

图4 芳烃化合物分离图

峰号: 1, 苯, 2, 萘, 3, 蒽, 4, 菲, 5, 9,10-二甲蒽, 6, 蒾。
流量: 2ml/min, 压力: 4.69×10^6 Pa, 纸速: 0.5cm/min,
UV检测器温度为25℃。

参 考 文 献

- (1) M.Rauke et al., Anal. Chem. 56, 2533(1984).
- (2) H.Enghardt, «High Performance Liquid Chromatography», Chemical Laboratory Practice, Springer-Verlag, Berlin. P105,1979.

- (3) J.P.Thomas, J.Chromatogr., 139, 21 (1977).
- (4) L.Szepey, J. Chromatogr., 237, 65 (1982).
- (5) W.L.Douglas, Anal. Chem., 57, 2979 (1985).
- (6) L.R.斯奈德著,杨明彪等译《现代液相色谱学》,化工出版社,北京,P,126 1980.

(收稿日期: 1988年2月10日)

Development and Evaluation for Lon9 Life Alumina Column Ma Shengyan, Dong Jinzhi, Yang Mingbiao and Lu Wanshen Research Institute of Petroleum Processing, Beijing

HPLC alumina columns were prepared with neutral alumina after grinding and floatation separation. Separation of benzene, naphthalene, acenaphthene and phenanthrene can be adjusted by controlling the water content of alumina. The problem usually encountered with HPLC alumina column is the variation of retention after certain amount of solvent is passed through, especially in case of gradient elution. In this paper, adsorption isotherm was determined for water in both hexane and dichloromethane with alumina. According to the isotherm, stepwise program with isohydric solvents was used. Aromatic model compounds with different ring number were resolved, and the change in retention of each compound could be maintained within 2% after three months of routine operation.

一种用于HPLC-AAS在线检测的接口设计

夏立钧 薛长发 陶凤群 朱叔韬

(中国科学院上海有机化学研究所)

〔提要〕 本文研究了一种用于 HPLC-AAS 在线检测的接口设计。考察了接口和流量补充剂对色谱峰扩宽的影响。方法用于二茂铁衍生物及汽油中烷基铅的分离测定。

在生物样品、金属有机物以及环保分析中,用HPLC来分离检测某些含金属的有机物是个令人感兴趣的课题。近年来,利用原子吸收光谱(AAS)对金属离子检测的选择性强以及HPLC的高效分离特点,使AAS

作为HPLC的一个在线选择性检测器的分析方法正愈来愈引起人们的重视⁽¹⁻³⁾。

本文介绍了一种用于HPLC-AAS在线检测的接口设计,考察了在线检测对色谱峰扩宽的影响,并简述了这一分析方法在我

们实验室的一些应用。

实验部分

(一) 仪器与试剂 HPLC仪器由M45泵(Waters), 7125进样器和SPD-1紫外检测器(岛津)组成。色谱柱为150×5mm(内径)VydacTPRP(10μm)填充柱。AAS为Varian 475型仪器, 乙炔-空气焰, 空气及乙炔流量分别为15L/min和5L/min, 灯电流是5mA, 检测波长选用670.8nm(Li), 213.9nm(Zn), 285.2nm(Mg), 248.3nm(Fe)

和217.3nm(Pb), 狭缝宽度为0.5nm。

Li, Fe, Mg和Zn等标样均为光谱纯, 四乙基铅(TEL)为实验试剂级; 二茂铁, 乙酰二茂铁, 辛酰基二茂铁以及辛基二茂铁均系本所合成; 其余溶剂均为分析纯。

(二) HPLC-AAS的接口 实验中使用的两种接口如图1所示。图中(a)为同心式分流接口, (b)为T型接口, 接口混合腔处容积约为1μl。当用空气为流量补充剂时, 补充剂入口端接一玻璃砂蕊以除去尘粒。方法的流程图如图2所示

