

参 考 文 献

- (1) Z-Grubisic, P. Rem and H. Benoit, J. Polym. Sci., B, 753(1967).
- (2) 钱人元等著, 《高聚物分子量测定》, 科学出版社, 北京, P. 134, 1965.
- (3) 符之莲, 化学试剂5, (1),52(1983).

(收稿日期: 1984年8月27日)

The Determination of Molecular Weight and Its Distribution of Polyethyleneglycol Cinnamate by Gel Permeation Chromatography *Fu Zhi-Lian, The First Tianjin Chemical Reagents Plant*

A method of gel permeation chromatography for the determination of the molecular weight (MW) and its distribution of polyethyleneglycol cinnamate(PC) has been presented. The differential and integral distribution curves of MW of several PC light induced anticorrosives were measured. NDG-L porous silica bead was used as packing and polystyrene as the standard. The range of MW is $1.8 \times 10^6 - 3 \times 10^3$. It was shown experimentally that it is feasible to apply the general fluid kinetic calibration theory to measure the MW and its distribution. The method is simple, fast, reproducible and better in separation efficiency.

745厂铼钨丝在热导检测器中的应用

张 天 龙

(上海科技大学)

热导检测器具有结构简单, 操作方便, 几乎对所有物质都响应等优点, 到目前仍然是气相色谱中用得最多、最广泛的一种通用型浓度敏感检测器。同时, 在提高检测器灵敏度、稳定性和最小检测能力方面一直为人们所关心, 并不断取得改进和提高。采用先进的热敏材料来设计、制造较好的热敏元件是直接提高热导检测器性能的有效途径。

1973年起, 我国曾先后向瑞典 Luma 公司、日本东芝公司引进了铼钨丝试用于上海分析仪器厂、北京分析仪器厂气相色谱仪中热导检测器, 使原有

灵敏度 S 值 (对苯) 从 $1000 \frac{mv \cdot ml}{mg}$ 左右提高到

$2000 \frac{mv \cdot ml}{mg}$ 左右。

我国745厂的 WAL₂-1Re 铼钨丝于1975年由重庆仪表材料研究所通过电化学减轻工艺制成细丝, 应用在四川分析仪器厂的 SC-3 型气相色谱仪, 获得了初步成功。

一、745厂铼钨丝的主要性能

用于气相色谱仪热导检测器的 745 厂铼钨丝有三种规格: WAL₂-1Re、WAL₂-3Re、WAL₂-5Re, 丝材的尺寸公差为 $\pm 1\mu$, 重量公差为 $\pm 0.03mg/200mm$, 丝径有 18 μ 、20 μ 、23 μ 三种较为常用, 某些性能见表 1。

表 1 745厂铼钨丝某些性能

材 料	WAL ₂ -1Re	WAL ₂ -3Re	WAL ₂ -5Re
含铼%	0.98~1.02	2.75~3.25	4.75~5.25
电阻率(20℃) μΩ·cm	7.70	9.89	14.35
电阻温度系数 (20℃) × 10 ⁻³ /℃	3.44	3.88	3.10
回复温度 ℃	900~1000	1000~1100	1000~1100
一次再结晶温度 ℃	1550	1900	1550
二次再结晶温度 ℃	1300	2200	2000

二、745厂铼钨丝热导池灵敏度

将高温钨丝和 745 厂铼钨丝在相同元件弓架和相同色谱条件下进行灵敏度 S 值测定试验。

实验条件: 采用 V 形弓架, 载气为氢气, 流量 40 毫升/分, 色谱柱为 DNP16%, 柱长 1.6 米, 内径 44, 柱温 80℃, 热导池 90℃, 汽化室 90℃, 样品为苯, 进样 1μl, 测试结果见表 2。

三、应 用

(1) WAL₂-1Re 热导元件成功地应用于上海第二分析仪器厂的 MHS-806 型定氢分析仪, 其主要技术性能达到了美国 LECO 公司的 RH-1E 型定氢仪的技术指标, 基本量程为 0.1~20ppm, 解决了金属中微量氢分析。

