

第二次全国石油化工色谱 学术报告会文集

(上册)



1986.11

九 江

前 言

第二届石油化工色谱学术报告会继第一次在长沙召开的第一届石油化工色谱学术报告会以后，举行的第二次会议。会议是在中国石油学会，江西省石油学会，中国化学会色谱专业组，石油部，化工部及石油化工总公司的支持下召开的。

此文集共收入了131篇文章，其中十篇为综述性的，51篇为气相色谱方面的，25篇为液体色谱方面的，另有45篇是涉及色谱理论，仪器及技术的。石油、化工、石油化工各条战线上的同志们经过二年多的工作及各种交流，在各方面都出现了不少进步，很多应用工作采用了较新的仪器，自动化水平也很高，已经提供了不少数据，为石油、化工及石油化工工业作出了贡献。由于文集篇幅所限，部分稿件由审稿组作了摘录，或少量修改，由于时间仓促未能给作者本人再审，如有错误或不合适之处将在会上另作申明。

文集的作者大部分为石油、化工及石油化工战线上的实际工作者，因此文章的内容较偏重于具体应用，希望在会议期间能有更深入的讨论。为了普及计算机知识并了解色谱工作的新动向，本次会议的筹备组特邀了中国科学院兰州化物所研究员俞惟乐介绍“色谱在石油化工中应用”，北京分析仪器厂曹敏立工程师为大会介绍“微机在色谱分析中的应用和进展”及山东大学化学系阎长泰教授为大会介绍“热稳定性较高的气相色谱固定相的发展和选择”。

本文集分上、下二册，上册为综述、气相色谱在石油化工中的应用，下册为液相色谱在石油化工中的应用及色谱理论、技术和仪器。

本文集全部印刷出版等事宜由武杰同志负责。在编审、出版中会存在缺点和错误，热忱地欢迎同志们批评指正。

陆婉珍

一九八六年六月

目 录

(上 册)

一、综述

- 1—1 色谱在石油和化工的应用.....俞惟乐 (中科院兰州化学物理研究所) (1)
- 1—2 色谱在分析以外的应用.....陆婉珍 (石油化工科学研究院) (2)
- 1—3 微机在色谱分析中的应用和进展.....曹敏立 (北京分析仪器厂) (5)
- 1—4 热稳定性较高的气相色谱固定相的发展与选择.....
.....阎长泰 (山东大学化学系) (9)
- 1—5 微型催化反应色谱系统在石油化工研究中的应用.....
.....赵进元 (石油化工科学研究院) (15)
- 1—6 多维色谱技术和应用.....
.....刘 克 (兰州化工研究院) 陈世铤 (南京化工研究院) (24)
- 1—7 石油气相色谱分析的近期发展.....邹乃忠 (石油化工科学研究院) (31)
- 1—8 气相色谱联用技术浅谈.....于胜宾 (洛阳设计研究院炼制所) (46)
- 1—9 弹性石英毛细管色谱柱的涂渍技术.....孙加和 (石油化工科学研究院) (53)
- 1—10 毛细管气相色谱的实验技术.....武 杰 (石油勘探开发科学研究院) (61)

二、气相色谱在石油化工中的应用

- 2—1 毛细管气相色谱法测定工业异辛烷单体烃组成.....
.....康 玉、王宏志、华平生 (兰州炼油厂研究所) (69)
- 2—2 毛细管柱上收集法测定岩石中 C_5-C_{35} 残余烃.....
.....武 杰、张以珈 (石油部石油勘探开发科学研究院、实验中心) (72)
- 2—3 二甲基二氯硅烷单体中微量杂质的毛细管色谱分析.....
.....刘少纯 (吉林化学工业公司研究院) (77)
- 2—4 用FPD 测定炼厂焦化干气碱洗后微量单体硫化物.....
.....梁汉昌、杨培义、谭桂秀 (齐鲁石化公司研究院四室) (80)
- 2—5 变压吸附提氢法中低级烃气体中微量水的气相色谱测定.....
.....胡大卫、张锡娅 (新疆独山子炼油厂科研所) (84)
- 2—6 丙醛加氢制丙醇产品的毛细管色谱分析.....
.....付文锦 (吉林化学工业公司 研究院) (87)
- 2—7 300*液体石蜡中正构烷烃含量的测定.....
.....陈曼璐、朱明达 (武汉石油化工厂) (91)

