

2.2 众所周知,微量元素与人的各种生理活动有着密切的关系,有的元素甚至是人体组织细胞的构成成分,如钙、钠、钾等等。然而一项专门的调查表明^[1],钙是中国居民膳食中缺乏最明显的营养素,有51.0%~67.6%的城乡人口每日摄入量不足推荐标准的1/2。而鱼卵中的钙含量很高,达到378.2~1276.2 $\mu\text{g/g}$ 干重,其中含量最高的是黄鳍1276.2 $\mu\text{g/g}$ 干重,可作为动物饲料很好的添加剂,其次是鲫鱼、比目鱼和鲱鱼的卵。所有的鱼卵的钙含量都高于牛肉,是人们很好的天然补钙剂。同一调查表明,缺铁性贫血是我国各人群中普遍存在的问题。本研究测定结果表明,鱼卵中也含有丰富的铁,其中含铁最高的3种鱼都是淡水鱼(泥鳅>鲑鱼>鳊鱼),其含铁量远高于牛肉和鸡蛋。此外,微量元素和肿瘤的发生、发展及治疗有着密切的关系,有研究证实^{[2][3]},锌可以治疗组织创伤和促进溃疡愈合。白血病和各种肉瘤患者,锌含量明显偏低。铜参与造血过程和铁的代谢,铜还有抗肝脏肿瘤作用。缺锰会引起贫血和肿瘤的发病率升高,缺铬使胰岛素生物活性降低,易发生糖尿病。本研究表明,锌、锰、铜等元素在鱼卵中都有较高的含

量。鱼卵中锌的含量低于牛肉,但大多数鱼卵中锌的含量是鸡蛋的2~3倍。泥鳅和黄鳍生活在较接近泥土的水域,在其卵中测到了较高的锰元素含量(泥鳅11.6 $\mu\text{g/g}$ 干重,黄鳍4.08 $\mu\text{g/g}$ 干重),而大多数鱼卵的含量都与牛肉、鸡蛋接近。在所测的12种鱼卵中,除泥鳅外,均未测出铅的含量,这对鱼卵的进一步开发利用无疑是十分有利的。

综上所述,鱼卵是一种微量元素含量十分丰富的天然食品,尤其可针对性地作为某些元素的天然补充剂推荐给特殊人群,也可以作为营养元素的添加剂加以利用。

参考文献

- 1 葛可佑,常素英,中国居民微量营养素的摄入,营养学报,1999,21(1):1-7.
- 2 孔祥瑞,必须微量元素的营养的生理及临床意义,人民卫生出版社,1982,北京:42.
- 3 永少章,井村伸正,微量元素在癌治疗中的应用,外国医学(肿瘤分册),1991,2:106.

反相液相色谱中测定死时间的新方法

张博 张庆合 单亦初 张维冰 张玉奎

(中国科学院大连化学物理研究所 国家色谱研究和应用中心 大连 116011)

摘要 本文根据同系物保留值的碳数规律,提出了一种测定反相液相色谱死时间的新方法,并以烷基苯同系物为例,加以实验验证。结果表明,以这种方法测得的死时间准确可靠,并且与正相色谱中的情况类似,反相液相色谱中死时间标记物与固定相之间也存在着相互作用。

关键词 反相液相色谱 保留值方程 死时间

A New Method for the Measurement of Dead Time in Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography

Zhang Bo Zhang Qinghe Shan Yichu Zhang Weibing Zhang Yukui

(National Chromatographic R. & A. Center, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Science, Dalian, 116011)

Abstract A new method for the measurement of dead time in Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography (RPHPLC) was investigated. The method bases on the charcoal-number rule of homologous. Eight alkyl-benzene series were tested, and the data was simultaneously calculated. The calculated value of dead time has the same trend changing with the experimented value, but a little shorter each. The results show the new method is feasible and interaction between mobile phase and stationary phase in RPHPLC is negligible.

Key words Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography (RPHPLC), Retention Equation, Dead time.

1 引言

死时间(t_0)是液相色谱中的重要参数,其值的精确测定对分离条件的优化和色谱热力学研究具有重要意义。在反相色谱中,固定相极性较弱,流动相一般为强极性的水、甲醇、乙腈等,故通常采用极性更强的 NaNO_3 或 NH_4NO_3 作为标记物,进行死时间的测定。但由于标记物与固定相之

间,存在着一定的相互作用,因此测定结果会与真实死时间有一定的偏离^[1]。

本文根据色谱分离过程中同系物的碳数规律,采用烷基苯同系物在不同流动相组成条件下进行反相分离。测定其保留值,并进行回归分析,进而求得死时间。结果表明,该方法简单可行,能够进一步用于分离条件优化和色谱热力学研究,同时也说明了死时间标记物与固定相间作用的变化规律。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

