

高温毛细管气相色谱研究进展

刘磊, 于淼, 姜山, 赵鹏超, 吴波*

(山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

摘要:介绍了近年来国内外在高温毛细管柱材料的改进、新的耐高温固定相的合成方面的研究进展, 简述了高温毛细管气相色谱的应用, 并对其发展前景进行了展望。

关键词:高温毛细管气相色谱; 原油分析; 固定相

中图分类号:0657.7+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0034-05

Research progress of high temperature capillary gas chromatography

LIU Lei, YU Miao, JIANG Shan, ZHAO Peng-chao, WU Bo*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: In this paper, the progress about the high-temperature capillary column material and the synthesis of new high-temperature stationary phases in recent years are summarized. At the same time, the application and the further development of HTCGC are introduced briefly.

Key words: high temperature capillary gas chromatography; crude oil analysis; stationary phases

毛细管气相色谱自诞生以来, 即以其高效、快速、灵敏等特点得到了广泛应用。高温毛细管气相色谱是指柱温高于 325℃ 的色谱。由于其柱温较常规色谱高, 对于分子量质大、热稳定性好的样品具有独特的分离能力。例如, 石油模拟蒸馏分析中 100 个碳以上的脂肪烃的分离^[1], 原油中高分子质量物质的分离^[2], 聚合物中添加剂的分析^[3], 食用油中三甘油酸酯的分析^[4], 环境污染物中多环芳烃的分析^[5]等。色谱柱使用温度每提高 10℃, 能检测出的化合物分子质量就能增加 80 Da, 因此, 提高气相色谱的使用温度具有很强的实际意义。目前, 对高温气相色谱耐温性的改进主要从优化柱材料、合成耐高温固定相方面着手。本文中系统地总结了近年来国内外在提高气相色谱使用温度方面的研究进展, 并对高温气相色谱在石油化工、食品安全、环境领域的应用进行评述。

1 高温毛细管柱材料

毛细管色谱柱是色谱分离的核心, 好的柱材料应该同时具备惰性、热稳定性、导热性好, 容易润湿及操作使用方便的特点。普通玻璃毛细管在色谱柱发展的相当长时间内(1957—1979年)发挥过巨大的作用, 直到 1979 年才被弹性石英毛细管逐步取代。普通玻璃的化学惰性不如石英, 机械强度很差, 但因其良好的耐热性能, 在高温色谱发展初期曾被

广泛使用。目前使用的耐高温柱管材料主要有不锈钢毛细管柱、石英外镀金属保护层毛细管。

1.1 不锈钢毛细管柱

金属作为毛细管柱使用具有无与伦比的操作性能和耐温性能, 但是金属毛细管活泼的内表面使这种材料的使用受到限制, 必须采用各种办法对其内表面进行惰化处理, 并力求这些活性中心在多次使用后不会重新暴露出来。在众多金属柱中, 使用效果最好的是不锈钢毛细管柱, 这种惰化好的毛细管制备出的色谱柱耐温性达到 400℃ 以上。不锈钢毛细管柱的惰化一般是采用甲基硅烷高温裂解的办法对金属柱的内表面进行处理。Ogawa 等^[6]通过在惰化的不锈钢柱内填充耐高温纤维, 制备了纤维填充的不锈钢柱。由于填充纤维材料和不锈钢柱均具有良好的耐温性, 这种柱子使用温度能达到 400℃ 以上。日本 Frontier Laboratories 公司^[7]推出了不锈钢毛细管内壁沉积多层惰化膜技术得到的色谱柱 SS, 这种柱子惰化薄层厚度为 0.005 μm 左右, 使用性能良好。虽然不锈钢毛细管柱的耐温性较高, 但是这种柱子惰化过程烦琐, 要求也比较苛刻, 惰化层在多次使用后与不锈钢管壁由于热膨胀系数的差异导致惰化层容易脱落, 因此不锈钢毛细管柱的惰化方法仍有待进一步改进。

1.2 镀金属弹性石英毛细管柱

镀金属石英毛细管柱是采用热浸涂、化学镀或

收稿日期: 2013-07-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(21275090)

作者简介: 刘磊(1987-), 男, 硕士生; 吴波(1964-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为色谱技术、气相色谱固定相的合成及应用, 通讯联系人, 0531-88364457, wubo@sdu.edu.cn。

