

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 21120051403167

廈門大學

博士学位论文

液相色谱中的在线光化学衍生-荧光测定
技术研究及机理探讨

Study on the On-line Photochemical
Derivatization-Fluorescence Determination in HPLC and
the Mechanism Investigation

温裕云

指导教师姓名: 弓振斌教授

专业名称: 海洋化学

论文提交日期: 2015 年 08 月

论文答辩时间: 2010 年 08 月

2015年08月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	V
常用缩略语表	X
第 1 章 绪 论	1
1.1 概述	1
1.1.1 光化学衍生分析法概述	1
1.1.2 光化学衍生分析法的特点	1
1.2 光化学衍生测定技术及应用	3
1.2.1 光化学衍生-荧光分析法	4
1.2.2 光化学衍生-化学发光法	9
1.2.3 光化学衍生-紫外可见分光光度法	12
1.2.4 光化学衍生-电化学分析法	12
1.3 光化学衍生技术的机理研究	14
1.4 课题的提出和研究内容	17
1.4.1 研究目标	17
1.4.2 研究内容	18
第 1 章参考文献	18
第 2 章 程序控制时间/光强-在线光化学衍生装置的研制	28
2.1 光化学衍生装置概述	28
2.1.1 实验室自制光化学反应装置	28
2.1.2 商品化的光化学反应装置	29
2.2 程序控制时间/光强-在线光化学反应装置的设计及研制	30
2.2.1 光源	31
2.2.2 反应容器(反应管)	32
2.2.3 程序控制时间/光强的实现	33
2.2.4 衍生的温度控制	33
2.3 在线光化学衍生技术及机理研究方法	34
2.3.1 HPLC 柱后在线光化学衍生-荧光测定系统	34
2.3.2 HPLC-在线光化学反应-质谱分析系统	34
2.3.3 柱前离线光化学衍生-HPLC-DAD-FLD-MSD 鉴定反应产物	35
2.4 本章小结	36
第 2 章参考文献	36
第 3 章 磺胺类抗生素的液相色谱分离-在线光化学衍生-荧光测定方法研究及光化学衍生机理探讨	38
3.1 引言	38

3.2	实验部分	40
3.2.1	仪器与试剂	40
3.2.2	实验步骤与仪器条件	42
3.2.2.1	在线光化学衍生测定实验条件的优化	42
3.2.2.2	优化后的在线分析测定实验条件	42
3.2.2.3	样品前处理步骤	42
3.2.2.4	在线光化学反应及其产物的鉴定	43
3.2.2.5	离线光化学反应及其产物的鉴定	43
3.3	结果与讨论	44
3.3.1	HPLC-在线光化学衍生-荧光测定条件的优化	44
3.3.1.1	液相色谱分离条件的优化	44
3.3.1.2	荧光光谱	44
3.3.1.3	光化学衍生条件的优化	46
3.3.2	方法的分析性能参数	52
3.3.2.1	精密度实验 (RSD)	52
3.3.2.2	检出限 (LOD)	52
3.3.2.3	校正曲线与线性范围	52
3.3.2.4	样品加标回收率	54
3.3.3	SDZ 和 SPD 光化学反应机理探讨	54
3.3.3.1	在线光化学反应-质谱分析结果与讨论	55
3.3.3.2	离线光化学反应-液相色谱分离-质谱检测结果与讨论	55
3.3.3.3	光化学反应机理小结	67
3.4	本章小结	67
	第 3 章参考文献	68
第 4 章 芳香胺类物质的液相色谱分离-在线光化学衍生-荧光测定方法研究及光化学衍生机理探讨		72
4.1	引言	72
4.2	实验部分	75
4.2.1	仪器与试剂	75
4.2.2	实验步骤与仪器条件	75
4.2.2.1	在线分析测定实验条件的优化	75
4.2.2.2	优化后的在线分析测定实验条件	76
4.2.2.3	样品前处理步骤	77
4.2.2.4	在线光化学反应及其产物的鉴定	77
4.2.2.5	离线光化学反应及其产物的鉴定	78
4.2.2.6	光反应反应动力学实验	79
4.3	结果与讨论	79
4.3.1	HPLC-在线光化学衍生-荧光测定条件的优化	79
4.3.1.1	液相色谱分离条件的优化	79
4.3.1.2	光照前后吸收光谱的变化	80
4.3.1.3	光照前后荧光光谱的变化	80
4.3.1.4	光化学衍生条件的优化	83

