

2) 在仪器的探测系统安装有气体密度自动稳定器,保证了脉冲高度值的稳定。此外,为有效延长探测器的使用寿命,仪器采用了 X 射线光闸机构,不测样品时光闸处于关闭状态,可防止 X 射线光子进入探测器。

6.4 稳定可靠的测控系统

在测控设计上采用微机加单片机的结构,分别承担仪器各参数状态的实时测控,以及参数设置、实时数据采集、状态显示、数据处理、报表打印等任务,实现了仪器整机操作的计算机控制,自动化程度高,稳定可靠,操作简便。

6.5 操作方便的分析软件

在软件设计上采用 WINDOWS 中文界面,采用结构化程序设计,既强调了日常分析工作的简便性,又强调了仪器自身各部分控制、调整、维护、自我监视功能的完善性。操作系统采用多任务、多窗口软件,在

CRT 屏幕上可以实时看到整个仪器工作状态,同时还执行不同的分析操作任务。例如,主机在执行分析任务时可进行脱机数据处理,监视主机的运行状态。

6.6 保证有力的辅助系统

仪器安装有温度控制系统,对分光室进行温度自动控制,可减少环境温度变化对分析再现性的影响,温度控制的精度为 $36.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

7 结 语

本仪器采用小功率 X 光管作激发源,采用对数螺线弯晶进行分光,整机操作由微处理器和 PC 机实现,技术先进、稳定可靠、分析快速、操作简便、精度高、有好的性能价格比,适用于建材、化工、冶金等行业的成分分析和工业生产控制。

本仪器的研制成功填补了国内空白。本项目的许多基础工作为以后新产品的研发和产业化打好基础。

高效液相色谱仪的研制与技术开发 ——新型紫外可见检测器

周淑芳 洪群发 林从敬 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紫外可见检测器。该仪器采用穿透型氙灯和特制钨灯组成的高密度组合光源,全封闭集成微型分光和光电检测部件及光纤传导技术,简化了传统紫外可见检测器光学系统结构的复杂性,增强了光学系统的稳定性,减少了光能量损失,使检测灵敏度提高。

关键词 高效液相色谱;紫外可见检测器

中图分类号 TH833

Research and Development on High Performance Liquid Chromatograph ——A Novel UV-vis Detector

Zhou Shufang, Hong Qunfa, Ling Congjing, 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 novel UV-vis detector for high performance liquid chromatography (HPLC) was introduced. The compound based on wavelength-time program function, a full-closed optical system and transmission technique based on quartz light were used in this instrument, and high spectral resolution and detecting sensitivity were obtained.

Key words High performance liquid chromatography; UV-vis detector

1 前 言

液相色谱分析中需要根据被分析/分离的混合物组分分子结构的不同,使用相应的检测器^[1]。常用的

有紫外可见检测器、二极管阵列检测器、荧光检测器、示差折光检测器、蒸发光散射检测器、电化学检测器等。其中紫外可见检测器以其灵敏度高、操作方法简单、稳定性和可靠性强等优点,应用范围最广。

收稿日期:2002-08-20

基金资助:国家“九五”科技攻关项目。

作者简介:周淑芳,女,大学,大连依利特分析仪器有限公司高级工程师,从事液相色谱仪器研发工作。

通讯联系人:张玉奎,男,大学,大连化学物理研究所研究员。Email: ykzhang@online.ln.cn

紫外可见检测器主要由光学系统、数据处理系统、显示部分组成。目前商品化的可变波长紫外可见检测器根据光学系统的不同可分为两种类型：色散型检测器和光学多通道检测器。两种类型检测器都使用连续光谱光源如氙灯或钨灯为光源，在光路上的主要区别是在色散型检测器中，入射光在进入流通池之前已经色散，因此通过流通池的光为单色光，光学多通道检测器以光电二极管阵列检测器(Diode Array Detector, DAD)为代表。

对于有光谱吸收的样品，吸收信号的强度随波长而变化，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，因此只有仪器具有优良的波长准确性和重现性才能使色谱分析结果稳定。传统的紫外可见检测器的光学系统比较复杂，在进行波长选择和调节的过程中易导致波长准确性和重复性变化，增加不确定性。二极管阵列(DAD)检测器的光学系统与传统的紫外检测器不同，由光源发出的光聚焦后先通过流通池，然后由分光光栅进行分光，最后由光检测元件进行检测，光路系统中不存在任何影响波长的机械部件，因此该类型检测器的波长重复性和可靠性非常理想。但是传统的 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，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。