- 2—8 顺丁橡胶中2,6—二叔基对甲酚含量的测定 刘彩云、孟万良(燕山石油化工公司胜利化工厂)(92)
- 2—9 色谱法测定润滑油及蜡中微量溶剂..... 孙宝均、
吴云美、汤显石、窦恩凤、甄淑英、赵连义(大连石油化工公司检查科)(96)
- 2—10 用气相色谱法测定纯吡啶的纯度..... 俞祖民、陆慧奇、曾 伟(上海焦化厂)(98)
- 2—11 合成萨丽麝香气相色谱分析..... 韩桂荣、孙玉英、徐文林(黑龙江省化工研究所)(101)
- 2—12 气相色谱法测定空气中微量丙烯酰胺..... 于敬铭、孙晓亭(齐鲁石油化工公司职工医院)(106)
- 2—13 叔丁苯环、化产物的气相色谱分析..... 孙玉英、韩桂荣、徐文林、赵淑兰(黑龙江省化工研究所)(111)
- 2—14 气相色谱法测定冷冻机油 T_{501} 含量..... 沈毕华(克拉玛依炼油厂研究所)(116)
- 2—15 氟里昂—11抽提物中烃类的气相色谱分析..... 钱志浩、
荣正光、王佩信、罗兰仙、王光国(地质矿产部石油地质中心实验室)(121)
- 2—16 气相色谱法分析变压器油中溶解气体..... 张宝铭(齐鲁石化公司第一化肥厂)(125)
- 2—17 油田水中苯和甲苯的快速气相色谱分析法..... 张百珍(辽河油田研究院)(130)
- 2—18 气相色谱法在天然气组分分析中的应用..... 夏丽云(四川石油管理局天然气研究所)(133)
- 2—19 裂介气的一次进样全分析..... 吴惠真、董鹏(华东石油学院、炼制系)(137)
- 2—20 单柱气相色谱法测定烃类和无机气体..... 曹冠雄、林登芝(南京烷基苯厂研究所)(140)
- 2—21 气体液体固体中微量烷烃的分析方法..... 童清木(江汉石油管理局勘探开发研究院)(145)
- 2—22 天然气中 C_5 后微量重烃分析方法..... 卫光度(四川石油管理局地质勘探开发研究院)(149)
- 2—23 轻烃(PNA)分析方法..... 王淑静、金山(吉林省油田管理局勘探开发研究院中心实验室)(155)
- 2—24 原油伴生气分析的探讨..... 张宝灿(中原油田设计院化学室)(158)
- 2—25 原油伴生气中轻质油的分析..... 周正黔(辽河油田设计院)(160)
- 2—26 气相色谱法测定丙烯酸系列乳液中的残余单体..... 宋 宇、陈晓梅(北京东方化工厂丙烯酸应用中心)(161)
- 2—27 罐装岩屑顶部空间气体 $C_1—C_7$ 轻烃色谱分析..... 肖廷荣、武 杰、葛修丽(石油勘探开发科学研究院实验中心)(165)
- 2—28 甲醇中微量杂质的分析..... 王清龙(化工部北京化工研究院)(167)
- 2—29 三十万吨乙烯装置副产碳五馏分糠化制脂肪醇产物的玻璃毛细管气相色谱分析..... 马应权、姚彩兰、李达刚(中国科学院兰州化学物理研究所)(172)

- 2—30 合成氯甲烷的气相色谱分析.....戴文凤、陈远莲 (吉林化学工业公司 电石厂) (175)
- 2—31 丁辛醇生产中原料气和尾气的气相色谱分析.....宋国栋 (吉化公司化肥厂中心实验室) (178)
- 2—32 C_8 芳烃组成的气相色谱分析—兼论流动相对分离效果的影响.....杨同华、张凤玲 (燕山石油化工公司向阳化工厂) (182)
- 2—33 蜡裂解碳六烯烃馏分的气相毛细管色谱分析.....高兰云、马玉源、罗玉忠、付宏祥 (兰州化物所) (186)
- 2—34 二乙基苯的气相色谱分析.....林勋祝
(石油化工科学研究院上海石化总厂(化工一厂)石油加工联合研究所) (191)
- 2—35 2,6—二甲酚合成产物的色谱测定.....俞燕君 (北京市化工研究院) (195)
- 2—36 脱重塔釜油重组分杂质的定性定量分析.....阮勇、孟万良 (北京燕山石油化工公司胜利化工厂) (199)
- 2—37 特戊酸/乙酸催化制备频哪酮反应产物的(GC)²分析.....马玉源、罗玉忠、付宏祥 (兰州化物所) (202)
- 2—38 液态烃脱硫尾气中 H_2S 及COS的测定.....刘业孝 (四川石油管理局天然气研究所) (204)
- 2—39 毛细管色谱法测定液体石蜡中正构烷烃含量.....董中兴 (锦西炼油厂) (207)
- 2—40 芳烃气相色谱最佳测试条件的选择.....杨梅娣 (地质矿产部石油地质中心实验室) (207)
- 2—41 间苯二甲胺的气相色谱分析.....詹益兴、周继红、周召南、周永莉、张莹 (长沙化工研究所) (208)
- 2—42 原油中 $C_1—C_{10}$ 烃的快速毛细管色谱分析.....李汝明、阎文灿 (中原油田规划设计院) (208)
- 2—43 气相色谱法研究有色金属萃取液组成变化.....冯薇荪、汪孟言 (石油化工科学研究院) (209)
- 2—44 用气相色谱 (活性碳吸附) 测定煤气中的含苯量.....俞祖民、王祖民、徐莉、张幸 (上海焦化厂) (211)
- 2—45 气相色谱法测定ZXSC油中的双酯含量.....张世兰 (一坪合成润滑油脂研究所) (212)
- 2—46 气相色谱法分析尿素中水份.....张宝铭 (齐鲁石化公司第一化肥厂质检科) (212)
- 2—47 环境气中微量天然气含量的色谱分析.....陈德茂、徐建华、贾鹤年 (胜利油田设计规划研究院化学室) (213)
- 2—48 气相色谱法测定大气中有机硫化物.....杨焕楮、苟天华 (四川石油管理天然气研究所) (213)
- 2—49 色谱法分析醋酸中高锰酸钾氧化值的杂质分析.....郭绩群、王瑞霞 (吉林化学工业公司电石厂) (214)

