

日立 635 型 高速 色 谱 仪
使用性能 简 评

浙江省化工研究所 1977.8.

日立 635 型 高速 11 件色谱仪 使用性能简评

日立 635 型 高速 11 件色谱仪是日本日立公司在其原 634 型的基础上加以改进,于 74 年投产的产品。76 年初在北京开座谈会后首次引进我国,目前已陆续引进 4~5 台,我们是第一台。主要组件包括两台高压泵,溶剂程序装置,柱室(包括进样伐、循环伐、柱、柱恒温水浴、冷却器等),波长可变光计度,示差折光检测口,荧光检测口、记录仪、数字积分仪,此外还有日立柱填料 5 种,GPC 装置(包括 GPC 进样伐、已装填料的分析柱 3 支,已装填料的制备柱 2 支)及一些备件如泵柱塞、止逆伐、密封圈、光度计的氘灯、钨灯等,共计人民币 8 万多元。整机主要组件为图 1。

通过一年多的调试和使用,我们初步认为该仪的性能基本上是稳定可靠的。整机工作时噪音不大,溶剂瓶开面较小,有利于密封,换色谱池较方便。仪口进样后,来了介绍情况的兄弟单位较多,有的还进行了实地测绘,他们对泵较有兴趣,认为对自己的 11 件色谱仪生产有一定的参考价值。

我们工作时间不长,没有对仪口进行周密的鉴定,仅从使用角度对该仪口性能作一介绍,以下按各部件介绍:

(一) 高压泵:

是往复柱塞泵,结构特点是采用二个泵头串联,配合补偿杆装置,解决脉冲问题。两个串联泵头由两个同轴精密凸轮驱动,凸轮由步进马达(直流 $5V \times 4A$, 1.8°/步)带动。泵体材料为不锈钢,柱塞为红宝石,止逆伐球心为红宝石,伐座为蓝宝石,不锈钢支承,密封圈为带钢丝弹簧的石墨改性聚四氟乙烯。泵的工作原理为图 2,两个同轴凸轮的轮廓线如图 3。A 泵输出流量为 100 ml, B 泵为 50 ml。A 泵有两个止逆伐, B 泵作为阻尼泵,常止逆伐。A 泵输出时,其中 50 ml 由 B 泵吸入, A 泵吸入时,由 B 泵供给输出,故可以始终保持输出 50 ml,当改变溶剂,改变流速,更换柱子时,可以用补偿办法来抵消 A 泵吸入,保持输出速率不变,消除脉动。

泵的工作指标为下:

流量: $0.1 \sim 30 \text{ ml/min}$ ($0 \sim 500 \text{ kg/hr}$)

$0.1 \sim 60$ " ($0 \sim 250$ ")

流量稳定性: $\pm 1\%$ 或 $\pm 0.005 \text{ ml/min}$ 以内 (流量变化不超过 5°C)

流量准确性: $\pm 2.5\%$ 或 $\pm 0.03 \text{ ml/min}$ 以内

几点看法:

1. 流量准确性和稳定性经我们实测符合上述指标。
2. 密封圈为日立材料, 结构虽简单, 从一年多的实际使用中, 密封性能尚好, 在较高压力时没有泄露现象, 到目前为止还没有换过新的。

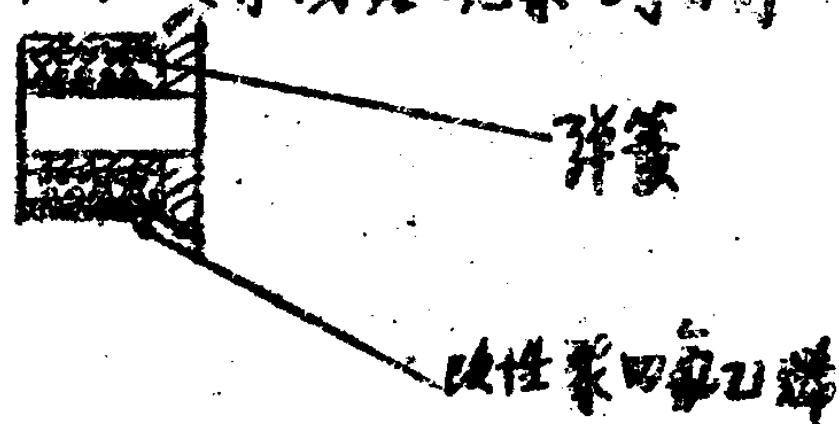


图4 泵的密封圈

3. 泵体较小, 流量范围在 300 ml 故操作方便, 且有较好的耐腐蚀性。

4. 泵体不可避免地有脉动, 其脉动情况可在不同流量时于流量计控制台的表盘上看出, 见图5。泵体杆装置的调整性能可由图6看出。

5. 流量不足, 最高流量仅为 6 ml/min , 对于较大的流量也请这一缺点是不定的。

6. 泵前缺少压力表, 操作不便。

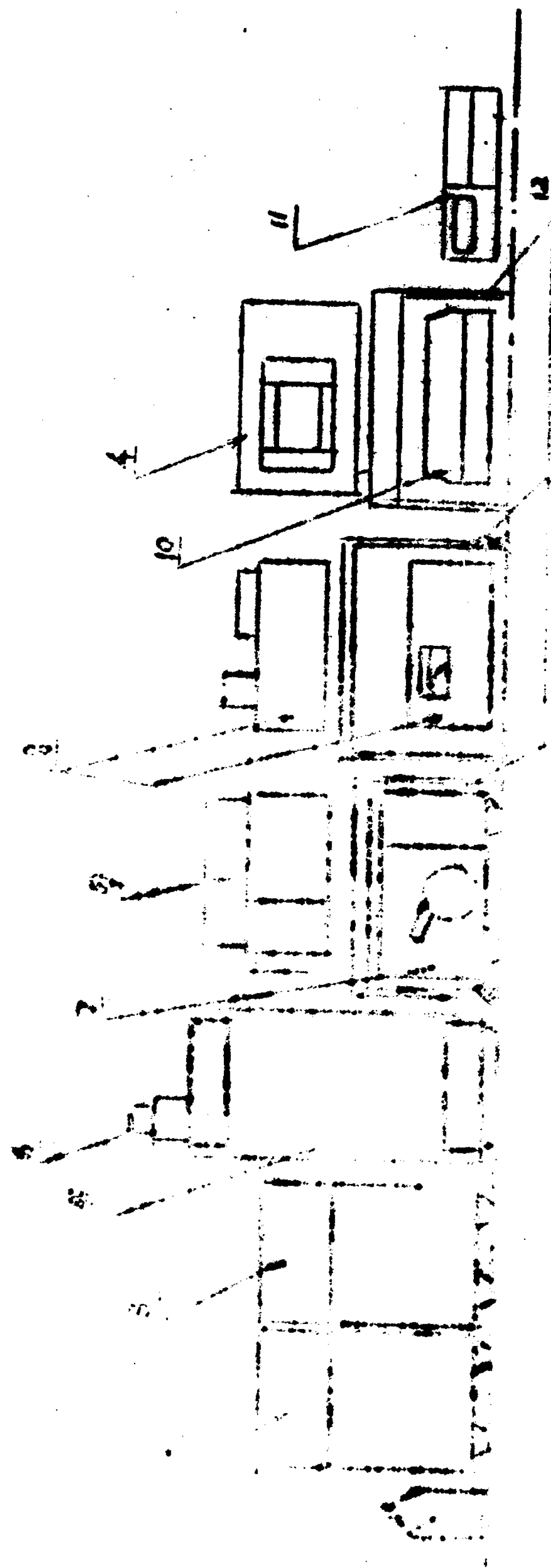
(二) 控制程序装置:

