

×3毫米和PEG20M, 20%, 4米×4毫米二根柱子, 直接注入4微升德惠大曲仅分出十四个组分*。我们用STH柱, 直接注入德惠大曲2.4微升, 就分出37个组分(见图2)。他们认为用STH柱不仅节省了测试时间, 还避免了剧毒酯化剂的使用。真正体现了气相色谱分析快速、分离效率高的特点, 是一个难得的好柱子。

参考文献

- (1) A. D. Corcia, Anal. Chem., 45(3), 492(1973).
- (2) A. D. Corcia, R. Samperi and C. Severini, J. Chromatogr., 170(2), 325(1979).
- (3) F. Bruner, P. Ciccioi and F. D. Nardo, J.

Chromatogr., 99, 661(1974).

- (4) A. D. Corcia, R. Samperi, G. Cappon, J. Chromatographia, 10(9), 554(1977);
- (5) A. D. Corcia, D. Fritz, F. Bruner, J. Chromatogr., 53(2), 135(1970).
- (6) J. Fryoka, J. Chromatogr. 65(2), 432(1972).
- (7) A. V. Kisolev and I. Yashin, "Gas Absorption Chromatography," Plenum, New York, 1969.
- (8) Carbo-pack-Graphitized Carbon Black, Bulletin 738C, Supelco Inc.
- (9) 顾蕙祥、高松琴、王文芳, 石油化工, 13(4), 252(1984).

(吉林炭素研究所 夏树勋)

* 吉林省轻工业研究所饮用酒质量监督检验站提供。

高效液相色谱的新型检测技术

近十年来, 由于电视摄像技术已发展到相当成熟的地步, 已证实它们可作为光谱测量的并行检测器来使用。即可在您所感兴趣的光谱范围内同时监测该光谱区的发射或吸收的信息。已有许多文献报导了这方面的应用。其中包括在原子吸收和原子发射光谱中多元素同时检测, 快速扫描紫外/可见分光光度计、荧光分光光度计、微微秒级的激光光谱法、拉曼光谱法、质谱法等等。而在色谱法特别是高效液相色谱法中的应用, 也十分活跃。

这种被称为多通道图象检测器的探测头有两种形式: 一种是二维的列阵, 例如硅光导摄像管(Si Vidicon)及增强型硅靶管(SIT)等, 使用由几十万只独立的光二极管组成的面积列阵靶。另一种是一维的线性列阵, 例如自扫描的光电二极管列阵, 电荷耦合器件, 电荷注入器件等, 目前常用的规格有由128只、256只、384只、512只、768只及1024只光敏元件构成的线性列阵。美国惠普公司的新产品1040型液相色谱检测器及日本岛津公司的新产品SPD-MIA型液相色谱检测器就是采用一维的光电二极管列阵做成的快速扫描紫外/可见分光检测器。

与通常的高效液相色谱光学检测器相比较, 在光路安排上有重要的差别。图1a是常规的紫外/可见分光检测器的光路图。由光源发出的光线经过单色器(光栅式或滤光片式)分光、选择特定波长的

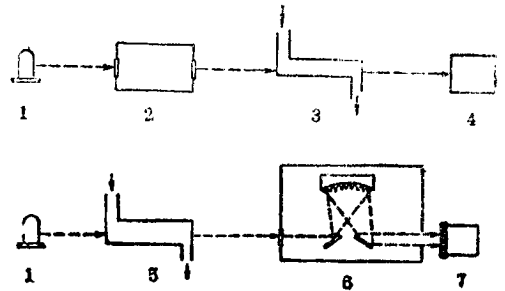


图1a (上图) 常规的紫外/可见分光检测器光路图
图1b (下图) 采用阵列式接收器的光路示意图

1. 光源, 2. 单色器, 3. 检测池, 4. 光电接受元件,
5. 检测池, 6. 多色仪, 7. 阵列式接受器。

单色光进入检测池, 尔后到达光电接收元件(光电倍增管或光电池等)。一次只能检测一个波长的光强度。若要改变波长, 则需调整单色器中的光栅位置(或更换滤光片)。图1b是采用阵列式接收器的光路示意图。由光源发出的非色散光先进入检测池, 经池内样品特征吸收后再进入多色仪。由多色仪分光后出来的是一个按波长顺序分布的光谱带, 聚焦在阵列式接收器上。多色仪要经过精心设计, 以保证其聚焦面与接收器很好地吻合。于是实现了同时接收该光谱区的全部信息。阵列式接收器上的光电信号用电子学的方法快速扫描提取出来, 扫描速度可做到每帧图象只要10毫秒, 甚至更快, 远超

