

移动相中的阳离子作用过程而言，离子抑制作用与离子对作用实质上并无本质差别。

(2)就芳磺酸离子对或有机离子的非极性基团等微粒与非极性烷基键合固定相作用而言，大都认为是一种可逆的物理吸附作用。虽然在分子尺度上某种微粒的吸附作用有强有弱，但问题的本质仍属物理吸附，因而在宏观的实验数据的处理上，我们采用了卢佩章教授提出的均一位势、单分子层吸附理想势阱模型导出的保留方程式来归纳我们的实验数据，得到十分满意的结果，该关系式比  $\ln K' = b_0 + b_1 C$  或  $\ln K' = b_0 + b_1 \ln C$  拟合度更好。这似乎表明：该关系式  $\ln K' = b_0 + b_1 C + b_2 \ln C$  有着更为广泛的应用范围。

多重曲线拟合与图形点绘程序详见文献<sup>(14)</sup>。

### 参 考 文 献

(1) J.H.Knox & G.R.Laid, J.Chromatogr., 122, 17(1976).  
 (2) B.A.Bidlingmeyer, J. Chromatogr. Sci., 13(10), 525(1980).  
 (3) C.H.Lochmüller & D.R. Wilder, J. Chromatogr. Sci., 17, 574(1979).  
 (4) T.E. Jefferies, J. Chromatogr., 159, 315 (1978).  
 (5) C.Prandi & T.Venturini, J.Chromatogr.

Sci., 19, 308(1981).  
 (6) P.Jandera, J.Chvracek & B. Taraba, J. Chromatogr., 262, 121(1983).  
 (7) 商振华、卢佩章，第四次全国色谱学术报告会文集，P.67, 1983, 上海。  
 (8) 申铨金等，同上，P. 336。  
 (9) 卢佩章、李秀珍等，科学通报，19, 1175; 21, 1867(1982).  
 (10) 陈发奎、王德和、陈凤，分析仪器，2, 70(1985).  
 (11) C.A. Vol. 3, 2296(1906).  
 (12) K.K. Rohatgi-Mukherjee, J.Indian Chem. Soc., 54(5), 527(1977).  
 (13) 南京大学数学系，数值逼近方法，科学出版社，(1978).  
 (14) 王德和等，中国化学会首届计算分析学术报告会论文集，1985年，合肥。  
 (收稿日期：1985年2月2日)

The Effect of the Composition of Mobile Phase on the Retention Behaviour of Anthracene mono-Sulfonic Acids on ODS Column Wang De-he, Chen Feng, Chen Fa-hui & Ba Hong-chun, The Design and Research Institute for Chemical Mines of the Ministry of Chemical Industry

The effect of the composition of the mobile phase on the retention behaviour of anthracene monosulfonic acids in reversed phase liquid chromatography has been studied. The experimental results show that the relation between  $\ln K'$  and the compositions of the mobile phase ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , MeOH and  $\text{H}_2\text{O}$ ) agrees with the mathematical model presented by professor Lu Pei-zhang. Thus, the optimization of analytical conditions for these compounds can be achieved by means of the mathematical model. The retention behaviour has been briefly discussed.

## 高效凝胶渗透色谱法定量测定聚 $\alpha$ - 烯 烃 合 成 润 滑 油 中 的 芳 烃

成 跃 祖

(兰州炼油厂石油炼制研究所)

**〔提要〕** 本文提出了用高效凝胶色谱法(HPGPC)快速定量测定聚  $\alpha$ - 烯 烃 合 成 润 滑 油 中 芳 烃 含 量 的 方 法。以  $\mu$ -styrigel (500  $\text{Å}$ —100  $\text{Å}$ —100  $\text{Å}$ ,  $\text{Å}=10^{-8}$ 微米)为固定相，以四氢呋喃作流动相。示差折光检测器检测。并从经典柱色谱法分离的芳烃作为标样进行了校正，对色谱条件、方法的准确度及精密度也进行了讨论。