我们选择的是属于内杆皮型, 需要两台相同的恒流泵, 各输送一种液体, 其主要性能是:

1. 流量设置范围 (A泵+B泵): $0.1 \sim 6 \text{ ml/min}$ ($0 \sim 250 \text{ kg/hr}$)

$0.1 \sim 3$ " ($0 \sim 500$ ")

2. 脉动周期: $1/4, 1/2, 3/4, 1, 1.5, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24$ 小时。



1. 控制盘 2. 控制盘 3. 控制盘 4. 控制盘 5. 控制盘 6. 控制盘 7. 可变速长圆通控制盘
 8. 示基新控制盘 9. 示基新控制盘 10. 示基新控制盘 11. 示基新控制盘 12. 示基新控制盘
 13. 示基新控制盘

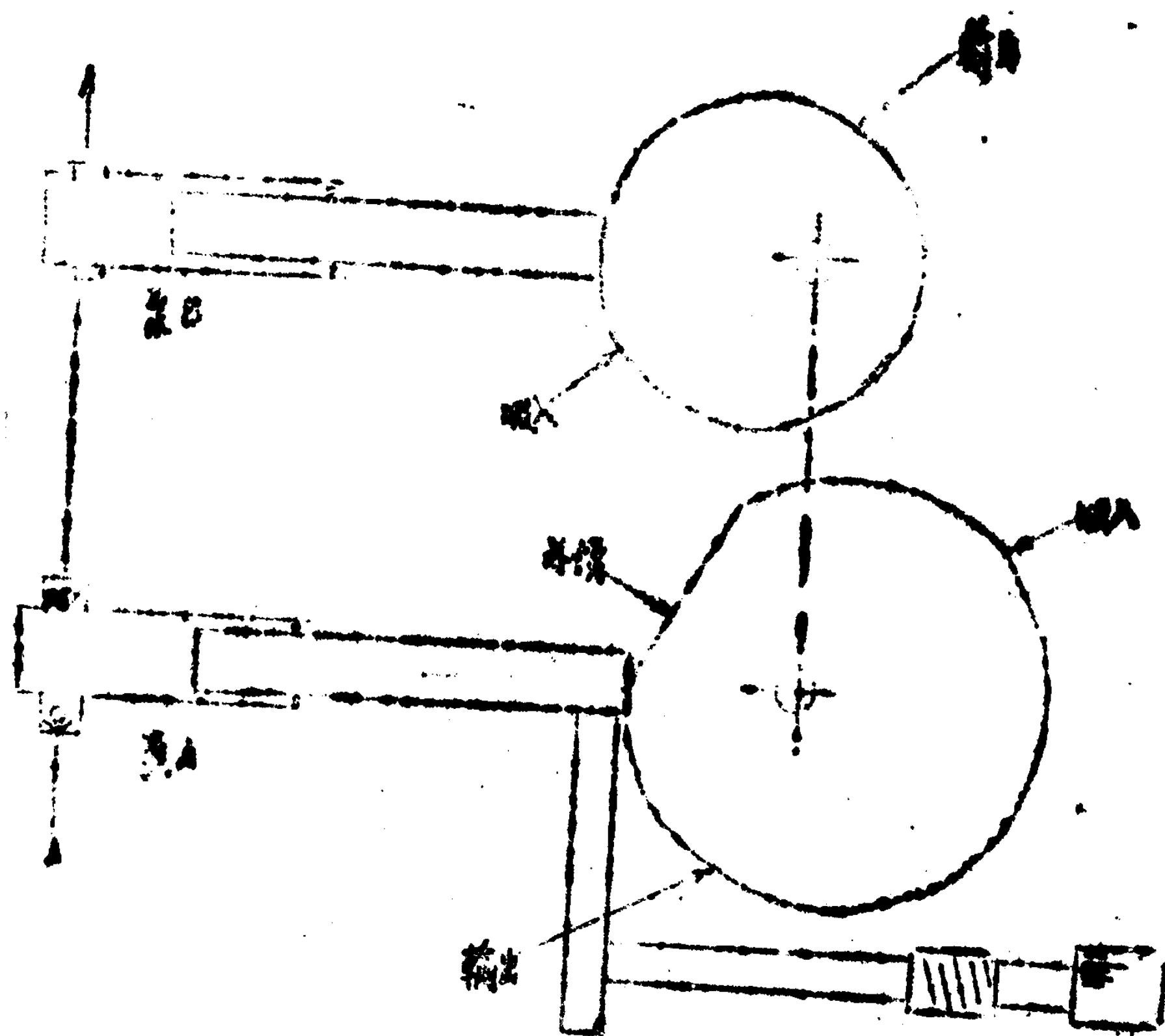
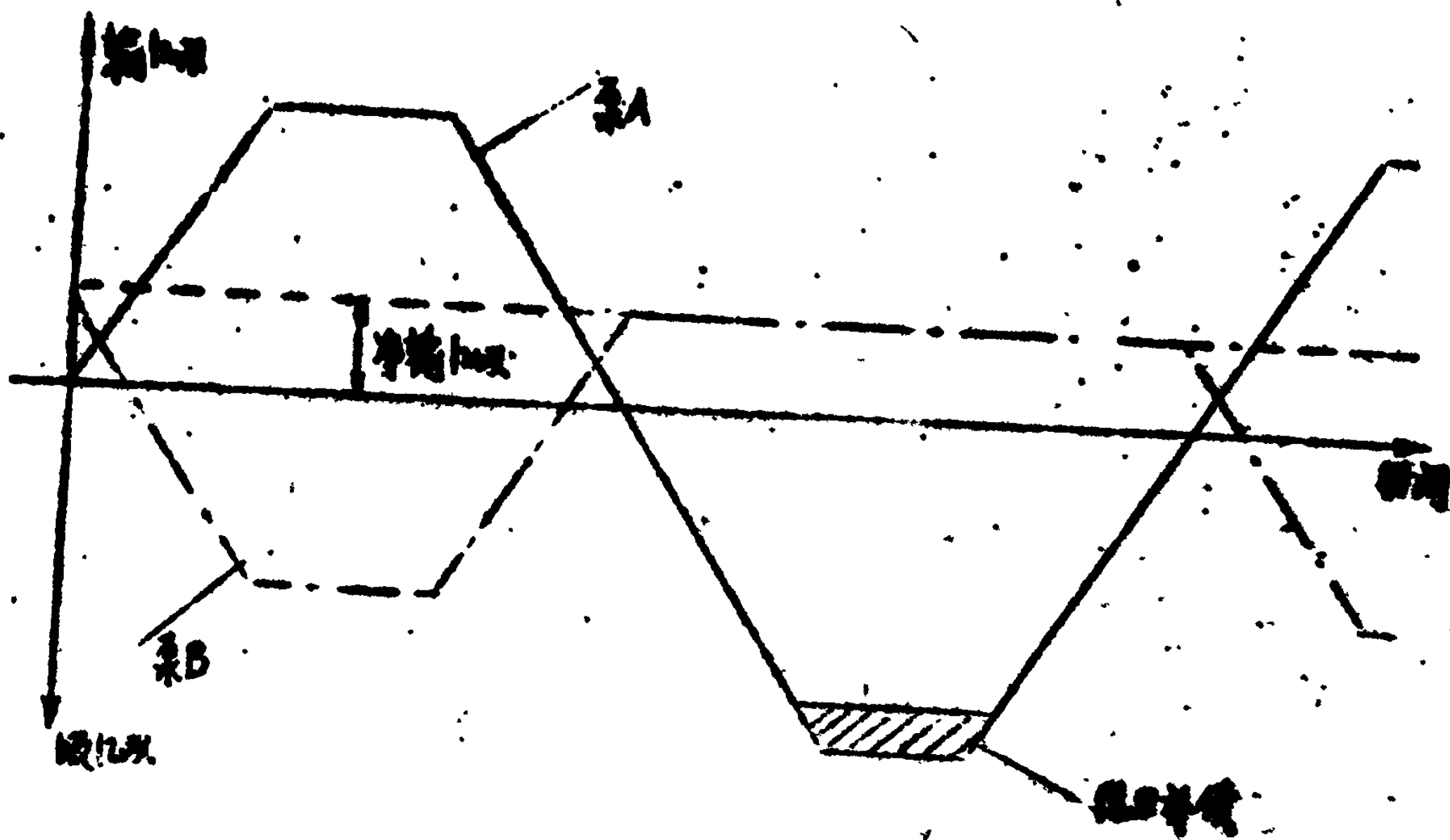
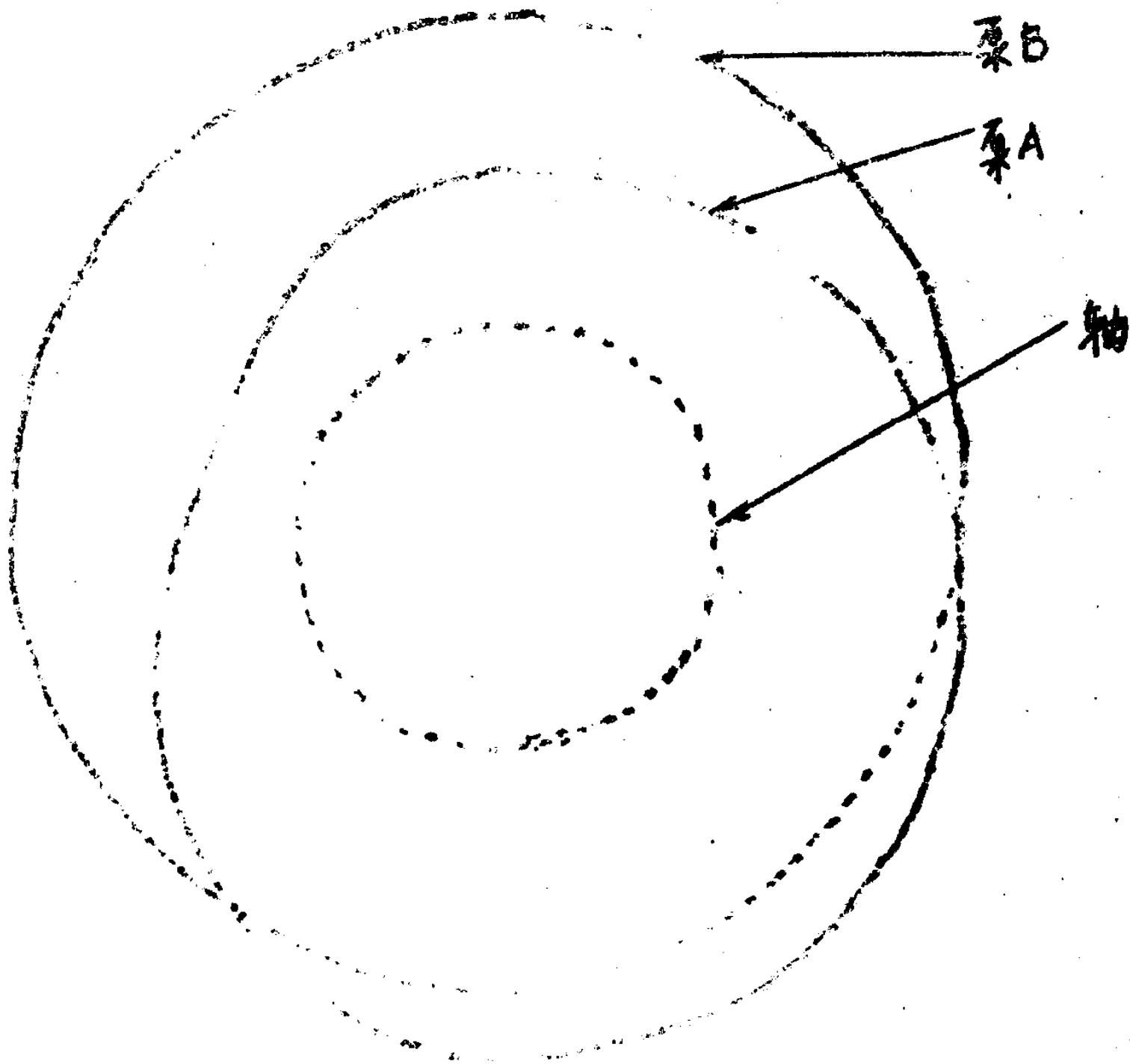


