

高效液相色谱仪的研制与技术开发

——新型二极管阵列检测器

洪群发 张庆合 李彤 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: ykzhang1@online.ln.cn

摘要 介绍一种新型的高效液相色谱二极管阵列检测器。该仪器采用光纤传导技术和全封闭光学系统, 具有较高的光谱分辨率和检测灵敏度。采用虚拟设备驱动技术配合功能强大的数据处理系统可为用户提供色谱、光谱、三维谱图及色谱峰纯度等大量的信息。

关键词 高效液相色谱; 二极管阵列检测器; 虚拟设备驱动

中图分类号 O658

Research and Development of the High Performance Liquid chromatograph — A Novel Diode Array Detector

Hong Qunfa, Zhang Qinghe, Li Tong, Zhang Weibing, Zhang Yukui

(Dalian Elite Analytical Instrument Ltd, Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Science, Dalian 116011, P. R. China)

Abstract A kind of a novel diode array detector for high performance liquid chromatograph (HPLC) was introduced. The optical fiber conduction technology and full-closed optical system was used in the instrument. The higher spectral resolution and the detective sensitivity were obtained. With the virtual device driving technique and coordination of the data processing system of formidable function, the massive information, such as the chromatograph, the spectrum, the three dimensional spectrogram and the chromatograph peak purity and so on, can be provided for the user.

Key words High performance liquid chromatograph; diode array detector; virtual device driving

1 前言

高效液相色谱分析需根据被分析/分离样品组分分子结构的不同, 使用相应的检测系统^[1]。对于有光谱吸收的样品, 只有在具有最大吸收的波长进行检测才可能得到最大的检测灵敏度。与传统紫外检测器相比, 二极管阵列检测器(Diode Array Detector, DAD)可以同时给出光谱和色谱谱图, 便于组分的定性和定量。80年代初 HP 公司首次推出二极管阵列检测器^[2], 此后, 各液相色谱仪器生产厂家相继推出多种同类产品, 供与各种液相色谱仪配套选择

使用, 并不断向着提高灵敏度、改善检测器自身的选择性及减小谱带扩展的方向发展。二极管阵列检测器的光谱分辨率主要取决于其光路结构和设计, 如光栅参数、阵列分辨率、狭缝宽度等。为了兼顾既具有较高的光谱分辨率, 又有足够高的检测灵敏度, 二极管阵列检测器的研发均朝着采用双灯高密度光源、二极管集拢技术等方向发展^[3]。

此外, 近年来, 还先后推出了多种对这类检测器进行控制和数据处理的软件, 进一步扩大了其在峰识别和峰跟踪定性方面的应用^[4]。

传统的 DAD 检测器的光学系统采用开放式光路结构和多谱线分光器, 设计结构复杂, 光程较长,

收稿日期: 2002-08-02

基金资助: 本课题为国家“九五”科技攻关项目。

作者简介: 洪群发, 男, 博士, 大连依利特分析仪器有限公司副研究员, 一直从事液相色谱仪器研发和分析方法建立工作。

¹通讯联系人: 张玉奎, 男, 大学, 大连化学物理研究所研究员。

需要有很高的设计和加工精度才能达到高的灵敏度和光谱分辨率。另一方面,由于 DAD 产生的信息量大,需要借助于较高性能的计算机来完成数据的采集和处理工作。这样,就需要开发稳定性好,分辨率高,数据传输速度快的数据采集接口,以及相应的设备驱动软件及数据采集和处理软件。近年来,对 DAD 的硬件结构改进的进展相对缓慢,而对控制和数据处理系统的研究非常活跃。

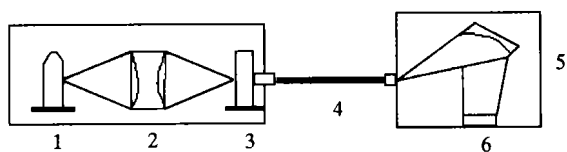
为填补国内在这一仪器领域研制和开发的空白,中国科学院大连化学物理研究所和大连依利特分析仪器有限公司在国家科技部“九五”攻关项目的资助下,采用光纤传导技术和全封闭光路结构替代传统的 DAD 光学系统,配合稳定性好,分辨率高,数据传输速度快的数据采集接口,加上功能齐全的 DAD 设备驱动程序及数据采集和处理软件,成功地研制出了具有自主知识产权的高性能 DAD 检测器系统。

2 二极管阵列检测器系统的组成与结构

DAD 检测器系统由光学系统、数据采集接口和 DAD 数据处理软件三部分组成。

2.1 DAD 光学系统

DAD 检测器的光学系统与传统的紫外检测不同,它采用所谓的反转或称反相光路,即由光源发出的光聚焦后先通过样品池,然后由分光光栅进行分光,最后由光检测元件进行检测。我们研制的 DAD 检测器由光源、聚光透镜、流动池、凹面光栅、光电二极管阵列(PDA)和光导纤维组成。其结构如图 1 所示:



