

图 4 6 种芳烃化合物在反相色谱柱上分离最佳点处的色谱图

色谱柱: 4.6 i.d. × 200mm 5μ Polygosil C₁₈; 流动相: 74.3/25.7(甲醇/水); 流速: 1ml/min; 溶质: 1. 苯甲醇, 2. 间二硝基苯, 3. 苯甲酸, 4. 三苯甲醇, 5. 萘, 6. 联苯。

构成全盘自动化的寻优方法。该法用于水溶性维生素及芳烃化合物的优化获得了满意的结果。这种优化方法与我们已有的高效液相色谱专家系统相结合可发展成为基于色谱知识的寻优的研究方法, 这种研究方法应该是今后色谱优化的努力方向。

参考文献

[1] J. C. Berridge, "Techniques for the Automated Optimization of HPLC Separations", John Wiley & Sons., Chichester, 1986.
 [2] P. J. Schoenmakers, "Optimization of Chromatographic Selectivity", Elsevier Amsterdam, 1986.
 [3] A. G. Wright, A. F. Fell, J. C. Berridge, *Chromatographia*, 27, 533(1987).

[4] P. C. Lu, H. X. Huang, *J. Chromatogr.*, 452, 175(1988).
 [5] P. J. Schoenmakers, N. Dunand, A. Cleland, et al., *Chromatographia*, 26, 37(1988).
 [6] K. Jinno, M. Kuwajima, *J. Chromatogr. Sci.*, 27, 57(1989).
 [7] H. J. G. Debets, *J. Liq. Chromatogr.*, 8, 1725(1985).
 [8] J. C. Berridge, *Anal. Chem. Acta*, 191, 243(1986).
 [9] J. J. Kirkland, J. L. Glajch, *J. Chromatogr.*, 255, 27(1983).
 [10] H. K. Smith et al., *J. Chromatogr. Sci.*, 24, 70(1986).
 [11] 卢佩章、戴朝政, 《色谱理论基础》, 科学出版社, 北京, 1989.
 [12] P. C. Lu, H. X. Huang, *J. Chromatogr. Sci.*, 27, 690(1989).
 [13] 黄红心等, *分析化学*, 19, 720(1991).

(收稿日期: 1990年7月3日)

The Optimization of the High Performance Liquid Chromatographic Conditions for Actual Samples Using an Intelligent Search Method Huang Hongxin, Zhang Yukun, Lin Congjing and Lu Peichang, *Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, National Chromatographic Research & Analysis Center, Dalian, 116012*

To represent the hierarchical relationship between the optimization criterion and the parameters to be determined, a multifactor hierarchical chromatographic optimization response function (HCRF) and intelligent search method have been established. Width-first and depth-first search strategy and the local algorithms are incorporated into the intelligent search method. It has been shown experimentally that the results of optimization for water-soluble vitamins and aromatic compounds are satisfied.

液固吸附色谱中溶质保留值与流动相组成关系的研究

II. 三元流动相体系

夏金强* 张乐洋 郁蕴璐

(中国科学院大连化学物理研究所, 116012)

【摘要】 本文在研究二元流动相体系基础上推出特殊三元流动相体系(恒定其中一种组分浓度而变化另两种组分浓度)保留值与流动相组成的关系式: $\log k' = B_0 + B_1\Phi + B_2\Phi^2 + B_3\log(K + \Phi)$, 我们采用理论计算 K 值的方

* 现地址: P. O. Box 2759 Eastern New Mexico University, Portales NM, 88130, USA

法使方程线性化,简化计算方法,实验证明方法的可行性。

液相色谱所选用的流动相已从原有的单组分发展到现在的多元组分,主要在于后者能提高样品的分离度。对于液固吸附色谱已有一些理论模型⁽¹⁾研究多元流动相体系的组成与溶质保留值之间的关系。但是所推出的关系式大多是非线性方程。因此方程首先要经过线性化后才可使用计算机来拟合处理数据⁽²⁾。同时在计算前需提供方程某些系数的初始值,这给数据处理带来麻烦。况且如果初始值给得不合理会导致计算时间延长,甚至会使得求解方程发散而得不到结果。我们在研究二元流动相体系基础上⁽³⁾,研究三元流动相体系的一个特殊条件,即保持三元中某个组分的浓度一定,而变化另两个组成浓度。提出保留值与流动相组成的关系,同时对其中的一个特殊常数进行理论计算,使方程线性化,这样简化了计算方法。

一、理论推导

我们在 Snyder 吸附顶替模型基础上考虑溶质分子在液相的作用提出⁽³⁾:

$$\log k' = \log V_a + \alpha(S^0 - A_s \cdot \epsilon) + \log \gamma_{xe} \quad (1)$$