聚  $\alpha$ - 烯 烃 合 成 润 滑 油 (以下简称合成油)是一种粘度指数高、凝固点低的优质润滑材料，是生产喷气航空润滑油和其它高档

油品理想的基础油。其使用性能与化学组成，特别是芳烃的含量有密切的关系。无疑，研究合成油中芳烃含量和组成，对选择

最佳合成工艺条件,提高产品质量具有重要意义。

凝胶渗透色谱(GPC)以往多用于测定聚合物的分子量及其分布。随着填料和检测技术的进一步发展,GPC愈来愈多地用于分离测定小分子化合物及其组成<sup>(1-4)</sup>。在石油产品添加剂组成分析方面 GPC 也得到广泛的应用<sup>(5-7)</sup>。Smith等<sup>(8)</sup>在8英尺凝胶柱上用四氢呋喃作流动相获得22种烷烃和芳烃化合物的流出数据。流出体积在80到108毫升之间变化,需时109到146分钟。当今的高效凝胶渗透色谱(HPGPC),由于使用高压输液泵、高灵敏度检测器 and 高效凝胶柱(理论板数均在1万以上),分析时间大多缩短为30分钟以下。同时由于与电子计算机相匹配,使分析的准确度、灵敏度大为提高。例如Holmes和Bullin<sup>(9)</sup>用HPGPC对重质燃料油进行了快速分析需时仅20分钟,其相对误差在15%以内。

本文以 $\mu$ -Styragel作固定相,四氢呋喃作流动相,示差折光检测器检测,快速测定了合成油中的芳烃,其结果与经典柱色谱法<sup>(10)</sup>比较,相对误差在 $\pm 3\%$ 以下。

### 实验部分

#### (一) 仪器与试剂

1. Waters ALC/GPC 244型液相色谱仪:包括6000A泵,  $U_{6k}$  阀式进样器和WISP>10B型自动进样装置,R401型示差折光检测器和M440型双通道可选波长紫外吸收检测器等。

2. M-730微处理机:Data Module M730。

3. 色谱柱: $\mu$ -Styragel 500 Å—100 Å—100 Å柱(300×7.8×3毫米)总柱效16000理论板数(甲苯)。

4. 25微升注射器一支。

5. 四氢呋喃:分析纯,北京金星化工厂产。使用前用0.5微米滤膜过滤脱气后使用。

6. 十二烷基苯:99.9%(日本进口)。

实验所用其它试剂除说明外,一律为分析纯级。

#### (二) HPGPC条件

1. 色谱柱: $\mu$ -Styragel 500 Å、100 Å、100 Å三柱串联使用。2. 流动相:四氢呋喃。流速:1毫升/分。3. 检测器:示差折光,灵敏度8X。4. 记录仪纸速:10毫米/分。5. 柱压:300磅/英吋<sup>2</sup>(1磅/英吋<sup>2</sup>=6.8947×10<sup>8</sup>帕斯卡)。6. 进样量:20微升。

#### (三) 测定步骤

用10毫升容量瓶准确称取合成油样0.08000克,用流动相稀释至刻度摇匀后再准确称重,依减法求出样品溶液的浓度。在上述GPC条件下,取20微升样品溶液进行分析,则脂链烃和芳烃在GPC柱上得到分离(图1)

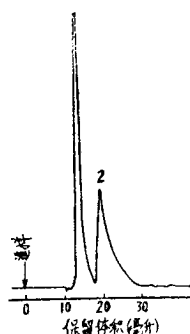


图1 合成油的凝胶渗透色谱图

峰 1. 脂链烃

2. 芳烃( $R-\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$ )

以示差折光检测器检测,用外标法(External Standard Method Quantitation)依峰面积进行定量,结果直接由M-730微处理机打印得到。

### 结果与讨论

#### (一) HPGPC条件的选择

鉴于所测定的合成油平均分子量大约在350~400范围内,我们选择了 $\mu$ -Styragel系列的100 Å色谱柱,图2表示在两根 $\mu$ -Styragel 100 Å柱(每个柱30厘米×3毫米)上对某些正构烃类的分离。由于GPC的保留体积 $V_R$ 是由下列方程式求得:

