

表 2 诸 m 方程的实验检验

m 方程序号	相关系数	b _i	a _i	平均误差 %
2	1.00	88.8	-27.1	0.68
6	1.00	88.8	151	0.69
7	0.990	9414	-12400	12
9	0.998	3.61	243	7.3
10	0.999	0.151	-546	5.8
11	1.00	0.135	-59.6	0.69

显然，诸 m 方程是可以成立的。用表 2 所列参数 a_i, b_i 值，由化合物的碳数、亚甲基数、分子折射率、沸点、蒸发热、标准燃烧热数据算出化合物的 m 值，结合交点常数，按式 (1) 推算 V_g 值，与实验值的平均相对误差也列入表 2 中。可见，式 (2), (6), (11) 可以准确用于 V_g 值推算，而 (10), (9) 要差些，式 (7) 则根本不能用。

为了进一步检验式 (2), (6) — (11), 用烷烃、烯烃、芳烃等同系物在不同固定液、不同温度、不同作者的近百组实验数据进行检验。验算时，为了更广泛应用文献数据，均按一点法由式 (1) 算 m 值，有数个温度时求其平均值，再按式 (2), (6) — (11) 进行关联。结果表明，除式 (7) 的相关性稍差外，其他方程的相关性均较好。诸 m 方程用于 V_g 值推算的结果表明，由化合物的分子折射率按式 (7) 推算 V_g 值是不行的，相对误差达 10%。由化合物的沸点按式 (9) 推算 V_g 值稍好些，平均误差在 3% 左右。由化合物的常沸点蒸发热按式 (10) 推算 V_g 值也可以。用表观溶解热的碳数方程式 (2) 和标准燃烧热方程式

(11) 推算 V_g 值，可获得很好的结果，尤以式 (2) 最好，运算简单，推算 V_g 值的误差又最小。当然，对同系物中的异构物稍差些。此时用式 (9) 却可得到好结果。

参 考 文 献

- (1) 刘大壮等，化学学报，29(4),227(1963).
- (2) 刘大壮等，新乡师范学院学报，3,43(1964).
- (3) 刘大壮、王福安，化学学报(增刊)，145(1981).
- (4) 卢佩章，《气相色谱法讲义》，旅大市化学化工学会，大连，1964.
- (5) L.S.Ettre 著，云希勤译，“气相色谱基本关系式”，石油工业出版社，北京，P.25,1984.
- (6) A.B.Кириленко, С.Л.Мальников, В.М.Набивач. Ж. Физ. Химии., 55(8),2157(1981).
- (7) V.M.Nabivach, A.V.Kirilenko, Chromatographia, 13(1),29(1980).
- (8) 刘大壮、王福安、蒋登高，石油与天然气化工，13(3),63(1984).
- (9) 王福安、马元凯，分析化学，15(9),838(1987).

(收稿日期: 1987年5月5日)

The Physical Significance and Calculation of the Intersecting Point Equation Parameter of Homologues in Gas-Liquid Chromatography Wang Fuan, Yang Changsheng and Wang Wenchang, Department of Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Technology

The results of this paper show that in the intersecting point equation of homologues in the case of gas-liquid chromatography there is

$$\ln V_R - \ln V_R^0 = m(1/T - 1/T^0).$$

Here m is the apparent heat of solute in liquid phase. It has been experimentally shown that the linear equations between m and methylene number, molecular refractive index, boiling point as well as heat of vapourization are similar with the original one between m and carbon number, and this is proved by the literature data also.

用石墨化炭黑固定相分析合成甲基叔丁基醚的反应产物

顾蕙祥 王宝亮 邢桂芹

(吉林化学工业公司研究院, 吉林市) (齐鲁石化公司研究院, 淄博)

甲基叔丁基醚(MTBE)通常是利用混合 C₄ 中的异丁烯与甲醇进行醚化反应来制取。它具有重要的经济价值。因为它是制无铅汽油用的一种添加剂，又可裂解生成异丁烯，

成为化工有机合成的重要原料。制取 MTBE 的醚化反应产物，是一种带压液体混合物。其主要成分是 MTBE、未反应的混合 C₄ 烃类和甲醇。由于样品组成沸点范围宽(-11.7℃

