

参考文献

- [1] 金钦汉, 黄矛. G. M. Hieftje. 微波等离子体原子光谱分析, 长春: 吉林大学出版社出版, 1993
- [2] Montaser A and Glightly, D W. Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, New York: VCH, 1994
- [3] 金钦汉, 杨广德, 于爱民, 刘军, 张寒琦, 贾跃之. 吉林大学自然科学学报, 1985 (1)
- [4] 金钦汉, 王芬蒂, Hieftje, G. M. 高等学校化学学报, 1990, 11: 1353
- [5] Broekaert, A. C. Bilgic, A. Engel, U. Prokisch C. and Voges, E. XXIV FACCS, 1997, 88
- [6] Jin, Q. Zhu, C. Borer M. W. and Hieftje, G. M. Spectrochim. Acta, 1991, 46B (3): 417
- [7] Jin, Q. Wang, F. Zhu, C. D. Chamber M. and Hieftje, G. M. J. Anal. At. Spectrom., 1990, 5: 487
- [8] Pack, B. W. Jin and Q. G. Hieftje, M. Anal. Chim. Acta, 1997, 298
- [9] Huang, M. Hanselman, D. Jin and Q. Hieftje, G. M. Spectrochim. Acta, 1990, 45B: 1339
- [10] Jin, Q. Zhu, C. Brushwyler K, Hieftje, G. M. Appl. Spectrosc., 1990, 44: 183
- [11] Madrid, Y. M. Wu, Q. Jin and G. M. Hieftje, Anal. Chim. Acta, 1994, 295, 314
- [12] Pack B. W. and G. M. Hieftje, Spectrochim. Acta, 1997, 52B (3): 1929
- [13] Hieftje, G. M. S. J. Ray, J. P. Guzowski, B. W. Pack and D. P. Myers, XXX CSI, 114, 1997
- [14] Yang, W, Zhang, H, Yu, A. and Jin, Q. Microchem. J., 2000, 66, 147
- [15] 陈新坤. 分析实验室, 1991, 10(1)
- [16] Beauchemin, D. J. C. Y. L. Blane, G. R. Peter, and J. M. Cray, Anal. Chem., 1992, 64: 442
- [17] Camura-Aguilar, J. F. R. Perero-Garcia, J. E. Sanchez-Uria, and A. Sang-Medel, Spectrochim. Acta, 1994, 49B: 475
- [18] Broekaert, J. A. C. 光谱学与光谱分析, 1995, 15: 121
- [19] Camura-Aguilar, J. F. R. Perero-Garcia, J. E. Sanchez-Uria, and A. Sang-Medel, et. al., Spectrochim. Acta, 1994, 49B: 545
- [20] Pack, B. W. J. A. C. Broekaert, J. P. Guzowski, J. Poehlman, and G. M. Hieftje, Anal. Chem., 1998, 70, 3957

高效液相色谱仪的研制与技术开发

—P200 型高效液相色谱恒流泵结构与特征

李彤 梁作成 刘振波 张庆合 张维冰 张玉奎¹

(大连依利特分析仪器有限公司, 中国科学院大连化学物理研究所 大连 116011)

E-mail: ylkzhang1@online.ln.cn

摘要 研究开发的 P200II 型 HPLC 泵具有优良的性能, 输液平稳, 适应性强, 耐高压, 寿命长且维修方便。特殊设计的凸轮与阻尼弹簧缓冲系统匹配结合, 使流量精确度可以达到 $< \pm 0.5\%$ RSD 的水平, 流量范围超过 4 个数量级。

关键词 高效液相色谱; 恒流泵; 凸轮

中图分类号 O658

Research and Development of the High Performance Liquid Chromatograph —The Configuration and Characteristic of P200II High Performance Liquid Chromatograph Constant Flow Pump

Li Tong, Liang Zuocheng, Liu Zhenbo, Zhang Qinghe, Zhang Weibing, Zhang Yukui
(Dalian Elite Analytical Instrument Co., Ltd., Dalian 116011, P. R. China)

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, 116011 P. R. China)

Abstract The P200II HPLC pump researched and developed has fine performance, infuses steady, compatible strong, bears the high-pressured life long and also the service is convenient. The special design cam and the damping spring cushion system match combines enables the current capacity precision to be allowed to achieve $< 0.5\%$ RSD. The current capacity scope surpasses 4 integers good opportunities

Key words High performance liquid chromatograph; constant flow pump; cam

随着科学技术的发展, 液相色谱仪器在自动化、智能化等方面也得到长足的发展。“九五”国家重点科技攻关计划“高效液相色谱仪的研制与技术开发”