$$V_R = V_i + K V_p \quad (1)$$

式中 $V_i$ 是柱子的空隙体积, $V_p$ 是粒子内总的孔体积。而K是分配系数。所有溶质都是

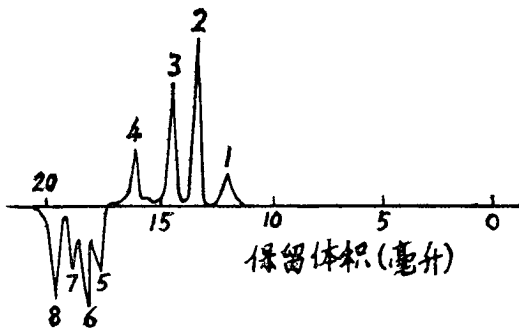


图 2  $\mu$ -Styragel(100) 柱分离正构烷烃

峰 1.  $C_{35}$ . 2.  $C_{24}$ . 3.  $C_{18}$ . 4.  $C_{12}$ . 5.  $C_8$ . 6.  $C_7$ . 7.  $C_6$ . 8.  $C_5$ .  
色谱条件: 流动相: 四氢呋喃, 流速0.5毫升/分

在  $V_i$  和  $V_i + V_p$  之间冲洗。由于这样一个受限制的冲洗体积范围, 减小峰宽会大大有利于提高分离度。分离度  $R_s$  是由柱选择性 (峰与峰的分离  $V_{R2} - V_{R1}$ ) 和峰宽  $W$  来确定的:

$$R_s = 2(V_{R2} - V_{R1}) / (W_1 + W_2) \quad (2)$$

而窄分子量样品的峰宽是受柱效控制的, 柱效通常是用塔板高度  $h$  来表示:

$$h = L / 16(W/V_R)^2 \quad (3)$$

式中  $L$  为柱长。因此, 为了得到最佳的分离度和提高分析的准确性, 必须采用既能使样品的分子量范围落在欲选 GPC 柱的分离范围内, 又必须采用多柱组合结构。图 3 表明, 在  $\mu$ -Styragel 系列柱中, 选择适宜于分离合成油的色谱柱应为  $\mu$ -Styragel-500 Å 和 100 Å 柱。为了提高分析结果的准确性, 采用  $\mu$ -Styragel 500 Å + 100 Å + 100 Å 三根组合柱 (7.7 × 300 毫米 × 3) 串联使用, 以提高分离度。

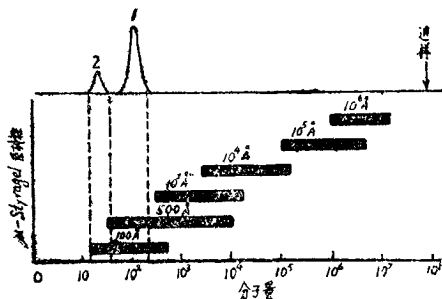


图 3 GPC 分离合成油色谱柱选择示意图

峰: 1. 脂链烃, 2. 芳烃。

流动相的选择通常要考虑对试样的溶解性、粒度以及和检测器的匹配等, 由于合成油的单体中含有一定量的共轭双烯, 反应生成的聚共轭双烯与芳烃一样, 在紫外吸收检测器上均有强的吸收。因此, 只能采用示差折光检测器检测。表 1 列出了聚苯乙烯型凝胶

表 1 聚苯乙烯型凝胶柱常用溶剂的物理性质

溶 剂	粘 度 20℃ (厘泊)	折光指数 (20℃)
N,N-二甲基甲酰胺	0.92	1.1294
二氯乙烯	0.84	1.4444
对-二氧六环	1.44	1.4221
三氯乙烷	1.20	1.4791
四氯化碳	0.97	1.4630
甲 苯	0.59	1.4969
1,1,1-三氟乙醇	2.00	1.2910
苯	0.65	1.5011
1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇*	1.02	1.2752
氯 仿	0.58	1.4457
二 甲 苯	0.81	1.4972
四氢呋喃	0.55	1.4072
二氯甲烷	0.44	1.4237

\* 不能用于 100 Å 或 500 Å  $\mu$ -Styragel 柱。

柱常用溶剂的物理性质。由于合成油的折光指数在 1.45~1.46 之间, 由表 1 可见, 四氢呋喃的折光指数与试样差别较大, 溶解性较好, 粘度低, 且易得。因此, 本工作选用四氢呋喃为流动相, 流速为 1 毫升/分, 柱压 320 磅/时<sup>2</sup>。

