

用无阀切换流程测定复杂油样中的痕量二硫化碳

叶 芬 李浩春 卢佩章

(中国科学院大连化学物理研究所
中国大连色谱技术研究开发中心)

石油开采过程中引入的CS₂对石油进一步加工影响甚大,三废处理中也遇到油中CS₂的检测问题。为解决这一问题,我们采用线性检测器ECD研究了CS₂的定量及各种因素对该定量的影响。

在ECD检测器上测得CS₂对烷、烯、芳烃的选择性分别为 5.8×10^5 , 1.2×10^5 , 10^5 。即5%的烷烃或1%的芳、烯烃与0.1ppm的CS₂会产生等同的响应。实验结果还表明:烃类与CS₂同时出峰时,烃类超过 6.3×10^{-5} g时开始干扰CS₂的检测,此时CS₂的峰高是烃类响应与烃类削弱CS₂响应的两种竞争的综合结果^[1,2]。随烃类含量增加,CS₂的色谱峰从峰高减少到不正常出峰(出峰前基线先下降,后出峰),以至出W峰。因此用ECD检测CS₂时,其定量受同一色谱峰内烃类干扰,必须选择实验条件使CS₂与其它烃类完全分离,这对复杂组成的任一油样来说都是苛刻的,而且实验条件还须随样品及来源不同而异,这在分析上是极其困难和不方便的。本文采用改装的GC-103双填充柱无阀切换系统,将CS₂从数目众多的各种烃中单独分离出来,可准确定量CS₂。我们成功地分析了石脑油和变压器油中的CS₂,最小检出浓度为0.05ppm,相对标准偏差为5.8%,线性范围为2.5个数量级,与单柱分析相比,优点为:

(一) 可用于油中CS₂分析方法的标准化

本流程采用Squalane预柱,CS₂在nC₅^o与nC₆^o间出峰,由于反吹,nC₆^o及nC₈^o以后各组分均被放空。在五聚苯醚主柱中,nC₆^o以前各组分都在CS₂前出峰,这就保证

CS₂与其它烃类完全分开,其定量不受干扰。用相同条件分析了盘锦、浙江、鞍山、大连等地的石脑油及大连玻璃纸厂三废处理的变压器油(图1)。结果表明此方法可用于不同来源及不同品种油样中CS₂的分析,并适于标准化。

(二) 方法可靠、灵敏度和准确度高
单、双柱分析数据比较见表1。

由表1可以看出双柱切换与单柱分析的数据吻合,此外我们还在双柱系统上做N₂中CS₂切换与不切换数值比较,其相对标准偏差分别为2.3%与2.8%,说明切换操作并不

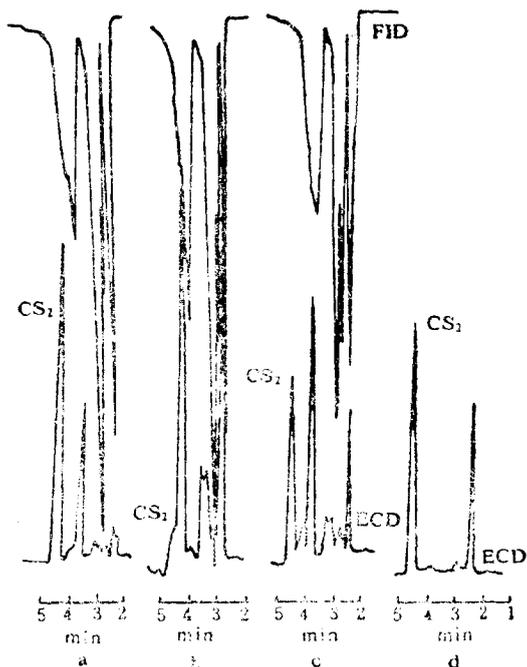


图1 油中CS₂分析谱图

主柱: 1m×φ2mm 五聚苯醚 10%涂在80/100目6201上。
预柱: 1m×φ2mm Squalane 10%涂在80/100目6201上。
a. 鞍钢石脑油, b. 浙江石脑油, c. 盘锦石脑油,
d. 大连变压器油。柱温: 80℃