图2 泵的工作原理



↑ 行系
粒压 0.1 kg/cm^2

图3 圆子面和凸轮的轮廓线实例图

参5. 泵脉动量 (示差折光检测口基线)

柱 $\phi 2.1 \times 250$

柱填料: 国产 肖壳玻璃珠-聚苯

流动相: 甲醇/水 = 40/60 (1.5 ml/min)

检测: 1×10^{-5} RINFS

室温: 28°C

恒温水浴: 36°C

流速: 20 ml/min

0.1 ml/min

柱压 20 kg/cm²

0.5 ml/min

柱压 20 kg/cm²

1 ml/min

柱压 20 kg/cm²

参6 补偿杆调整

(消除脉动能力)

条件同上

1 ml/min

柱压 20 kg/cm²

3. 梯度控制方式可以任意, 例如:

- ① 两种液体的比例可以根据曲线随时间而变化, 即
 梯度变化 ② 在曲线的一点上, 制备一种固定比例的混合液体 ③
 用一种液体, 根据曲线随时间而变化, 即梯度变化
 欲知外形示意图参看 7 工作原理参看 8.

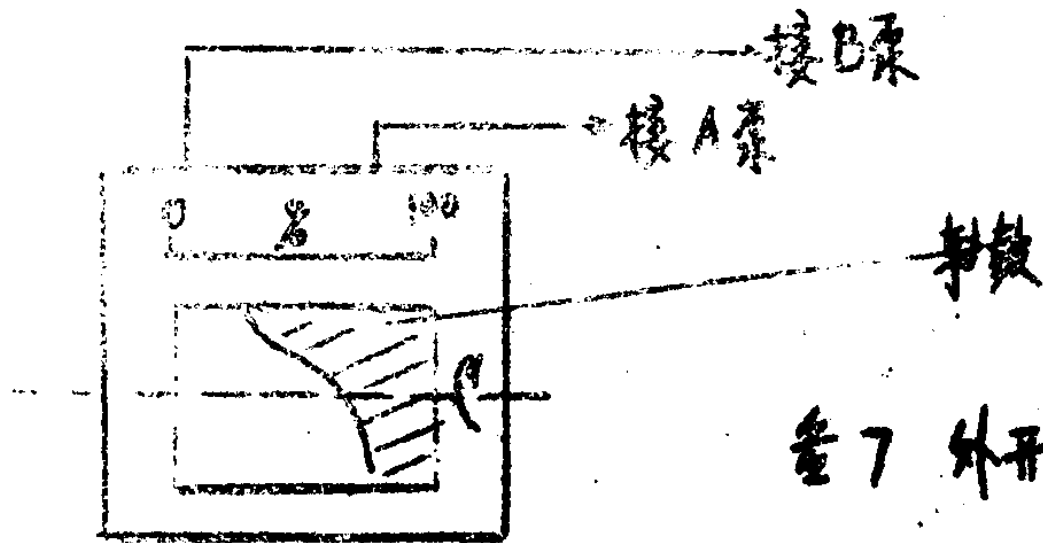


图 7 外形示意图

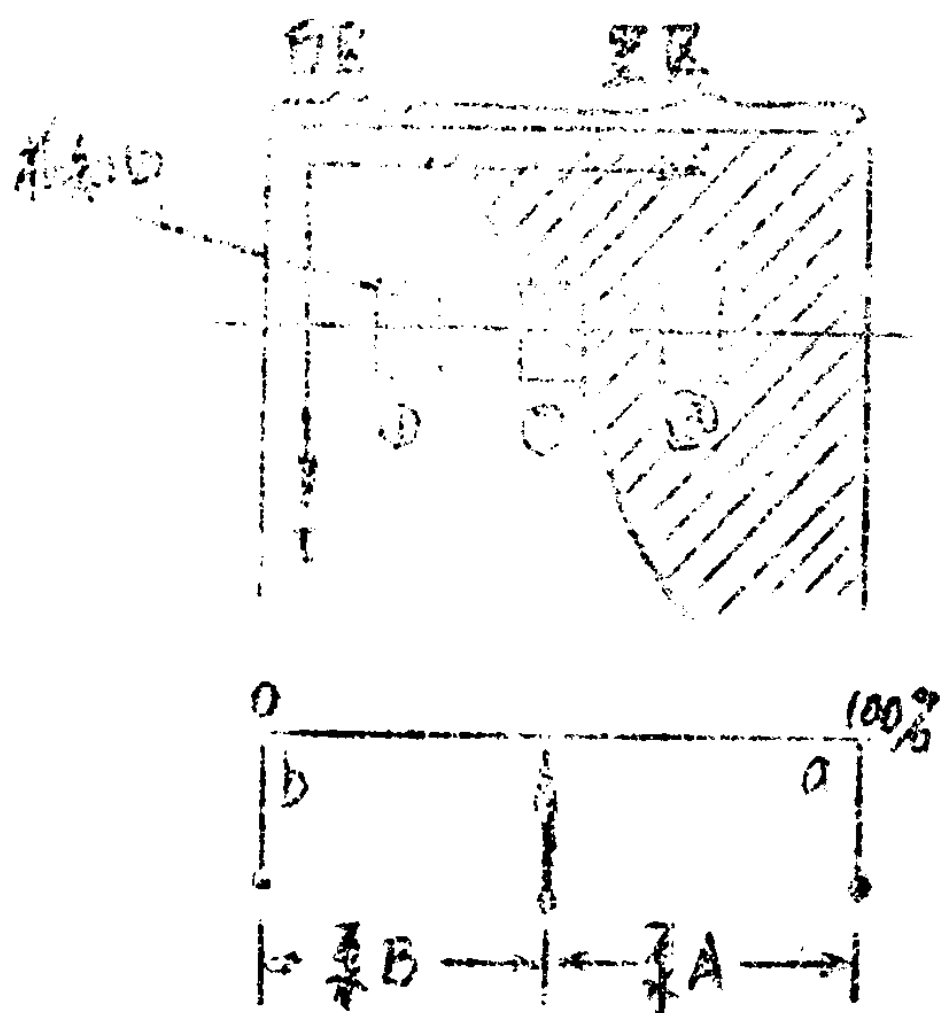


图 8 工作原理

在射鼓设定纸上设定曲线

$$y = f(t)$$

控制口位置	①	②	③
光电元件电阻	$R - \Delta R$	R	$R + \Delta R$
控制输出	-	0	+
平衡马达转动方向	→	稳定	←

控制口是一带有光源的光电元件, 光照在设定纸上白区或黑区, 光电元件接收的光强度将变化, 则其电阻将相应变化, 如表所示。

将控制输出经放大器驱动一平衡马达, 则马达将带动控制口左右移动, 最后平衡在黑白交界处。设定纸在射鼓上按设计的速度移动, 则平衡马达将沿着黑白界线 (即设定曲线 $y = f(t)$) 转动。

平衡马达上装有滑块，从而带动滑块在滑动电阻 b_a 上滑动，在 b_a 电阻上的总压降驱动两台泵得到总流量，两个压降分别驱动 A 泵和 B 泵得到两泵各自流量，其比例随滑块位置变化。

这台装置的主要指标：重现性 $\pm 1\%$ 。

直线性： $\pm 2\%$ （溶剂浓度 10~90% 范围内）

在使用方面的主要缺点是：在低浓度（低于 10%）高于 90% 的范围内，线性偏差较大。例如制备 95% 溶剂时，测得的峰高与标准峰高对比，对定量的准确性有一定的影响，而一般分析中，一个样品应用 3-5 个 95% 浓度的溶剂，是极常用的使用分离或鉴别的手段。

(三) 柱填料：

目前柱填料有七种，简单情况如下表（其中 3010, 3011, 3019 为旧类型）。

该公司大力发展的柱填料是 3010 型，为苯二胺与二乙胺等长

一般溶剂对其膨胀性能如下：

溶剂	膨胀率
水	1.000
甲醇：水 90:10	0.962
70:30	0.958
50:50	0.954
30:70	0.973
20:80	0.975
10:90	0.946
乙醇	1.113
异丙醇	1.004
丙酮	0.989
三氯甲烷	1.000
n-己烷	1.004

其所带基团极性较弱，在典型分离作用中是作为反相分配用的。为查 9，另外以庚烷为流动相试验其正相色谱分离苯与硝基苯