—64℃), 包括有极性和非极性组成和一对(正丁烯/异丁烯)难分离物质对。通常需用双柱或复合柱才能进行全分析。但采用一根改性石墨化炭黑柱, 在90℃柱温可对MTBE, 正、异丁烯, 甲醇等组分实现全分离。它是定量分析异丁烯与甲醇醚化反应产物的理想色谱柱。

实 验 部 分

(一) 改性石墨化炭黑填料的制备⁽¹⁾

和装柱

由于石墨化炭黑是由微小颗粒凝聚而成, 机械强度差, 在改性和装柱时都必须小心操作, 防止颗粒破碎, 使柱阻力增大, 影响柱效。

筛取国产石墨化炭黑(STH-2)*60—80目的筛分16g左右, 放在培养皿中, 用红外灯加热3—4小时, 以除去表面吸附的水分。冷却后, 涂渍炭黑重量的0.2%的司班-80进行改性。可将溶有司班-80的二氯甲烷溶液倒入培养皿中, 使溶剂恰好复盖全部炭黑, 摇晃培养皿, 使其混合好, 然后放在通风橱内自然干燥。不要搅拌, 以免炭黑破碎。待溶剂蒸发完后, 再加入一次溶剂, 以便使司班-80进一步均匀分布在STH-2上。干的物料要重新筛选, 以保证装柱填料的粒度范围。

(二) 样品组分的定性

样品组分是采用纯样品的保留时间定性。

(三) 定量分析

1. 溶剂稀释法

(1) 采样和注样方法

为解决带压液体的取样困难, 齐鲁石化公司研制了一个耐压不锈钢取样瓶, 该瓶容积为1.5ml。采样前先加入1.2ml丁酮为稀释剂, 盖好盖子, 然后加入带压样品(样品: 溶剂为1:4, 混合均匀后, 用带压液体注射器(15 μ l或100 μ l上海激光医疗器械厂产), 取钢瓶内样品2 μ l, 进行色谱分析, 分离谱图见图1。

(2) 定量校正因子的确定

此法采用氢焰检测器, 取C₄各组分的重量校正因子为1。MTBE和叔丁醇因没有纯样品, 校正因子是用有效碳数计算求得。甲醇的校正因子是按按下法求得: 在小钢瓶中事先加入一定量丁酮, 再依次加入甲醇, 压入带压液体C₄, 每次加料都分别称重, 混合均匀后, 按给定的实验条件进样分析。从峰面积与组分重量, 以C₄校正因子为1, 标出甲醇的校正因子。

2. 带压液体直接进样法

(1) 采样和注样方法

此方法采用尼龙管与卡套阀组合而成的取样装置, 采样前先将装置抽空, 然后直接从工艺管线上取出带压液体样品。在实验室内再用15 μ l或100 μ l带压液体注射器, 从该装置中抽取1—2 μ l样品, 直接注入气相色谱仪中, 其分离谱图见图2。

(2) 定量校正因子的确定

用耐压小瓶分别加入MTBE、甲醇、苯, 最后压入已知含量的混合C₄。每次加料后称重。混合均匀, 按给定实验条件进行分析。从峰面积和组分重量, 以苯为1, 求得各组分在热导检测器上的校正因子。试验求得结果, C₄和甲醇与文献^[2]表3—6的数值基本一致。

结 果 和 讨 论

(一) 采用司班-80改性的石墨化炭黑(STH-2)色谱柱, 能在一台色谱仪上对异丁烯和甲醇的醚化反应产物进行分离分析(见图1, 2), 是当前分离这类样品比较理想的色谱柱。仪器为上分厂103型气相色谱仪, 氢焰离子检测器, CDMC-1B型数据处理机, 柱子: 4m \times 3mm内径不锈钢柱, 内装改性石墨化炭黑, 柱温: 90℃, 检测器温度: 140℃, 汽化室温度: 140℃, 载气:

* STH-2的比表面为50—60m²/g, 填充密度为0.35g/ml, 是由吉化公司研究院与吉林炭素厂合作研制的色谱填料。

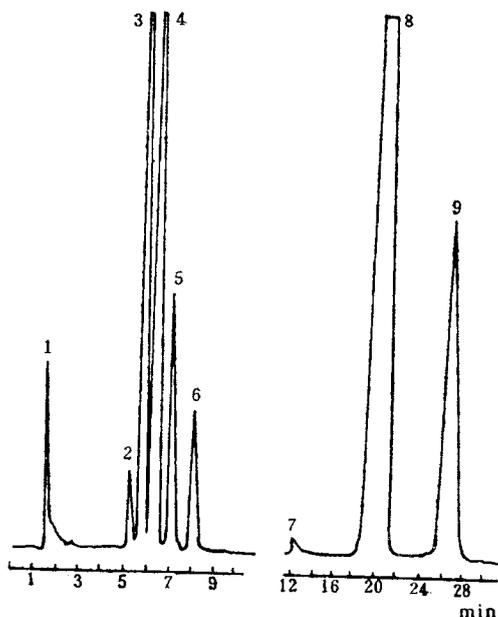


图 1 醚化反应产物分离谱图 (稀释法)

1. 甲醇, 2. 异丁烷, 3. 1-丁烯, 4. 异丁烯, 5. 正丁烷+(Z)-2-丁烯, 6. (E)-2-丁烯, 7. 叔丁醇, 8. 丁酮, 9. 甲基叔丁基醚。

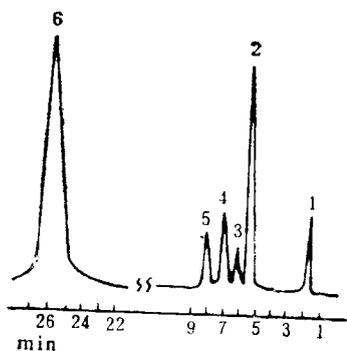


图 2 醚化反应产物直接进样法分离谱图

1. 甲醇, 2. 1-丁烯, 3. 异丁烯, 4. 正丁烷+(Z)-2-丁烯, 5. (E)-2-丁烯, 6. 甲基叔丁基醚。

N_2 20ml/min, 柱前压: 235.15KPa, 空气: 350ml/min, 燃烧气: H_2 35ml/min。

图 2 为醚化反应产物直接进样法分离谱图。仪器: 北分厂 SP-2305 气相色谱仪, 热导检测器; 柱子: 3.82m×3mm 不锈钢柱, 内装改性石墨化炭黑; 柱温: 90℃; 载气: H_2 50ml/min。

(二) 吉化公司研究院和齐鲁石化公司研究院, 分别选定了适合本单位情况的带压液体样品采样和进样方法, 并求测了样品各组分在热导和氢焰检测上的定量校正因子, 其分析精密性、准确度以及部分样品的分析结果见表 1, 2 及 3。本方法满足了工艺生产控制和物料衡算的需要。

(三) 用司班-80 改性的 STH-2 色谱柱, 能在 90℃ 柱温下分离 C_4 异构体, 分离性能稳定, 柱寿命长, 一根柱子使用三年以上, 柱效基本没有变化。

(四) STH-2 柱的柱容量较小。细柱径、小进样量易获得高柱效。柱子过负荷时, 会出现伸舌头或拖尾峰等奇特峰形。因此, 进样量大时, 需适当加粗柱径和增加柱长, 才能保持好的分离效果。

(五) 如改用氢气为载气, 可以缩短分析周期。

表 1 稀释法的准确度

样品编号	组 分	配制浓度 m%	测定浓度 m%	相对误差 %
I	MTBE	46.83	48.24	3.01
	甲醇	2.86	2.72	4.89
	混合 C_3+C_4	49.37	48.24	2.28
	叔丁醇	0.94	0.97	3.19
II	MTBE	16.83	18.10	7.54
	甲醇	7.98	7.62	4.50
	混合 C_3+C_4	74.86	73.99	1.16
	叔丁醇	0.33	0.29	12.12

表 2

稀 释 法 精 密 度

组分	测定值%	次数							平均值	标准偏差	相对标准偏差%
		1	2	3	4	5	6	7			
MTBE		20.19	19.31	19.20	19.45	19.32	19.47	19.42	19.48	0.33	1.6
甲醇		6.48	6.33	6.43	6.38	6.48	6.61	6.21	6.42	0.13	2.0
混合 C_3+C_4		72.97	73.98	73.92	73.72	73.80	73.53	73.96	73.70	0.36	0.48
叔丁醇		0.46	0.38	0.45	0.45	0.40	0.39	0.41	0.42	0.03	7.1