式中 V_a 为吸附柱的性质常数, α 为吸附剂的吸附活性, S^0 为溶质的吸附能, A_s 为溶质的吸附面积, ϵ 为流动相的溶剂强度, γ 为溶质在流动相的活度系数。

对于溶剂强度 ϵ , Snyder 和 Paanakker 等^(4,5) 推出三元(A、B、C 组分)流动相体系溶剂强度与各组分浓度之间的关系

$$\epsilon_{abc} = \frac{\log(10^{\alpha \cdot n_a \cdot \epsilon_a} \cdot N_a + 10^{\alpha \cdot n_b \cdot \epsilon_b} \cdot N_b + 10^{\alpha \cdot n_c \cdot \epsilon_c} \cdot N_c)}{\alpha \cdot n_b}$$

式中 N_a, N_b, N_c 为各组分的浓度, $\epsilon_a, \epsilon_b, \epsilon_c$ 为各组分的溶剂强度,并假定三组分有近似的吸附面积 n_b 。当三元体系中某一组分如 A 的浓度保持恒定且另一溶剂如 C 的溶剂强度 ϵ_c 很小时,则上式变为(2)式。

$$\epsilon_{abc} = \frac{\log(10^{\alpha \cdot n_a \cdot \epsilon_a} - 1)}{\alpha \cdot n_b} + \frac{\log(K + N_b)}{\alpha \cdot n_b} \quad (2)$$

$$\text{其中: } K = \frac{1 + (10^{\alpha \cdot n_a \cdot \epsilon_a} - 1) \cdot N_a}{10^{\alpha \cdot n_b \cdot \epsilon_b} - 1}$$

对于三元体系中溶质在液相的活度系数,也用溶解度参数理论来处理。根据此理论溶质 X 在溶剂 L 中的活度系数为:

$$\log \gamma_{XL} = \frac{V_x}{2 \cdot 3RT} \cdot \Phi_L^2 (\delta_x - \delta_L)^2 \quad (3)$$

式中 V_x 为溶质的摩尔体积, Φ_L 为溶剂的体积分数, δ 为溶解度参数, R 为气体常数, T 为绝对温度。考虑到色谱进样量极少,则 $\Phi_L = 1$ 。对于 A、B、C 组分组成的

三元流动相体系

$$\delta_c = \delta_a \cdot \Phi_a + \delta_b \cdot \Phi_b + \delta_c \Phi_c \quad (4)$$

恒定 A 组分的浓度把式(4)代入(3)得:

$$\log \gamma_{XL} = a_0 + a_1 \Phi_b + a_2 \Phi_b^2 \quad (5)$$

由于所使用的流动相组分均为小分子,为了统一和简化,我们用体积浓度代替摩尔浓度,这样并不会产生很大的误差,结合(1)、(2)和(5)式得:

$$\log k' = B_0 + B_1 \Phi_b + B_2 \Phi_b^2 + B_3 \log(K + \Phi_b) \quad (6)$$

其中

$$B_0 = \log V_a + \alpha \cdot S^0 - \frac{A_s}{n_b} \log(10^{\alpha \cdot n_b \cdot \epsilon_b} - 1) +$$

$$+ \frac{V_x}{2 \cdot 3RT} (\delta_x - \delta_c - \delta_a \cdot \Phi_a + \delta_c \Phi_a)^2$$

$$B_1 = \frac{V_x}{2 \cdot 3RT} (\delta_x - \delta_c - \delta_a \cdot \Phi_a + \delta_c \Phi_a) \cdot (\delta_c - \delta_b)$$

$$B_2 = \frac{V_x}{2 \cdot 3RT} (\delta_c - \delta_b)^2$$

$$B_3 = -A_s/n_b$$

这就是我们所推出的特殊三元流动相体系保留值与流动相组成的关系。

二、实验与设备

与第一报⁽³⁾完全相同。

三、结果与讨论

我们所推出的特殊三元流动相体系(恒定一种组分的浓度而变化另两种组分浓度),保留值与流动相组成的关系与戴朝政⁽¹⁾用统计热力学方法推出的关系式较相似,即为本文式(6)当 $B_2=0$ 时的关系式。在两个关系式中都引进了一个 K 常数,它能使 B 组分浓度从 0—100% 的范围内描述保留值的变化规律。但是由于常数 K 的存在使两个方程均成为非线性方程。这给计算带来一定的麻烦。为了使方程能对实验数据进行直接线性回归,唯一的办法是在回归前计算出 K 值。从理论上讲当固定某一流动相体系时 K 值是可以准确计算的。但是 K 值中各项参数并没有准确值,给 K 值计算带来相当大的误差。能否用有误差的 K 值对数据进行线性回归,关键在于 K 值的变化对整个拟合结果的影响大小。我们用式(6)对甲乙酮和桂酸甲酯两个样品的不同流动相组成下的保留值进行线性拟合。任意给定一个 K 值,用计算机求出拟合结果(标准偏差)。结果见图 1,从图上看 K 值从 1×10^{-4} ($\log K = -4$) 变化到 1 ($\log K = 0$),标准偏差略