日主 高屋九條色清用柱植料

[illegible]

柱填料名称	相当于其他厂商产品 商品名 (厂商)	备注
#3010	TSK-GEL-LS 100, 200 (东洋 曹达); Shodex (昭堂一西 尾)	
#3011		用于和 #3010 同样类型的样品, 高效 分离用。
#3019		用于和 #3010 同样类型的样品, 制备用
#3020		
#3030		与 #3010 比较, 吸附力较弱。
#3040	Micropak (Varian); Zorbax -SIL (Du Pont); Vydac (沃 达); Sorbent (エウイング商会); Comasil-I II (Waters);	注意 HS-PELLICUL (コナコ商会); SIL-X-II, SIL-X-III silica (P ECO)
#3050	Permaphase ODS (Du Pont); SIL-X-I, SIL-X-II-ODS (PECO); Vydac RP (エウイング商会); Comasil-C8 (Waters)	
#2610	Zipax-SCX (Du Pont); Vydac- Cation (エウイング商会); Ion-X-SC (PECO); HS-PELLIONEX-SCX (コ ナコ商会); Aminex-VC-10 (Bio Rad)	交联度 (115 = 乙烯基含量表示) #2610 2612 8% 2613 #2611 > 10% 2613
#2632	Zipax-SAX (Du Pont); Per- maphase-AAX (Du Pont); Vydac-Anion (エウイング商会); Ion-X-SA (PECO); AS-PELLIO NEX-SAX (コナコ商会); AX/エウ (Waters); Amino-BRX (Bio Rad)	交联度 (115 = 乙烯基含量表示) #2630 4% #2632 8%

为图10. 我们曾用用来分析茶叶中农药五氯硫砷的残留量, 为图11.

#3020 为聚丙烯酸酯类高分子微球, 优点是用水(缓冲液)为流动相, 便宜易得, 但说说明书规定用15天(8小时/天), 或连续用48小时, 或内压太高时, 需重装. 我们曾用用来检测 50 台杭州制药厂咖啡因车间分析废水, 得到满意的结果, 为图12.

#3030 为聚甲基丙烯酸甲酯高分子微球, 主要适用于分离多环芳烃, 流动相若为含水率不大于35%的甲醇, 则用作反相分配色谱. 用倍利对苯 丙酮中: 1克 #3030 加于甲醇中, 膨胀至24ml 作为1, 则己烷中为1.08 水中(1:1)中为0.95. 我们曾用用来配合杭州炼油厂分子筛精制白油二芳中分离多环芳烃, 为图13, 14.

#3040 是一种硅胶, 用于吸附色谱, 适于分离极性物质, 我们曾用用来分析甲苯法合成间甲酚中的某些组份, 为图15.

#3050 相当于硅胶-ODS, 适于做反相分配色谱, 我们曾用用来分析醋酸丁酯组份, 为图16.

此外, 且主柱填料大部分采用湿法装填, 为此配有装填口, 结构为图17. 使用时较方便, 下部的压口是当柱填料有溢出时, 可以承受住, 以便回收.