在国家科技部“九五”攻关项目“高效液相色谱仪的研制及技术开发”支持下，提出一种基于全封闭二极管阵列检测器原理的紫外可见检测器。采用光纤传导技术和全封闭光路结构来替代传统的 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模块，成功地研制出了具有自主知识产权的高性能新型紫外可见可变波长检测器。

2 UV230 检测器的结构与特征

2.1 UV230 检测器的结构设计

UV230 紫外可见检测器由光学系统、数据处理部

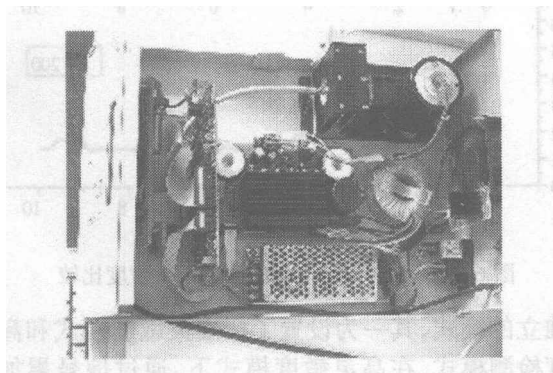


图 1 UV230 紫外可见检测器内部结构设计图

和显示部分组成。内部结构设计如图 1 所示，表 1

现代科学仪器 2002 5

给出了相关的技术指标。

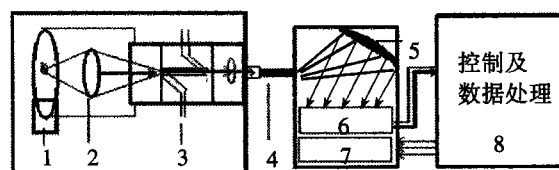
表 1 UV230 检测器技术指标

波长范围	190nm ~ 720nm
PDA 阵列数	256
谱带宽度	7nm
光谱分辨率	2.1 nm
波长准确度	± 0.5nm
波长精确度	0.2 nm
时间编程设定范围	0.1min ~ 999.9min
响应时间设定	0.0sec. ~ 9.9sec.
响应时间	0.1 ~ 9.9sec. (步长:0.1sec.)
基线噪声	小于 ± 2.5 × 10 ⁻⁵ AU (空池, 254nm, 1.0SEC)
基线漂移	小于 5 × 10 ⁻⁴ AU/hr (空池, 254nm, 稳定时间 60min)
输出范围	0.0001AUFs ~ 3.2000AUFs/1V(10mV)
线性范围	10 ⁴ (萘的甲醇溶液, 254nm)
最小检出量	2 × 10 ⁻¹⁰ g. (萘的甲醇溶液, 254nm)
最小检测浓度	1 × 10 ⁻⁸ g/mL(萘)
温度范围	4 ~ 40℃
湿度	不大于 70%
电源	220 ± 10% VAc, 50 ± 10% Hz
功耗	110W(保险丝 T1A/250V)
检测器外型尺寸	420mm X280mmX180mm(L * W * H)
检测器净重	8kg

图 2 是检测器的总体构成图，从光源发出的光通过透镜进入流通池，通过流通池的光线由光导纤维传送、凹面全息光栅分光后经过二极管阵列和放大电路、控制电路进行信号处理。

2.2 光学系统

研制的紫外可见检测器光学系统由光源(氙灯和钨灯)、聚焦透镜组、流通池、光导纤维、凹面全息光栅、光电二极管阵列(PDA)组成。氙灯和钨灯发出的



1. 灯光源; 2. 透镜; 3. 流通池; 4. 光导纤维;
5. 凹面全息光栅; 6. 二极管阵列和放大电路;
7. 控制电路; 8. 控制及数据处理

图 2 UV230 检测的总体框图

光经聚焦透镜组聚焦到流通池窗口，光线在通过流通池时依池内样品的组成不同对不同波长的光产生吸收，使不同波长透过光的强度发生变化，这也是液相色谱紫外检测的依据。透过光经光纤传输到全息光栅，经分光后，由 PDA 检测。