项目研制的 P200 型高效液相色谱系统在泵系统、检测器、数据处理和流路等方面, 均取得了有自主知识产权的进展, 有些方面已达到国际先进水平。这一成

收稿日期: 2002-08-01

基金资助: 本课题为国家科技部“九五”科技攻关项目。

作者简介: 李彤, 男, 博士, 大连化学物理研究所研究员, 一直从事液相色谱仪器研发和分析方法建立工作。

¹联系人: 张玉奎, 男, 大学, 大连化学物理研究所研究员。

果的完成和推广,不仅可以满足国内市场需求,而且标志着我国 HPLC 仪器的研制和开发的总体实力已达到可能与国际同类产品竞争的水平。

P200 型高效液相色谱系统主要由输液泵、色谱柱、检测器、连接管路和控制部分构成。高压泵是高效液相色谱仪的重要组成部分之一,高压泵的性能直接影响分析的稳定性、重复性和精度。随着高效液相色谱分析在实际应用中的普及和分析要求的提高,对高压液相色谱泵的输液精度、脉动等性能的要求也越来越高,国外各大液相色谱生产厂家竞相开发高精度、低脉动产品,仅在 1996~2001 的五年间,在美国和欧洲申请的关于液相色谱泵系统的专利就多达近百项。随着我国加入 WTO,开发具有自主知识产权的分析仪器系统,发展中国自己的液相色谱技术、液相色谱仪的生产已成为当务之急,对促进我国生化、环保、药物检测等具有重大意义。

目前常用的液相色谱泵包括气动放大泵、往复泵、螺旋注射泵、隔膜泵等几种^[1],由于气动放大泵和螺旋注射泵存在流量调节不便、溶剂更换困难、不利于进行梯度洗脱等缺点,应用越来越少。机械往复泵以其性能稳定、流量调节和溶剂更换方便等优势广泛应用在液相色谱仪器中。机械往复泵可分为往复式柱塞泵和往复式隔膜泵两类,而往复式柱塞泵的应用相对更为普遍。

往复式柱塞泵采用双柱塞或多柱塞系统可在一定程度上减少输出脉冲。常见的双柱塞泵有并联式和串联式两种,并联泵一般采用两个或一个凸轮,两个柱塞杆并联使用,为了减小脉冲,通常把 360° 凸轮曲线分为匀加速、匀速和匀减速三个阶段。这种泵需要 4 套单向阀,增加了污染和故障的机会。串联式双柱塞泵的第二个泵头通常不加单向阀,需要两个凸轮,主副柱塞输液流量比为 2:1,当主柱塞排液时,只有 50% 的液体进入色谱系统,另外的 50% 蓄积在副柱塞腔中,当主柱塞吸液时,副柱塞将其中的液体输送进色谱系统中。这种系统只有两个单向阀,出现故障的机会相对较小,流量精度提高,压力波动也相应减小,更换溶剂方便,适于梯度淋洗。虽然双柱塞泵的各种改进在很大程度上减小了脉冲,但是仍不能从根本上完全消除脉冲现象。所以一般柱塞泵还需要采用脉冲阻尼器或实时压力反馈系统等^[2~5]进一步减小脉冲。

P200 型高压恒流泵采用特殊设计的往复式双柱塞系统,凸轮和缓冲器耦合缓冲技术结合直流电机动力系统,可获得低脉冲极稳定的液流。两级密封圈和浮动式泵头的结构设计也使柱塞杆和密封圈寿命延长,且机械噪声极低。

1 P200 型高压恒流泵的结构与特征

1.1 外观和结构设计

P200 型高压恒流泵的外观如图 1 所示,图 2 为其内部结构设计图。表 1 给出了相关的技术指标。



图 1 P200 II 型高压恒流泵外观设计

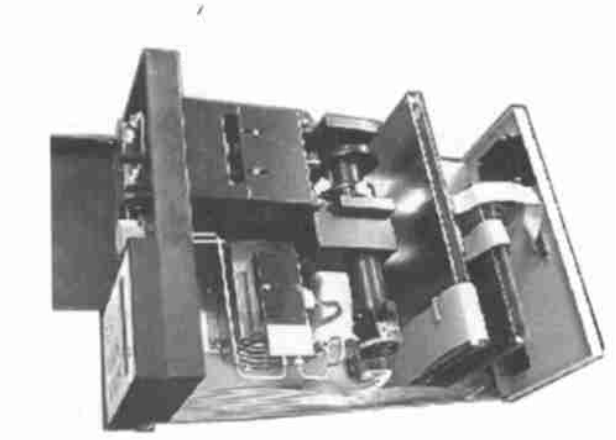


图 2 P200 II 型高压恒流泵内部结构设计图

表 1 P200 型高压恒流泵的相关技术指标

流量范围	0.01mL/min ~ 4.99mL/min (以 0.01mL/min 为步长增量调节)。
流量准确度	≤10μl (0.01mL/min ~ 0.1mL/min) ≤ ±5 % (0.5mL/min ~ 4.99mL/min)
流量精确度	≤ ±0.5 % (0.5mL/min ~ 4.99mL/min) RSD
压力范围	0.1MPa ~ 40.0MPa
压力精度	≤ ±1.0MPa
使用温度范围	5 ~ 35
电 源	220 ±10 %VAc, 50 ±10 %Hz
外型尺寸	40 ×28 ×15 cm(长 ×宽 ×高)
重 量	23kg