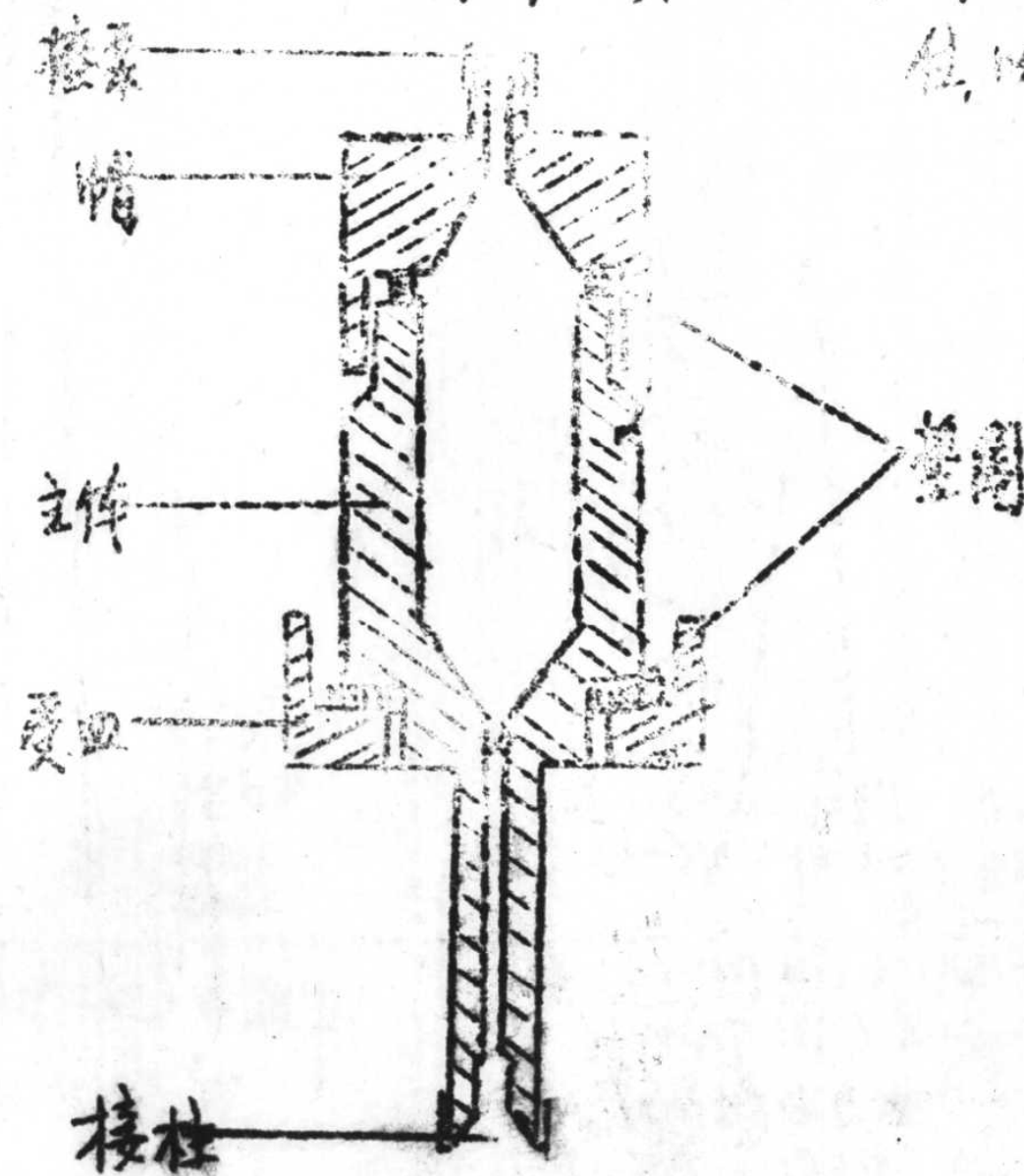


图17 装填口

2. 柱: #3010
 9.21 X 500
 流动相: 庚烷
 1 ml/min.
 检测: UV 254

1. 甲苯
 2. 硝基苯
 3. 苯

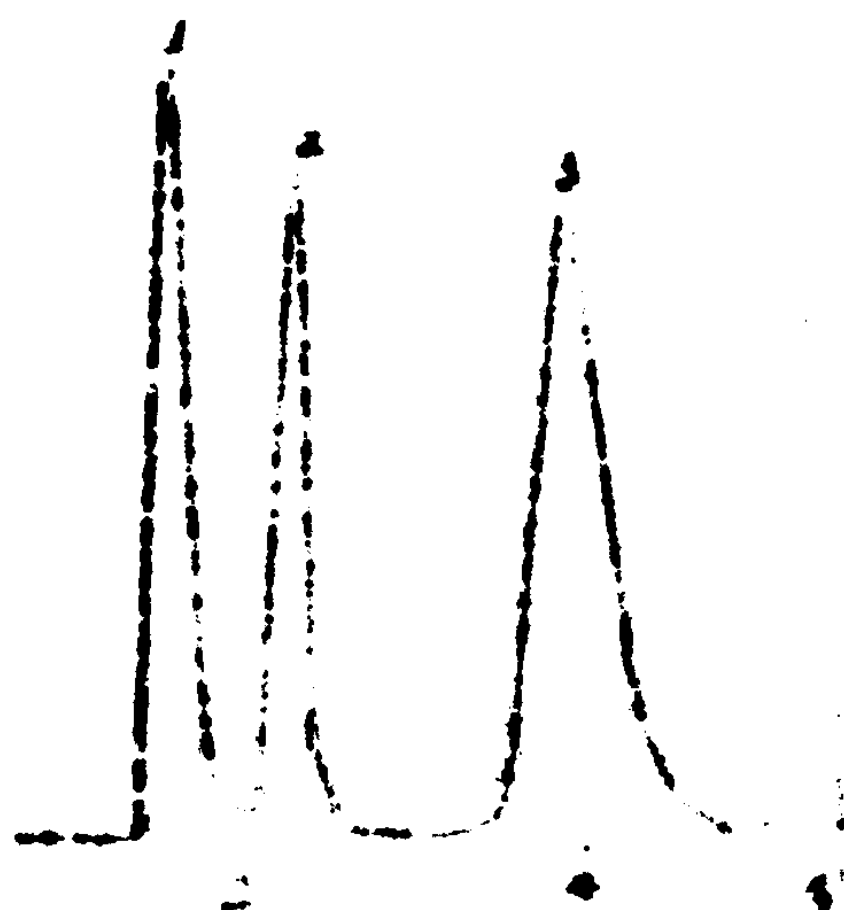


图9 柱填料 #3010 分离作用
