

表5 喹啉和烷基喹啉在 Versamide 900, SE-30 柱上的  $I_R$  值与折光指数( $n_D^{20}$ )的关联( $I_R = a \frac{1}{n_D^{30}} - b$ )

方程( $I_R =$ )	$\gamma$	表1中No.	类别	色谱柱
$17077.36 \frac{1}{n_D^{20}} - 8874.38$	0.992	2,11~14	2-烷基喹啉	Versamide 900
$4258.29 \frac{1}{n_D^{20}} - 912.01$	0.991	1,2,3,7	喹啉, 甲基和二甲基喹啉	
$13397.36 \frac{1}{n_D^{20}} - 6509.11$	0.591	1,2,6,9		
$8804.54 \frac{1}{n_D^{20}} - 4084.16$	0.959	1,2,3,7	喹啉, 甲基和二甲基喹啉	SE-30
$13286.31 \frac{1}{n_D^{20}} - 6804.66$	0.558	1,2,6,9		

参 考 文 献

(1) J.Bermejo, J.S.Canga, O.M.Gayol, M. D. Guillen, *J.Chromatogr.Sci.*,22,252(1984).  
 (2) J.E.Premecz, M.E.Ford, *J.Chromatogr.*, 388, 23(1987).  
 (3) P.Buryan, J.Macak, J.Triska, L.Vodicka, *J.Chromatogr.*, 391, 89(1987).  
 (4) A.V.Kiselev, "Advances in Chromatography", Vol. 4, Ed. by J.C.Giddings and R.A. Keller, Marcel Dekker, New York, P.113, 1967.  
 (5) R.Kaliszan, H.Lamparczyk, *J.Chromatogr. Sci.*, 16, 246(1978).  
 (6) 陈为通、陈秀蓉、王玉霞, 分析化学, 12 (8), 688 (1984) .  
 (7) "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58th Edition, CRC Press, Inc., P.C-481,

1977-1978.

(收稿日期: 1989年12月5日)

**Kovats Retention Indices of Some Alkylquinolines, Alkylisoquinolines, Phenylalkyl and Phenoxyalkyl Pyridines** Jiang Xiaoyun, Zeng Xianmou and Gu Yijian, *Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica*, 116012

Kovats retention indices of 36 compounds of alkylquinolines, alkylisoquinolines, phenylalkyl and phenoxyalkyl pyridines on Versamide 900 and SE-30 phases were determined. The retention indices of these compounds have been correlated with their molecular structure and physical properties, such as, boiling point, number of carbon atom in molecule, molecular weight, refractive index and molecular connectivity index.

非极性交联毛细管柱分析石脑油中 PNA 值

修正佳 王加宁 田玉增

(中国科学院大连化学物理研究所, 116012)

石脑油及石油化工中间产品的 PNA(烷烃 Paraffins, 环烷烃 Naphthenes, 芳香烃 Arom-

atics)分析是指各类汽油如石脑油、重整汽油、催化裂化汽油等烃类混合物按烷、环烷、芳烃进行

分类分离并定量分析的方法。

世界各地进出口石脑油的分析按商检规定基本上采用化学法。

有关石脑油的色谱分析研究已有报道,例如美国 AC 公司(A analytical Controls)利用惠普公司推出的 5890 气相色谱仪开发了 PNA 分析仪<sup>(1)</sup>。该仪器使用 OV-275、OV-101、5A 分子筛、13X 分子筛等柱子,用切换的方法分析石脑油中 PNA 值。其设备复杂,不但价格昂贵而且操作繁琐。

近来,我国一些色谱工作者在最近的一些色谱学术报告会上,也提出了有关石脑油的色谱分析方法<sup>(2-4)</sup>。我们通过多次试验,使用自制非极性交联柱(1985 年通过了沈阳分院的鉴定,可耐 340℃ 高温,每米理论柱效为 3000—5000。)长柱,有可能使石脑油中组分尽可能达到分离,通过色质谱联用、保留指数定性、归一化法定量,由微处理机进行分组,就可以计算出烷、环烷、芳烃各族组分的含量。

