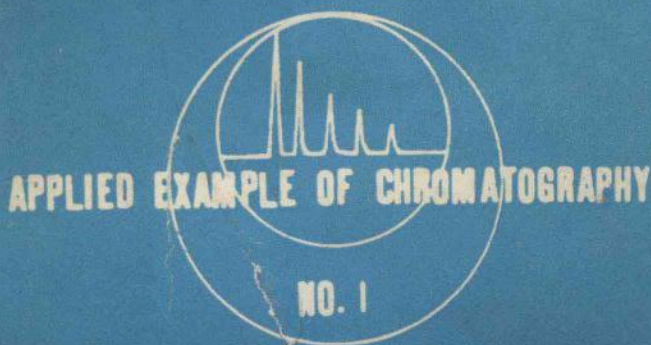


色谱应用实例

第一集

詹益兴 主编



湖南科学技术出版社

内 容 简 介

色 谱 应 用 实 例

主编：詹益兴

编者：王增盛 陈貽文 章 满

周继红 周召南 周 全

黄 晓 常 侃 钟帼雄

周绍联 余莉英 余曼丽

ISBN 7-5357-0200-0
湖南科学技术出版社

内 容 简 介

色 谱 应 用 实 例

本书收编了国内外众多典型的色谱应用实例和色谱标准等。取材新颖，方法先进，内容实用，是色谱工作者一本必备的方法工具书。

本书尤适合于从事具体分析化学工作的科技人员使用，也可供大专院校的分析化学、石油化工、医药卫生、食品环保以及相关专业的师生参考。

编 章 文 颖 潮 盛 王 香 露
全 周 南 昏 周 珍 维 周
群 群 特 副 常 群 黄
丽 曼 余 英 陈 余 群 瑶 周

色 谱 应 用 实 例

(第一集)

主 编：詹益兴

责任编辑：罗盛祖

*

湖南科学技术出版社出版发行

(长沙市展览馆路3号)

长沙政治军官进修学院印刷厂印刷

*

1991年2月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：13.5 字数：318,000

印数：1—4,000

ISBN7—5357—0890—0

TQ·13 定价：6.85元

前 言

色谱法以其分离效能高、分析速度快和适用范围广等特点，使其迅速成为定性定量分析和物化性能测试的必不可少手段。当今色谱技术应用领域之广、发展速度之快，令人惊叹不已。

为促进色谱科学技术的发展，为适应分析测试人员的需要，我们根据色谱科技工作的现状，结合自身实际工作的体会，特编写本书奉献给读者。

为了有助于从事具体色谱工作的科技人员能更快更好地应用色谱技术、建立简便易行和准确可靠的分析测试方法，本书以介绍典型色谱应用实例为其主要内容；为了有利于尽快实现色谱技术的规范化和标准化，书中还编入了有关色谱标准。

本书内容除了选自我们自己的工作成果外，还大量取材于国内外近十年来在色谱领域中的新成就。第一章至第四章介绍了石油化工、医药卫生、食品环保以及有关领域的众多典型分析实例和测试方法，第五章和附录中编入有关色谱标准和法定计量单位等。

鉴于我们水平有限，书中不妥和错误之处在所难免，敬请读者不吝指正。

詹益兴

目 录

第一章 石油化工 (1)

(001 + 1) 气相色谱法分析山苍子油 (1)

(001 + 2) 气相色谱法分析苯二甲腈 (6)

(001 + 3) 气相色谱测二甲苯氮氧化尾气 (12)

(011 + 4) 气相色谱法分析四氯苯二甲腈 (17)

(011 + 5) 相同条件测氯丙烯和环氧氯丙烷 (22)

(001 + 6) 丙烯氯化物折光指数与含量关系 (25)

(011 + 7) 气相色谱法分析石油库逸出气 (29)

(011 + 8) 指数薄涂柱性能及已二酸分析 (32)

(001 + 9) 薄涂柱气相色谱法分析甲胺磷 (34)

(011 + 10) 均相催化气相色谱测痕量氟离子 (36)

