

(四) I 值的计算 保留指数的计算按 Kováts 公式^(4,7), 正戊烷以后的组分采用碳数间隔为 1, 这是最常用的 I 值的计算方法。另外, I 值也可以用紧挨近它的前两个或后两个正构烷烃来计算⁽⁴⁾。本文正戊烷以前的组分的 I 值是用 nC_5° 和 nC_6° 来计算的。从表 2 看出 I 的测定值和文献值, nC_4° 之前异丁烷相差 6.1 个指数单位, 正(异)丁烯相差 3.1 个指数单位, nC_4° 和 nC_5° 之间组分相差 0.3—2.9 个指数单位。由此看来, 在低碳数时 I 值用紧挨近它的前两个或后两个正构烷烃来计算误差较大。

参 考 文 献

- (1) 王建兰, 炼油化工研究报告文集(下), 抚顺石油化工研究院, 139, 1984.
- (2) R. A. Hively, J. Chromatogr., 16(4), 203 (1968).
- (3) J. A. Rijks, C. A. Cramers, Chromatogra-

phia, 7(3), 99(1974).

- (4) 吉林化学工业公司研究院, 《气相色谱实用手册》, 化学工业出版社, 北京, 121页, 1983.
- (5) 武杰、陆婉珍, 色谱, 1, 11(1984).
- (6) V. Páčeková, et al., Chromatographia, 6(7), 320(1973).
- (7) 徐秉玖、官宜文译, 《玻璃毛细柱气相色谱》, 北京大学出版社, 101页, 1982.

(收稿日期: 1987年10月19日)

Capillary Gas Chromatographic Analysis of the Individual Hydrocarbons in Cat Cracker Gasoline Boiling Below—100°C Xu Yuxian, Fushun Petroleum Institute, Liaoning

Using a glass capillary column coated with squalane, 74.6m×0.28mm i.d. and an SP-6000 Chromatograph with SP-4270 Integrator, cat cracker gasoline boiling below 100°C was separated at 30°C, 50°C, 60°C and 70°C, respectively. Based on the Kováts indices, dI/dT , boiling point rule and checking the retention with authentic compounds, 115 peaks have been identified among the 123 peaks separated at 50°C. The major factors which affect the accuracy in the determination of I were discussed.

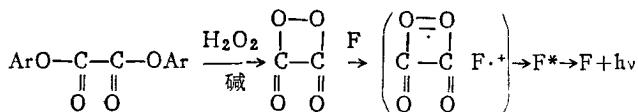
高效液相色谱-柱后反应化学发光法检测痕量多环芳烃*

刘庆京 傅承光**

(河北大学, 保定)

过氧草酰类化学发光是六十年代发展起来的一种非酶催化高量子效率体系, 量子效率高达 25%⁽¹⁾。此化学发光体系已应用于色谱分离柱后反应检测荧光物质⁽²⁻⁴⁾。方

法的特色在于无激发光源产生的喇曼和瑞利等散射光, 故背景值低, 灵敏度高。Rauhut 等假定此反应机理如下^(1,5):



F: 荧光物质

本文利用了实验室自制的柱后反应化学发光装置测定了反相色谱分离的七种多环芳烃, 并对华北油田的生油提馏物多环芳烃进行了测定。液相色谱-柱后反应化学发光检测装置的流程图见图 1。

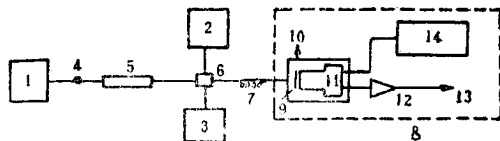


图 1 液相色谱-柱后反应化学发光检测装置流程图
1. 泵 1 (流动相), 2. 泵 2 (TCPO), 3. 泵 3 (H_2O_2), 4. 进样阀, 5. 色谱柱, 6. 四通, 7. 延迟环, 8. 检测部分, 9. 流通池, 10. 废液, 11. PMT, 12. 放大, 13. 记录, 14. 3KV 高压电源。

实 验 部 分

(一) 仪器与试剂 恒流泵, E-120-S-2注射泵; 自制化学发光检测器; PE-

* 国家自然科学基金资助课题
** 通讯联系人

R100A记录仪。

双氧水(30%)、氢氧化钠、甲醇、乙酸乙酯和丙酮(用活性炭吸附处理)均为分析纯。2,4,6-三氯苯酚(化学纯),双(2,4,6-三氯苯)草酸酯(TCPO)按文献[6]合成,乙酸乙酯重结晶。