1.2 P200 型高效液相色谱仪的性能特征

1.2.1 输液平稳

P200 型高压恒流泵的所有机械零部件能保证相应的加工精度;电子元件方面采用了高质量的芯片和进口直流电机,同时采用自行设计开发的特殊缓冲技术,可实现低脉冲稳定输液。高精度恒定流

量为实验数据可靠提供了必要的保证。

1.2.2 适应性强

由于采用了两级密封圈的结构,用户可以方便地冲洗柱塞杆,特别是在使用高浓度的缓冲溶液作流动相时,能够洗掉从缓冲液中结晶的盐粒,延长柱塞杆和密封圈寿命。

1.2.3 耐高压寿命长且维护方便

单向阀、密封圈和柱塞杆等单元部件均选用国外专业厂家的名牌产品,使 P200 高压恒流泵的寿命更长。此外泵结构简单、紧凑,由于采用了浮动式泵头的结构设计,用户可极为方便地自行更换相关单元部件。

2 P200 型高压恒流泵的技术内涵

1) 通过理论计算,设计了特定结构的凸轮及其工作曲线(见图 3)。相差为 180° 的凸轮在电机的驱动下推进柱塞杆,完成输液过程。主副凸轮具有完全相同的基圆半径,主凸轮升程为 10,副凸轮升程为 7.125;使得柱塞运行过程中输出液流平稳。

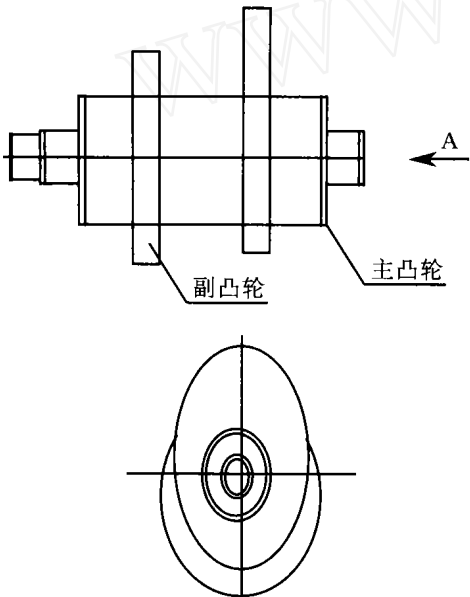


图 3 特定结构设计的凸轮及其工作曲线

2) 设计了与主副凸轮匹配的特殊阻尼弹簧缓冲系统(见图 4),可以得到极低脉冲输出流型,克服了传统缓冲系统故障率高、效果差等不足。凸轮及阻尼的特殊设计与协同作用有效减小了液流脉动,对由于组成不同引起的压缩系数差异而导致的流量差异可进行自动调整,避免了 Waters 等公司采用双压力传感器的较高成本。采用双防护阀与压力缓冲系统结合,也能够有效地防止每次输液过程中的回流现象。

3) 对传统的柱塞推进系统进行了全新设计^[6],改进传统连动杆与柱塞杆一体结构为分体结构,保证了柱塞杆在更短时间内回到原位,由于压力差引起的脉动现象减少到最小,可获得低脉动极稳定的液流且机械噪声也极低。

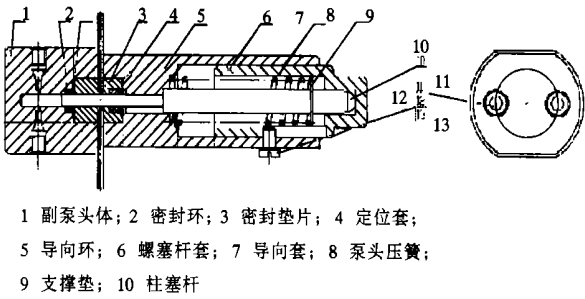


图 4 与主副凸轮匹配的阻尼弹簧缓冲系统

4) 采用了进口直流电机控制技术,改善了低频运行特性,减小了脉动现象,扩大了输液泵流量范围,其流量范围可达到 4 个数量级以上。

5) 上述特殊结构设计,使得在两个柱塞杆交替过程中泵头极少量的液体产生相应的压力反弹,避免了采用完全真空注入法带来的气泡和空穴等问题,起到了与 PE 公司泵专利结构同样的功能,而不需附加特定组件,大大简化了设计,降低了成本,同时增加了泵的稳定性。