表 1 实际样品分析

样 品	保留时间 tr	检 出 浓 度 ppm(V/V)	
		双 柱	单 柱
盘锦出口油	4'45"	0.10	0.1
盘锦已检油	4'45"	<0.05	<0.1
盘锦604号油	4'42"	1.77	1.7
盘锦601号油	4'42"	2.13	2.2
浙江1号油	4'44"	<0.05	
鞍钢炼油厂KK >205℃	4'44"	9.76	
鞍钢炼油厂KK >108℃	4'43"	12.68	

双柱实验条件见图 1, 单柱: 1.5m × φ2mm, Chromosorb 104, 60—80目, 反吹 2 分 20 秒。

引入新的误差。

由于反吹排除了高沸组分对系统的污

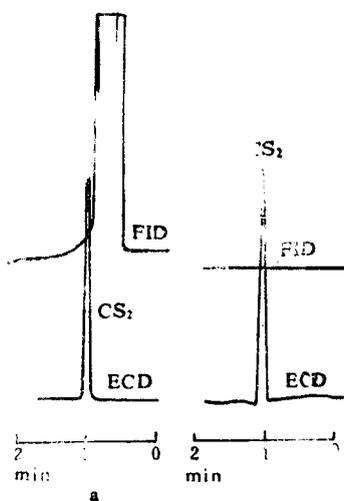


图 2 油中CS₂的分析
a. 石脑油, b. 变压器油。

染, 保证了基流稳定, 从而提高了检出灵敏度和准确度。由实验得出双柱系统最低检出为 0.05ppm, 最大相对偏差为 5.89%; 单柱最低检出为 0.2ppm, 相对标准偏差为 20%。

(三) 可连续分析且节省时间

用本文提出的方法分析一个样品周期为 6 分, 连续分析了 3 个月基流无明显变化。而用单柱仅进几个样品就必须升温净化系统。

此外, 本流程两柱同在一炉, 可用一般色谱仪。若稍加改装成双柱系统, 可用 10cm × φ2mm 的 GDX-102 作预柱, 45 秒反吹, CS₂ 出峰为 1 分 17 秒, 最低检测浓度为 0.01ppm (见图 2)。

参 考 文 献

- (1) Toshiaki Sugiyama, Yoshimoto Suzuki and Tsuyio Tokuch, J. Chromatogr., 10, 61 (1973).
- (2) C.Davia Pearson and W.J.Hines, Anal. Chem., 49, 123(1977).

(收稿日期: 1987年5月21日)

The Determination of Trace CS₂ in petroleum products by Valveless Switching System Ye Fen, Li Haichun & Lu Peichang, Dalian Chromatographic R.&.D. Centre of China, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica

A quantitative method is presented for the determination of trace CS₂ in petroleum products by valveless switching system and ECD is presented. The interference of hydrocarbons can be eliminated by this method. The minimum detectable concentration is in the level of 0.05ppm. The relative standard deviation is 5.8%.

气相色谱法测定孕妇尿中痕量雌三醇和雌酮

李亢宗 李兆琳 李俊 陈耀祖 戚俐珠
(兰州医学院) (兰州大学) (兰州医学院第一附属医院)

测定尿中雌激素的含量在临床上帮助诊断妊娠期胎儿窘迫, 胎儿发育迟缓, 以及由于卵巢或肾上腺皮质肿瘤引起的雌激素过多症都具有重要意义⁽¹⁾。用气相色谱法测定孕妇尿中雌激素的含量国外已有报道⁽²⁻⁴⁾,

但用气相色谱电子捕获检测器 (GC-ECD) 法测定国内尚未见报道。本文采用三氟乙酸酐衍生效, 将孕妇尿中雌激素衍生成易挥发并带有强电负性官能团的三氟乙酸酯, 再用 GC-ECD 进行测定。用本法测定了 40 例孕