### 实验部分

#### (一) 样品和仪器

样品为辽宁省商品检验局提供的石脑油,仪器为上海分析仪器厂 103 型气相色谱仪,上海市计算技术研究所 CDMC-2A 色谱数据处理机及日立 M-80 型色质联用仪和 M-003 数据处理系统。

#### (二) 色谱条件

非极性交联柱: 70m × 0.25mm.i.d.; 柱温起始温度 30℃, 保持 15min, 2℃ / min 程序升温至 140℃, 保持 30min; 检测器 FID; 载气 N<sub>2</sub>; 分流进样; 汽化室及检测器温度均为 240℃。

#### (三) 色-质谱联用条件

IV 70eV, IS 200℃, M / Z 1—250, NBC 标准数据库。

### 实验结果

(一) 使用非极性交联毛细管柱, 70 米总塔片数为 34 万, 用其分析石脑油中组成, 见图 1。

(二) 采用色-质联用定性, 辽宁商检局石脑油质谱定性结果列于表 1。

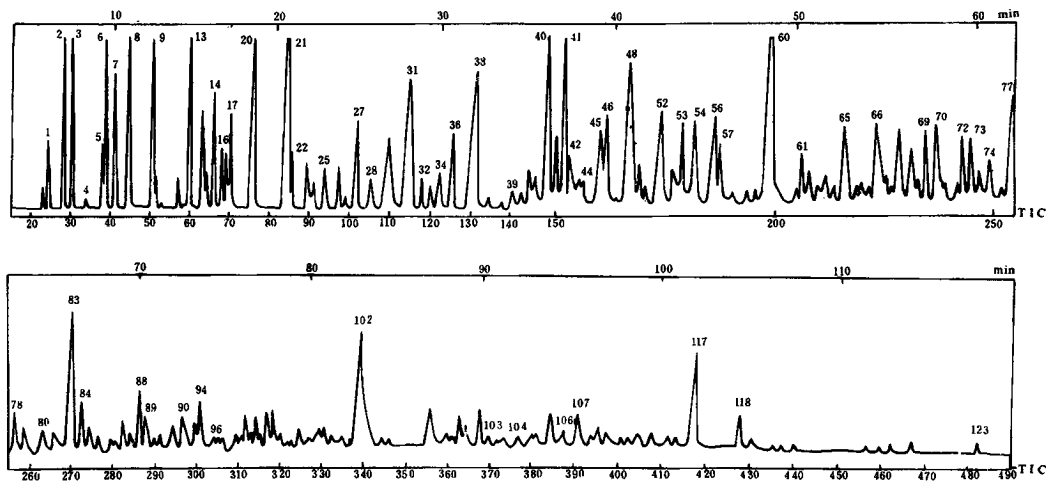


图 1 石脑油色谱分析图

(70m × 0.25mm.i.d.非极性玻璃交联柱)

表 1 非极性交联柱用于分析石油油的定性结果(样品 2 号)