- 2—50 东方红炼油厂污水场排放水中微量芳烃的色谱分析.....
.....周洪亮、王德明、张淑惠(燕山石化化工公司研究院)(214)
- 2—51 乙酸乙酯中痕量乙醇和水的气相色谱分析.....
.....孙定一、贾新平、胡志兰、张凤蛟(河南化学研究所)(215)

色谱在石油和化工的应用

俞 惟 乐

中科院兰州化学物理研究所

(摘 要)

I、序言—分析工作者的任务：

- 1、质量控制。
- 2、建立和发展新的分析方法。
- 3、建立和发展新的技术。
- 4、解决生产中故障。
- 5、监测生产过程。
- 6、起到“问题解决者”的作用（包括组织，技术和联络等方面的工作）。

II、石油和化工工业中经常要求解决的任务：

- 1、气体样品的分析。
- 2、复杂混合物的分析（包括污染物的分析）。
- 3、快速分析。
- 4、碳氢化合物的族分析。
- 5、石油添加剂的分析。
- 6、高沸物（分子量高达900多）的分析。
- 7、产品中痕量杂质的分析。

III、与石油和化工工业分析有关的国外新仪器：

色谱在分析以外的应用

陆婉珍

(石油化工科学研究院)

色谱在不断地发展,已成为各种分析方法中最成功的一种。人们称它为各种科学的忠实仆人。每年都有新的并且是十分重要的应用在发现,有人说色谱在实验室中已经是和试管及天平一样普遍。从最近发表的各种文献看,很有可能色谱技术会发展成更为有力的分析工具。例如近年来色谱体系的小型化,自动化及仪器的廉价趋向,都是出现这种局面的前奏。

本文将着重介绍一些色谱在分析以外的应用:

(一) 用于复杂物质的分离

众所周知色谱本身是一种分离方法,但是为了使分离高效,大量的工作都向着小型化发展。其中最鲜明的例子是气相色谱所用的毛细管,今年召开的国际毛细管会议也出现了十分细小的液体色谱柱以及与相匹配的微型检测器^[1]。这些方法,用来提供分析信息是十分理想的,而用来制备样品馏分则不很理想了。其缺点一方面是样品量太小,一方面是各个馏分中都混有大量的冲洗剂,而这些冲洗剂的分离常常带来困难。

近年来以Horath^[2]为首的一组研究工作者,提出顶替法作为制备馏分的方法。因为顶替法的处理量要比冲洗法大得多,前者可以处理10—100mg,而高效液体色谱的处理量常常是0.1mg左右,更不用说毛细管气相色谱处理量常在1/1000mg左右。顶替法所得各馏分中仅含有很少量的溶剂,容易得到较纯的物质,这在蛋白质等对热敏感的物质尤其重要。因而随着高效色谱柱的出现以及生命科学的发展这一技术得到了人们的重视。

例如邻苯二酚及间苯二酚的混合物可以用顶替法一次分离60—100mg所用的色谱柱为 $500 \times 4.6\text{mm}$ 填 $5\mu\text{m}$ 的十八烷基硅胶微粒,用水为载液其中含有0.8M正丙醇为顶替剂,流速为 0.15ml/min 。