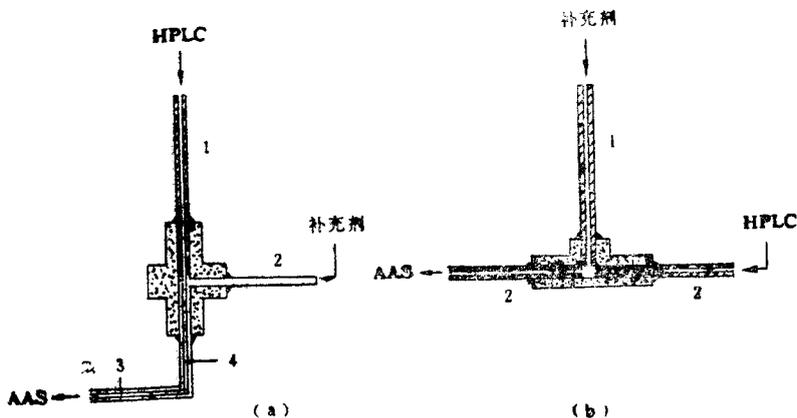


图1 HPLC-AAS接口

- (a) 1. 0.3mm(内径)×2mm(外径), 2. 0.5mm(内径)×2mm(外径), 3. 1.2mm(内径)×2mm(外径), 4. 0.3mm(内径)×0.3mm(外径)。
- (b) 1. 0.5mm(内径)×2mm(外径), 2. 0.3mm(内径)×2mm(外径)。

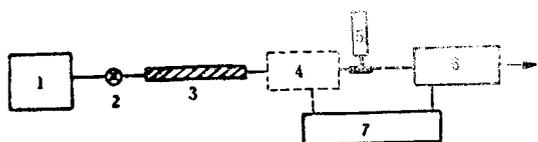


图2 HPLC-AAS流程图

- 1. 泵, 2. 进样器, 3. 色谱柱, 4. 紫外检测器,
- 5. 补充剂, 6. 原子吸收光谱(AAS), 7. 记录仪。

结果与讨论

(一) HPLC-AAS 连接方式对峰扩宽的影响

HPLC与AAS在线连接时, HPLC的流量与AAS的喷雾吸液量间的匹配尤为重要。实验表明, 对于反相色谱常用的甲醇和水溶剂, 提高喷口的吸液速度有利于增大金属离子的检测灵敏度。由于常规HPLC的

最佳流量在1—2ml/min, 为使二者平衡我们采用了图1所示的两种分流式接口以弥补二者流量上的差异。实验表明, 图中(b)的T式接口对峰扩宽的影响较小。

用于连接HPLC-AAS的管子尺寸及连接方式也会对色谱峰的扩宽带来影响。表1表示的是用不同尺寸的连管和用不同的连接程序连接HPLC-AAS时测得的峰半宽值。结果表明, 用细内径的不锈钢管和T形接口直接连在色谱柱后所得到的结果较佳。这是因为接口与AAS吸液端之间的较大流量(4.6ml/min)以及连接管的细径不易造成峰扩散所致。

(二) 补充剂的采用对峰扩宽的影响 实验中所用的流量补充剂可以是空气,

表 1 连接管及连接方式对峰扩宽的影响*

HPLC-AAS 连接方式	峰半宽值(S.)**				Rs***	
	HPLC流量 (ml/min)					
	0.8	1.6	2.4	3.7		
A—B—C—E	2.0	1.6	1.2	1.1	1.6	
A—B—D—E	2.2	1.5	1.4	1.2		
A—C—B—E	3.4	3	2.5	1.7		
A—D—B—E	10.5	4.2	3.0	2.0		
A—F—B—D—E						1.6
A—F—D—B—E						1.1

* 指三次实验平均值。A=进样器, B=T形接口, C=不锈钢管 540×0.3mm (内径), D=聚乙烯管 540×0.5mm (内径); E=AAS; F=150×5mm Vydac TPRP 柱。补充剂是空气。

