热器接入恒温盒, 连接控温器电路, 打开控温软件, 根据离子色谱柱说明书, 设置合适的温度, 待稳定后, 用离子色谱标准样品进样, 重复多次, 观察系统是否稳定。

### 3.1.2 关键模块的组装

组装电导池, 参照安装结构图, 依次将左夹板-绝缘垫片-电极片-绝缘垫片-电极片-绝缘垫片-右夹板叠好, 中心孔用通孔针定位, 锁紧螺丝, 焊接电极引线, 备用, 电导池结构图和实物照片如图2所示。

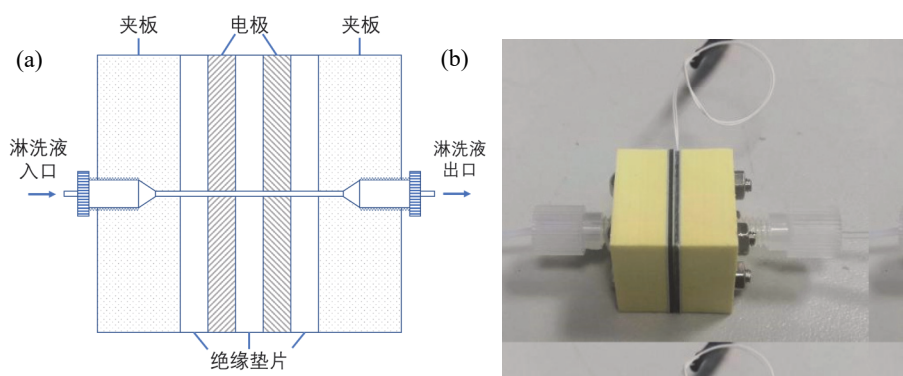


图2 电导池结构示意图(a)以及组装后实物照片(b)

组装离子抑制器, 先将电极部分平放, 上盖两层硅胶膜, 小心地将阳离子交换树脂填充进凹槽中, 将其表面平整, 盖上与其对称的硅胶膜与电极, 锁紧螺丝, 焊接电极引线, 备用, 离子抑制器结构图和实物照片如图3所示。

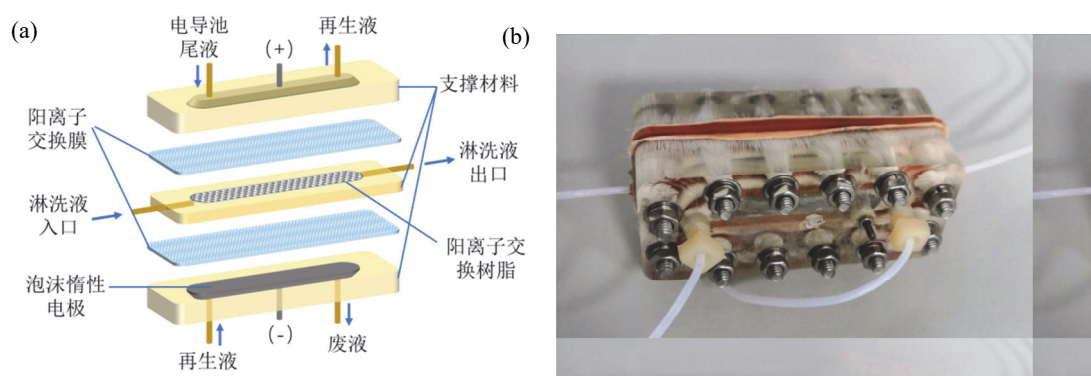


图3 离子抑制器结构示意图(a)以及组装后实物照片(b)

## 3.2 离子色谱仪的校准与优化

自搭建仪器的校准和优化是一个复杂的过程, 涉及的步骤繁多和过程不断的反复, 甚至会出现相互冲突的优化参数, 需要做出适当的取舍, 以确保仪器性能的最佳化。在校准和优化的过程中,

可以以商品化仪器为参照对象,不断地调整和优化参数,确保仪器在性能、效率、稳定性等方面达到最佳状态。优化过程如下:

#### (1) 基线噪声

色谱工作站电压分辨为 $1\ \mu\text{V}$ ,基线噪声超过 $5\ \mu\text{V}$ 或有明显的基线漂移,都要检查哪个部件出现了问题。影响基线噪声的原因有很多,包括:①流动相中存在微小的气泡或颗粒物,会导致流速波动或基线波动;②温控器故障或流动相中包含可挥发的有机化合物,会导致柱温波动;③检测器故障导致的随机噪声大、出现怪峰等,可以通过软件滤波或做好电路板屏蔽。除此之外,流速过高、管路拧得过紧、柱外效应、抑制器电源故障、电导池污染及系统接地不良都会导致基线噪声过大,可通过排查调试,逐一排除故障。

#### (2) 流动相流速校准

拆除离子抑制器或关闭抑制器电源,将废液出口接一个 $10\ \text{mL}$ 量筒(先用流动相润洗后再倒空),分别设置高压恒流泵的流速为 $0.5$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ 和 $2.0\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,每种流速收集 $5\ \text{min}$ 尾液,校准对应档位的流速。

#### (3) 柱温箱

连接加热器,盖紧恒温盒,接好控制器,打开控制软件,设置目标温度,调节PID(比例-积分-微分)设置值,使恒温箱上下温差波动不超过 $\pm 0.1\ ^\circ\text{C}$ ,并用高精度温度计校准相对偏移值。