操作时先用冲洗剂(或称载液)平衡,例如上述例子中的水。然后加入样品,加完后即可打入含有顶替剂的载液。此时顶替剂向下移动并使样品中各组分按其于固定相的亲合力不同而逐渐分离。直到分离已达到要求,柱长即可从各组分的分离完全与否来决定。继续加顶替剂则可以在柱出口得到分离的各馏分。然后柱子用载液洗出顶替剂而再生。因此每一次分离所需的时间不长,所用的色谱柱与常用的分析用色谱基本上是一样的。顶替样品时载液流速较慢,再生时流速可以快得多(约 $1\text{—}3\text{mL/min}$)。寻找合适的顶替剂是分离方法成功与否的关键,但不同的载液也会使分离产生不同的效果。

由于分离物质的加入量大，浓度也就较高。如果用固定相的吸附量与移动相中的浓度分别为纵座标及横座标作图，可以得到如图 1 中的各条曲线，这些曲线也可以称作吸附等温曲线，样品浓度大时，意味着是在曲线的非线性部分操作，所选用的顶替剂其吸附等温曲线。一定是在各组分的曲线上面，如图 1 中的 I 号曲线。也就是说顶替剂在固定相上的保留最强。取 a 点为顶替剂在载液中的某一浓度时在吸附等温曲线上所得到的固定相吸附量，如从原点与 a 点联一个直线，这一直线称操作线。所有组分当其吸附等温线与操作线存在交点时就能被顶替出来。而等温线在操作线下面的物质，则将被冲洗出来。关于吸附等温曲线的测定，Horva' th 建议采用迎头法求得。

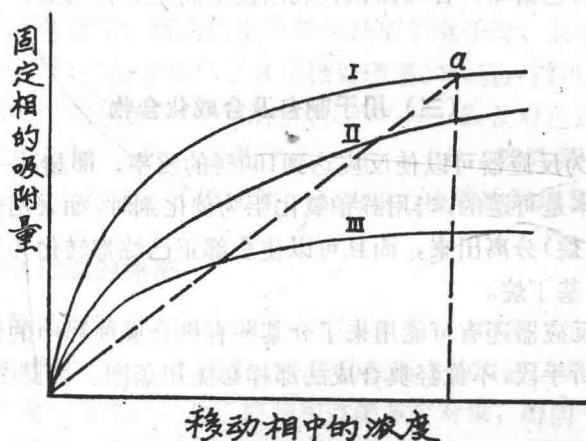


图1 替顶剂浓度与操作曲线

(二) 用于催化剂的研究^[3]

用色谱法研究催化剂的表面实际上是用分子作为探针来研究催化剂的表面，而不是用电子或光子作为探针，因此更接近实际。以下为各种已发表的研究内容：

(1) 研究吸附的热力学：

不论是吸附热，吸附熵或吸附自由能，仅有几个焦尔的差别就可以在色谱上测出。例如 Chretien 等人^[4]曾用色谱法来测定烯烃与 Cd^{+2} 及 Zn^{+2} 离子间的作用，而用一般合成的方法则很难区别二种复合物的生成热。当金属离子被分散在载体上以后，这种作用力会进一步加强。例如将硝酸银分散在 Al_2O_3 上时，可以用色谱法将很大分子的烷烃与小分子烯烃分离（二种烃类的碳数相差 50 时仍能分开）。

可以用不同直径的分子来测定催化剂的孔结构，也可以用 H_2 或 CO 来测定催化剂表面的金属含量，使酸性分子可以测定催化剂表面的碱性，碱性分子可以测定催化剂表面的酸性。

(2) 催化剂的吸附动力学：

如果各种活性中心的吸附速度都是一样的，则峰型越宽，表示脱附、吸附过程越

慢〔5〕。例如用 5 Å 分子筛作为固定相时,正构烷的色谱峰比那些不易透过的分子要窄得多。

不对称的色谱峰则常常是有二种以上的活性中心,它们是对溶质的吸附脱附速度不同而产生的,而且流速愈慢,吸附速度慢的中心所起的作用愈大〔6〕。

(3) 研究催化反应:可以用气化室作为微型反应器,也可以用色谱柱作为反应器〔7〕。近来有很多人采用断流色谱研究催化反应。如生成物不是很复杂,与反应间又有较大的保留差异。则可色谱作为反应器,同时兼有分离作用。当反应物注入后,色谱图上先出现生成物的峰,过一段时间打掉载气(断流)一段时间后再通入载气,色谱上会得到与断流时间相应的色谱峰,各峰面积代表断流期间生成物的量,可以用来计算各种动力学参数。