电镀技术在石英毛细管外涂覆耐高温金属保护膜得到的一种毛细管柱。这种毛细管柱自出现之后被广泛用于高温色谱分析。Zhao等^[8]利用涂有HT-5的镀铝毛细管柱在365℃的高温下分离了Polywax 655(C₄₀~C₁₀₀),得到的色谱图基线漂移小,柱流失低。

活泼的金属铝涂层在空气中形成表面钝化膜后可耐500℃高温,是较理想的金属外保护材料,但铝与石英相容性差,热膨胀系数相差45倍,铝涂层与石英外表面在反复热循环过程中形成环形间隙,不能有效避免水的侵蚀,色谱柱寿命较短(分析次数<100次)。解决这一问题的方法是引入缓冲过渡层。郑海伦^[9]采用化学镀方法,在普通聚酰亚胺石英毛细管外表面镀上致密的Ni-P保护层,可延缓聚酰亚胺涂层的热氧化降解,大大延长了柱子的高温使用寿命。用端羟基甲基聚硅氧烷制备的键合柱,长期使用温度达到410℃,对固体石蜡、裂解聚乙烯、原油样品进行高温色谱分析。牛妍妍^[10]对毛细管外的聚酰亚胺层进行高温碳化处理,使之形成一种碳膜层,碳膜层不再发生热降解,但抗氧化性能较差。再利用化学镀技术镀上一层Ni-P外保护层后,也获得了410℃的使用温度。镀金属毛细管柱在耐温性方面表现良好,但制柱过程复杂,柱子使用温度和寿命有待进一步提高。

2 聚硅氧烷类耐高温固定相

聚硅氧烷因其结构特殊性(同时具有无机结构和有机结构特性),具有很好的化学稳定性和热稳定性。黏温系数小,柱温对柱效的影响不大,使聚硅氧烷具有较宽的适用温度范围。但由纯粹的Si—O键组成的聚硅氧烷易发生主链重排降解和端基引发

的成环降解,主链重排降解发生的温度在390~420℃,而成环降解发生的温度在300~350℃,因此影响聚硅氧烷耐温性的因素主要是端基(特别是端羟基)引发的成环降解。为避免成环降解,可在聚硅氧烷主链或侧链上引入刚性基团,以降低结构柔顺性。

2.1 端羟基甲基聚硅氧烷

甲基聚硅氧烷由于分子呈螺旋状,非极性的甲基向外伸出,导致其内聚能降低,表面张力减小,易于成膜,具有良好的涂渍性能,使用温度一般低于320℃。端羟基甲基聚硅氧烷除了具有优异的涂渍性能外,由于端羟基的引入能够与经过处理的含有硅羟基的石英毛细管内表面在高温下缩聚制备键合柱,用这种方法得到的毛细管柱耐温性显著提高,因此,端羟基甲基聚硅氧烷在高温气相色谱中被广泛使用。王东新^[11]对制柱方法进一步改进,采用溶胶-凝胶法将传统的三步制柱法——毛细管内表面去活、固定相的涂渍、固定相的固载化一步完成,不仅大大简化了制柱过程,而且得到耐高温的色谱柱。溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷色谱柱的最高使用温度超过400℃,对游离的脂肪酸、胺、醇、酚、酮、醛及多环芳烃等各类化合物均有很好的分离效果,进一步扩展了端羟基甲基聚硅氧烷固定相的应用。

2.2 苯基甲基聚硅氧烷

苯基甲基聚硅氧烷是在硅原子侧链上引入苯基、二苯基等,由于苯基或二苯基的引入打乱了聚硅氧烷链的有序性,使固定相的热稳定性和抗氧化能力均有所提升。OV-73(苯基摩尔分数为5.5%的甲基聚硅氧烷)是较早使用商品化高温固定液,由于其分子质量较大,接近80万,涂在毛细管柱上可程序升温到380℃。Mayer等^[12]合成了摩尔分数为

(上接第33页)

[27] 马娜,季生福,吴平易,等. W₂C/SBA-16 催化剂的制备、表征及催化加氢脱硫性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(8): 1189-1194.

[28] 魏登凌,彭绍忠,王刚,等. FF-36 加氢裂化预处理催化剂的研制[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(11): 40-43.

[29] Huang L, Guo W, Deng P, et al. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(13): 2817-2823.

[30] Liu Y, Pinnavaia T J. Aluminosilicate nanoparticles for catalytic hydrocarbon cracking [J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(9): 2376-2377.

[31] Srivastava R, Choi M, Ryoo R. Mesoporous materials with zeolite framework: Remarkable effect of the hierarchical structure for retar-

dation of catalyst deactivation [J]. Chem Commun, 2006, (43): 4489-4491.