UV230 光路部分光源采用穿透型氙灯和特制钨灯组成的高密度组合光源，将氙灯、钨灯、聚焦透镜组与流通池集合，同时也将全息光栅与 PDA 集合，并通过光纤将两者连接，使整个光路部分成为一整体。这种全封闭式整体结构的设计，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,保证系统的稳定性,使系统抗干扰能力增强。同时,减少了透镜组的使用,光路较短,减少了光能量损失,使信噪比和灵敏度提高。此外,由于光能量的提高完全采用每个阵列单独采集得到的数据,无需进行数据叠加,提高了光谱分辨率,可以使光谱范围增大到 190 ~ 720nm。

2.3 UV230 电路部分

UV230 紫外可见检测器电路部分由 PDA 读出控制电路、积分放大、模数转换、微处理器和数模转换、

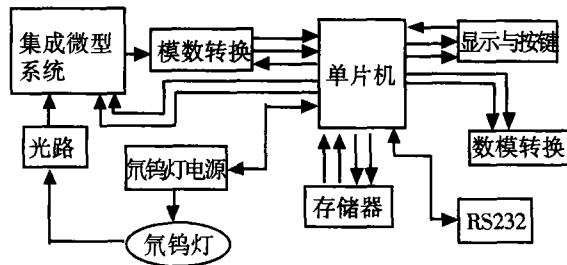


图 3 电路部分框架图

显示部分等组成(图 3),光电二极管阵列产生的光电流信号转换成电压信号,经过精密的弱信号积分和 16 位模数转换器转换成数字信号,由 INTEL196 微处理器进行控制和 32 位浮点数据运算、处理。高集成度部件和器件的应用,使仪器的可靠性和稳定性提高。

3 UV230 检测器的特点

3.1 极佳的波长重现性和准确性

采用全封闭集成型光电二极管阵列作为分光 and 光电检测元件,无需任何机械部分调整、选择和改变波长,仪器使用过程中不会引起波长的改变,与常规的单色仪相比有良好的波长准确度和重现性,使得分析结果更加可靠。在氙灯的特征波长 656nm 附近 11 次重设波长测定的数据结果表明,波长的重复性非常好,测定结果的相对标准偏差(RSD)小于 0.0622%,波长准确度优于 0.5nm。

3.2 波长程序

针对复杂混合物中各化合物在不同波长响应差异,用时间程序切换波长进行分析,与传统紫外-可见检测器相比,能够极大程度提高所有化合物的测定灵敏度;采用尿嘧啶、硝基苯、萘和芴混合物,通过波长程序分析的色谱图如图 4 所示。由图可以看出化合物在不同波长会有不同的响应,通过选择各化合物的最大吸收波长能够有效提高分析灵敏度。

3.3 宽范围测定波长

UV230 检测器可进行 190nm ~ 720nm 的宽范围测定,在紫外和可见范围内均可进行高灵敏度分析。

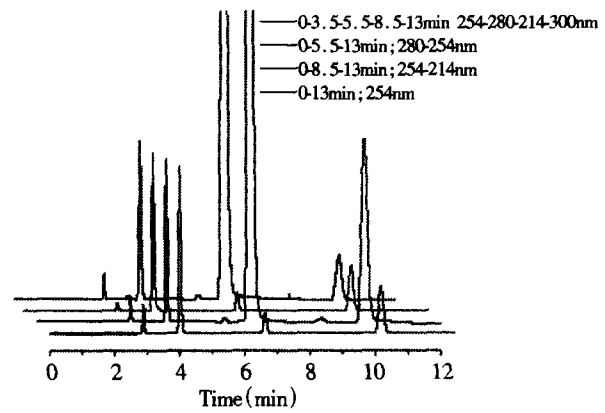
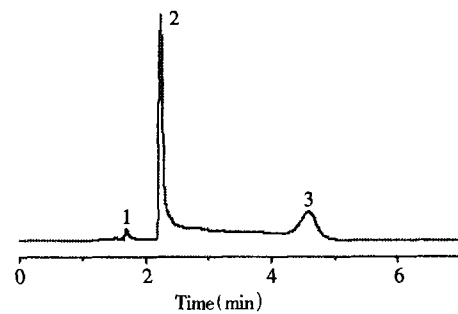