(三) 用于制备及合成化合物

使用色谱柱作为反应器可以使反应达到100%的收率,即超过一般热力学的限制。例如己烷的异构化本是可逆的,当用载铂氧化铝为催化剂时,如采用热置换的方法,不但可以将产品(异构己烷)分离出来,而且可以使全部正己烷都转化为异构化的(分支程度最高的)2,2-二甲基丁烷。

使用色谱柱为反应器还有可能用来介某些有机合成过程中的付反应,因为色谱法是一个极方便的分析手段,不像经典合成法那样必需用蒸馏、抽提或过滤等手段才能分离出一种化合物。

使用色谱法应用于分析以外的领域的可能性还在发展,并随色谱的普及可以预料它会不断地更深入的进入各种科学技术领域中去。

参 文 考 献

- 〔1〕 M. Gato et al, Seveuth Internatinal Symposiam on Capillary Chromatography, (1986) P. 878.
- 〔2〕 Cs Horvath, "The Science of Chromatography" (1985) P.179.
- 〔3〕 C. S. G Phillips, idib. P.333
- 〔4〕 J. R. Chretien et al, J. Chromatogr., 294 (1984) 1—14.
- 〔5〕 J. C. Giddings, Anal. Chem., 35 (1963) 1999—2002
- 〔6〕 G. J. S. Vint and C. S. G. Phillips, J. Chromatogr. 292(1984) 263—271.
- 〔7〕 R. M. Lane, B. C. Lane, C. S. G. Phillips, J. Catal. 18 (3)281 (1970).

微机在色谱分析中的应用和进展

北京分析仪器厂 曹敏立

一、概述

我国自60年代生产色谱仪,所用的电子器件经历了电子管、晶体管和中、小规模集成电路。自1973年美国Intel公司推出了8位微处理器8080后,微机技术也进入了色谱分析领域。主要应用于气相色谱仪和液相色谱仪的控制,以及对色谱峰进行数据处理。目前已有各种专用软件,如:GPC(凝胶渗透色谱),SD(模拟蒸馏),LABNET网络,TAMED(全自动拟定色谱法)等软件,并且开始使用数据库和机器人。

二、微机应用于色谱仪的控制

作为中央控制的微处理器(CPU),初期以使用8080,8085,6800居多,其后大多采用Z80,因它对8080兼容,且指令较多。控制功能所需的内存区要比数据处理小,而且ROM(程序)占了大部分空间,为了控制和监测多个对象,趋向于使用多个CPU和I/O接口,以减轻主CPU的负担。在仪器控制中计算精度并不苛刻,而抗干扰能力要求较高,这是由于在气相色谱仪中要对数千瓦的柱箱加温;在液相色谱仪中要控制电流达十几安培的步进电机。

在气相色谱仪中,控制功能主要为:方法建立,程序升温,显示检测值,基线指示,故障显示,超限告警,停电保护,模拟输出及外部事件等。在液相色谱仪中无程序升温,而需梯度控制,流量控制和波长扫描等。

三、数据处理

色谱数据处理的基本任务是把由检测品转换得的模拟信号进行定量计算。从70年代初至今大体可分成四个阶段。

第一阶段70年代初,当时微处理器尚未出现。主要使用中、小规模集成电路组成积分器。性能较差,主要表现为:峰容量小(100多个),抗干扰能力弱,计算精度低,且不能画出色谱图,常容易出错,维修率高,给色谱工作者带来不少麻烦。

第二阶段,自73年出现微处理器后,积分器的面目就大为改观。其典型产品如:HP3390A和岛津的CR-1A,其峰容量都可达1000多个,最小输入电压可达 $10\mu\text{V}$,可画出色谱图和打印报告,具有自检功能和打印出错误操作信息,可自动调零,设置偏置值,基线校正和四种常用分析报告(百分面积法,归一法,内标法和外标法)。加上I/O接口板后具有外部事件控制功能。这类积分器的CPU均为8位机,内存64KB,ROM约

48KB, RAM约16KB。用一片或二片CPU。虽然方法还嫌较少, 报告不完整, 但出错率和维修率已大大降低, 基本上已能满足要求。

第三阶段针对上述不足之处又出现新的积分器。典型产品有SP4270和岛津CR—3A。增加了下列功能: 打印出几次进样平均值的报告, 统计分析, 非线性校正, 基线自动扣除, 与上级计算机通讯, 分片传送数据(SLICE)等。此外, 可由用户编制BASIC程序进行计算和绘图。在内存区可设置十个文件区和十个峰存储区。文件在内存间可复制。由于有十个峰存储区可连续进十次样, 把数据存入不同的峰存储区中, 可供以后计算时调用。打印机具有X—Y记录仪功能, 即打印纸可前进或倒退。