[32] Ivanova I I, Kuznetsov A S, Yuschenko V V, et al. Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts [J]. Pure Appl Chem, 2004, 76(9): 1647-1657.

[33] 李玉平,潘瑞丽,霍全,等. 一种合成高水热稳定性微孔-介孔复合分子筛β沸石/MCM-41的新方法[J]. 无机化学学报, 2005, 21(10): 1455-1459.

[34] 吕倩,孙发民,夏恩冬,等. 复合分子筛催化剂上重油加氢裂化反应研究[J]. 炼油工程与技术, 2010, 40(9): 54-57.

[35] Zhang D Q, Duan A J, Zhao Z, et al. Synthesis, characterization, and catalytic performance of NiMo catalysts supported on hierarchically porous Beta-KIT-6 material in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. J Catal, 2010, 274(2): 273-286. ■

75% 二苯基、25% 二甲基聚硅氧烷作为高温固定相,柱温可达到 400℃,与同等苯基含量的商业柱 PS126 和 OV-25 相比,其分离效率更高。傅若农^[13]对 2007—2008 年毛细管柱的使用情况进行了统计,发现气相色谱所用固定相中一半以上是摩尔分数为 5% 苯基、95% 甲基的固定相。

2.3 多苯基聚硅氧烷

多苯基聚硅氧烷是指在聚硅氧烷侧链上引入联苯基、萘基、四苯基苯基等极化率更大的多环芳烃基团,与单个苯基取代基的引入相比,引入集中的苯环会使固定相的极性、选择性、成膜性和耐高低温性能提高,具有较大的使用价值。早期在合成多苯基聚硅氧烷时一般采用先合成带有功能基团的单体,再与含有二甲基的硅单体缩聚的工艺路线。由于功能基团位阻效应的影响,得到的聚合物分子质量不高,影响了聚合物的耐温性,一般只能使用到 270 ~ 280℃。高尧华等^[14]对多环芳烃基团的引入方式加以改进,先合成分子质量较大的线形含乙烯基聚硅氧烷,再利用反应活性较高的 Diels-Alder 反应,合成了含 3 个苯环的 2,5-二甲基-3,4 二苯基苯基接枝聚硅氧烷气相色谱固定相,用于分离苯类取代物、芳烃混合物、稠环芳烃化合物时具有较好的选择性,耐温性达到 350℃。吴波等^[15]将四苯基苯基接枝聚硅氧烷用作色谱固定相,发现此种固定相由于侧链苯环高度集中,在色谱分离中与溶质可产生较强的诱导作用和色散力作用,适用于分析各类非极性 & 极性物质,柱温达到 360℃。

2.4 硅亚芳基聚硅氧烷

硅亚芳基聚硅氧烷是将聚硅氧烷主链上的部分氧原子用亚芳基取代而得到的一类苯撑共聚物,在主链上引入亚芳基能限制主链的灵活性,除了能有效降低成环降解外,还能促进线性分子发生高温重排、交联形成整体分子质量更高的不溶性网状大分子,耐温性显著增强。采用这种固定液涂渍的毛细管柱耐温性可达 360 ~ 400℃。每个苯撑对固定相极性的贡献相当于 2 个二甲基硅氧烷和 0.5 个二苯基硅氧烷基团。Mayer 等^[16]合成了含有三氟丙基的硅亚芳基嵌段共聚聚硅氧烷,这种高温固定相的极性更高,最高操作温度在 360℃ 以上。尽管此类固定相较高的玻璃化温度影响了其低温分离性能,样品的流出温度也比甲基聚硅氧烷高,但在色谱分析中也被广泛使用。

2.5 碳硼烷-聚硅氧烷类

碳硼烷-聚硅氧烷是在聚硅氧烷主链中引入体

积庞大的刚性碳硼烷基团,可降低端基引发的成环降解,作为色谱固定相使用时能耐 450 ~ 480℃ 高温。其商品名称有 Dexisil 系列 (Dexisil 300、Dexisil 400、Dexisil 410)、HT 系列 (HT-5、HT-8)。Petsch 等^[17]详细地介绍了碳硼烷-聚硅氧烷作为高温气相色谱固定相使用时的选择性、最高/最低允许操作温度等性质。Ogawa 等^[18]研究了在纤维填充柱中这种固定相的高温分离性能。其中 Dexisil 300 作为纤维填充毛细管柱固定相使用时,其最大操作温度达到 450℃,成功用于 17 个单元的乙烯基低聚物和多种高分子质量丙烯酸甲酯低聚物的分离。碳硼烷-聚硅氧烷中每个碳硼烷链节对极性的贡献也相当于 2 个二甲基硅氧烷和 0.5 个二苯基硅氧烷结构单元。由于受到自身弱极性的限制主要用于非极性物质的分离。