(011 + 11) 均相催化气相色谱法分析铅 (38)

(011 + 12) 均相催化气相色谱测痕量铁 (40)

(011 + 13) 均相催化气相色谱法测定铜 (42)

(011 + 14) 气相色谱法测定TNT及杂质 (44)

(011 + 15) 液相色谱法测定硝胺火药 (46)

(001 + 16) 气相色谱法分析气体 (49)

(011 + 17) 气相色谱法分析石油和石蜡 (52)

(011 + 18) 气相色谱法分析含氧有机物 (58)

(011 + 19) 气相色谱法分析含硫有机物 (68)

(011 + 20) 气相色谱法分析含氮有机物 (69)

(001 + 21) 色谱法分析芳烃及其卤代物 (72)

(001 + 22) 气相色谱法分析脂烃及卤代物 (77)

(011 + 23) 气相色谱法分析有机溶剂 (80)

(011 + 24) 色谱法分析农药混合物 (83)

(011 + 25) 顶空气相色谱分析 (92)

参考文献	(97)
------	--------

第二章 医药卫生 (98)

2—1 液相色谱法测定维生素A	(98)
2—2 液相色谱测定维生素B ₁ 及磷酸酯	(100)
2—3 液相色谱法测定B ₆ 拟维生素	(102)
2—4 液相色谱法测定维生素E	(104)
2—5 气相色谱测定维生素K ₁ 及衍生物	(106)
2—6 液相色谱法测定多种维生素	(109)
2—7 气相色谱法分析兴奋剂	(109)
2—8 气相色谱法测定咖啡碱	(116)
2—9 气相色谱法测定维乐塞辛	(118)
2—10 气相色谱法测定烟碱及其代谢物	(120)
2—11 气相色谱法分析抗精神病药	(123)
2—12 气相色谱法分析抗抑郁病药	(124)
2—13 气相色谱法分析抗惊厥病药	(126)
2—14 色谱法分析抗癫痫病药	(127)
2—15 色谱法测苯妥因及代谢物	(128)
2—16 LC-GC测人体内大麻代谢物	(131)
2—17 气相色谱法测生物样中 5-FU	(134)
2—18 液相色谱法测定皮质醇	(136)
2—19 液相色谱法测血浆中 8-MOP	(138)
2—20 色谱法分析血中药物	(140)
2—21 色谱法分析青霉素	(143)
2—22 气相色谱法测定卤醚醇	(144)
2—23 气相色谱法测定右旋吗啡胺	(146)
2—24 气相色谱法测定硫平醛	(148)
2—25 气相色谱法测噻嗪希西妥	(150)
2—26 气相色谱法测定甲基吗啡	(152)
2—27 液相色谱测定复方对乙酰氨基酚	(154)
2—28 液相色谱法测定增效联磺片	(156)
2—29 色谱法分析生物醇酸酯	(157)

2—30	液相色谱法分析碳水化合物	(161)
2—31	色谱法分析氨基酸	(162)
2—32	液相色谱法分析多肽	(165)
2—33	液相色谱法分析蛋白质	(167)
2—34	液相色谱法分析核酸	(170)
	参考文献	(172)

第三章 食品环保 (174)

3—1	衍生气相色谱法分析总甜菊甙	(174)
3—2	衍生气相色谱测蔬菜中草酸	(181)
3—3	气相色谱测食品中山梨酸等组分	(183)
3—4	气相色谱测葡萄籽油中脂肪酸	(185)
3—5	气相色谱测油菜籽中脂肪酸	(186)
3—6	液相色谱法分析豆油	(187)
3—7	气相色谱法分析猪油	(188)
3—8	气相色谱法分析柠檬油	(189)
3—9	液相色谱法分析食品中糖类	(189)
3—10	液相色谱法分析食品添加剂	(190)
3—11	顶空色谱法分析香蕉挥发性组分	(191)
3—12	顶空色谱测可口可乐中挥发性组分	(191)
3—13	气相色谱法分析柠檬汁	(192)
3—14	色谱法测柠檬汁可吹扫有机物	(193)
3—15	色谱法测冰冻桔汁可吹扫有机物	(193)
3—16	液相色谱法分析饮料中糖类	(194)
3—17	液相色谱法控制分析酒类质量	(195)
3—18	气相色谱法分析杂醇油标样	(195)
3—19	气相色谱测苏格兰酒中杂醇油	(196)
3—20	气相色谱法分析威士忌酒	(197)
3—21	气相色谱测啤酒可吹扫有机物	(197)
3—22	顶空色谱法分析啤酒	(198)
3—23	顶空色谱法分析雷司令酒	(199)
3—24	气相色谱测白兰地中氨酯	(200)

