

表 1 精密度试验结果

序 号	峰 高 (厘 米)			
	NDMA	NDEA	NDPA	NDBA
1	1.55	5.03	4.56	4.03
2	1.70	5.16	4.54	3.97
3	1.50	4.86	4.40	3.83
4	1.60	5.16	4.62	4.03
5	1.72	5.13	4.53	4.03
6	1.45	4.80	4.36	3.78
$\bar{x}$	1.59	5.03	4.50	3.95
S. D.	0.11	0.16	0.10	0.11
CV%	6.8	3.2	2.3	2.7

表 2 亚硝胺含量与峰高数据

含 量 (ng)	峰 高 (厘 米)			
	NDMA	NDEA	NDPA	NDBA
15	0.60	1.77	1.55	1.30
30	1.06	3.45	3.30	2.73
45	1.80	5.21	4.80	4.25
60	3.01	7.23	6.45	5.93
75	3.44	8.64	7.78	7.21

表 3 亚硝胺标准曲线回归分析及检出限

化合物	线性范围 (ng)	回归直线方程式 $y=a+bx$	相关系数 $r$	检出限 (ng)	
				本直接法	法法
NDMA	15-75	$y=-0.310+0.05087x$	0.987	8.0	4.1
NDEA	15-75	$y=0.004+0.1168x$	0.9989	1.1	2.1
NDPA	15-75	$y=0.093+0.1041x$	0.9991	1.8	2.3
NDBA	15-75	$y=0.220+0.1001x$	0.9993	3.2	2.6

另外, 本项分析方法还具有简便快速, 选择性强, 试剂价廉, 样品用量少等特点, 适于N-亚硝胺的常规检测工作。

参 考 文 献

- (1) 万谦宏、傅承光, 分析化学, 待发表.
- (2) 乔治·勃劳尔主编, 何泽人译, 《无机制备手册》, 上册, 化学工业出版社, 145页, 1959.
- (3) E. M. Johnson. C. L. Walters *Analyt. Lett.*, 4, 386(1971)
- (4) 傅承光、万谦宏, 分析化学, 13(8), 595 (1985).

(收稿日期: 1985年6月)

High Performance Liquid Chromatographic Determination of Trace N-Nitrosamines by Precolumn Chelation' Wan Qian-hong, Fu Cheng-guang, *Research Centre of Physical and Chemical Analysis, Hebei University, Baoding*

A novel method for trace determination of N-nitrosamines has been developed. The method is based on denitrosation followed by the derivatization of the secondary amine products as Mercury (II) dialkyldithiocarbamate chelates (Hg-DTC). The chelates formed are then identified and quantified by high performance liquid chromatography. The linear calibration curves are obtained for the determination between 15 and 75 ng per injection. A good reproducibility of the procedure is obtained.

## 以液体CO<sub>2</sub>作流动相的加压液相色谱探讨

张菊珍 史美仁 钱仁渊 程明霄

(南京化工学院化工系)

高效液相色谱技术为提高柱效均采用3—10 $\mu$ m的细颗粒固定相, 但随着粒度变细, 流动相阻力相应增加, 限制了长柱、细柱和更细颗粒的使用, 也使流动相的流速受到限制。

液体CO<sub>2</sub>比液相色谱常用的流动相粘度要低得多, 如25 $^{\circ}$ C时, 水、乙腈、甲醇、正己

烷的动力粘度分别为0.95, 0.34, 0.75和0.31 mPa·S(帕斯卡·秒), 而液体CO<sub>2</sub>的粘度值仅0.069mPa·S。因此若用液体CO<sub>2</sub>作流动相则可解决上述困难。

本文对以液体CO<sub>2</sub>作为液相色谱流动相的适应性, 进行了初步探讨。

仪器由南京分析仪器厂生产的简易液相

色谱仪 CX-802 改装而成, 它能顺利地输送液体  $\text{CO}_2$  作为流动相, 其 UV-254nm 紫外检测器能承受约  $100\text{kg}/\text{cm}^2$  的压力。图 1 为简单的设备流程图。

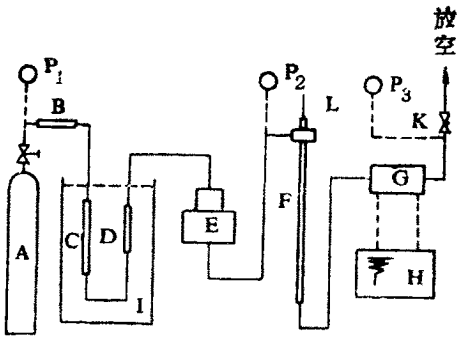


图 1 设备流程图

A.  $\text{CO}_2$  钢瓶, B. 净化器, C. 冷凝器, D. 过滤器, E. 高压泵, F. 色谱柱, G. 紫外检测器, H. 记录仪, I. 冰水浴, K. 微调阀, L. 进样头,  $P_1, P_2, P_3$  压力表。