** 甲醇为流动相, AAS吸液量为4.6ml/min, Mg灯 λ=285.2nm, 样品: Mg(NO₃)₂水溶液。

*** 流动相为甲醇:水=85:15, F=1.2ml/min, 样品: 二茂铁/乙酰基二茂铁。

表 2 HPLC流量及补充剂性质对峰高的影响*

流动相	F _{HPLC} (ml/min)	补充剂	峰高 (mm)			
			Li	Zn	Mg	Fe
甲	2.0	空气	139	138	100	128
		甲醇	91	129	81	113
醇	1.0	空气	100	130	88	120
		甲醇	49	96	57	89
水	2.0	空气	120	127	135	122
		水	64	103	101	99
	1.0	空气	82	115	105	103
		水	47	73	76	71

* 色谱柱: 50×5mm (内径) 薄壳玻璃球 (40μ), T型接口, AAS的吸液量为4.6ml/min, AAS的检测条件见正文。

也可以是流动相本身。表2所列的是不同HPLC流量和使用不同补充剂时测得几组金属离子的峰高值。结果表明, 较大的HPLC流量以及空气为补充剂时得到的峰高较大。这可能是前者能在单位时间里把较多的金属离子送入喷口和当用流动相为补充剂时对样品有些稀释效应以及水、甲醇燃烧时对火焰温度的抑制所致⁽³⁾。

(三) 应用

图3表示的是用本法分离检测四只二茂铁及其衍生物的情况。以二茂铁为样品, 信

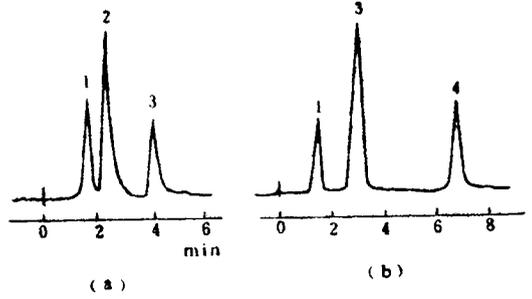


图 3 用HPLC-AAS方法分离二茂铁衍生物
柱子: 150×5mm Vydac TPRP F(HPLC)=1.4ml/min, AAS: Fe灯, λ=248.3nm, 其余条件见正文。
样品: 1. 乙酰基二茂铁, 2. 二茂铁, 3. 辛酰基二茂铁, 4. 辛基二茂铁。流动相: (a) CH₃OH/H₂O=80/20, (b) CH₃OH/H₂O=90/10

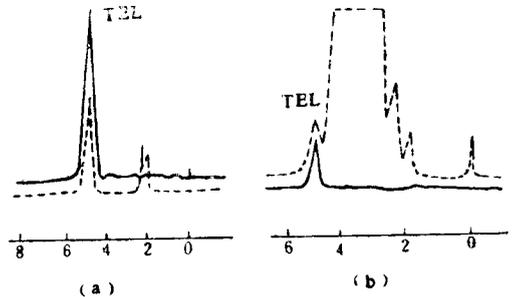


图 4 汽油中TEL的HPLC分离
(a) TEL的标样, (b) 国产汽油样品,
柱子同图3。流动相为CH₃OH/H₂O=90/10, F=1.2ml/min, ...为UV254nm×0.16AUFS, ——为AAS检测器, Pb灯 λ=233.3nm, AAS的其余条件见正文。

噪比为2时测得Fe的绝对检测量为0.12μg。当然, 如仅用AAS测Fe, 得到的仅是总量。汽油中烷基铅的测定可用作另一个应用本法的实例。通常汽油贮存期的调正可用添加各类烷基铅(四甲基铅、四乙基铅、三甲基乙基铅等)来调节。图4表示的是国产汽油中测得的结果。为避免汽油中共存的某些不饱和和烃和芳烃对TEL的干扰, 在色谱柱后串联了紫外和AAS两只检测器。显然, 用AAS可得到较佳的检测结果。

参 考 文 献

(1) J.D.Messman, T.C.Rains, Anal. Chem., 53, 1632(1981).
(2) L.Ebdon, S.J.Hill and P.Jones, Analyst 110,515(1985)

(3) D.R.Jones¹, H.C. Tung, S.E. Manahan, Anal. Chem., 48,7(1976).