### (二) 定量校正因子的建立

合成油芳烃标样由经典柱色谱法<sup>(10)</sup>制备得到。在上述相同的 GPC 条件下, 测得各次柱色谱制备的芳烃的定量校正因子及其平均值和标准偏差列于表 2。同时, 我们用日本进口十二烷基苯 (纯度 99.9%) 作为标样作了相应的校正因子 ( $K'$ ) 与柱色谱法制备得到的芳烃所作的校正因子 ( $K$ ) 进行了比较。由表 2 可见,  $K$  值较大,  $K'$  值较小。这可能是由于合成油芳烃馏分成分比较复杂, 各种不同烷基取代的芳烃在示差折光检测器上的响应不同所致。如果用  $K'$  进行定量, 必然导致结果偏低, 而  $K$  能真正代表合成油芳烃在示差折光检测器上的响应。因此, 我

表 2 合成油芳烃的校正因子

柱色谱制备次数	校正因子*	
	K	K'
1	0.06541	0.05781
2	0.06538	0.05786
3	0.06492	0.05778
4	0.06512	0.05790
5	0.06604	0.05784
平均	0.06537	0.05784
标准偏差	0.00042	0.000046
相对标准偏差%	0.65	0.031

\* K为合成油芳烃的校正因子, K'为十二烷基苯为标样所作的校正因子。

们以K的平均值作为测定合成油芳烃的定量校正因子。然而,无论是K'或K,其重复性均是好的。

### (三) 准确度和精密度考察

为模拟实际样品,我们用柱色谱法<sup>(10)</sup>分离而得的脂链烃和芳烃(分别经GPC鉴定为单一组分)以不同比例进行准确地掺合,对配制的合成油在上述GPC条件下进行分析,结果列于表3。由表3可见,本法的准确度是好的,除合-3样品外,最大相对误差均在±5%以内。表4说明,本法的精密度亦是令人满意的。

表 3 合成样分析结果

样品	掺合比,%		测得值,%		相对误差,%	
	脂链烃	芳烃	脂链烃	芳烃	脂链烃	芳烃
合-1	92.80	7.20	93.13	7.11	0.36	-1.11
合-2	96.15	3.85	96.84	3.66	0.72	-4.94
合-3	38.12	11.88	89.10	10.92	1.11	-8.08
合-4	81.17	18.83	80.54	19.44	-0.78	3.24
合-5	74.11	25.89	76.16	24.91	2.77	-3.78
合-6	98.06	1.94	98.41	2.03	0.36	4.64
合-7	85.75	14.25	86.23	13.87	0.56	-2.67
合-8	69.70	30.30	68.46	31.20	-1.78	2.97
合-9	60.22	39.78	61.04	38.71	1.36	2.69
合-10	56.01	43.99	57.12	44.11	1.98	0.27

为了进一步验证本法的准确度,我们又以经典柱色谱法<sup>(10)</sup>分离测定的结果进行了比较,其结果列于表5。由表5结果及文献<sup>(11,12)</sup>说明柱色谱法<sup>(10)</sup>的结果是可以信赖的。

表 4 方法的精密度

项目	合成-9-2		合成-1-2		合成-31-2	
	结果	结果	结果	结果	结果	结果
芳 烃 (%)	25.84	26.12	11.12	10.78	1.61	1.58
	26.02	25.83	10.09	10.31	1.60	1.63
	25.79	26.13	11.05	11.06	1.58	1.64
	26.24	25.84	11.12	11.20	1.58	1.60
	26.06	25.17	10.83	10.94	1.62	1.57
平均值%	25.90		10.86		1.60	
标准偏差%	0.30		0.36		0.023	
相对标准偏差%	1.14		3.36		1.44	

表 5 本法与柱色谱法结果的比较

样品	芳 烃 %		相对误差,%
	柱色谱结果	本法结果*	
合成-9-2	25.96	26.05	0.73
合成-1-2	10.73	11.04	2.89
合成-31-2	1.60	1.56	-2.50
合成-10-1-2	10.02	10.08	0.60

\* 为三次测定结果的平均值。

## 结 论

(一) 建立了以 $\mu$ -Styragel 500 Å—100 Å—100 Å三根柱串联,以四氢呋喃作流动相快速定量测定合成油中芳烃的液体色谱方法。从而扩大了凝胶色谱的应用范围。

(二) 用经典柱色谱法分离制备的芳烃作为标样,求得的校正因子重复性好,准确度高。

## 参 考 文 献

- (1) A. Krishen, J. Chromatogr. Sci., 15, 434 (1977).
- (2) W.B. Smith and A. Kollmansberger, J. Phys. Chem., 69, 4157(1965).
- (3) J.J. Kirland and P.E. Antle, J. Chromatogr. Sci., 15, 137(1977).
- (4) V.F. Gaylor and H.L. James, Anal. Chem., 48, 44R(1976).
- (5) 藤田稔, 熊本美弥子, 石油学会志(日), 15, 747(1972).
- (6) O.T. Попов, И.А. Посааов, Д.А. Розенталб, Нефтехимия, 1, 3(1981).
- (7) 松崎昭, 油化学(日), 29, 938(1930).
- (8) W.B. Smith and A. Kollmansberger, J. Phys.