图中冷凝器 C 用冰水把汽态的  $\text{CO}_2$  冷凝成液态, 系统压力由微调阀 K 控制, 柱前后压力分别由  $P_2, P_3$  读取。

在正相柱和反相柱上分别对液体  $\text{CO}_2$  和

常用的液相色谱溶剂作流动相对若干芳烃的分离能力进行了对比, 流动相流速均在  $1\text{ml}/\text{min}$  左右, 图 2—4 为其中的二个例子。

图 2, 3 用的是一根柱效很低的正相柱, 柱长  $10\text{cm}$ , 内径  $5\text{mm}$ , 填料为 YWG- $3\mu\text{m}$ , 用正己烷作流动相对苯、联苯、菲毫无分离效果(图 2), 即使用不同干燥极性溶剂调节其表面活性仍未能改善其分离能力, 但当用液体  $\text{CO}_2$  作流动相时, 苯、联苯、菲都被分开了(图 3), 柱子的分离能力得到了改善。

图 4, 5 为在反相柱上的一例, 柱长  $10\text{cm}$ , 内径  $5\text{mm}$ , 填料为 YWG-ODS  $10\mu\text{m}$ 。比较图 4, 5 可知, 不管  $\text{CO}_2$  还是甲醇加水, 对芳烃均有较好的分离效果。考虑到  $\text{CO}_2$  的偶极矩为 0, 若以偶极矩代表化合物的极性,  $\text{CO}_2$  应作为非极性溶剂考虑, 但在反相液相色谱中作为流动相却明显地显示出极性溶剂的分离效能(这根柱子当用非极性溶剂正己烷作流动相时, 对芳烃的分离效果很差)。

表 1 列出了使用不同流动相时的柱压

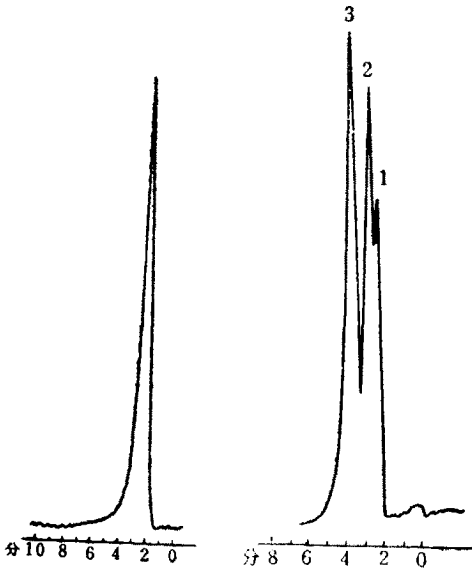


图 2 芳烃的分析 图 3 液体  $\text{CO}_2$  作流动相的芳烃的分析

色谱柱: YWG- $3\mu\text{m}$   
流动相: 正己烷, 出口压力: 大气压, 柱压降:  $35\text{kg}/\text{cm}^2$ , 苯、萘、菲为一个峰。

色谱柱: YWG- $3\mu\text{m}$ , 流动相: 液体  $\text{CO}_2$ , 进口压力:  $62\text{kg}/\text{cm}^2$ , 柱压降:  $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 。1. 苯, 2. 联苯, 3. 菲。

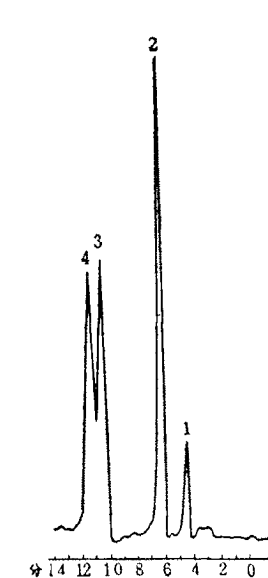


图 4 芳烃的分析

色谱柱: YWG- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ , 流动相: 甲醇/水=83/17, 出口压力: 大气压, 柱压降:  $110\text{kg}/\text{cm}^2$ 。1. 苯, 2. 萘, 3. 菲, 4. 萘。