(收稿日期: 1988年1月18日)

The Structure of Interface for On-Line HPLC-AAS
Xia Lijun, Xue Changfa, Tao Fengjun and Zhu Shutao
Shanghai Institute of Organic Chemistry,
Academia Sinica

The structure of interface for on-line HPLC-AAS was studied. the effects of the structure of interface and the properties of make-up agent on the peak broadening were examined. This method was applied to separation of ferrocene derivatives and determination of tetraethyllead (TEL) in gasoline by RP-HPLC.

4,4'-(3,3'-二甲基)联苯二胺(o-Tolidine)作紫外 探针试剂的间接光度色谱法研究*(1)

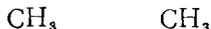
——o-Tolidine在反相色谱柱上的吸附性能

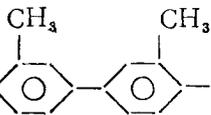
陈 洪 达世禄 吴采樱

(商业部食品检测科学研究所, 北京) (武汉大学化学系)

【摘要】 用甲醇-水缓冲溶液作流动相, 测定紫外探针试剂o-Tolidine在反相(ODS)柱上的吸附等温线。Freundlich吸附等温方程能解释探针试剂在ODS上的吸附。分别得到了在不同流动相条件下o-Tolidine的吸附等温方程。流动相的组成如流动相的pH值、甲醇含量以及有机添加剂的性质和浓度均影响o-Tolidine在柱上的吸附。o-Tolidine在反相色谱柱上的吸附量与间接光度色谱中的溶质保留和检测响应有一定的关系。

间接光度色谱法(IPC)(1)是一种具有新颖检测方法的液相色谱技术。它不需要柱前、柱后衍生化, 只要在流动相中加入有光吸收的物质就可以直接用光度检测器检测“透明”的无机(1,2)、有机(3,4)和生化样品(5,6)。在IPC系统中这种有光吸收的物质被称为探针试剂, 有紫外和可见探针试剂之分。



o-Tolidine(H₂N——NH₂)在酸性条件下的最大吸收峰在254nm附近, 使与o-Tolidine带相反电荷的紫外透明样品特别是有机酸样品在紫外检测器254nm波长上有高响应而被检测。用o-Tolidine作紫外探针试剂还未见文献报道。

探针试剂在色谱系统的吸附性能, 是影响溶质间接光度色谱响应和保留值的重要因素(7), 测定o-Tolidine在反相色谱柱上的吸

附量, 探讨o-Tolidine在柱上的吸附模式, 研究o-Tolidine吸附量对透明样品在间接光度色谱系统的保留和响应的影晌。从微观的角度来探寻IPC系统样品保留和响应机理。

实 验 部 分

(一) 仪器 岛津 LC-4A 型高效液相色谱仪, 配有 SPD-1 型可变波长光度检测器。150×4mm 不锈钢色谱柱(填充天津试剂二厂10μm YWG-C₁₈固定相)在20℃下操作。岛津 UV-300 型双波长双光束紫外可见分光光度计。

(二) 主要溶剂和试剂 甲醇(A.R., 上海试剂总厂), 二次蒸馏水。溶剂均需过滤。

o-Tolidine(Merck试剂, Germany), 四甲基氯化铵(TMAC)C.P. (上海试剂总厂), 四乙基氯化铵(TEAC)Merck试剂, (Germany), 四丁基溴化铵(TBAB)C.P.,

* 国家自然科学基金资助课题