4.3.2	方法的分析性能参数	90
4.3.2.1	精密度实验 (RSD)	90
4.3.2.2	检出限 (LOD)	90
4.3.2.3	校正曲线与线性范围	91
4.3.2.4	样品加标回收率	93
4.3.3	3,3'-DCB 和 4,4'-MB(2-CA)光化学反应机理探讨	93
4.3.3.1	在线光化学反应-质谱分析结果与讨论	94
4.3.3.2	离线光化学反应-色谱分离-质谱检测结果与讨论	95
4.3	本章小结	106
	第 4 章参考文献	106
第 5 章 拟除虫菊酯类农药的液相色谱分离-在线光化学衍生-荧光测定方法研究及光化学衍生机理初探		108
5.1	引言	108
5.2	实验部分	111
5.2.1	仪器与试剂	111
5.2.2	实验内容与仪器条件	111
5.2.2.1	在线分析测定实验条件的优化	111
5.2.2.2	优化后的在线分析测定实验条件	111
5.2.2.3	样品前处理步骤	112
5.2.2.4	离线光化学反应及其产物的鉴定	112
5.3	结果与讨论	113
5.3.1	HPLC-在线光化学衍生-荧光测定条件的优化	113
5.3.1.1	液相色谱分离条件的优化	113
5.3.1.2	光照后的荧光光谱	113
5.3.1.3	光化学衍生条件的优化	115
5.3.2	方法的分析性能参数	122
5.3.2.1	精密度实验 (RSD)	122
5.3.2.2	检出限	122
5.3.2.3	校正曲线与线性范围	124
5.3.2.4	样品加标回收率	124
5.3.3	光化学衍生机理初探	124
5.4	本章小结	131
	第 5 章参考文献	131
第 6 章 氟喹诺酮类药物的液相色谱分离-在线光化学衍生-荧光测定方法研究及光化学衍生机理初探		134
6.1	引言	134
6.2	实验部分	136
6.2.1	仪器与试剂	136
6.2.2	实验内容与仪器条件	136
6.2.2.1	在线分析测定实验条件的优化	136

6.2.2.2	优化后的在线分析测定实验条件	136
6.2.2.3	样品前处理步骤	137
6.2.2.4	离线光化学反应及其产物的鉴定	137
6.3	结果与讨论	138
6.3.1	HPLC-在线光化学衍生-荧光测定条件的优化	138
6.3.1.1	液相色谱分离条件的优化	138
6.3.1.2	光照前后荧光光谱的变化	138
6.3.1.3	光化学衍生条件的优化	140
6.3.1.3.1	光照时间	140
6.3.1.3.2	光照强度	140
6.3.1.3.3	介质 pH 值	144
6.3.1.3.4	光化学衍生温度	144
6.3.2	方法的分析性能参数	145
6.3.2.1	精密度实验 (RSD)	145
6.3.2.2	检出限	145
6.3.2.3	校正曲线与线性范围	147
6.3.2.4	样品加标回收率	147
6.3.3	光化学衍生机理初探	147
6.4	本章小结	150
第 6 章	参考文献	151
贡献与展望		153
	本研究的贡献	153
	本研究的不足	153
	展望	154
攻读博士学位期间发表的论文		155
致 谢		158