P200 II型高效液相色谱仪(大连依利特科学仪器有限公司), WDL-95 色谱工作站(中科院大连化物所 国家色谱中心), Hylersil ODS2 5 μ (200mm \times 4.6mm, D.) 色谱柱。

甲苯、乙苯(分析纯)(上海试剂一厂); 正丙基苯、正丁基苯、正戊基苯、正己基苯、正庚基苯、正辛基苯(GC 纯)(Fluka); 乙腈(色谱纯)(山东禹王化工厂), 并经 5 μ 色谱专用膜过滤。高纯水由 MilliQ 净水器制得。

2.2 实验条件

紫外 254nm 检测; 室温。分别在甲醇-水、乙腈-水两种体系中, 对烷基苯同系物的保留时间进行测定, 以 NaNO₃ 标记死时间。

3 结果与讨论

容量因子是溶质在两相间分配系数的度量。在同系物

样品的色谱分离过程中, 容量因子与碳数有关。分子热力学研究表明, 分配系数作为一种凝聚型物性参量, 其容量因子对数应与同系物碳数呈线性关系。一般地, 同系物线性规律可以写作:

$$\ln k' = a + bn \quad (1)$$

其中, a, b 对特定的同系物体系和色谱分离条件为常数, n 为同系物碳数, k' 为溶质的容量因子, 其定义为:

$$k' = (t_R - t_0) / t_0 \quad (2)$$

其中, t_R 为溶质在色谱过程中的保留时间, t₀ 为死时间。

当同系物样品数足够多时, 我们可以通过迭代的方法求得 t₀。类似的方法已被用于 MEKC 中 t₀ 和 t_{mc} 的测定^[2]。

表 1、表 2 分别给出了不同组成的甲醇/水、乙腈/水流动相条件下, 烷基苯同系物保留时间、NaNO₃ 标记的死时间及通过回归计算得到的死时间数据。

表 1 以甲醇/水为流动相时烷基苯的保留时间和 t₀ 值

甲醇(%)	保留时间(min)								死时间(min)	
	甲苯	乙苯	正丙苯	正丁苯	正戊苯	正己苯	正庚苯	正辛苯	实测值	计算值
2905	3.20	3.56				4.78	5.75	7.09	9.03	11.73
2807	3.48	5.41	4.08	7.10	12.47	9.69	13.65	19.72	29.19	42.95
2707	8.80	8.41				19.20	29.95	47.39	78.29	135.75

表 2 以乙腈/水为流动相时烷基苯的保留时间和 t₀ 值

乙腈(%)	保留时间(min)								死时间(min)	
	甲苯	乙苯	正丙苯	正丁苯	正戊苯	正己苯	正庚苯	正辛苯	实测值	计算值
90	2.96	3.11	3.52	4.10	4.84	5.87	7.32	9.29	2.25	2.23
80	3.47	3.99	4.90	6.11	7.86	10.43	14.31	19.91	2.28	2.27
70	4.53	5.58	7.46	10.12	14.16	20.47	30.34	45.23	2.38	2.36
60	6.25	8.41	12.11	17.73	26.62	40.93	63.76	99.94	2.45	2.42

由表 1、表 2 的数据可知, 以 NaNO₃ 标记测得的死时间计算得到的死时间之间的偏差较小, 并且实验测得的 t₀ 值, 随乙腈百分含量的增加略微变小, 说明当以 NaNO₃ 标记死时间时, 标记物与固定相之间存在着一定的作用。并且流动相溶剂越强, NaNO₃ 与固定相表面的作用越小, 因而被较快洗脱。以同系物线性规律计算得到的死时间, 比实验测得的死时间略小, 并且具有相同的变化趋势, 也进一步说明了溶质与固定相间存在的相互作用规律。但一般来说, 反相色谱中的这种作用较正相色谱小得多, 不会象在正相色谱中那样, 对色谱热力学性质的考察造成很大影响^[3]。

4 结论

根据同系线性规律, 发展了一种测定反相液相色谱中

死时间的新方法, 该方法具有简单、准确的特点, 说明了以 NaNO₃ 等强极性溶质进行反相液相色谱中死时间测定时, 其与固定相之间极弱的相互作用可以忽略不计。这种方法得到的 t₀ 值可以进一步用于色谱保留机理的热力学研究和分离条件的优化。

参考文献

- 1 史景江, 马熙中. 色谱分析法. 重庆: 重庆大学出版社, 1995, 182-215
- 2 张维冰, 刘震, 张云, 孙宏伟, 许国旺, 张玉奎. 分析测试学报, 1999, 18(6): 13-16
- 3 苏立强, 张维冰, 孟玉, 彭丽萍, 刘同乐. 齐齐哈尔师范学院学报, 1994, 14(2): 30-33