1 光源; 2 聚焦透镜组; 3 流动池;
4 光导纤维; 5 凹面全息光栅; 6 PDA

图 1 DAD 光学系统

光源采用穿透型氙灯和特制钨灯组成的高密度组合光源。整个光学系统采用光纤传导技术和全封闭结构,以尽量减少光能量损失。此外,这种全封闭的结构可以排除各种外界干扰如空气流动、光线变化以及其它干扰因素,确保了系统的稳定性。

2.2 DAD 数据采集接口

DAD 数据采集接口^[5]包括时钟电路、PDA 驱动电路、I/V 变换器和 A/D 转换器等,主要用于接收 PDA 所产生的微电流信号,并对其进行电压转换、放大、滤波、A/D 转换和产生中断触发,进行数据采集,同时对 PDA 进行反控。该接口采用中断访问方式

进行数据采集和传送。DAD 系统采用虚拟设备驱动(VxD)实现 32 操作系统如 Windows 9x 下数据采集接口与上层应用程序进行通讯。

2.3 DAD 数据处理软件(WorkDAD)

DAD 数据处理软件是 DAD 检测器系统最重要的组成部分。由于 DAD 检测器产生的数据量大(约 2k 字节/秒),信息丰富,需要借助于高性能的计算机和功能强大的数据处理软件才能充分发挥其作用。

DAD 数据处理软件由方法设置、数据采集、色谱数据处理、光谱数据处理、三维谱图显示、色谱峰纯度检测、谱图库管理、谱图库检索、报告输出以及仪器诊断等功能模块组成。其总体框架如图 2 所示。

软件采用面向对象技术(O-O),以 Microsoft Visual C++ 6.0 为开发平台编写。充分考虑了控制软件的容错和纠错能力,以及系统的安全性。

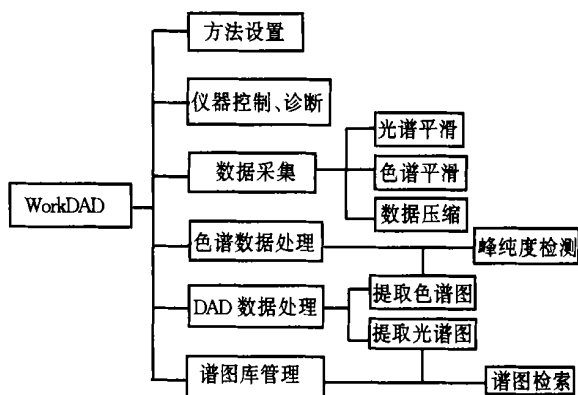


图 2 DAD 软件总体框架

3 二极管阵列检测器的性能指标

- 光谱扫描范围: 199—618nm;
- 光谱分辨率: 2.4nm
- 波长准确度: $\pm 0.5\text{nm}$;
- 波长精确度: 0.2nm;
- PDA 阵列数: 512;
- 全光谱扫描时间: 0.05sec. (199~618nm);
- 响应时间: 0.1—9.9sec. (步长: 0.1sec.);
- 噪声: $\pm 2.5 \times 10^{-5}$ AU (检测池充满干燥的氮气);
- 漂移: 1.0×10^{-3} AU/hr. (检测池充满干燥的氮气,仪器预热 60 分钟);
- 最小检出量: 1.0×10^{-7} g/mL (萘的甲醇溶液, 254nm);
- 线性范围: 10^4 (萘的甲醇溶液, 254nm)。

4 二极管阵列检测器的技术特点

- ① 采用封闭式光学系统和光纤传导技术,不仅

降低了传统 DAD 光学系统结构的复杂性,而且由于减少了光能量的损失,提高了 DAD 的检测灵敏度,另外还增强了光学系统的稳定性。采用穿透型氙灯和特制钨灯组成的高密度组合光源,保证了在系统工作波长范围内光能量分布均匀。图 3 给出了 DAD 光学系统的光能量分布图。

② 分光系统采用全封闭系统,其所用的光栅为 248 线/毫米的全息光栅;512 通道的 PDA;狭峰宽度为 70 μ m。保证了 DAD 系统具有较高的光谱分辨率和波长精度。图 4(a)给出了 DAD 所采集的苯的光谱图,并和 Waters 996 所采集的光谱图(图 4(b))进行了对比。