Table of Contents	
ABSTRACT (In Chinese)	I
ABSTRACT (In English)	V
Abbreviation	X
Chapter 1 Preface	1
1.1 Brief introduction	1
1.1.1 Brief introduction to photochemical derivatization	1
1.1.2 Characteristics of photochemical derivatization analysis	1
1.2 Techniques and applications of photochemical derivatization	3
1.2.1 Photochemical derivatization - fluorescence analysis	4
1.2.2 Photochemical derivatization - chemiluminescence analysis	9
1.2.3 Photochemical derivatization - UV/Vis analysis	12
1.2.4 Photochemical derivatization - electrochemical analysis	12
1.3 Mechanism study of photochemical derivatization technique	14
1.4 Objectives and interests of this research	17
1.4.1 Objectives of this research	17
1.4.2 Contents of this research	18
Cited references for chapter 1	18
Chapter 2 Development of programm controlled time/light intensity-online photochemical derivatization device	28
2.1 Brief introduction to photochemical derivatization device	28
2.1.1 Home-made photochemical derivatization device	28
2.1.2 Commercial photochemical derivatization device	29
2.2 Design and development of programm controlled time/light intensity-online photochemical derivatization device	30
2.2.1 Light source	31
2.2.2 Reaction container (reaction tube)	32
2.2.3 Implementation of programm controlled time/light intensity	33
2.2.4 Controlling of derivatization temperature	33
2.3 Research method of online photochemical derivatization technique and its mechanism	34
2.3.1 HPLC online post-column photochemical derivatization - fluorescence detection	34
2.3.2 HPLC-online photochemical reaction - mass spectroscopy detection	34
2.3.3 Offline photochemical derivatization - Identification of photo-product by HPLC-DAD-FLD-MSD	35
2.4 Summary of chapter 2	36
Cited references for chapter 2	36
Chapter 3 Study on determination of sulfa drugs by HPLC -	

online postcolumn photochemical derivatization - fluorescence detection and investigation on mechanism of photochemical derivatization 38

3.1	Introduction	38
3.2	Experimentation	40
3.2.1	Instruments and reagents	40
3.2.2	Experimental design and conditions of instrument.....	42
3.2.2.1	Optimization of conditons for online photochemical derivatization.....	42
3.2.2.2	Optimized conditions for online photochemical derivatization	42
3.2.2.3	Pretreatment procedure of water samples	42
3.2.2.4	Online photochemical reaction of sulfa drugs and identification of their photo-products	43
3.2.2.5	Offline photochemical reaction of sulfa drugs and identification of their photo-products	43
3.3	Results and discussion	44
3.3.1	Optimization of HPLC-online photochemical derivatization - fluorescence detection ...	44
3.3.1.1	Optimization of HPLC seperation conditons	44
3.3.1.2	Fluorescence spectroscopy.....	44
3.3.1.3	Optimization of photochemical derivatization conditions	46
3.3.2	Performance of developed method	52
3.3.2.1	Relative standard deviation (RSD)	52
3.3.2.2	Limit of detection (LOD).....	52
3.3.2.3	Callibration curve and linear range.....	52
3.3.2.4	Recoveries	54
3.3.3	Investigation of photochemical reaction mechanism of SDZ and SPD.....	54
3.3.3.1	Results and discussion of online photochemical reaction- mass spectroscopy detection	55
3.3.3.2	Results and discussion of offline photochemical reaction- mass spectroscopy detection	55
3.3.3.3	Summary of photochemical reaction mechanism of sulfa drugs.....	67
3.4	Summary of chapter 3	67
	Cited references for chapter 3	68

Chapter 4 Study on determination of aromatic amines by HPLC - online postcolumn photochemical derivatization - fluorescence detection and investigation on mechanism of photochemical derivatization 72

4.1	Introduction	72
4.2	Experimentation.....	75
4.2.1	Instruments and reagents	75
4.2.2	Experimental design and conditions of instrument.....	75
4.2.2.1	Optimization of conditons for online photochemical derivatization	75

4.2.2.2	Optimized conditions for online photochemical derivatization	76
4.2.2.3	Pretreatment procedure of water samples	77
4.2.2.4	Online photochemical reaction of aromatic amines and identification of their photo-products	77
4.2.2.5	Offline photochemical reaction of aromatic amines and identification of their photo-products	78
4.2.2.6	Kinetics of photochemical reaction	79
4.3	Results and discussion	79
4.3.1	Optimization of HPLC-online photochemical derivatization - fluorescence detection	79
4.3.1.1	Optimization of HPLC separation conditions	79
4.3.1.2	Changes of absorbance spectroscopy before and after UV irradiation	80
4.3.1.3	Changes of fluorescence spectroscopy before and after UV irradiation	80
4.3.1.4	Optimization of photochemical derivatization conditions	83
4.3.2	Performance of developed method	90
4.3.2.1	Relative standard deviation (RSD)	90
4.3.2.2	Limit of detection (LOD).....	90
4.3.2.3	Calibration curve and linear range.....	91
4.3.2.4	Recoveries	93
4.3.3	Investigation of photochemical reaction mechanism of 3,3'-DCB and 4,4'-MB(2-CA)	93
4.3.3.1	Results and discussion of online photochemical reaction- mass spectroscopy detection.....	94
4.3.3.2	Results and discussion of offline photochemical reaction- mass spectroscopy detection	95
4.3	Summary of chapter 4.....	106
	Cited references for chapter 4	106

