

unknown. The validity of the method was tested using three groups of samples with different Mark-Houwink constants and molecular weights. The results obtained by

the method are in agreement with those obtained using universal calibration method which requires known Mark-Houwink constant.

多工作模式液相色谱电化学检测系统*

II. 单工作电极检测

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)

(中国科学院长春应用化学研究所, 130022)

〔摘要〕 从理论上导出了薄层池的电极响应电流方程式。电极响应与流动相流速的关系为 $i_p \propto u^{0.332}$, 与理论预测基本吻合。电极响应与池通道厚度有关, 池通道越薄, 电极响应越大。单电极薄层池工作方式用于分离和检测止痛药类化合物, 分离效果好, 灵敏度高, m-APAP, SAM 和 Phen 的检测限分别为 1ng, 4ng 和 4ng。

基本理论

可把电化学伏安检测看成是色谱柱后淋洗液在固定电位下的电解, 它要求被测组分必须是电活性的。当工作电极预置电位达到或超过组分电解(氧化或还原)所需电位时, 在电极和组分之间发生异相电子传递。电解反应遵守法拉第定律:

$$Q = nFM \quad (1)$$

电解电流为:

$$i = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dM}{dt} \quad (2)$$

即电解电流与单位时间内反应组分的摩尔数成正比。

方程(2)可改写为:

$$i = nFAJ_{x=0} \quad (3)$$

$J_{x=0}$ 为工作电极单位表面的流量, 它与流动相流速、流通池的几何体积、组分的浓度和扩散系数有关。

在薄层池中, 假设组分的电解电流仅受对流扩散控制, 且忽略池中组分纵向扩散影响, 由 Levich 方程可导出电流表达式为^[1-3]:

$$i = 1.467nFC_0W_E(W_L D/b)^{2/3}(u/W_C)^{1/3}f = K_a u^{1/3} \quad (4)$$

式中 C_0 , 组分的本体浓度; b , 流通池厚度; W_E, W_C , 垂直于流动方向上的电极和池通道的厚度; W_L , 平行于流动方向上电极的长度; D , 扩散系数; u , 体积流速;

f , 与电极有关的几何因子; K_a , 对于给定的池和组分, 与流速无关的常数。

假设组分在流通池中的浓度分布与柱后淋出液中分布相同(忽略在连接管中的扩展影响), 则其峰值电流为:

$$i_p = i \cdot C_{max}/C_0 \quad (5)$$

式中 C_{max} 为峰高浓度。

假设注入的样品量很少, 并忽略柱外扩展, 组分经色谱柱分离后, 其最大浓度分布为^[4]:

$$\frac{C_{max}}{C_0} = \frac{V_0}{(2\pi)^{1/2} \varepsilon_T \pi r^2 (LH)^{1/2} (1+k')} = \frac{K_d}{H^{1/2} (1+k')} \quad (6)$$

式中 V_0 , 进样体积; ε_T , 色谱柱孔隙度; r , 柱内径; L , 柱长; H , 理论塔板高度; k' , 容量因子; K_d , 为与 H 和 k' 无关的常数。

如果色谱系统中各主要连接管道都很短, 则方程(6)适用于任何色谱系统。方程(6)表明柱后最大分布浓度与进样溶液浓度的关系。

联立方程(4), (5), (6), 得

$$i_p = \frac{K_d K_a u^{1/3}}{H^{1/2} (1+k')} \quad (7)$$

式中常数 K_d, K_a 可以分别测量, 对于给定的色谱条件, H, k' 可根据实验求得。方程(7)虽然是特殊条件下得到的峰电流表达式, 但可扩展到一般条件下。

根据 Van Deemeter 方程^[5]:

$$H = A + B/u + Cu \quad (8)$$

* 国家自然科学基金资助项目

将(8)代入(7),得⁽⁶⁾:

$$i_p = \frac{K_a K_c u^{1/3}}{(A + B/u + Cu)^{1/2} (1 + k')} \quad (9)$$

令 $K_c' = K_c/nD^{2/3}C_0$, 代入方程(9), 有

$$i_p = \frac{nD^{2/3}C_0 K_a K_c'}{(1 + k')} \cdot \frac{u^{1/3}}{(A + B/u + Cu)^{1/2}} \quad (10)$$

方程(10)即为薄层池电极响应的电流表达式, 也是定量分析依据, 可适用于一般色谱情况。

实验部分

单工作电极伏安检测器有三种类型: 薄层型、壁面射流型和管状电极型。我们设计的流通池具有薄层型和壁面射流型两种单工作电极模式, 可以通过不同电极和溶液进出口组合加以选择。