Chem., 69, 4157(1965).

(9) J.W.Holmes and J.A.Bullin, *Hydroc. Process*, 62(9), 101(1983).

(10) D.E.Hirsch et al., *Anal. Chem.*, 44, 915 (1972).

(11) 成跃祖, *分析化学*, 11(i), 78(1983).

(12) 冷冰等, *石油化工*, 10(9), 612(1981).

(收稿日期: 1984年10月13日)

Quantitative Determination of the Aromatics in Poly- $\alpha$ -Olefinesynthetic Lubricating Oil by High Performance Gel Permeation Chromatography *Chen*

*Yue-zu, Research Institute of Petroleum Processing Lanzhou Petroleum Refinery*

A quantitative method is reported for the determination of the aromatics in poly- $\alpha$ -olefine synthetic lubricating oil by HPGPC u-Styrigel (500 Å, 100 Å, 100 Å) was used as stationary phase and tetrahydrofuran as mobile phase, followed by the detection with differential refractometer. The aromatics purified by column chromatography were employed as the standards. The standard deviation was within  $\pm 5\%$ .

## 凝胶色谱与激光小角光散射联用 标定国产窄分布聚苯乙烯\*

贺智端 张宣琪 程镨时\*\*

(中国科学院长春应用化学研究所)

**〔提要〕** 用GPC—LALLS法测定了国产窄分布聚苯乙烯的三种平均分子量, 得到较为准确的多分散指数。经过这样标定的标样可用作GPC柱的分离和扩展效应的校准。测定结果与经典方法进行了对照; 同时报道了检测器灵敏度对扩展因子的影响。

在聚合物的表征和研究中标准试样具有重要作用。随着凝胶色谱的普及, 窄分布聚苯乙烯的研制已引起重视并在国内几个单位开展了工作<sup>(1, 2)</sup>, 这些样品经过准确标定可以作为标样使用。用光散射法和渗透压法可以分别测定聚合物的重均和数均分子量, 但由于每种测定方法都有一定误差, 从不同方法所得重均和数均分子量推不出准确的分子量分布宽度, 凝胶色谱所得分布宽度又受扩展效应的干扰, 所以窄分布聚合物分子量分布宽度的准确测定是个困难问题。有些从国外购进的标样也没有提供准确的分子量分布宽度数据。

激光小角光散射(LALLS)和凝胶色谱联用可由同一次实验得到各种平均分子量, 这样求出的分布宽度指数比较准确, 本工作就是用这种方法标定了我国吉林大学(J组)和南京大学(N组)研制的窄分布聚苯乙烯并与经典方法作了对比。

### 实验方法

联机所用设备为 KMX-6 型激光小角光散射仪(美国 Chromatix 公司制)和 950 型凝胶色谱仪(英国 ARL 公司制), 溶剂采用四氢呋喃, 实验温度 30℃, 流速约为 1 毫升/分; 浓度检测采用紫外光度计, 波长为 254nm; 光散射仪采用散射角 6—7°。

此外还用激光小角光散射仪单机(设备同上)在甲苯溶液 30℃ 下测定了各试样的重均分子量 ( $\langle M \rangle_w$ ), 溶液经 0.2 微米滤膜进入样池, 采用散射角 6~7°, 经浓度外推按下式计算分子量

$$\langle M \rangle_w = [(KC/R\theta)_{c \rightarrow 0}]^{-1} \quad (1)$$

式中 K 为聚合物常数, C 为溶液浓度,  $R\theta$  为剩余瑞利因子。

\* 本文曾在第四次全国色谱学术报告会宣读。

\*\* 本工作在渗透压法测分子量中得到胡慧贞同志帮助, 中山大学梁雪薇同志参加了部分测试工作。