 苯类

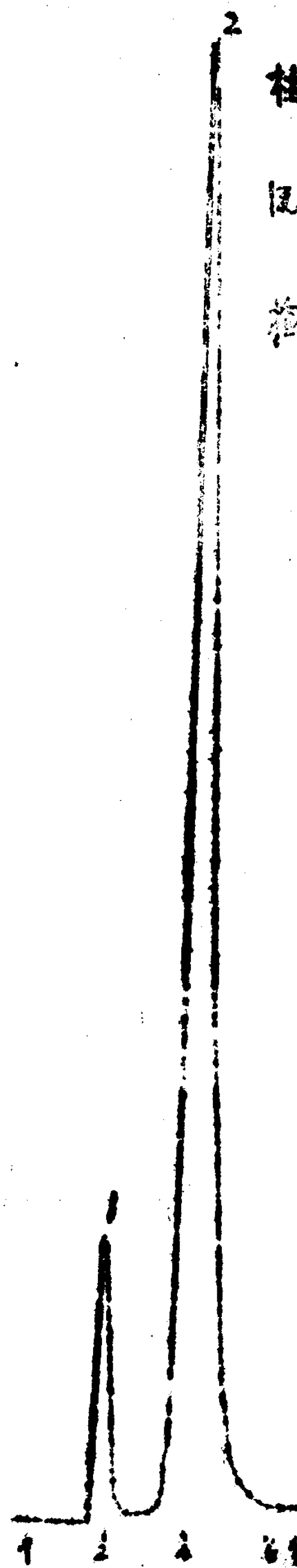


图10 柱填料 #3010 的正相色层

参11. 茶叶中农药王陵砒砒的测定及含量

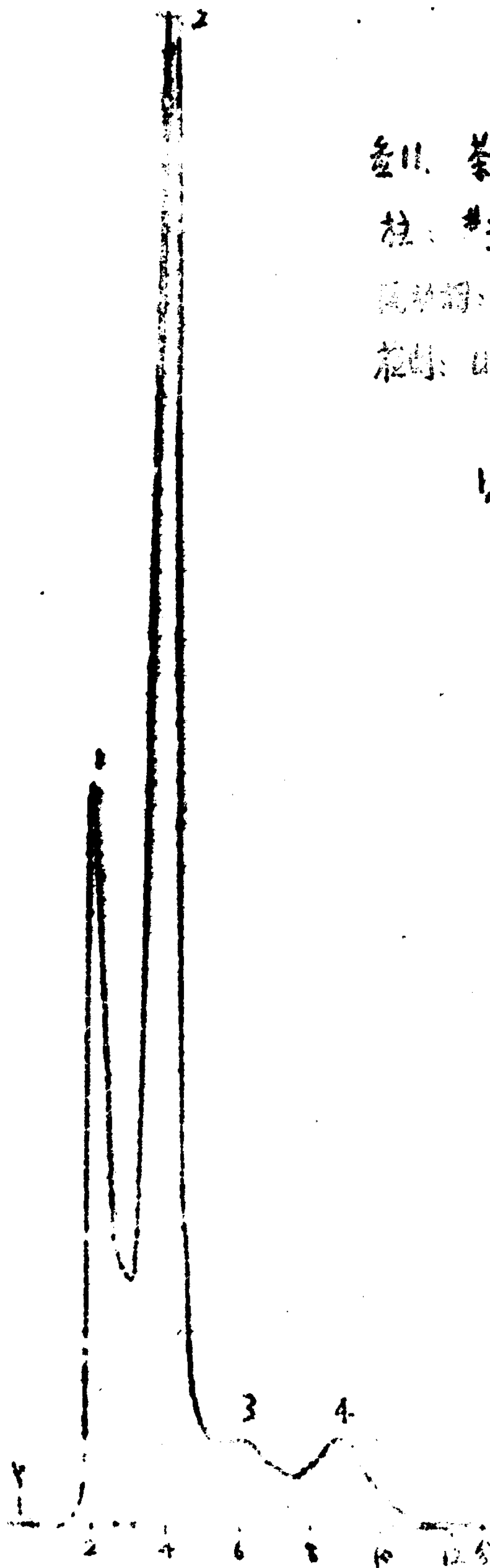
柱: #3010 $\phi 21 \times 500$

流动相: 甲醇 1ml/min.