峰号	扫描号	分子式	分子量	名称	峰号	扫描号	分子式	分子量	名称
1	234	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	异丁烷	31	1147	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	二甲基环己烷
2	244	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	丁烷	32	1157	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	二甲基环己烷
3	281	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	异戊烷	33	1181	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	1,1-二甲基环己烷
4	308	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	戊烷	34	1203	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	1-甲基乙基环戊烷
5	381	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70	环戊烷	35	1216	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	1-甲基-顺-2-乙基环戊烷
6	390	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	2-甲基戊烷	36	1225	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	1-乙基-2-甲基环戊烷
7	414	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	3-甲基戊烷	37	1256	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	反-1,3-二甲基环己烷
8	449	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	正己烷	38	1314	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	正辛烷
9	509	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	甲基环戊烷	39	1345	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	1,1,3-顺-4-四甲基环戊烷
10	517	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	2,4-二甲基戊烷	40	1441	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	1-顺-2-二甲基环己烷
11	531	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	2,2,3-三甲基丁烷	41	1486	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	乙基环己烷
12	573	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78	苯	42	1503	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	2,6-二甲基庚烷
13	601	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84	环己烷	43	1523	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	1,1,3-三甲基环己烷
14	632	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	2-甲基己烷	44	1539	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	3-甲基辛烷
15	644	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	1,1-二甲基环戊烷	45	1559	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	乙基甲基环己烷
16	622	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	3-甲基己烷	46	1603	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	对二甲苯
17	682	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	反-1,3-二甲基环戊烷	47	1619	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	1-反-2-反-4-三甲基环己烷
18	693	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	顺-1,3-二甲基环戊烷	48	1671	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	间二甲苯
19	704	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	1-反-2-二甲基环戊烷	49	1692	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	110	顺-双环(3.3.0)辛烷
20	763	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	正庚烷	50	1707	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	4-甲基辛烷
21	851	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	甲基环己烷	51	1730	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	2,4-二甲基庚烷
22	859	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	1,1,3-三甲基环戊烷	52	1743	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	2,6-二甲基庚烷
23	895	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	乙基环戊烷	53	1769	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	三甲基环己烷
24	903	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	2,5-二甲基己烷	54	1790	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	3-乙基庚烷
25	912	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	2,4-二甲基己烷	55	1818	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	邻二甲苯
26	939	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	1,2,4-三甲基环戊烷	56	1865	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	1-甲基-反-4-乙基环己烷
27	977	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112	三甲基环戊烷	57	1877	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	1-甲基-顺-4-乙基环己烷
28	992	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	2,3,4-三甲基戊烷	58	1903	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	甲基乙基环己烷
29	1019	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	甲苯	59	1954	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	1,2,3-三甲基环己烷
30	1098	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	2-甲基庚烷	60	1993	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	正壬烷

(续表 1)

峰号	扫描号	分子式	分子量	名称	峰号	扫描号	分子式	分子量	名称
61	2047	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	甲基乙基苯	93	2949	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	甲基丙基苯
62	2062	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	124	2-甲基顺双环(3.3.0)辛烷	94	2965	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154	乙基三甲基环己烷
63	2077	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	异丙基环己烷	95	2996	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	二甲基乙基苯
64	2135	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	甲基丙基环己烷	96	3011	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	反十氢化萘
65	2158	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126	正丙基环己烷	97	3046	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	甲基丙基苯
66	2233	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	2,6-二甲基辛烷	98	3095	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	2,5-二甲基壬烷
67	2254	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	正丙苯	99	3118	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	二甲基乙基苯
68	2284	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	2,3-二甲基辛烷	100	3129	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	二甲基乙基苯
69	2313	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	1-甲基-3-乙基苯	101	3143	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	2-甲基癸烷
70	2326	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	1-甲基-4-乙基苯	102	3397	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	正十一烷
71	2345	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	四甲基环己烷	103	3678	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	四甲基苯
72	2370	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	甲基乙基苯	104	3770	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	168	甲基戊基环己烷
73	2390	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	二甲基乙基环己烷	105	3813	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	148	苯基甲基丁烷
74	2466	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	1,2-二甲基-3-异丁基环戊烷	106	3847	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	萘
75	2492	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	1,3-二甲基-3-异丁基环戊烷	107	3877	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	2,3,6,7-四甲基辛烷
76	2519	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	四甲基环己烷	108	3909	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	2,9-二甲基癸烷
77	2545	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	甲基乙基苯	109	3937	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146	1,2-二甲基萘
78	2565	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	1-丙基-3-甲基环己烷	110	3956	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	3,8-二甲基癸烷
79	2622	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	二乙基环己烷	111	4040	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	148	异丙基-2,4-二甲苯
80	2634	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	丙基甲基环己烷	112	4067	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	160	丙烯基三甲苯
81	2643	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	异丁基苯	113	4081	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	3-甲基十一烷
82	2660	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	顺丁基苯	114	4115	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	148	二甲基异丙基苯
83	2706	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	正癸烷	115	4129	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	160	异丙基甲基苯乙烯
84	2728	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	三甲苯	116	4176	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	正十二烷
85	2747	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	二甲基乙基苯	117	4279	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	二甲基十一烷
86	2764	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	1,2,4,5-四甲苯	118	4389	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	182	1,1,3-三甲基-2-丁基环己烷
87	2826	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	152	甲基十氢化萘	119	4597	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	甲基十二烷
88	2867	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	三甲基辛烷	120	4620	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	甲基萘
89	2881	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	丁基环己烷	121	4668	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	7-甲基十三烷
90	2901	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	甲基癸烷	122	4710	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	甲基萘
91	2914	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	154	1,1-二甲基-2-丙基环己烷	123	4821	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	正十三烷
92	2929	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	1,3-二乙基苯					