图 4 尿嘧啶、硝基苯、萘和芴混合物的波长程序分析

实验条件:流动相:80%甲醇 pH6 流动相;色谱柱:150mm × 4.6mm Sinochrom;检测波长:550nm

3.4 高灵敏度分析

针对分析灵敏度的问题,UV230 检测器设计了两种



实验条件:流动相:80%甲醇 pH6 流动相;色谱柱:150mm × 4.6mm Sinochrom;检测波长:550nm

图 5 普蓝染料的分离

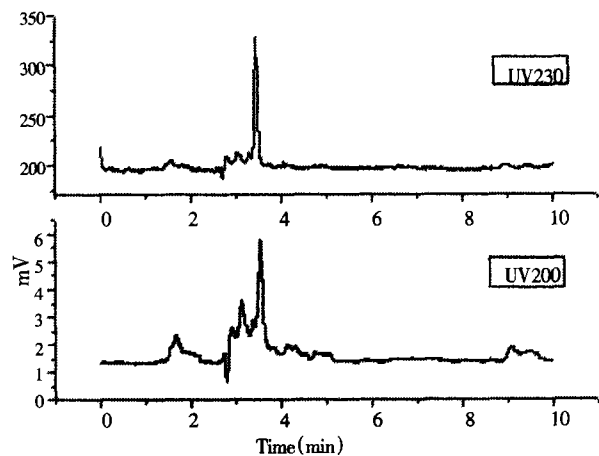


图 6 UV230 和 UV220 检测器的灵敏度比较

种独立的模式,其一为设置了标准灵敏度模式和高灵敏度检测模式,在高灵敏度模式下,通过信号累加使得信号增强,提高检测灵敏度 2.5 ~ 3 倍;另外,通过设定检测器满量程输出能够对小信号进行有效地检

测。图 6 比较了 UV230 与 UV200 检测器在小信号分析中的区别,可以看出 UV230 检测器具有极好的灵敏度能够满足高灵敏度分析的要求。

3.5 复杂混合物的分析

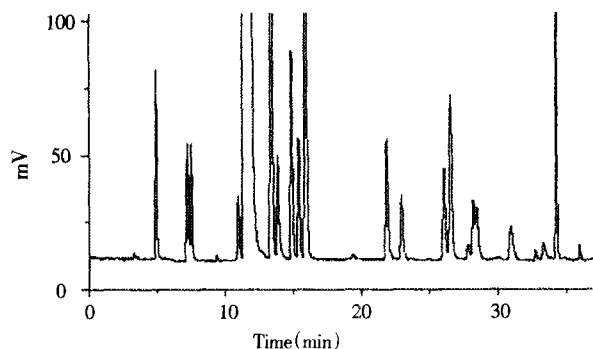


图 7 18 种氨基酸的检测

UV230 检测器能够满足 HPLC 分析中复杂混合物

的检测,图 7 是用 Elite-AAA 氨基酸分析系统分离的 18 种氨基酸的检测谱图。

4 结 论

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。采用封闭式光学系统和光纤传导技术,降低了传统紫外可见检测器光学系统结构的复杂性,减少了光能量的损失,提高了检测灵敏度,增强了光学系统的稳定性。

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] Pichering, M. V. Diode Array: New Dimensions in Detection For High Performance Liquid Chromatography, LC-GC, V8(11): 846 ~ 852
- [3] Deland, Phil 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

高效液相色谱仪的研制与技术开发 ——色谱数据处理系统的研制

张云海 林从敬 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 详细介绍了 EChrom98 色谱数据处理系统设计过程,包括软硬件设计和性能指标测试。整个系统采用模块化的设计思路,使系统具有较强的稳定性、可靠性、可维护性和可扩展性。

关键词 色谱数据处理系统;模块化设计;数据采集

中图分类号 TH831.4

Research and Development On High Performance Chromatograph ——A Chromatographic Data System

Zhang Yunhai, Lin Congjing, Hong Qunfa, Zhang Qinghe, Li Tong, Zhang Weibing, Zhang Yukui

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

Abstract In this paper, the design process of a chromatographic data system called EChrom98 is described in detail, including requirement analysis, hardware design, software design and performance test. The whole system adopts the thought of modularization design to make this system have better stability, reliability, maintainability and expansibility.

Key words Chromatographic data system; modularization design; data acquisition

1 引 言

数据采集与处理是色谱分析中非常重要的部分,

在色谱发展初期,一般由记录仪记录色谱信号,而由色谱工作者测量色谱峰,该工作不仅速度慢,劳动强度高且主观性比较强。随后在 70 年代初,积分仪的

收稿日期:2002-08-20

基金资助:国家“九五”科技攻关项目。

作者简介:张云海,男,硕士,大连依利特分析仪器有限公司,从事色谱数据处理系统研发工作。

通讯联系人:张玉奎,男,大学,大连化学物理研究所研究员。Email: ykzhang1@online.ln.cn

现代科学仪器 2002 5

9