SP4270积分器在机箱的后下部有三个插件位, 可分别插入三个选用部件: 第二通道, 外部事件和RS232C/LABNET。

CR—3A积分器具有停电时保护数据的功能。内存较大, 有176KB, 因此最多可处理4000个峰。

随着微电子技术的迅速发展。自1973年到1983年这十年中先后出现了字长为准16位, 16位、准32位, 32位多种集成度更高的微处理器。详见下表:

代 别	型 号	生 产 公 司	推出年份	字 长	集 成 度
第一代	4004	Intel	1971	4 位	2000管
	8008	Intel	1972	8 位	3000管
第二代	8080	Intel	1973	8 位	5400管
	6800	Motorola	1975	8 位	5000管
	Z80	Zilog	1976	8 位	
	8085	Intel	1976	8 位	9000管
第三代	8086	Intel	1978	16位	29000管
	Z8600	Zilog	1979	16位	17500管
	68000	Motorola	1980	16/32位	68000管
第四代	iAP×432	Intel	1981	32位	219000管
	NS16032	National Semiconductor	1982	32位	60000管
	Bellmac-32A	Bell实验室	1982	32位	146000管
	HP32CPU	Hewlett-Packard	1982	32位	450000管
	80286	Intel	1982	16位	134000管
	80386	Intel	1983~1984	32位	300000管

第四阶段,当积分器的功能提高到相当水平时,要想在单板机的状态下继续扩展其功能是有困难的。例如要建立数据库,构成实验室数据网络,把集中控制和数据处理集合于一体等。所幸微机系统在这四、五年中也得到了很大发展。个人微机系统如Apple和IBM PC的普及使许多非专业计算机工作者也有机会熟悉微机技术,尤其是温氏盘的应用使庞大的对环境条件要求很高的硬盘,变成十分小巧的温氏盘。目前已有132MB的温氏盘,这为数据库提供了有利条件。近代微机化色谱数据处理系统可分为三种类型:

1、具有控制和数据处理功能

典型产品如Varian600系列数据处理系统,可以同时控制四台该厂生产的气、液相色谱仪,并可处理四个通道的模拟信号。CPU为68000字长32/16位。内存0.5MB。温氏盘32MB。屏幕可同时显示四个色谱图。绘图/打印机可同时得到两个色谱图和报告。有BASIC程序。

2、具有通用个人微机及实验室网络功能

典型产品如:SP LABNET是美国光谱物理公司产品。是在IBMPC/XT上增加了LABNET/RS232C接口板、Hercules绘图板并扩充内存至640KB。必须和该公司生产SP 4270积分器联用。最多可挂31台积分器,最长距离为300米。屏幕可同时显示三个色谱图并进行各种处理。这类数据处理系统的优点是保存了IBM PC/XT的功能。可以使用各种高级语言和使用IBM的软件。可在上面运行Wordstar(文字处理)和Dbase II(表格处理)。

3、快速大容量色谱数据处理系统

典型产品如HP3363A,为美国惠普公司产品,最多可连接十台仪器,每台两个通道。CPU字长为32位,处理速度相当于小型机。带温氏盘。在屏幕上可同时显示八个色谱图。增加三维图形软件后,可同时显示十六个色谱图。有BASIC程序。

这阶段数据系统的特点是:多通道、大容量,在屏幕上可显示多个色谱图,可进行谱图的相加、相减、局部放大、基线校正,并得出处理后的报告。可大大节省时间和打印纸。硬盘中存入标准样品谱图后对色谱的定性带来很大方便。

最后介绍一下最佳化条件判定及机器人的进展情况:

一、最佳化条件判定

最近LDC/MiltonRoy公司推出了一种全自动拟定色谱分析法(TAMED),这是一个运行在MP3000控制系统上的软件包。用以决定高效液相色谱法梯度的流量和组份的分布。它的原理是采用“SIMPLEX”几何图案探索法。其步骤如下:

先做三个试验,计算响应因子(公式附后),其数值愈大,即表示分辨率愈好。分别定出三点,B(最佳)N(居中)W(最坏)

新顶点	位置	反应
R	$\bar{P} + (P - W)$	反射
S	$\bar{P} + \beta(P - W)$	扩展
T	$\bar{P} - \alpha(P - W)$	收缩(将W收缩)
U	$\bar{P} + \alpha(P - W)$	收缩(将R收缩)