2.6 其他类型的耐高温固定相

目前,也有一些其他改性聚硅氧烷作为高温气相色谱固定相使用,但由于自身条件的限制,使用不及以上固定相广泛。苯醚撑类物质具有良好的耐腐蚀性、抗氧化性及耐热性,也适合用作耐高温固定相。Bernhard 等^[19]通过体积分数为 33% 四甲基-*p,p'*-硅烷基二苯醚与体积分数为 67% 二甲基聚硅氧烷反应制备了可耐 400℃ 高温的苯醚撑-聚硅氧烷固定相,并讨论了四甲基-*p,p'*-硅烷基二苯醚单元对固定相选择性和极性的影响。苯醚撑虽具有优越的性能,但由于制备条件苛刻,限制了其作为高温气相色谱固定相的应用。

环二硅氮烷-聚硅氧烷是通过在聚硅氧烷的主链上引入体积庞大的环二硅氮烷基团,抑制聚硅氧烷的成环降解,从而达到提高固定相使用温度的目的。牛妍妍等^[20]将此类聚合物用作气相色谱固定相时发现其具有良好的耐温性,在 400℃ 的高温下,固定相的基线漂移 < 1.0 mV,极性相当于中等极性的 OV-11,对于高沸点的正构烷烃具有良好的分离能力。环二硅氮烷-聚硅氧烷共聚物虽然使用较少,但也是高温气相色谱固定相又一发展新方向。

3 高温气相色谱的应用

3.1 在石油化工中的应用

目前,高温气相色谱应用最多的是在石油化工领域。石油样品是最常见的复杂混合物,含有大量各种高分子质量的烃类,高温气相色谱在石油化工中最重要的应用就是模拟蒸馏。严格意义上讲模拟蒸馏并不是单纯的色谱分离,而是将原油样品根据

沸点的不同洗脱出来,在FID上检测,用沸点已知的正构烷烃作为校准物,将其对应的保留时间转换成沸点,通过这种方法可以很轻易地获得原油组分的沸程分布。模拟蒸馏覆盖的沸程在35~750℃,对应的正构烷烃为C₅~C₁₂₀。模拟蒸馏柱较短(5 m左右),涂有非极性固定相,且液膜较薄,程序升温的起始温度一般为45℃甚至更低,达到的最终温度为430~480℃^[1]。

Boukadi等^[21]通过高温气相色谱对原油生产、运输、储存中沉淀物的成分进行了分析,发现输送管道和储槽中的沉淀物由悬浮在油中的微晶蜡通过重力沉降形成,主要是高分子质量的烷烃,沥青烯的成分较少,为石油的运输和储存中操作条件的选择提供了科学依据。Luis等^[22]通过高温气相色谱-质谱联用(HTGC-MS)对墨尔本原油中蜡状物的组成与原油流变性质的关系进行了研究,为原油品质的判定提供了参考。高温毛细管气相色谱由于其较高的柱温在石油中正构烷烃的分布的测定方面得到广泛应用,不仅能为采油过程中化学消蜡和防蜡处理剂的选择提供依据,还能为降凝剂的设计提供参考,具有很强的实用性。Coto等^[23]通过2种分流技术与HTGC、差示扫描量热法(DSC)相结合测定了原油样品中的正构烷烃分布,建立了以热力学为基础的预测原油结蜡曲线的分析方法

3.2 在食品化学中的应用

食品安全问题一直是人们关注的焦点。高温气相色谱在食品化学中的应用主要有油类物质中甘油三酯的分析以及大豆等物质中所含低聚糖的分析,其中甘油三酯的分析应用最多。高温气相色谱可以根据甘油三酯碳的数目及不饱和度进行有效分析^[24],对于油脂的质量控制和油品掺杂的检测具有重要意义。Cristina等^[4]提出了准确检测油品掺杂问题的方法,他们通过HTGC-MS确定了标准橄榄油中甘油三酯的组成,并对各组分的含量进行测定,再通过化学计量学的方法计算实际样品中橄榄油的质量分数,此种方法准确度高,具有很高的实际应用价值。Sutton等^[2]将高温气相色谱与飞行时间质谱联用(HTGC-ToF-MS),用于分析包括甘油三酯在内的多种高分子化合物,分析时间与HTGC-MS相比大大减少。王丽丽等^[25]建立了用高温气相色谱分析油脂样品中游离脂肪酸和甘油酯的方法,采用DB-17ht柱(苯基摩尔分数为5%的聚硅氧烷)在360℃进行分离,保留时间定性,外标法定量,结果的重现性较好。