3 性能测试

3.1 重复性实验

表 1 给出了 11 次进样分析四组分混合物的重复性数据实验结果。相对标准偏差为 0.0047,表明泵流量精度较高。

表 1 P200 型色谱系统保留时间重现性

编号	尿嘧啶 (min)	硝基苯 (min)	萘 (min)	芴 (min)
1	1.43	1.93	3.01	4.53
2	1.41	1.92	3.00	4.53
3	1.41	1.92	2.99	4.51
4	1.42	1.93	3.00	4.53
5	1.39	1.92	2.99	4.51
6	1.40	1.91	2.99	4.50
7	1.39	1.91	2.98	4.50
8	1.40	1.91	2.99	4.50
9	1.42	1.92	2.99	4.50
10	1.43	1.92	2.99	4.49
11	1.43	1.93	3.00	4.52
12	1.42	1.92	2.99	4.51
±RSD(%)	0.015	0.007	0.008	0.014

实验条件:

色谱柱:150 ×4.6mm, Hypersil ODS2 5μm;
流动相:85/ 15 甲醇/ 水,1mL/ min;
样品:尿嘧啶、硝基苯、萘、苄

3.2 梯度运行实验

梯度运行实验是衡量高效液相色谱恒流泵系统

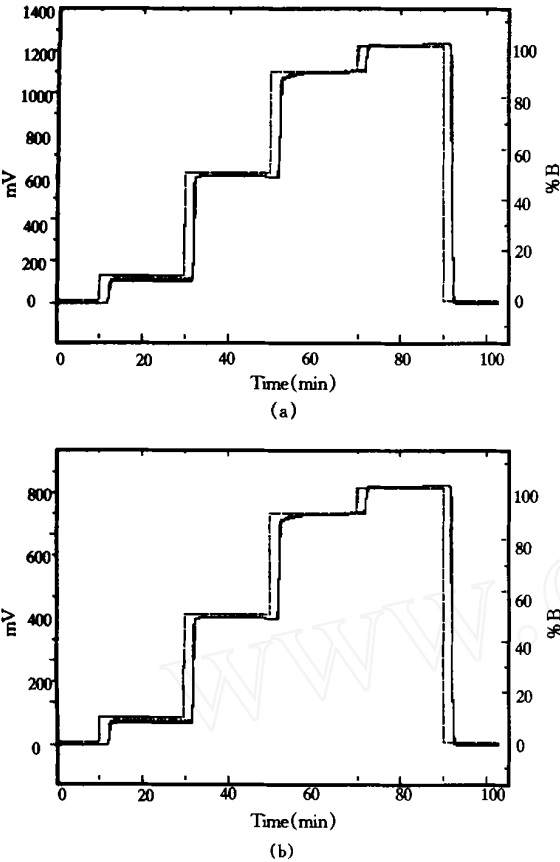


图5 P200 II型高压梯度(a)与JASCO1575高压梯度系统(b)梯度性能比较

的重要指标。图5给出了二元梯度试验结果,可以看出设定值与实验结果非常吻合,误差小于3%,已达到目前世界上主要液相色谱仪器的性能指标。与JASCO1575高压梯度系统梯度性能比较,梯度滞后时间短、信号稳定度更优。

小 结

P200 型高效液相色谱输液泵在泵体设计、控制系统等诸多方面取得了长足的进展,申请专利数项,产品的主要性能指标已达到国际先进水平。标志着我国 HPLC 仪器的研制和开发的总体实力已达到可能与国际同类产品竞争的水平。对于发展中国自己的液相色谱技术、液相色谱仪的生产,满足国内在生化、环保、药物检测等相关领域日益增长的需求,促进相关高技术产业的发展皆具有重要意义。

参考文献

[1] 张玉奎,张维冰,邹汉法. 分析化学手册,液相色谱分册,北京:化学工业出版社, P2000, P65
[2] US Patent 6,257,052
[3] US Patent 6,149,403
[4] US Patent 6,092,995
[5] US Patent 6,079,313
[6] US Patent 5,897,781
[7] 中国发明专利:01114148.4

(上接 64 页)

改造升级仪器种类

编号	仪器名称	编号	仪器名称	编号	仪器名称
1	电子光学仪器	10	显微镜及图象分析仪器	19	气象仪器
2	离子光学仪器	11	天平及热分析仪器	20	地震仪器
3	X射线仪器	12	声学振动仪器	21	环境监测仪器
4	光谱仪器	13	力学性能测试仪器	22	电子仪器
5	色谱仪器	14	光学测量仪器	23	核仪器
6	波谱仪器	15	航测制图及大地测量仪器	24	电子医疗仪器
7	电化学仪器	16	计量仪器	25	实验室用小型器具
8	生化分离分析仪器	17	天文仪器	26	备品、备件及其它
9	气体分析仪器	18	海洋仪器		