有变化,但幅度不大。从这一点看出用式(6)进行线

参考文献

[1]戴朝政、陈柏林,第四次全国色谱学术报告会文集,上海, P. 64, 1983.
 [2]E. B. Molnar, J. Chromatogr., 66, 205(1972).
 [3]夏金强、张乐洋、郁蕴璐, 色谱, 10(1), 4(1992).
 [4]J. L. Glajch, L. R. Snyder, J. Chromatogr., 214, 20(1981).
 [5]J. E. Paanakker et al., J. Chromatogr., 149, 113(1978).
 [6]L. R. Snyder, J. L. Glajch, J. Chromatogr., 214, 1(1981).

(收稿日期:1990年12月26日)

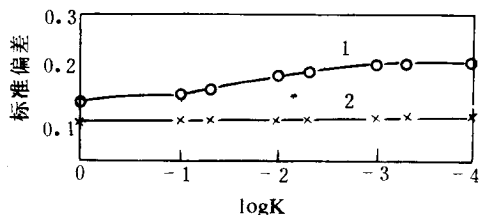


图1 K 值对拟合结果的影响

1. 乙酰酮 2. 桂酸甲酯

性拟合对 K 值的精度要求不高,完全可以通过计算而求得,这样不会产生很大的误差,从而简化了计算方法。实验结果证明了这一点。在己烷、二氯甲烷和 0.5% 乙酸乙酯的三元流动相体系中,我们把二氯甲烷看成 B 组分,己烷、乙酸乙酯分别为 C 和 A 组分,根据文献数据^[6], $n_a=5.2$, $\epsilon_a=0.48$, $n_b=4.1$, $\epsilon_b=0.3$, $\alpha=1$, 则由 K 值的计算式得 $K \approx 0.16$, 这样使式(6)为线性方程。我们用此方程处理甲基苯基酮、桂脞等 13 个化合物的不同流动相下的保留值数据,在 156 对实验值和拟合结果计算值中,有 143 对数据的相对偏差在 5% 以下,占总数的 92%。

事实表明,用计算的 K 值使方程线性化,简化了计算方法,同时拟合结果误差较少。

The Relationship between Retention Value and Mobile Phase Composition in Liquid-Solid Chromatography I. The Ternary Mobile Phase System
 Xia Jinqiang, Zhang Lefeng and Yu Yunlu, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, 116012

Based on the relationship between retention value and mobile phase composition in binary system, an equation for ternary mobile phase system can be derived as follows:

$$\log k' = B_0 + B_1\Phi + B_2\Phi^2 + B_3\log(K + \Phi)$$

We transformed the equation to a linear one by use of the K theoretically calculated, and the method seems to be simpler. Its validity was proved experimentally.

多工作模式液相色谱电化学检测系统*

I. 系统的设计和研制

陈 寿 吴守国 蒲国刚 汪尔康* *

(中国科技大学应用化学系,合肥,230026)

(摘要)设计和研制了多工作模式的液相色谱电化学检测系统,主要包括一个多工作模式的电化学流通池和一个双恒电位仪。检测系统具有四种单双工作电极模式:壁面射流型、薄层型、双电极串行和平行相对型,既能用于定量分析工作,也能用于动力学研究。系统使用方便,灵敏度高,稳定性好。

液相色谱法的发展,在很大程度上依赖于检测器的发展。目前虽然光学检测器仍占主导地位,但由于电化学检测器灵敏度高,选择性好,线性范围宽,价格低廉,已引起人们极大兴趣,应用范围日益广泛,特别是在生命科学研究领域中具有独特的优点,在食品科学、环境科学中也具有潜在的优势。因此它是液相色谱检测器的重要发展方向之一^[1]。我们在已有基础上^[1,2]建立的液相色谱电化学检测系统包括平流泵、

六通进样阀、不锈钢色谱柱、多工作模式电化学流通池带有自动调零和可调时间参数的二阶低通滤波器的双恒电位仪、双笔记录仪,其中主要工作为流通池和双恒电位仪的设计和研制。

一、多工作模式电化学流通池的设计

在检测系统中,流通池是一个核心,它直接影响着检测系统的性能。我们设计的流通池如图 1 所示。

* 国家自然科学基金资助项目。

* * 中国科技大学兼职教授,工作单位为中科院长春应化所