(三) 辽宁省商品检验局提供的石脑油分析定量结果列表 2。

**表 2 石脑油的 PNA 分析**

样品号	碳氢类型	重量百分数
1	链烷烃	53.2
	芳 烃	5.2
	环烷烃	38.4
	其 它	3.1
2	链烷烃	53.5
	芳 烃	6.8
	环烷烃	37.1
	其 它	2.6

综上所述, 我们用一根非极性交联毛细管柱子分析石脑油中 PNA 值, 并进行了初步试探, 认为是可行的, 如在实际中应用, 有待进一步的工作。

### 参 考 文 献

(1) Technical Description, PNA-PIONA.

## 使用 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 淋洗液体系时 对阴离子保留值的预测

傅厚墩 谢能咏 姚光辉 周淑琴

(江汉大学城建环保系, 武汉, 430010)

在高效离子色谱分析法中, 对于单组分淋洗液体系 (包括单柱和双柱系统), 被分离的组分的保留值与淋洗液浓度的关系可用下式表示:

$$\lg t_r' = -y/x \lg[\text{淋洗液}] + \text{常数}^{(1)}$$

其中 y 为样品离子的电荷数, x 为淋洗液离子的电荷数。

但在双柱阴离子色谱分析中, 最常用的淋洗液为  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  双组分淋洗液体系<sup>(2,3)</sup>。显然, 对于双组分淋洗液体系, 被分离组分的保留值的计算是无法用以上公式的, 使用双组分淋洗液时对阴离子保留值的预测, 国内尚未见报道。我们通过大量的实验数据用计算机进行二元线性回归处理, 发现以  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$

Analyzers.

(2) 马世银等, 全国第三届毛细管色谱报告会文集, 兰州, P199, 1988.

(3) 迟永杰等, 全国第三届毛细管色谱报告会文集, 兰州, P260, 1988.

(4) 刘兰华等, 第三次全国石油化工色谱学术报告会文集, 桂林, P110, 1989.

(收稿日期: 1989年12月9日)

**Determination of PNA in Naphthas by Capillary Gas Chromatography** Xiu Zhengjia, Wang Jianing, Tian Yuzeng, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, 116012

The determination of PNA in naphthas is extremely important in the petroleum refining industry. In this paper, 70m × 0.25mm non-polar cross-linked capillary column and M-80 Mass Spectrometer and have been used for the analysis. The method gives more detailed information and faster analysis.

为淋洗液的阴离子分析体系中, 在常用的淋洗液浓度范围内, 阴离子的保留值遵循以下公式:

$$\lg t_r' = C - A \lg C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - B \lg C_{\text{NaHCO}_3}$$

常数 A、B、C 的值是用实验数据在计算机上回归处理得到的, 对于我们实验用的几种阴离子, 多元相关系数可达 0.999 以上, 用所得的公式对不同浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  淋洗液分析阴离子的保留值进行预测, 相对误差低于 7%。

### 实 验 部 分

(一) 仪器与主要试剂