3.3 在环境化学中的应用

随着人们生活水平的提高,环境污染问题日益成为人们关注的焦点,大量色谱工作者使用气相色谱对环境中的有害物质进行分析。高温气相色谱在分子质量物质的分析方面具有普通气相色谱无法比拟的优点,尤其是与质谱仪联用后在多环芳烃和大分子质量物质(如长链蜡酯)的分析、检测方面得到广泛使用。Huynh等^[26]使用HTGC检测了经超高温水处理与未处理过的活性污泥(主要来自污水处理)中脂质类和脂肪酸类成分的差异,发现处理后的活性污泥提取物中中性脂质含量提高了4倍,而脂肪酸含量未发生明显变化。Orecchio等^[27]建立了一种以HTGC-MS检测常见污染物多氯联苯的方法,这种方法不仅准确而且快速。

二噁英(PCDD)是氯代二苯并二噁英(PCDDs)和氯代二苯并呋喃(PCDFs)的统称,具有来源范围广、毒性强的特点,是环境分析的焦点与热点。目前国际公认的二噁英标准检测方法是HRGC/HRMS,这种方法的关键步骤在于样品预处理。古月玲等^[28]利用3种不同的提取方法——索氏提取、热提取和加速溶剂提取对二噁英标准样品进行检验,发现加速溶剂提取法消耗的试剂最少,提取时间最短,是一种最佳的提取二噁英的方法。李翔等^[29]采用HRGC/HRMS在330℃的柱温下测定了鱼组织中12种二噁英类多氯联苯的方法,该法不但满足国际标准的要求,而且大大提高了分析速度,使分析周期从原来的2~3周缩短到2 d以内,具有很好的应用价值。Fernandes等^[30]用HRGC-HRMS在350℃的温度下检测了常见食物和2种土壤样品(工厂周边和农田)中氯代和溴代二噁英以及氯代和溴代联苯的含量,发现工厂周边土壤样品中氯代和溴代二噁英的含量与农田土壤样品相比高出了十几倍,作者使用的检测方法灵敏度较高,为土壤样品的检测提供了参考。

4 结论与展望

高温气相色谱经过几十年的发展,制柱工艺已经相对成熟,近年来对高温气相色谱使用温度的提升以合成新的耐温性聚硅氧烷类固定相为主。由于高温气相色谱固定相种类较少且以非极性或弱极性的固定相居多,在分离强极性、高沸点、热不稳定化合物时往往不如液相色谱使用广泛。因此,合成极性较强的耐高低温性能良好的固定相仍是今后的研究重点。将高温气相色谱与结构鉴定仪器联用是研