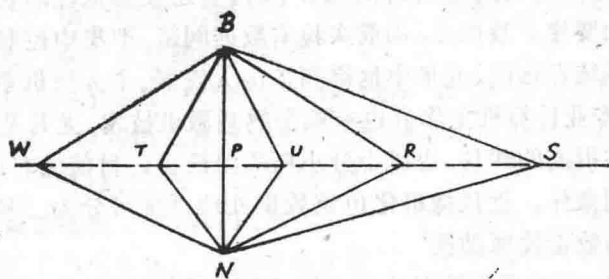


图1 几何图案探索法

将W点通过NW轴线反射至R点。

(a) 如果R上的结果优于B上的结果，则扩展至S点。

(b) 如果R上的结果即不优于B，也不劣于N，则形成新的BNR图形。

(c) 如果R上的结果劣于N上的结果，图形便收缩：

(i) 若R上的结果劣于W上的结果，新的点为T。

(ii) 若R上的结果优于W上的结果，但劣于N上的结果，则新的点为U。

以此类推，直至不能获得更佳的试验条件。

公式中 $\beta > 1$ ， $0 < \alpha < 1$

响应因子：

$$CRF = \frac{N-1}{\sum_{i=1}^{N-1} \ln R_i} - \left\{ 100 \times \left[(M-N) + \frac{b(T_a - T_x)}{T_a} \right] \right\}$$

其中：

N = 测出的峰数

M = 期望的峰数

R_i = 相邻峰对的分辨率

T_a = 最后的洗脱峰的容许时间

T_x = 最后一个洗脱峰的实际时间

b = 扣除因子

二、实验室机器人

三种典型的色谱实验室机器人：“Zymate”（Zymark公司），“Alpha”（Microbot公司），“Movemaster”（Mitsubishi Electric公司），这三种机器人均属“单臂盲人”，配置多个机械手，通过输入专用机器人语言。可在50~117cm的圆柱形空间或半球形空间不疲倦地工作。目前主要用在样品制备，例如，可传送样品管，加入样品、溶剂、称重，定时搅拌、加热，注入自动进样品的密封试管中等。

其中“Movemaster”机器人功能较强。用直流伺服电机驱动，移动速度可达40 cm/S。有五个自由度，即：腰、肩、肘、腕、腕轴均能活动位置精度为 ± 0.5 mm，可

热稳定性较高的气相色谱

谱固定相的发展与选择

阎 长 泰

(山东大学化学系)

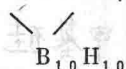
自七十年代以来许多色谱工作者在热稳定性较高的固定液和固定相的制备方面取得了不少成绩。〔4〕〔5〕〔6〕表1是一综合表,表中所列者,以其最高使用温度大于300℃为度。这些固定液的类型,绝大多数是聚硅氧烷,或者为聚硅氧烷和其它化合物的共聚物。

(一) 热稳定性与主链结构

聚硅氧烷的热稳定性包括其他性质在内,较为优良, Hawkes等人〔20〕所列出的优先采用之固定液中的三分之二属于此类型。

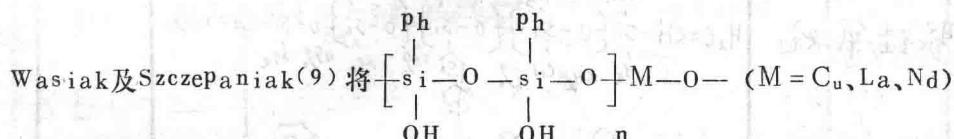
聚硅氧烷的主链为Si—O键,如果在聚硅氧烷的主链中间,引入芳基基团如3及20其稳热性会增加。

10、11、12、24、25、26、27的热稳定性高于400℃。主链的结构中都有—C=C—结构,



此一嵌段单元的间碳硼烷基结构属闭合型(笼型)结构对主链的稳定性有着相当的贡献。

33为一简单的含硼硅氧烷,测定的分量为1058(理论值为1040),其最高使用温度可达320—325℃。SE—30GC的分子量范围是 $1.0-2.5 \times 10^6$,其最高使用温度为350℃,其结构是聚二甲基硅氧烷。McDani等人〔22〕报导的 α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的最高使用温度为310℃〔8〕。三者相互比较则可看到33中主链中之硼氧键热稳定性的贡献极大。

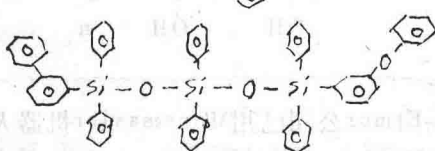


举重物1.2公斤。Perkin—Elmer公司已用Movemaster机器人。用IBM—PC个人电脑控制,执行样品制备的各种操作。

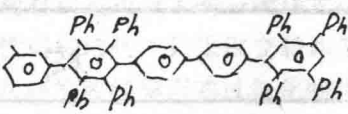
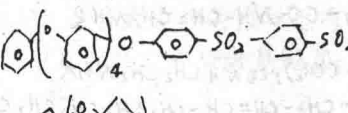
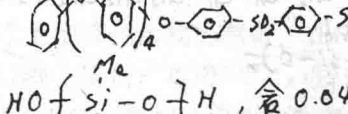
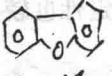
参 考 文 献