检测: UV 235nm 25°C

1, 2, 3. 茶叶提取物

4. 王陵砒砒 标准



柱: $\phi 1 \times 500$

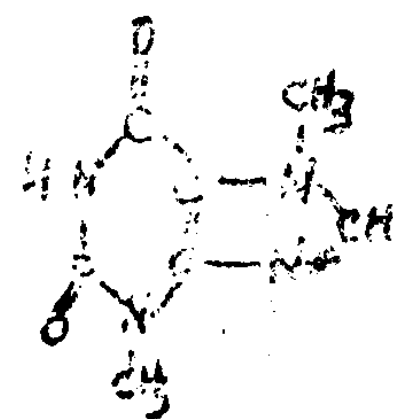
柱温: 30 ± 0

流动相: 0.1M 磷酸二氢钾 0.7 ml/min

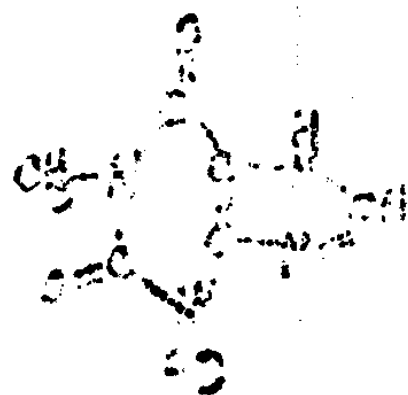
检测: UV 254 nm

50%

1 柯拉酮



2 茶碱



3 咖啡因

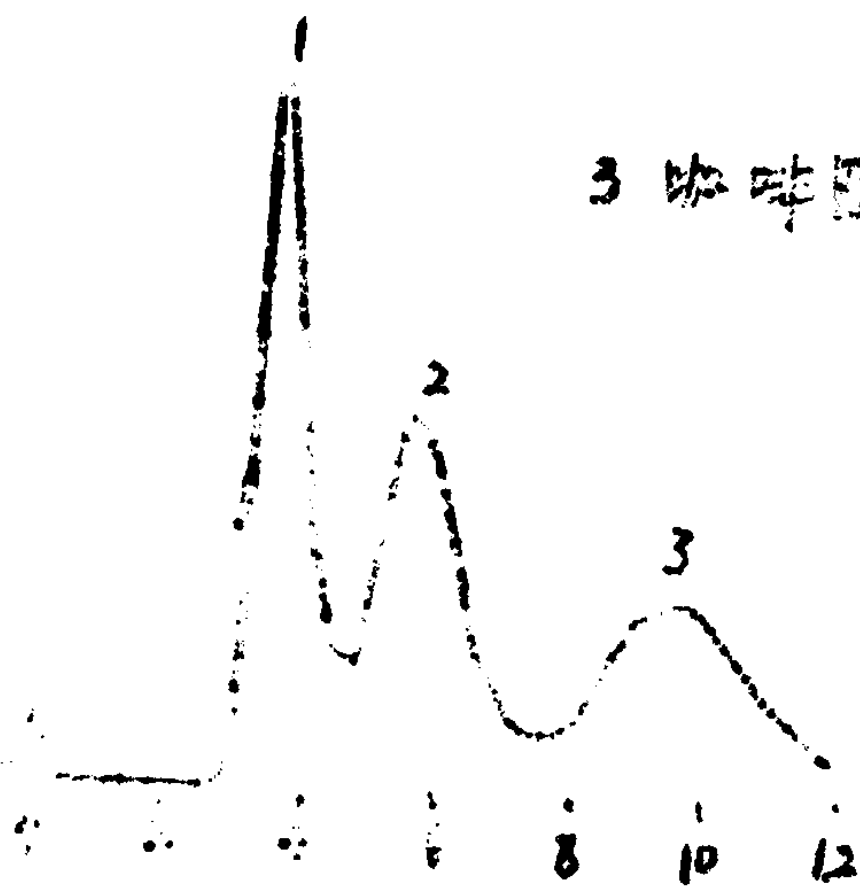
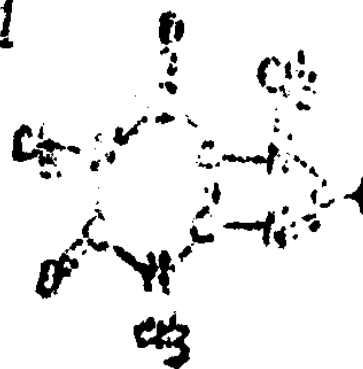


表 1 咖啡因生产中的副产品

柱: $\phi 4 \times 500$

柱填料: $\mu 3030$

流动相: 甲醇 2 ml/min

检测: UV 240 nm

1. 溶剂峰
2. 苯
3. 苯
4. 苯
5. 苯
6. 苯

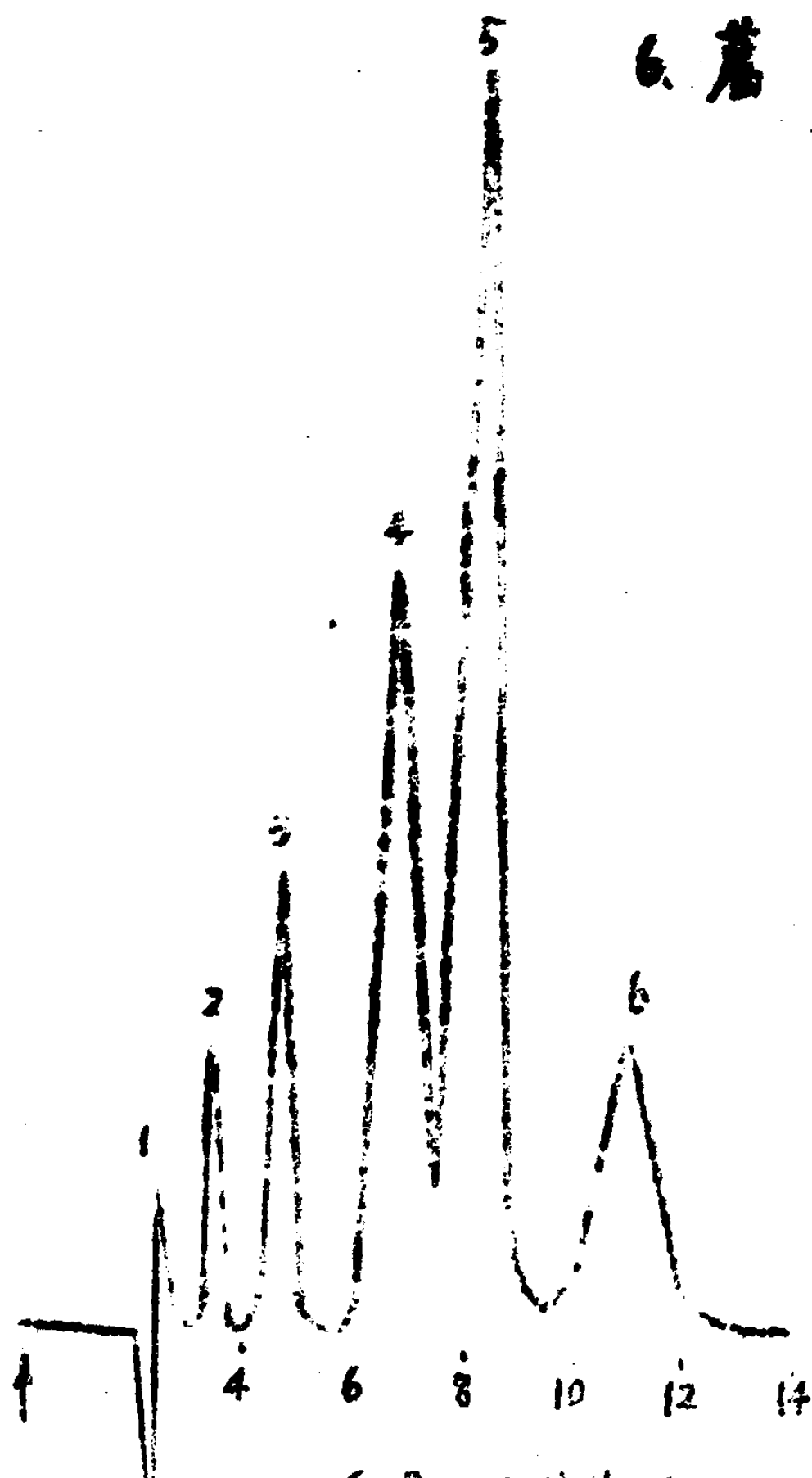


图13 苯系物