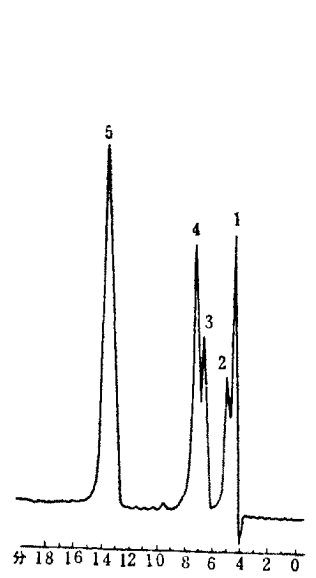


图 5 芳烃的分析(液体  $\text{CO}_2$  为流动相)

色谱柱: YWG- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ , 流动相: 液体  $\text{CO}_2$ , 进口压力:  $79\text{kg}/\text{cm}^2$ , 柱压降:  $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 。1. 苯, 2. 二甲苯, 3. 萘, 4. 联苯, 5. 菲+萘。

表 1 不同流动相柱压降(kg/cm<sup>2</sup>)比较

流 动 相	正 相 柱	反 相 柱
正 己 烷	35	22
甲 醇:水=33:17	—	约110*
液 体 CO <sub>2</sub>	6	5

\* 由仪器压力传感器测定误差较大

降。液体CO<sub>2</sub>粘度小,如所预期,当液体CO<sub>2</sub>作流动相时柱压降仅有正己烷时的 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{6}$ ,还不到甲醇—(87:13)时的 $\frac{1}{10}$ 。正由于用液体CO<sub>2</sub>时柱压降小,这就可以在加压液相色谱中使用较细、较长的色谱柱,使用更细颗粒的填料,提高柱效,改进分离能力,对同样的柱子则可增加流速以缩短分析时间。

目前,反相色谱经常采用甲醇、乙腈等有毒有机溶剂作流动相,如用液体CO<sub>2</sub>作

流动相则有利于操作人员健康,减少污染。CO<sub>2</sub>有着广泛的资源,价格便宜,又无毒性,易于纯化,所以说液体CO<sub>2</sub>将有可能成为一种较理想的液相色谱流动相。以液体CO<sub>2</sub>为主体作流动相的超临界流体色谱具有一定的发展前途。

(收稿日期:1985年5月)

Approach to HPLC Using CO<sub>2</sub> as Mobile Phase Zhang Ju-zhen, Shi Mei-ren, Qian Ren-yuan, Cheng Ming-xiao, Nanjing Institute of Chemical Technology.

A modified liquid chromatograph, the detector of which can be operated at pressure about 100kg/cm<sup>2</sup>, is used to see whether CO<sub>2</sub> can be employed as a mobile phase of HPLC. The results show that CO<sub>2</sub> is more suitable than usual mobile phase for long and narrow columns and for columns using very fine particles as stationary phase to increase the columns efficiency because of its low viscosity. It is also pointed out that CO<sub>2</sub> can be used in both normal and reversed phase columns to analyse aromatic hydrocarbons.

## 拟似相高效液相色谱的研究—苯酚和 苯二酚异构体的分离

王结成 马月华

(沈阳化工研究院)

### 前 言

十几年来高效液相色谱法得到很大发展,它在国民经济的各个领域应用甚广,解决了很多过去难以解决的分离分析问题。但也存在一些问题,如流动相多数是各种有机溶剂,且往往是有毒的、易燃的,价格也较昂贵。这对该项技术的推广应用和操作者的健康都有一定影响。拟似相液相色谱恰好解决了这些问题。它仅以水中加少量表面活性剂为流动相,可以对某些难分离的异构体作很好的分离。近几年来Armstrog<sup>(1-7)</sup>等人在这方面做了许多工作。我们用此方法对苯二酚三个异构体进行了分离,得到了很好的

结果。对有关色谱参数的变化进行了研究。

### 实 验 与 结 果

(一) 仪器 日本JASCO FLC—350型高效液相色谱仪;检测器:UVIDEC—2紫外光度计,波长:270毫微米;输液泵:PC—350型。

(二) 色谱条件 色谱柱:内径2.3毫米,长150毫米不锈钢柱;填料:英国Shandon公司的ODS—Hypersil,粒径5微米;流动相:经过精制的十二烷基硫酸钠水溶液,流速:0.5毫升/分;柱压:98公斤/厘米<sup>2</sup>;纸速:2毫米/分。峰序:杂质(S),对苯二酚(P),间苯二酚(m),邻苯二酚