1. 微型机信息 1984 NO.1
2. Analytical Chemistry 45 (3) 278—288
3. Journal of Chromatography 316 (1984) 69—79
4. Journal of Chromatographic Science Oct. 1985 429—436

表 1

序号	名称	结 构	分子量	最高使用温度 (°C)
1	OV-3	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}\left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{Ph} \end{array}\right)_m\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right)_n\text{SiMe}_3$ 含 10% 苯基	350	
2	OV-7	全上, 含 20% 苯基	350	
3	芳基甲基苯基聚硅氧烷	$\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}\left\{\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{R} \\ \quad \quad \\ \text{Si}-\text{O} \quad \text{Si}-\text{O} \quad \text{Si}-\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \quad \text{R}' \end{array}\right\}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\bar{M}_w = 2.55 \times 10^5$ $\bar{M}_n = 1.09 \times 10^5$ $\bar{M}_w = 2.43 \times 10^5$ $\bar{M}_n = 1.12 \times 10^5$ $\bar{M}_w = 2.33 \times 10^5$ $\bar{M}_n = 1.08 \times 10^5$	360
4	聚=甲基硅氧硅, 羟基封端	$-\text{O}\left\{\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Si}-\text{O} \quad \text{Si}-\text{O} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}\right\}_n$		310
5	甲基硅橡胶	$-\text{O}\left\{\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Si}-\text{O} \quad \text{Si}-\text{O} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}\right\}_n$		320
6	聚硅氧烷	含 70% 苯基, 4% 乙烯基, 甲基苯基聚硅氧烷		400
7	聚硅氧烷	50% 苯氧苯基, 2% 乙烯基, 48% 甲基聚硅氧烷		~500
		25% 联苯基, 10% 乙烯基, 74% 甲基聚硅氧烷		~400
8	聚硅氧烷	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}\left\{\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O}-\text{Si} \quad \text{O}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}\right\}_m\left\{\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{O}-\text{Si} \quad \text{O}-\text{Si} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}\right\}_n\text{O}-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$		>300
9	苯基硅氧烷 MPHT			360
10	Dexsil 300 GC	$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Si}-\text{O} \quad \text{Si}-\text{O} \\ \quad \\ \text{Me} \quad (\text{CH}_2)_4-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array}\right]_n$	$1.6-2.0 \times 10^4$	400~500
11	Dexsil 400 GC	全上, 含苯基, 羟基封端		350~400
12	Dexsil 410 GC	全上, 含 β-氰乙基		350~400

续表 1

序号	名称	结构	分子量	最高使用温度 (°C)
13	乙烯丙烯共聚物			350~400
14	八苯基对五联苯			470 (m.p.)
15	Poly 5179 (PE-179)			350~400
16	СКТВ	$\text{HO} \left(\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_n \text{H}$, 含 0.04% 乙烯基	$4.0-6.5 \times 10^5$	350
17	СКТФВ-803	$\left(\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_n \text{H}$, 含 0.15% 乙烯基	$5.0-7.5 \times 10^5$	350
18	СКТФТ-50	$\{ [\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2]_{1/2} [\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O})_2]_n \}$ 含 25% 氧丙基	1×10^6	330~340
19	СКТФТ-100	$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$, 含 50% 氧丙基	1×10^6	335
20	СКТА	$\text{HO} \left(\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_n \text{H}$		450
21	ПФМС-2	$\text{HO} \left(\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_n \text{H}$, 含 乙烯基 0.20%	$4.0-6.5 \times 10^5$	350
22	ПФМС-4	全上, 1% 苯基	1500	350
23	ПФМС-6	全上, 高苯基	2000	400
24	КБС-2	$\text{H} \left(\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_n \text{H}$, $m=2$, $n=1000$	10^5-10^6	500
25	КБС-3	全上, $m=3$, $n=1000$	10^5-10^6	500
26	КБС-2Ф	$\text{HO} \left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C} \right)_n \text{H}$, $n=1000$	10^5-10^6	450
27	КБС-3Ф	$\text{HO} \left(\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_n \text{H}$, $n=1000$	10^5-10^6	450
28	ДФОК			420
29	甲基苯基聚硅氧烷	$\text{H} \left(\text{O}-\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{Me} \\ \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_n \text{H}$, $m=3-20$, $n=10-100$		300 (熔沸点)