(二)混合标样 每微升含有:苳2.4ng, 葱0.4ng, 苳8.8ng, 苯并[a]苳4.4ng, 苳0.035ng, 苯并[a]苳0.4ng, 苯并[a,h]苳15.3ng。

(三)实验条件 色谱柱 Shim-Pack CLC—ODS(15cm×φ6.0); 流动相: 甲醇-水(93:7V/V), 0.5ml/min; 柱后反应液:(A)7mmol/L TCPO 乙酸乙酯溶液, 7ml/min;(B)0.8mol/LH₂O₂, 5×10⁻⁴mol/L NaOH丙酮溶液, 0.7ml/min; 光电倍增管, -1200V; 记录仪: 5mV, 1mm/min。

结果与讨论

(一)文献报道应用于此类化学发光检测系统的流动相多以毒性较大的乙腈作为流动相调节剂, 本文采用甲醇-水作为流动相

得到了满意的结果, 故成本较低, 毒性较小。

(二) Sigvardson等⁽³⁾用丙酮作TCPO的溶剂, 本文改用乙酸乙酯作为(A)反应液的溶剂, 使发光强度比使用丙酮增加30~50%。在(B)反应液中添加适量 NaOH, 使反应混合液的 pH控制在7左右, 进一步提高了发光强度, 又选用了与光电倍增管接触面大的螺旋状流通池, 使检测灵敏度得到了提高。

(三)定量分析时分别取混合标准样0.2, 0.5, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0μl(浓度见实验部分2)进样, 以化合物的峰高(cm), 对化合物含量(ng)求得标准曲线的回归方程, 以二倍信噪比计算检出限, 并以七次2μl进样计算变异系数所得结果见表1, 色谱分离见图2(A)。

(四)应用此法称取生油提馏物多环芳烃样品, 用10.00ml的氯仿溶解, 进样5μl。取上述溶液1.00ml, 加入0.40ml的混合标样, 定容2.00ml, 进样10.00μl, 结果见表2, 样品色谱图见图2(B)。

表1 多环芳烃标准曲线回归方程及检出限

化合物	线性范围(ng)	线性回归方程 $y=a+bx$	相关系数(γ)	变异系数(CV)	检出限(ng)
苳	0.480—24.0	$y=0.03042+0.3\cdot 51x$	0.9998	3.47%	0.480
葱	0.040—4.00	$y=0.08276+2.289x$	0.9997	3.29%	0.040
苳	1.76—88.0	$y=0.03219+0.05371x$	0.9999	2.76%	1.76
苯并(a)苳	0.440—44.0	$y=0.03719+0.1908x$	0.9997	3.74%	0.440
苳	0.002—0.350	$y=0.03743+47.10x$	0.9997	2.55%	0.002
苯并(a)苳	0.023—4.00	$y=0.00859+4.508x$	0.9997	2.26%	0.023
苯并(a,h)苳	3.06—153	$y=0.06225+0.04105x$	0.9983	3.01%	3.06

表2 样品测定结果及方法可靠性实验⁽¹⁾

化合物	苳	葱	苳	苯并(a)苳	苳	苯并(a)苳	苯并(a,h)苳
5μl样品检测量(ng)	ND ⁽²⁾	ND	ND	ND	0.108	0.100	19.9
加入标准物量(ng)	4.80	0.800	17.6	8.80	0.0700	0.800	30.6
测得标准+样品量(ng)	4.52	0.810	17.8	8.67	0.177	0.907	49.3
回收量(ng)	4.52	0.810	17.8	8.67	0.0690	0.807	29.4
回收率(%)	94.0	101	101	98.0	98.6	100	96.1
样品总含量 ⁽³⁾	0	0	0	0	0.00226	0.00208	0.414