表3 部分实际样品的测定结果(直接进样法)

组分名称	测定结果(m%)			
	样品-1	样品-2	样品-3	样品-4
甲醇	1.80	7.85	8.14	15.35
异丁烷	1.28	1.24	1.09	1.19
1-丁烯	40.07	52.16	56.04	40.77
异丁烯	3.06	4.33	0.51	21.67
正丁烷+(Z)-2- -丁烯	9.05	7.50	7.51	9.13
3,3-丁二烯	0.33	3.57	3.50	1.48
(E)-2-丁烯	7.35	8.31	8.55	6.81
MTBE	37.06	15.04	14.66	3.60

致谢 参加这项工作的还有齐鲁石化公司研究院的代金翠、胡月娥、李玉田和吉化公司研究院的蔡运、张维轲、王风琴等同志。齐鲁石化公司研究院的梁汉昌工程师对本项工作曾给予很大支持，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

(1) "CARBOPACK, Graphitized Carbon

Black", Bulletin, 738C, Supelco, Inc.

(2) 吉林化学工业公司研究编, 《气相色谱实用手册》, 化工出版社, 1980年。

(收稿日期: 1987年6月2日)

Gas Chromatographic Analysis of the Reaction Products of C₄ and Methanol by Using Modified Graphitized Carbon Black as Stationary Phase Gu Huixiang and Wang Baoliang, Research Institute of Jilin Chemical Industrial Corp., Jilin; Xing Guqin, Research Institute of Qilu Petro-Chemical Corp., Zibo

A column packed with home-made graphitized carbon black (STH-2 60/80) modified by 0.2% Span-80 was used for the analysis of the reaction products of C₄ and methanol. Because the sample has a wide boiling point range (-11.7-64°C), including both polar and non-polar components and a pair of difficultly resolved substances n- and iso-butene, the analysis is commonly carried out on two chromatographic columns or a complex column. But all of these components can be separated by a single STH-2 column at 90°C. The period of each run is about 25 min. The life time of this column is more than three years.

鞘糖脂的毛细管气相色谱分析

周良模 黄明贤 朱正美 李瑞祥

(中国科学院大连化学物理研究所) (大连医学院生物化学教研室)

鞘糖脂(Glycosphingolipids)是细胞膜脂质中的微量成分,其分子由神经氨基醇、脂肪酸和寡糖链三部分组成。鞘糖脂与细胞间的识别、细胞分化及其癌变密切相关⁽¹⁻³⁾,所以其结构测定,含量分析具有重要意义。

毛细管色谱的快速、高效、灵敏等特点为鞘糖脂的组成分析提供了有力工具。以前的方法是将鞘糖脂中的脂肪酸萃取出来,糖链部分与脂肪酸部分分别测定,比较麻烦⁽⁴⁾。最近,文献报道用三氟乙酸酐衍生一次分析鞘糖脂中全部组分的方法⁽⁵⁾,但神经氨基醇与脂肪酸出峰位置重叠。本文提出了一种用三甲基硅醚衍生化,一次分析鞘糖脂中各个组分的毛细管色谱方法,获得了满意的结果。

实 验 部 分

(一) 仪器与试剂

1. 仪器:日本岛津GC-RIA气相色谱仪,装配自制的甲基硅油交联柱及PEG-20M交联柱。

2. 试剂:六甲基二硅胺烷(上海试剂一厂),三甲基氯硅烷(MERCK产品),甲醇、吡啶及其它试剂均为国产并经重蒸。葡萄糖、半乳糖、N-乙酰氨基神经氨酸、神经氨基醇、N-乙酰氨基半乳糖、N-乙酰氨基葡萄糖均为Sigma产品。人肝鞘糖脂GM₃及红细胞鞘糖脂CTH纯品为上海医科大学生化教研室赠送。

(二) 实验方法

1. 标准样品的衍生化:取干燥样品约