表 2 745厂铼钨丝热导池灵敏度

桥电流	灵敏度S值mV·ml/mg			
	高温钨丝 50Ω	MAL ₂ -1Re 100Ω	WAL ₂ -3Re 135Ω	WAL ₂ -5Re 180Ω
140mA	300	1050	1625	2620
160mA	450	1660	2380	3600
180mA	644	2400	3720	5200
200mA	1300	3600	5760	7000

(2) 由于年轻地质体中矿物岩石的放射性成因氩(Ar)含量很低, 采用WAL₂-3Re热导元件为南京大学地质系专门设计一台SC-8型高灵敏度热导色谱仪, 解决了K-Ar同位素地质年龄测定中对矿物岩中ppm级微量Ar的分析, 在氢气做载气, 桥电流230毫安时, 对微量Ar的最小检测量为 2×10^{-7} 克。

(3) 用WAL₂-5Re热导元件专门研制的一台高灵敏度热导色谱仪在杭州制氧机研究所用于气体微量杂质分析, 其结果如下*:

1. H₂中O₂、N₂分析:

H₂做载气, 桥流170mA, 5A分子筛柱0.8米, 常温。

检测灵敏度: O₂ 2×10^{-6} 毫升/毫米峰高

N₂ 3.1×10^{-6} 毫升/毫米峰高

2. O₂中Ar、N₂分析

H₂做载气, 桥流170mA, 5A分子筛柱0.8米, 用2.4米AgX分子筛涂O₂, 常温。

* 试验数据由杭州制氧机研究所罗英成同志提供。

检测灵敏度: Ar 5×10^{-6} 毫升/毫米峰高

N₂ 14.8×10^{-6} 毫升/毫米峰高

3. He、Ne、O₂、N₂分析

H₂做载气, 桥流170mA, TDX-01柱1.6米, 常温。

检测灵敏度: He 6.2×10^{-6} 毫升/毫米峰高:

Ne 1.7×10^{-6} 毫升/毫米峰高

O₂ 7.9×10^{-6} 毫升/毫米峰高

N₂ 7.4×10^{-6} 毫升/毫米峰高

4. Ar中O₂、N₂分析

Ar做载气, 桥流90mA, 5A分子筛柱0.8米, 常温。

检测灵敏度: O₂ 10.5×10^{-6} 毫升/毫米峰高

N₂ 4.1×10^{-6} 毫升/毫米峰高

(4) 将WAL₂-3Re热导元件应用于四川分析仪器的SC-8型气相色谱仪和上海科技大学校工厂的GC-1型肺功能色谱仪, 成功地解决了临床肺功能测定和呼吸生理研究中微量CO分析, 对CO的检测灵敏度优于 7.5×10^{-6} 毫升/毫米峰高。(1毫升进样)。

四、结 束 语

近几年的实践表明, 745厂铼钨丝由于丝材均匀, 高温强度高, 绕簧成形性好, 电阻率和电阻温度系数高, 其性能优于进口铼钨丝, 已成功地应用于国产SC系列和GC系列气相色谱仪中, 使国产色谱仪的热导检测器性能达到了国外80年代产品的水平。

(收稿日期: 1984年12月4日)

元素周期表挂图征订通知

为满足教学、科研和生产单位的需要, 中国化学会编制了四色全开元素周期表挂图。该图最适于在教室、实验室张贴, 学生工作人员随时可见, 帮助学习、增强记忆。

该图是根据“IUPAC”原子量与同位素丰度委员会公布的最新数据编制而成, 数据可靠, 布局合理, 全开四色, 形象直观, 线条清晰, 色彩鲜艳, 便于展示。

周期表挂图订于85年8月出版, 定价0.95元(不包括邮费), 如需邮寄每张加0.20元邮费。如订购50份以上按定价优惠减收10%。

预订者请将款寄至北京2709信箱转中国化学会科技咨询服务公司, 或通过银行汇至北京海淀区办, 帐号8901-469

《沈阳药学院学报》征订启事

《沈阳药学院学报》为综合性药学历学术刊物。主要反映我院科研、教学、生产等方面成果, 以促进学术交流。内容主要包括药剂、药理、天然药物化学、中草药、药物合成、药物分析及抗生素等方面的研究论文、研究简报、综述、讲座以及学术活动等等。并注意反映国内外药理学的新成就和新进展, 提供药学科生产信息。