(1)生油提馏物样品由华北油田石油勘探开发研究院提供, (2)未检出, (3)样品重: 9.60mg。

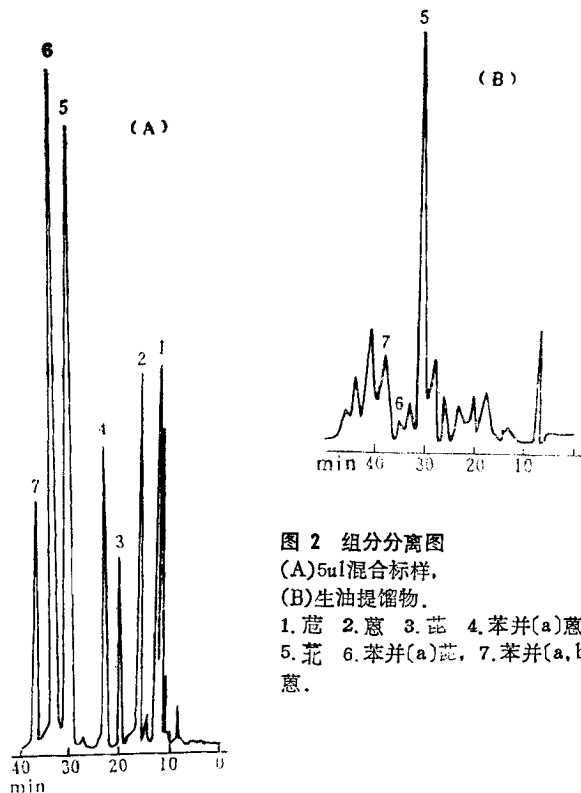


图2 组分分离图
(A) 5 μ l混合标样
(B) 生油提馏物
1. 苊 2. 苊 3. 苊 4. 苯并(a)苊
5. 苊 6. 苯并(a)苊, 7. 苯并(a, h)苊

由已测定的数据可知, 本方法适于超微量多环芳烃分析。通过对实际样品检验, 结果表明, 本方法对北的检测灵敏度很高(检出限为 2×10^{-12} g); 变异系数和定量线性数据, 均属优良。上述结果表明本文所研究的方法可以用于生油提馏物中苊的超微量定量。众所周知, 生油提馏物中苊的存在及其含量是评价生油质量的一项重要指标。

• 国际学术活动简讯 •

第九届国际毛细管色谱报告会

第九届国际毛细管报告会于1988年5月16~19日在美国加州蒙特里举行。共发表学术论文93篇, 其中有我国吉林化工研究院的论文一篇。

在93篇论文中, 应用方面占33篇, 其中涉及联用技术的, 特别是色谱和FTIR(富氏红外联用)占9篇; 在新动向方面, 超临界流体色谱共15篇, 占16%, 毛细管色谱12篇, 占13%, 二者最为突出。在色谱柱和固定相方面有20篇论文, 占22%, 其中大内径高温柱(耐温480 $^{\circ}$ C, 可分析C₁₅₀组分)以及手性柱等所占比重较大。

毛细管色谱在生化分析方面的应用引起人们的重视, 会议报道了用毛细管电泳技术和超临界色谱

参 考 文 献

(1) M. M. Rauhut, L. J. Bollyky, B. G. Roberts, et al., J. Am. Chem. Soc., 89, 6515(1967).
(2) S. Kobayashi, K. Imai, Anal. Chem., 52, 424(1980).
(3) K. W. Sigvardson, J. W. Birks, Anal. Chem., 55, 482(1983).
(4) K. W. Sigvardson, J. M. Kennish, J. W. Birks, Anal. Chem., 56, 1096(1984).
(5) M. M. Rauhut, B. G. Roberts, R. K. Maulding, W. Bergmark, R. Coleman, J. Org. Chem., 40, 330(1975).
(6) A. G. Mohan, N. J. Turro, J. Chem. Educ., 51, 528(1974).

(收稿日期: 1988年2月3日)

Determination of Trace PAH by Post-Column Chemiluminescence Reaction—High Performance Liquid Chromatography Liu Qing jing and Fu Chengguang, Hebei University, Baoding

Seven polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) are separated on a reversed-phase column (Shim-Pack CLC-ODS), eluted with methanol-water (93:7, V/V) as mobile phase and detected with a post-column peroxyoxalate chemiluminescence system. The detection limit of perylene is 2pg which is the lowest among the components. The coefficient of variation is 2.55% for 70pg perylene. The linearity of response of PAH is 2 orders of magnitude. The instrument is made in our laboratory. The method is suitable for the determination of PAH components in petroleum extracts.

法分析肽、蛋白质、核酸、核苷等。

会议文集中与检测有关的论文仅3篇, 有激光诱导荧光法和电化学检测器等。

总之, 会议内容十分丰富。美国、西德、日本、南美及中国方面许多著名学者都参加了这次盛会。

(周良模供稿)

• 国外书讯 •

《色谱87》——匈牙利生物报告会37卷

本书包括了1986年在匈牙利Balatonszeplak举行的第六届和1987年在匈牙利Budapest举行的第七届美洲—东欧液相色谱年会两届会议的论文, 由H. KALASZ和L. S. ETTRE主编, 匈牙利科学出版社出版。文集共收集了41篇论文, (下转119页)