色谱系统: YSB-1 型平流泵和 K501 型高压六通阀(上海科仪厂), 20 μ l 进样环, 200 \times 4.6mm C₁₈ 不锈钢色谱柱, XWT-204 台式平衡双笔记录仪(大华仪表厂)。

试剂: 巴比妥酸(化学纯), 配成 1.5 \times 10⁻⁴ mol/L 溶液, m-乙酰氨基酚(m-APAP), 非那西丁(Phen), 水杨酰胺(SAm)均配成 1.0 \times 10⁻³ mol/L 储备液。

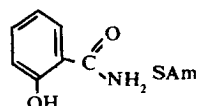
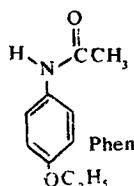
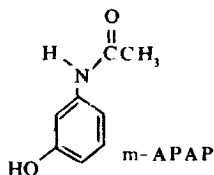
混合标样: 含 0.05 mg/ml m-APAP, 0.2 mg/ml Phen, 0.2 mg/ml SAm, 底液为流动相②。

流动相: ①含 20% 甲醇和 0.1 mol/L KNO₃ 的水溶液, 供分析巴比妥酸用。②含 40% 甲醇和 0.1 mol/L KNO₃ 的水溶液, 流动相均超声脱气且除氧。

结果与讨论

(一) 电极响应与流速的关系

在薄层型工作模式中, 预置工作电极的电位为 +1.00V, 巴比妥酸溶液进样量 5 μ l, 改变流动相流速, 结果见表 1。计算机拟合结果表明: $i_p \propto u^{0.330}$ (CR > 0.99), 与理论预测值 $i_p \propto u^{1/3}/(A + B/u + Cu)^{1/2}$ 基本吻合, 与文献报道^(7,8)也基本一致。



由于它们具有类似的结构, 因此用光学检测器同时检测这类化合物比较困难⁽⁹⁾。

1. 三种化合物的动态伏安行为 流动相流速 1.0 ml/min, m-APAP 和 SAm 各进样 3 μ l, 记录不同氧化电位下各化合物的峰电流值, 得到如图 2 所示的

表 1 电极响应与流速的关系

流速 u(ml/min)	峰电流 i (μ A)	lg(u)	lg(i)
0.70	0.089	-0.155	-1.05
0.85	0.096	-0.071	-1.02
1.00	0.102	0.000	-0.991
1.15	0.106	0.061	-0.975
1.30	0.109	0.114	-0.963

拟合结果: $\lg(i) = 0.330\lg(u) - 0.996$, CR = 0.994

(二) 电极响应与池通道厚度的关系

电极响应与流通池通道厚度的关系如图 1 所示。图中曲线表明池通道越薄, 电极响应越大。这主要是因为组分在池内存在两个方向的传质过程, 一是在扩散层内电极表面的传质过程; 另一是在扩散层外(边界层)的纵向传质过程。池通道越薄, 越接近于扩散层, 扩散到电极表面进行电极反应的组分浓度增大, 电极响应增加。

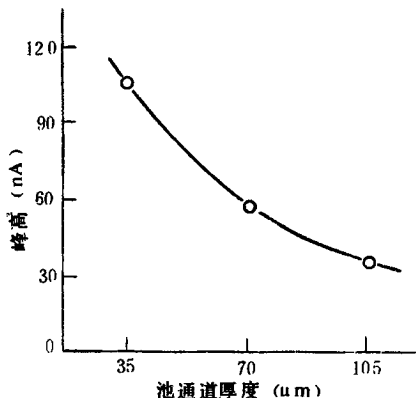


图 1 电极响应与池通道厚度关系

巴比妥酸进样 5 μ l, 流动相流速 1.0 ml/min。

(三) 止痛药类化合物的分离和检测

m-APAP, SAm, Phen 均是常见止痛药, 其结构如下所示:

动态伏安曲线, 曲线表明当工作电位超过 +0.90V 时便可同时检测这三种化合物。

2. 重现性 预置工作电极电位 +1.00V, 流动相流速 1.0 ml/min, 混合标样进样 3 μ l, 重复进样 11 次分离色谱图见图 3, 测得各化合物的峰电流值列于表

