

EMG模型中参数 τ 的一种关系式

吴宁生 魏 伟

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘要 利用一个关系式 $\delta = a + b/F + c\tau$ 将标准偏差 σ 、时间衰减常数 τ 和流动相流速 F 很好地关联起来,取得了很好的结果,相关系数达到 0.99 以上。

关键词 液相色谱, EMG 模型, 峰形参数

EMG 模型是迄今为止最好的色谱模型,它可以模拟和拟合绝大多数实际色谱峰。其函数形式简单,仅含四个参数:峰面积 A 、高斯峰保留时间 t_R 、标准偏差 σ 和时间衰减常数 τ ,比高斯模型只多一个参数 τ 。

普遍认为检测器死体积对色谱峰起着指数衰减作用。以有效检测器死体积 V_{eff} 代表柱外死体积,则

$$\tau = V_{eff}/F \quad (1)$$

式中, F 为流动相流速。

表 1 回归结果

试验物	$a(s)$	$b(\mu L)$	c	γ^*
甲基苯基甲酮	-0.3103	47.0909	-0.5984	0.9969
乙基苯基甲酮	-0.3409	15.1448	1.2221	0.9971
丙基苯基甲酮	-0.4163	27.6975	0.7287	0.9980
丁基苯基甲酮	-0.5644	43.9680	0.3791	0.9989
戊基苯基甲酮	-0.7136	56.1701	0.3252	0.9994
庚基苯基甲酮	-1.2738	105.0122	0.2573	0.9999

* γ 为相关系数。

对于液相色谱, τ 的数学表达式已有报道^[1,2],但其形式复杂,参数多。概括地说,对 τ 的影响因素有柱外死体积、组分在流体间隙空间的轴向弥散和洗脱界面动力学阻力^[2,3]。由于前一项与流动相流速成反比,后两项也引起 σ 增加,所以 τ 与 σ 有关。我们推测下式成立:

$$\tau = a + b/F + c\sigma \quad (2)$$

式中 a, b 和 c 为系数。

本文仅用文献[4]表 VII 中的数据,将 τ 和 σ 的单

位换算为秒,经多元线性回归,表明式(2)成立,结果列于表 1。所用数据的实验条件如下:色谱柱 10cm \times 4.6mm i. d. 填以 Spheri-5 RP-18,柱温 40°C,流动相为 ACN:H₂O = 60:40,流速 ($\mu L/s$) 为 8.3333、13.3333、16.6667、25.0000、33.3333 和 41.6667。检测波长为 243nm。其他见文献[4]。

我们认为用式(2)表述 τ 的影响因素较简明直观。文献[4]的实验是在 RP-18 柱上进行的,在其它条件下式(2)是否成立,未获数据验证。从理论上讲,凡在形成 EMG 峰条件下,式(2)都应成立。

由于在谱带扩张过程也导致峰不对称,系数 c 表示此过程中 τ 与 σ 的比值。柱外死体积包括进样器死体积,柱前、柱后联接管死体积和检测器死体积等。它们对峰不对称性的影响不尽相同,例如,柱前联接管与柱后联接管对峰不对称性的影响就不相同^[5]。以检测器死体积表示柱外死体积时,可以认为系数 a 是一校正项。系数 b 为 V_{eff} ,当系统一定时它应是一个常数,但实际结果却显示它随实验物的不同而不同,这有待于进一步探讨。

参考文献

- 1 邹汉法,张玉奎,卢佩章. 色谱,1986;4:328
- 2 卢佩章,戴朝政. 色谱理论基础. 北京:科学出版社,1989:101
- 3 Youn D Y, Yun S J, Jung K-H. J Chromatogr, 1992;591:19
- 4 Naish P J, Hartwell S. Chromatographia, 1988;26:285
- 5 吴宁生,邱爱民. 色谱,1988;7(4):233

Relationship of Parameter τ in EMG Model

Wu Ningsheng and Wei Wei

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

It has been shown that there exists the relationship of $\tau = a + b/F + c\sigma$, where a, b and c are coefficients, τ and σ are parameters in EMG function and F is the flow rate of mobile phase.

Key words liquid chromatography, EMG model, peak shape parameters