Chapter 5 Study on determination of pyrethroid pesticides by HPLC - online postcolumn photochemical derivatization - fluorescence detection and primary investigation on mechanism of photochemical derivatization 108

5.1	Introduction	108
5.2	Experimentation.....	111
5.2.1	Instruments and reagents	111
5.2.2	Experimental design and conditions of instrument.....	111
5.2.2.1	Optimization of conditions for online photochemical derivatization	111
5.2.2.2	Optimized conditions for online photochemical derivatization	111
5.2.2.3	Pretreatment procedure of water samples	112
5.2.2.4	Offline photochemical reaction of pyrethroid pesticides and identification of their photo-products	112
5.3	Results and discussion	113
5.3.1	Optimization of HPLC-online photochemical derivatization - fluorescence detection	113
5.3.1.1	Optimization of HPLC separation condition.....	113
5.3.1.2	Fluorescence spectroscopy after UV irradiation	113
5.3.1.3	Optimization of photochemical derivatization conditions	115
5.3.2	Performance of developed method	122
5.3.2.1	Relative standard deviation (RSD)	122
5.3.2.2	Limit of detection (LOD).....	122

5.3.2.3	Calibration curve and linear range.....	124
5.3.2.4	Recoveries	124
5.3.3	Primary investigation of photochemical reaction mechanism of pyrethroids.....	124
5.4	Summary of chapter 5.....	131
	Cited references for chapter 5	131
Chapter 6 Study on determination of fluoroquinolones by HPLC - online postcolumn photochemical derivatization - fluorescence detection and primary investigation on mechanism of photochemical derivatization		134
6.1	Introduction	134
6.2	Experimentation.....	136
6.2.1	Instruments and reagents	136
6.2.2	Experimental design and conditions of instrument.....	136
6.2.2.1	Optimization of conditons for online photochemical derivatization	136
6.2.2.2	Optimized conditions for online photochemical derivatization	136
6.2.2.3	Pretreatment procedure of water samples	137
6.2.2.4	Offline photochemical reaction of enoxacin and identification of their photo-products	137
6.3	Results and discussion	138
6.3.1	Optimization of HPLC-online photochemical derivatization - fluorescence detection ...	138
6.3.1.1	Optimization of HPLC seperation conditon.....	138
6.3.1.2	Changes of absorbane spectroscopy before and after UV irradiation	138
6.3.1.3	Optimization of photochemical derivatization conditions	140
6.3.2	Performance of developed method	145
6.3.2.1	Relative standard deviation (RSD)	145
6.3.2.2	Limit of detection (LOD).....	145
6.3.2.3	Callibration curve and linear range.....	147
6.3.2.4	Recoveries	147
6.3.3	Primary investigation of photochemical reaction mechanism of enoxacin	147
6.4	Summary of chapter 6.....	150
	Cited references for chapter 6	151
Conclusions and perspectives		153
	Conclusions of this research.....	153
	Shortages of this research.....	153
	Perspectives	154
Published articles		155
Acknowledgements		158