2, 变异系数均小于 1.5%, 可见分离效果及重现性都很好。

3. 电极响应线性 实验条件同上, 混合物标样进样量与峰电流的关系如图 4 所示, 具有良好的线

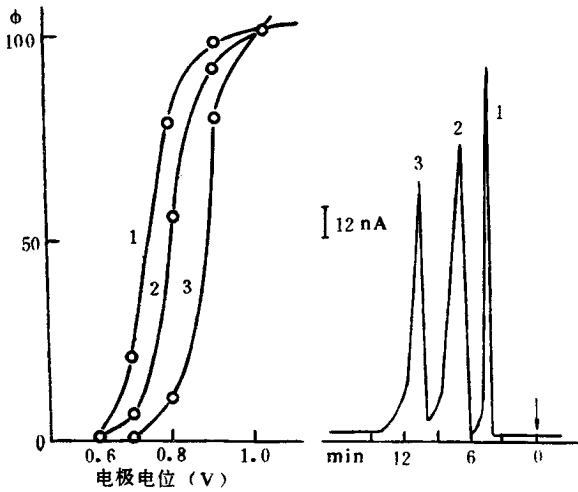


图 2(左) 三种化合物的动态伏安图

图 3(右) 三种化合物混合样色谱图

1. m-APAP, 2. SAm, 3. Phen.

性关系。

4. 检测限 在上述实验条件下, 测得当信号(峰高)是噪声 2 倍时的检出量, 即检测限分别为:

m-APAP 1ng, SAm 4ng, Phen 4ng.

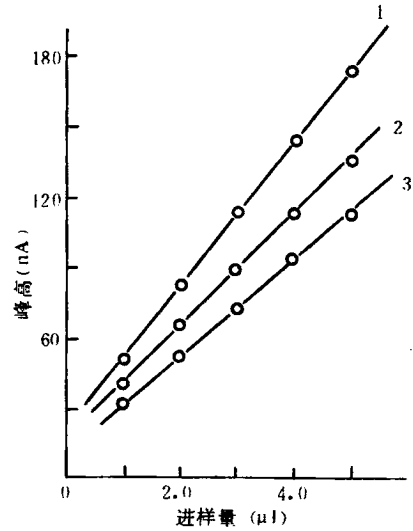


图 4 三种化合物的响应线性

1. m-APAP, 2. SAm, 3. Phen.

表 2 三种化合物响应的重现性 (单位: μA)

次数 化合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均	变异 系数
m-APAP	0.127	0.127	0.130	0.133	0.131	0.125	0.131	0.135	0.132	0.137	0.130	0.130	1.4%
SAm	0.0984	0.103	0.104	0.107	0.103	0.0989	0.103	0.106	0.105	0.108	0.106	0.104	1.3%
Phen	0.0845	0.0883	0.0850	0.0862	0.0852	0.0799	0.0857	0.0869	0.0864	0.0888	0.0845	0.0857	1.0%

参 考 文 献

[1] S. G. Weber, J. Electroanal. Chem., 145, 1(1983).
 [2] J. M. Elbicki, D. M. Morgan, S. G. Weber, Anal. Chem., 56, 978(1984).
 [3] S. G. Weber, W. C. Purdy, Anal. Chim. Acta, 100, 531 (1978).
 [4] B. Karger, M. Martin, G. Guiochon, Anal. Chem., 46, 1640(1974).
 [5] 吴宁生,《色谱分析》, 中国科技大学出版社, 合肥, 1983.
 [6] S. Parbhu, J. L. Anderson, Anal. Chem., 59, 157 (1987).
 [7] H. Matsuda, J. Electroanal. Chem., 15, 325(1976).
 [8] A. Palada de Iribarne, S. L. Marchiano, A. J. Arvia, Electrochim. Acta, 15, 1827(1970).
 [9] D. A. Meinsma, D. M. Radzik, P. T. Kissinger, J. Liq. Chromatogr., 6, 2311(1983).

A Multi-Mode Electrochemical Detection System for Liquid Chromatography II. Single-Working Electrode Detection Chen Shou, Wu Shouguo & Pu Guogang, Department of Applied Chemistry, University of Science & Technology of China, Hefei, 230026; Wang Erlang, Changchung Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, 130022

The current expression of thin-layer flow cell has been deduced. Experimental data show that current response is proportional to $u^{0.382}$. u is the velocity of the mobile phase. This result agrees with that predicted theoretically. It is also shown that current is related to bath thickness of the cell; the thinner, the larger. Analgesic analogues are well separated and sensitively detected by using a single-working electrode thin-layer cell. The detection limits of m-acetaminophen, salicylamide, and phenacetin are 1ng, 4ng, and 4ng respectively.