究复杂高温样品的有力工具。在色谱柱方面,近年耐高温毛细管柱倾向于商业化,研制应用于不同领域的专用色谱柱是高温气相色谱发展的方向。

参考文献

- [1] Rodgers R P, McKenna A M. Petroleum analysis[J]. *Annal Chem*, 2011, 83(12): 4665–4687.
- [2] Sutton P A, Rowland S J. High temperature gas chromatography-time-of-flight-mass spectrometry (HTGC-ToF-MS) for high-boiling compounds[J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1243(25): 69–80.
- [3] Barriola A, Ostra M, Ubide C. Gas chromatography with flame ionization detection for determination of additives in an electrolytic Zn bath[J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1256(38): 246–252.
- [4] Cristina R-S, Federico M, Luis C-R, *et al.* Quantification of blending of olive oils and edible vegetable oils by triacylglycerol fingerprint gas chromatography and chemometric tools[J]. *J Chromatogr B*, 2012, 910(23): 71–77.
- [5] Hitzel A, Speer K, Jira W, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and phenolic substances in meat products smoked with different types of wood and smoking spices [J]. *Food Chemistry*, 2013, 139(1/2/3/4): 955–962.
- [6] Ogawa M, Saito Y, Jinno K, *et al.* Longitudinal miniaturization of fiber-packed capillary column in high temperature gas chromatography[J]. *Chromatographia*, 2006, 63(9/10): 459–463.
- [7] Frontier Laboratories Ltd. Product catalog [OL]. [2013–05–08]. <http://www.frontier-lab.com/product/catalogue/UA.pdf>.
- [8] Zhao H, Huang G H, Zhu C S, *et al.* The quantitation and origin of C40 + n-alkanes in crude oils and source rocks[J]. *Org Geochem*, 2003, 34(7): 1037–1046.
- [9] 郑海伦. 新型金属毛细管的制备及其在高温气相色谱中的应用[D]. 济南: 山东大学, 2009.
- [10] 牛妍妍. 三种高温气相色谱固定相的合成及其色谱性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- [11] 王东新. 新型溶胶-凝胶气相色谱柱: 聚甲基苯基硅氧烷柱、Carbowax 柱、PEG-Silane 柱[J]. *分析测试学报*, 2004, 23(4): 5–8.
- [12] Mayer B X, Lorbeer E R, Rauter W. A new 75% diphenyl, 25% dimethyl-polysiloxane coated on fused silica capillary column for high temperature gas chromatography[J]. *J Sep Sci*, 2002, 25(1/2): 60–69.
- [13] 傅若农. 气相色谱近年的发展[J]. *分析试验室*, 2009, 28(3): 103–122.
- [14] 高尧华, 牛妍妍, 周阳, 等. 2,5-二甲基-3,4-二苯基苯基接枝聚硅氧烷气相色谱固定相[J]. *化学试剂*, 2012, 34(2): 143–146.
- [15] 吴波, 滕爽, 牛妍妍, 等. 一种四苯基苯基接枝聚硅氧烷及其制备方法与应用: CN, 200910114929.9[P]. 2010–05–12.
- [16] Mayer B X, Rauter W. A trifluoropropyl-containing silphenylene-siloxane terpolymer for high temperature gas chromatography[J]. *J Sep Sci*, 2003, 26(15/16): 1436–1442.
- [17] Petsch M, Mayer B X, Söllner V. Preparation and characterization of fused-silica capillary columns coated with m-carborane-siloxane copolymers for gas chromatography[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 383(2): 322–326.
- [18] Ogawa M, Saito Y, Imaizumi M, *et al.* Longitudinal miniaturization of fiber-packed capillary Column in high temperature gas chromatography[J]. *Chromatographia*, 2006, 63(9/10): 459–463.
- [19] Bernhard X, Mayer H, Rauter W. Tetramethyl-*p, p'*-sildiphenylene ether-dimethyl, diphenylsiloxane copolymers as stationary phases in gas chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1024(1/2): 147–154.
- [20] 牛妍妍, 周阳, 吴波. 环二硅氮烷-聚硅氧烷共聚物高温气相色谱固定相的研究[J]. *分析试验室*, 2012, 31(3): 39–42.
- [21] Boukadi A, Philp R P, Thanh N X. Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(10): 1974–1983.
- [22] Luis A A-V, Eduardo B-G. Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(12): 2366–2374.
- [23] Coto B, Martos C, Espada J J, *et al.* Study of new methods to obtain the n-Paraffin distribution of crude oils and its application to flow assurance[J]. *Energy Fuels*, 2011, 25(2): 487–492.
- [24] Juan M B-S, Luis C R. Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data—a review[J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 724(16): 1–11.
- [25] 王丽丽, 汪勇, 胡长鹰, 等. 高温气相色谱分析甘油酯的研究[J]. *中国油脂*, 2011, 36(7): 75–79.
- [26] Huynh L-H, Kasim N S, Ju Y-H. Extraction and analysis of neutral lipids from activated sludge with and without sub-critical water pretreatment[J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(22): 8891–8896.
- [27] Orecchio S, Ciotti V P, Culotta L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources[J]. *Food Chem Toxicol*, 2009, 47(4): 819–826.
- [28] 古月玲, 陈彤. 二噁英提取方法的比较[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(8): 122–124.
- [29] 李翔, 刘汉霞, 仲维科, 等. 加速溶剂萃取-FMS 净化-高分辨气相色谱-高分辨质谱(HRGC-HRMS) 定量测定鱼组织中二英类多氯联苯分析[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(8): 269–274.
- [30] Fernandes A R, Rose M, Mortimer D, *et al.* Mixed brominated/chlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls: Simultaneous congener-selective determination in food[J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(51): 9279–9287. ■