图目录

图 1.1 光化学反应的类型 ^[4,5]	2
图 1.2 典型 FI-PCD-CL 实验装置示意图 ^[94]	10
图 1.3 典型 HPLC-PCD-CL 实验装置示意图 ^[95]	10
图 1.4 Tamoxifen 及其光化学反应产物结构 ^[65]	14
图 1.5 Demoxepam 及其光化学反应产物结构 ^[37]	15
图 1.6 Diclofenac 及其光化学反应产物结构 ^[70]	15
图 1.7 Aflatoxin B1 及其光化学产物的结构 ^[53]	15
图 1.8 Cyclofenil 及其可能的光化学反应产物 ^[136]	16
图 1.9 利谷隆的光化学降解反应途径 ^[124]	16
图 2.1 PTFE 材料的透光率 (壁厚 0.075mm) ^[14]	33
图 2.2 HPLC 柱后在线光化学衍生-荧光测定系统示意图.....	34
图 2.3 HPLC-在线光化学反应-质谱分析系统示意图.....	35
图 2.4 柱前离线光化学衍生-HPLC-DAD-FLD-MSD 分析系统.....	35
图 3.1 磺胺类药物的通用结构式.....	38
图 3.2 磺胺组分的荧光光谱.....	45
图 3.3 不同光强及光照时间对 SGN 荧光信号的影响.....	48
图 3.4 不同光强及光照时间对 SA 荧光信号的影响.....	48
图 3.5 不同光强及光照时间对 SDZ 荧光信号的影响.....	49
图 3.6 不同光强及光照时间对 SPD 荧光信号的影响.....	49
图 3.7 不同光强及光照时间对 SMMX 荧光信号的影响.....	50
图 3.8 不同光强及光照时间对 SMX 荧光信号的影响.....	50
图 3.9 不同光强及光照时间对 SDM 荧光信号的影响.....	51
图 3.10 采用程序控制光强衍生、单一光强 (灯电压 180V) 衍生、未衍生的色谱图比较.....	51
图 3.11 SDZ 在线光化学反应产物的 ESI-MS 图.....	55
图 3.12 SPD 在线光化学反应产物的 ESI-MS 图.....	55
图 3.13 SDZ 光照 60s 后的紫外吸收色谱图 (270nm).....	58
图 3.14 SDZ 光照 60s 后的荧光色谱图 (270nm).....	58
图 3.15 SDZ 光照 60s 后产物的吸收与荧光光谱.....	58
图 3.16 SDZ 光照 60s 后的总离子流 (TIC) 色谱与一级质谱图.....	59
图 3.17 图 3.16-B 中 m/z 187.1 的二级质谱图.....	60
图 3.18 图 3.16-C 中 m/z 251.1 的二级质谱图 (母体).....	60
图 3.19 图 3.16-D 中 m/z 251.1 的二级质谱图.....	60
图 3.20 2-氨基嘧啶的荧光色谱图.....	61
图 3.21 2-氨基嘧啶的荧光激发和发射光谱.....	61
图 3.22 SDZ 光化学反应产物与途径.....	61
图 3.23 SPD 光照 60s 后的紫外吸收色谱图 (270nm).....	63
图 3.24 SPD 光照 60s 后的荧光色谱图 (270nm).....	63
图 3.25 SPD 光照 60s 后产物的吸收与荧光光谱.....	63
图 3.26 SPD 光照 60s 后的总离子流 (TIC) 色谱与质谱图.....	64