本刊为季刊, 国内公开发刊, 现暂由编辑部发行。每逢三、六、九、十二月出版, 每期定价1元(另加邮费、包装费0.10)共1.10元, 全年4.40元。欢迎订阅, 需要订阅的单位或个人, 请从邮局汇款或至编辑部办理订阅手续。切勿从银行汇款。

学报编辑部尚存部分历期学报, 需配套者可来函联系。

如无订阅单, 可直接在邮局汇款, 发票将挂号寄出, 并负责查询。地址: 沈阳药学院学报编辑部

问题讨论

〔编者按〕校正因子在色谱定量分析中是十分重要的。目前，国内外色谱工作者，对氢火焰离子化检测器定量校正因子的通用性问题，看法不一，今发表陈梓及童清木同志的两篇讨论文章，以引起读者进一步探讨的兴趣。

谈谈对氢火焰检测器定量校正因子通用性的看法

陈梓

(北京焦化厂)

气相色谱中定量校正因子的通用性问题是广大色谱工作者十分关心的问题。因为它直接影响定量结果的准确性。

国内已有一些色谱工作者对这个问题进行了讨论(1,2,3)。从笔者所见到的文章来看，趋向于热导校正因子的通用性较为肯定，氢焰校正因子的通用性问题较多。

有关氢焰定量校正因子的通用性问题，目前还有争议。国内外主要有两种不同意见：①认为只要离子头设计的合理、在较好的操作条件下，可以通用，文献值可直接引用，不能怀疑；②认为文献值不一定都可靠，应当自测。

近来，还有的作者提出氢焰校正因子与组分浓度和载气有关。

笔者想从过去看到的一些文献资料及个人实践中的点滴经验也谈谈对此问题的看法，仅供读者参考。

欲探讨氢焰定量校正因子的通用性，应先弄清它受哪些因素的影响。根据氢焰检测器的工作原理可知：氢焰检测器上的响应信号是由于有机物质在喷嘴上方的扩散焰中燃烧，其中极小一部分进行化学电离，并被收集极所收集，产生了离子流而引起的。因而响应信号的大小将取决有机物在火焰中电离的多少以及收集极收集离子的好坏。我们称前者为“离子化效率”，称后者为“收集效率”。由此推论：氢焰定量校正因子(相对)就和待测物与标准物的离子化效率之比有关，也与收集极对两者之收集效率是否一致有关。由于物质的离子化效率与操作条件有关，又因待测物与标准物的化学结构往往不同，它们在火焰中化学电离的历程也不相同，所

以待测物定量校正因子通常要受三个方面因素的限制：(1)操作条件；(2)检测器结构与收集情况；(3)待测物与标准物的化学结构。下面分别叙述影响氢焰校正因子的一些条件实验，从而来讨论其通用性如何。

(一) 三个气流流速的影响

三个气流的流速调节是否合适直接影响火焰是否形成扩散焰，因而也直接影响离子化效率。Bruderrec(5)、青沼(6)和 Haino(7)都做过这方面的实验。在固定 N_2 流速改变 H_2 流速时，对使用不同标准物的考察结果为：待测物与标准物结构相似的如2,4-二甲基戊烷/正庚烷、正辛烷/正壬烷，甲苯/苯，甲醇/乙醇等等其相对校正因子不受流速影响，但两者结构不同时如正庚烷/二甲苯，四氯化碳/苯等其相对校正因子随 H_2 流速的增加而逐渐降低并趋向一个恒定值。他们认为这是由于两者结构不同、化学电离历程不同。在以正壬烷为标准物，改变 H_2 流速及 N_2 流速时，考察了七个不同化学结构的化合物的相对校正因子的变化情况。见表1。

表1 不同化合物的Sm(2)与 H_2 、 N_2 流速关系

化合物	苯	丙酮	乙酸丁酯	丙醇	四氯化碳	吡啶	喹吩
N_2 、 H_2 流速影响	无	H_2 和 H_2 、 N_2 交互作用影响	H_2 有影响	H_2 、 N_2 均影响	无	无	无

(标准物正壬烷)

从表1可见所有含氧化合物(丙醇、丙酮、乙酸乙酯)的校正因子均与 H_2 流速有关，丙醇还与 N_2 流速有关。