(下转48页)

为:

$$\ln \gamma_A^\infty = \ln \gamma_A^{\text{comb}^\infty} - \frac{h_A \delta^2}{4RT} + \frac{C_{PA}(\lambda + \delta)^2}{2R} \quad (18)$$

式中: h_A 为组分 A 的构型焓, 它通过查表, 然后用 Watson 公式进行温度换算而得。 C_{PA} 为组分 A 的构型定压比热, 它由正

庚烷的 C_{PA} , 通过对应态原理求得。 $3C_i$ 为组分 i 的分子外自由度。 δ 为分子特征参数, ε^* 为势阱深度。

现以正十七烷为溶剂, 分别以正戊烷到正辛烷为溶质, 计算不同温度下的 γ^∞ 与实验数据相比较见表 4。

以上可知, 用平均位能理论来关联无限

表 4 γ^∞ 计与 γ^∞ 实 比较表

溶质	温度 °K	334.5		344.2		353.6		363.5		373.5		偏差 σ
		γ^∞ 实	γ^∞ 计	γ^∞ 实	γ^∞ 计	γ^∞ 实	γ^∞ 计	γ^∞ 实	γ^∞ 计	γ^∞ 实	γ^∞ 计	
正戊烷		0.851	0.880	0.833	0.881	0.855	0.883	0.856	0.885	0.865	0.888	3.14
正己烷		0.854	0.905	0.836	0.905	0.862	0.905	0.869	0.906	0.878	0.907	3.98
正庚烷		0.864	0.924	0.855	0.923	0.879	0.923	0.881	0.923	0.879	0.923	5.16
正辛烷		0.869	0.943	0.858	0.941	0.888	0.941	0.893	0.941	0.901	0.940	5.94

注 $\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n |\gamma^\infty_{\text{实}} - \gamma^\infty_{\text{计}}| \times 100}{n}$

稀释活度系数, 比用其它二个溶液理论好。

参 考 文 献

(1) 侯镜德, 石油化工, 11, 311(1982).
 (2) 侯镜德、方舟, 高等学校化学学报, 4, 661(1983).
 (3) 浙江大学化工热力学组, 石油化工, 9, 69(1980).
 (4) 王丽华、侯镜德、陈为平, 分析化学, 10, 26(1982).
 (5) P. J. Flory, J. Chem. Phys., 10, 51(1942).
 (6) G. Scatchard, Chem. Rev., 8, 321(1931).
 (7) J. H. Hilderbrand, J. Chem. Phys., 1, 817(1933).

(8) E. A. Guggenheim, "Mixtures", Oxford Univ. Press, London, 1952.
 (9) J. A. Barker, J. Chem. Phys., 20, 1526(1952).
 (10) A. J. B. Cruickshank, Trans. Faraday Soc., 54, 557(1958).
 (11) I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North Holland, Amsterdam, 1957.
 (12) G. M. Janini and D. E. Martire, J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 1, 70, 837(1974).

(收稿日期: 1983年 8月 8日)

(上接67页)

过了色谱流出峰的速度。因此可用来观察色谱柱流出物的每个瞬间的动态光谱吸收图(或荧光发射光

谱图), 即跟随色谱峰扫描。经过微型计算机处理后可构成所谓三维的色谱-光谱图(Spectro-Chromatograms), 如图 2 所示。

当然这种检测技术的应用价值决不是在于演示三维的谱图, 而是表明了它可提取丰富的信息, 用以判别色谱分离的状况及强化定量和定性分析。已经有不少文献报导表明对某些复杂成分的分析十分成功, 远非一般检测技术所能比拟。然而, 由于在液相状态下(特别是在强极性溶液中)紫外/可见光谱区的吸收谱和发射谱特征性不强, 对所得到的大量光谱数据应如何处理最有利, 尚有待于进一步探索。

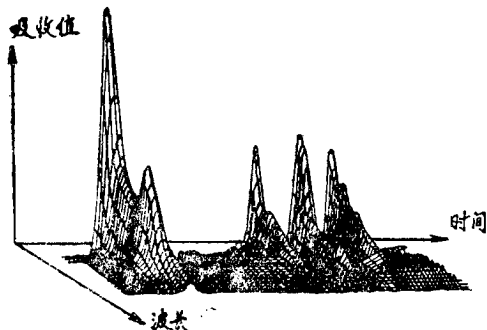


图 2 三维的色谱-光谱图

(林丛敬)