图表目录

图 3.27 光化学反应产物的二级质谱图	65
图 3.28 2-氨基吡啶的荧光色谱图	66
图 3.29 2-氨基吡啶的荧光激发和发射光谱	66
图 3.30 SPD 光化学反应产物与途径	67
图 4.1 光照前后吸收光谱的变化 (光照时间 34s, 进样浓度 5 μ g/mL)	81
图 4.2 光照前后荧光光谱的变化 (光照时间 34s, 进样浓度 5 μ g/mL)	82
图 4.3 不同光强及光照时间对 BNZ 荧光信号的影响	84
图 4.4 不同光强及光照时间对 4,4'-DDM 荧光信号的影响	84
图 4.5 不同光强及光照时间对 3,3'-DMB 荧光信号的影响	85
图 4.6 不同光强及光照时间对 3,3'-DM-4,4'-DDM 荧光信号的影响	85
图 4.7 不同光强及光照时间对 2-NA 荧光信号的影响	86
图 4.8 不同光强及光照时间对 4-ABP 荧光信号的影响	86
图 4.9 不同光强及光照时间对 3,3'-DCB 荧光信号的影响	87
图 4.10 不同光强及光照时间对 4,4'-MB(2-CA) 荧光信号的影响	87
图 4.11 光照前后混合标准进样色谱图 (管长: 2.0m, 进样浓度: 5.0 μ g/mL)	88
图 4.12 乙酸浓度对 3,3'-DCB 荧光信号的影响	89
图 4.13 乙酸浓度对 4,4'-MB(2-CA) 荧光信号的影响	89
图 4.14 温度对各组分荧光信号的影响	90
图 4.15 3,3'-DCB 在线光化学反应产物的 ESI-MS 图	94
图 4.16 3,3'-DCB 可能的光化学反应机理	95
图 4.17 4,4'-MB(2-CA) 可能的光化学反应机理	95
图 4.18 BNZ 和 4,4'-DDM 光照前的总离子流色谱与质谱图	98
图 4.19 3,3'-DCB 光照前后色谱质谱图 (光照时间 20s)	99
图 4.20 3,3'-DCB 光照后 GC/MS 色谱质谱图 (光照时间 20s)	100
图 4.21 4,4'-MB(2-CA) 光照前后色谱质谱图 (光照时间 20s)	101
图 4.22 3,3'-DCB 光化学产物 BNZ 荧光强度随光照时间的变化曲线	103
图 4.23 4,4'-MB(2-CA) 光化学产物 4,4'-DDM 荧光强度随光照时间的变化曲线	103
图 4.24 3,3'-DCB 光降解一级反应动力学模拟曲线	105
图 4.25 4,4'-MB(2-CA) 光降解一级反应动力学模拟曲线	105
图 5.1 光照后各组分的荧光光谱 (光照时间 42s, 进样浓度 1.0 μ g/mL)	114
图 5.2 光化学衍生前后色谱图比较	116
图 5.3 不同光强及光照时间对 FC 荧光信号的影响	117
图 5.4 不同光强及光照时间对 FP 荧光信号的影响	117
图 5.5 不同光强及光照时间对 λ -CH 荧光信号的影响	118
图 5.6 不同光强及光照时间对 DL 荧光信号的影响	118
图 5.7 不同光强及光照时间对 PV 荧光信号的影响	119
图 5.8 不同光强及光照时间对 FC 荧光信号的影响	119
图 5.9 不同光强及光照时间对 PM 荧光信号的影响	120
图 5.10 不同光强及光照时间对 BF 荧光信号的影响	120
图 5.11 乙酸浓度对荧光信号的影响	121
图 5.12 温度对各组分荧光信号的影响	122

图表目录

图 5.13 BF 离线光照后的色谱质谱图	126
图 5.14 BF 光降解产物 I 的荧光发射谱图	127
图 5.15 光降解产物 II 的荧光发射谱图	127
图 5.16 BF 可能的光化学降解产物	128
图 5.17 联苯菊酯、甲氰菊酯、胺菊酯分子结构对比	128
图 5.18 胺菊酯光照前后的紫外与荧光色谱图	129
图 5.19 甲氰菊酯光照前后的紫外与荧光色谱图	129

图 6.1 光照前后荧光光谱的变化 (光照时间 42s, 进样浓度 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	139
图 6.2 不同光强及光照时间对 ENO 荧光信号的影响	141
图 6.3 不同光强及光照时间对 OFL 荧光信号的影响	141
图 6.4 不同光强及光照时间对 CIP 荧光信号的影响	142
图 6.5 不同光强及光照时间对 ENR 荧光信号的影响	142
图 6.6 不同光强及光照时间对 SAR 荧光信号的影响	143
图 6.7 光化学衍生前后色谱图比较	143
图 6.8 乙酸浓度对荧光信号的影响	144
图 6.9 温度对各组分荧光信号的影响	145
图 6.10 ENO 的光化学降解产物	148
图 6.11 ENO 离线光照后的色谱质谱图	149
图 6.12 ENO 的荧光发射光谱	150
图 6.13 产物 P1 的荧光发射光谱	150

表目录

表 1.1 在线光化学衍生-荧光分析法应用	6
表 1.2 在线光化学衍生-化学发光分析法应用	11
表 1.3 在线光化学衍生-紫外可见分光光度法应用	12
表 1.4 在线光化学衍生-电化学分析法应用	13

表 2.1 典型的实验室自制在线光化学反应装置主要参数	29
表 2.2 商品化光化学反应装置参数比较	30

表 3.1 文献报道的光化学衍生测定磺胺类化合物组分	39
表 3.2 拟研究磺胺组分的信息	41
表 3.3 光化学反应器时间程序的设定	42
表 3.4 在线检测时的质谱条件 (Trap VL)	43
表 3.5 离线实验时的质谱条件	44
表 3.6 各组分的最大激发和发射波长	46
表 3.7 无样品基质干扰时的分析性能参数	53
表 3.8 方法的加标回收率及精密度	54