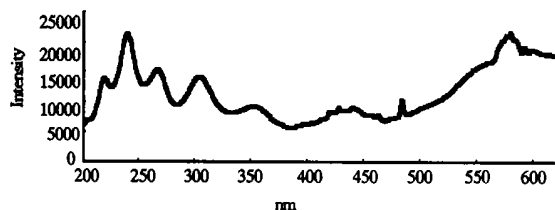
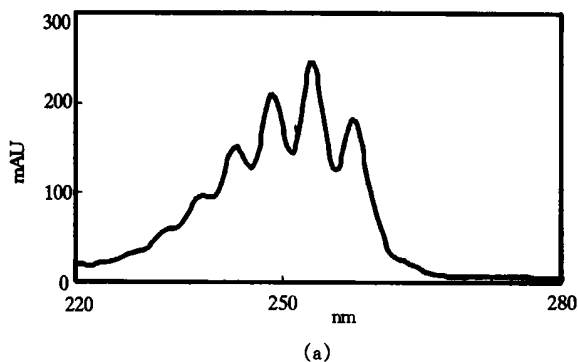
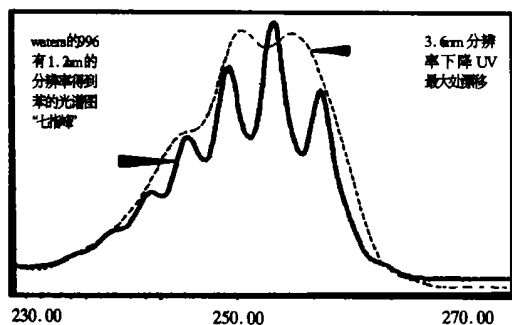


图 3 DAD 工作波长范围内光能量分布图



(a)



(b)

图 4 苯的光谱图(a)以及和 Waters 996 的苯的光谱(b)对照

③ 在设计出稳定性好,分辨率高,数据传输速度快的数据采集接口的基础上,采用虚拟设备驱动这一先进技术,设计基于虚拟设备驱动的数据采集接口驱动程序,从而保证 DAD 系统可以在 Windows 9x 操作系统上稳定运行。

④ 界面友好、功能强大的 DAD 数据处理平台可以让用户方便地进行等高线图、光谱图、色谱图以

及光色谱三维图的观察和处理。其中色谱数据处理和定量计算包括了 EChrom 98 色谱数据处理系统(另文介绍)的所有色谱数据处理功能。光、色谱三维图的任意旋转与局部放大功能可以使用户得到更真切的视觉效果和结果分析。如图 5 所示。

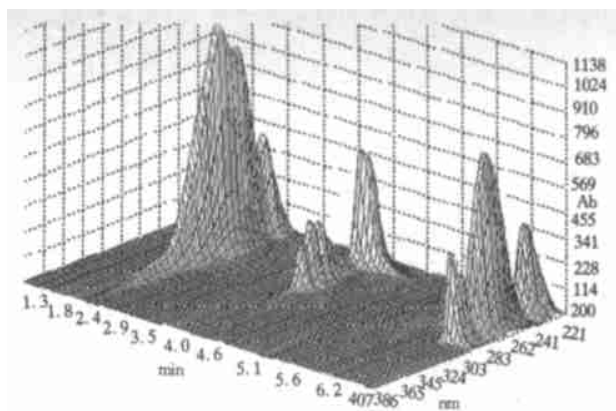


图 5 三维光、色谱图

⑤ DAD 数据处理系统可为用户提供各种类型的色谱图,其中包括:单波长色谱图、任意两个波长的吸收比色谱图、波长时间程序色谱图、最大吸收波长色谱图以及总体吸收色谱图。其中最大吸收波长色谱图为灵敏度最高的检测方式,而总体吸收色谱图为定量重复性最好的方法。

⑥ DAD 数据处理系统提供了多种色谱峰纯度判断方法,包括:等高线图法、光色谱三维图法、重叠光谱图法、波长比图法和色谱峰纯度计算法等。

⑦ 功能齐全的谱图库管理与检索程序可使用户方便地建立自己特定的紫外光谱谱图库,程序可自动从光谱、色谱三维数据中对每一个色谱峰提取光谱图,自动进行谱图库检索,用户也可将程序自动提取的光谱图添加到指定的谱图库中。

⑧ 加入了 Internet 服务功能,可以更加方便地为用户提供更多的服务。

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,2000
- [2] Pidering, M. V. Diode Array: New Dimensions in Detection for High Performance Liquid Chromatography, LC-GC, V8(11): 846~852
- [3] Phil Deland. Raising the Sensitivity Benchmark in Diode Array Detection with Optical Improvements. American Laboratory, 1997, 12, 19~24
- [4] Shao Xueguang, Cai Wensheng, Wavelet Analysis in Analytical Chemistry, Reviews in Anal. Chem. 1998, VXVII(4):235~285
- [5] 范安定,林丛敬,李彤,张玉奎.二极管阵列检测器信号处理卡的研制及其虚拟设备驱动程序的开发,2000,2,14~17