#### (4) 优化谱峰分辨率

分辨率是色谱仪的重要指标之一,如果分辨率差,会导致相邻峰重叠,影响基线的稳定性。通过优化色谱柱和淋洗液的选择和设置,提高分辨率,从而提高基线的稳定性。

#### (5) 电导池校准

拆除色谱柱和离子抑制器,利用最小检测系统,待恒温系统稳定后,分别用去离子水、 $10\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $100\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 电导率标准溶液作为流动相,基线稳定后,记录对应的电压值,通过绘制工作曲线,计算电导率与采样电压的换算公式。

### 3.3 仪器的检定与样品检测

自搭建的仪器除了用于教学演示外,还可以用于科研应用或实际样品检测。在实际应用前,应做好仪器的检定工作:根据离子色谱仪检定规范和标准溶液的特性,设置相关参数,如流速、进样体积、柱温等,对离子色谱仪的基线稳定性、分辨率、灵敏度等进行测试,确保系统性能符合要求。使用标准溶液进行进样,记录测量数据,包括色谱峰面积、峰高、保留时间等,比较测量结果与标准值之间的差异,评估离子色谱仪的准确性。多次重复测量同一标准溶液,计算测量结果的变异系数,评估离子色谱仪的精密度。

准备可乐、瓶装饮料或其他水样,复杂样品需要预处理除去有机物,脱气,用 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,用去离子水或淋洗液稀释不同倍数备用。

定性分析:用离子色谱调试溶液进样,确定各离子的保留时间;用上述处理过的样品浓度从低到高依次进样,以峰型正常、浓度最高的数据作为定性分析数据,确定需要定量的离子,标准样品和湖水样品的色谱图如图4所示。

定量分析:配制标准溶液,绘制工作曲线,测定未知样品浓度。

## 4 结语

自搭建仪器的重要性主要体现在满足高校学科发展、人才培养、教师能力提升以及实践教学队伍的综合能力提升等方面。自搭建仪器设备也是高校应对市售仪器设备存在的问题,如仪器价格贵、功能杂、集成度高、维护困难、更新周期长等问题的替代方案。通过自研自制仪器设备,除了能满足自身的教学和科研需求,解决商品化仪器设备的局限性,促进学科发展和人才培养,还能提高学校的科技创新能力和师资队伍水平。具体而言,体现在以下几个方面:

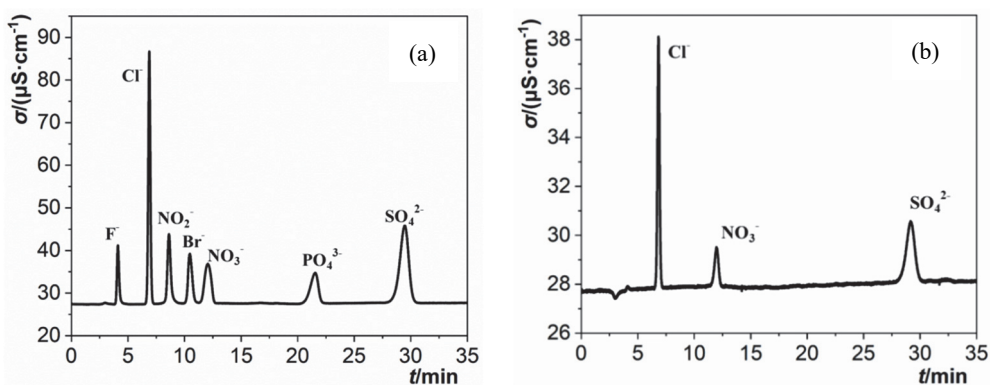


图4 标准样品色谱图(a)以及湖水样品色谱图(b)

(1) 满足特定的教学和科研需求：根据不同专业的学科定位和人才培养目标，定制符合需求的仪器设备，确保教学和科研活动的顺利进行。教师在自研自制仪器设备的过程中，可以将学科前沿技术与方法融入其中，助推科研发展和学科进步。

(2) 提高教师的实践教学能力：自研自制仪器设备需要实验教师、实验技术人员和学生共同参与，教师的实践教学能力得到提升，同时也促进了师生之间的团队合作和交流。

(3) 培养高素质人才：通过自研自制仪器设备的实践活动，可以培养从事新型仪器设计与制造、分析测量新原理和新方法开发的高素质人才，这些人才对国家的科技创新具有重要意义。破除对进口仪器的迷信，增强民族自信心和社会责任感，同时也有助于培养学生的社会责任感和科技报国的精神。

综上所述，自搭建仪器的重要性不仅体现在解决市售仪器设备的局限性上，更在于通过这一过程促进知识创新、技术进步和人才培养，从而推动高等教育和科研事业的发展。

#### 参 考 文 献

- [1] 王春霞, 毛兰群, 黄岩谊, 陈拥军. 中国科学: 化学, **2021**, *51* (7), 944.
- [2] 霍冀川, 张树永, 朱亚先, 李攻科, 杨屹, 李梦龙, 王玉枝, 郑兰荪. 大学化学, **2020**, *35* (10), 11.
- [3] Small, H.; Riviello, J. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (11), 2205.
- [4] Tian, Z. W.; Hu, R. Z.; Lin, H. S.; Wu, J. T. *J. Chromatogr.* **1988**, *439* (1), 159.
- [5] 赵新颖, 屈锋, 牟世芬. 色谱, **2017**, *35* (3), 223.
- [6] 苏海峰, 邓顺柳, 李云凯, 吴迪, 林志敏, 黄晓圳, 梁曼玉, 卢文和, 邱源, 郑兰荪. 大学化学, **2023**, *38* (10), 225.
- [7] 李思媛, 李嘉辉, 刘泰恒, 陈招斌, 任斌. 大学化学, **2023**, *38* (4), 311.