表 4.1 拟研芳香胺组分的信息	74
表 4.2 光化学反应器时间程序的设定	76

图表目录

表 4.3 各组分的最大激发和发射波长	77
表 4.4 在线检测时的质谱条件	77
表 4.5 离线实验时的质谱条件	78
表 4.6 离线实验时的气相色谱-质谱条件	79
表 4.7 各组分光照前、光照后荧光的最大激发和发射波长 (nm)	80
表 4.8 方法的分析性能参数	92
表 4.9 方法的加标回收率及精密度	93
表 4.10 3,3'-DCB 光化学反应的 k_n 值拟合结果	104
表 4.11 4,4'-MB(2-CA)光化学反应的 k_n 值拟合结果	104
表 5.1 拟除虫菊酯类农药组分的信息	110
表 5.2 离线实验时优化后的质谱条件	112
表 5.3 光照后各组分的最大激发和发射波长	115
表 5.4 方法的分析性能参数	123
表 5.5 方法的加标回收率及精密度	124
表 5.6 菊酯组分光照后的荧光特性推测	130
表 6.1 拟研究 FQs 组分的信息	135
表 6.2 离线实验时优化后的质谱条件	137
表 6.3 各组分光照前、光照后荧光的最大激发和发射波长 (nm)	140
表 6.4 无样品基质干扰时的分析性能参数	146
表 6.5 方法的加标回收率及精密度	147

摘要

光化学衍生 (photochemical derivatization, PCD) 分析法是基于光化学反应而建立的一类分析方法。它以其独特的衍生方式与传统的荧光、化学发光、紫外-可见、电化学等检测方法相结合,提高了原有方法的灵敏度与选择性,极大地拓展了传统检测方法的应用范围,在药物、复杂生物样品、环境样品分析测定等方面得到广泛应用。然而,已报道的光化学衍生方法中的光化学衍生装置比较简易,难于满足液相色谱柱后在线衍生对多种组分同时测定的需要;另一方面,大多分析工作者主要是从“表面”去优化光化学衍生的条件(如光化学衍生时间、反应介质如pH值、衍生温度等),很少有研究者去深入探讨光化学衍生“背后”涉及的机理,如中间产物的分子结构,特别是“活性产物”分子(即具有荧光或化学发光特性、有电化学活性)结构的鉴定、“活性产物”分子的稳定性、光化学反应的途径等,而这些研究对于光化学衍生分析方法的建立有重要的理论指导意义。本研究针对以上研究的不足,研制了“程序控制时间/光强-在线光化学衍生装置”,以满足液相色谱在线光化学衍生同时测定多种光化学行为差异较大组分的需要,建立了4种基于此技术的液相色谱在线光化学衍生-荧光测定方法,并在此基础上,对这4类典型目标物的光化学反应产物进行鉴定,推测这些物质的光化学反应机理,主要的内容与结果如下:

(1) 设计与研制了“程序控制时间/光强-在线光化学衍生装置”,其特点在于:通过控制时间系列下衍生光源强度的变化,可以实现对多种光化学行为差异较大组分的同时分析测定,并能达到较好的灵敏度;光强可调后,光化学反应管可缩短,减少了死体积,可减小色谱峰变宽。

(2) 建立了液相色谱分离-在线光化学衍生-荧光法测定7种磺胺类抗生素的新型分析方法。方法采用C18分离柱,用乙腈和水为流动相进行梯度洗脱,运用“程序控制时间/光强-在线光化学衍生装置”对目标化合物进行在线光化学衍生后用荧光检测器检测。方法主要优化了色谱分离条件、荧光检测波长、光化学衍生时间、光照强度等主要参数。“程序控制时间/光强-在线光化学衍生装置”使自身强荧光组分磺胺胍和磺胺,自身无荧光组分磺胺嘧啶、磺胺吡啶和磺胺-6-甲氧嘧啶,自身弱荧光组分磺胺甲基异噁唑和磺胺二甲氧嘧啶可一次进样同时分

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.