3—25	气相色谱测葡萄酒中二甘醇	(200)
3—26	气相色谱测葡萄酒中甘油	(201)
3—27	气相色谱测BHC和DDT残留量	(202)
3—28	气相色谱测除草醚残留量	(214)
3—29	色谱法测二氯苯醚菊酯残留量	(217)
3—30	色谱法测有机磷农药残留量	(222)
3—31	酶抑制TLC法测甲胺磷残留量	(228)
3—32	薄层色谱法测巴丹及残留量	(232)
3—33	薄层色谱测百菌清等残留量	(242)
3—34	气相色谱法分析菜籽油中农药	(249)
3—35	气相色谱法测水中氯化杀虫剂	(250)
3—36	气相色谱法分析水中卤代烃	(251)
3—37	气相色谱法测水中氯化二羟喹	(251)
3—38	气相色谱法测水中甲基异龙脑	(252)
3—39	衍生气相色谱测水中除草剂	(252)
3—40	气相色谱法测水中杀草强	(253)
3—41	气相色谱法测水中硝酸盐氮	(256)
3—42	气相色谱测大气中微量腈化物	(258)
3—43	气相色谱法测定大气中卤代烃	(260)
3—44	衍生色谱测大气中醛类物质	(261)
3—45	气相色谱分析沉积物中农药	(262)
3—46	气相色谱分析菲等污染指示物	(263)
3—47	色谱法测二氯苯等五种污染物	(264)
3—48	色谱法测二氯苯等八种污染物	(264)
3—49	色谱法测二氯苯等十五种污染物	(265)
3—50	色谱法测二氯苯等二十种污染物	(266)
参考文献		(268)

第四章 色谱方法 (270)

4—1	色谱数据曲线拟合法	(270)
4—2	色谱峰高流出规律及应用探讨	(281)
4—3	气相色谱法测定比表面	(289)

4—4 高斯曲线一点法计算比表面	(299)
参考文献	(312)

第五章 色谱标准

5—1 气相色谱固定液分类和命名(GB2921—82)	(314)
5—2 色谱载体比面积的测定方法(GB2922—82)	(324)
5—3 气相色谱固定液极性常数测试方法 (HG3—1416—82) ...	(330)
5—4 气相色谱用载体有效塔板数的测定 (HG3—1467—82) ...	(331)
5—5 气相色谱法术语(GB4946—85)	(334)
5—6 气相色谱分析法标准格式(GB2307—85)	(355)
5—7 气相色谱法测定运行中变压器油的水分(GB7601—87)	(363)
5—8 液相色谱法术语——柱液相色谱法和平面色谱法(GB9008—88)	(366)

附 录

FL—1 中华人民共和国法定计量单位	(401)
FL—2 化学化工常用计量单位	(405)
FL—3 标点符号用法	(412)

第一章 石油 化工

1-1 气相色谱法分析山苍子油^(1,2)

山苍树学名山鸡椒[Litsea Cubeba(Lour) Pers (L. citrata BI)], 樟科木姜子属植物, 广泛分布于我国江南各丘陵地和山区, 山苍子油系其果实精油, 可用于制取柠檬醛、紫罗兰酮、维生素A等多种香料和药物, 是一种重要的工业原料。以往对山苍子油的综合利用不多, 主要用于外销, 其年出口值属外贸首位的二十七种土畜产品之一。

本方法所选用的聚乙二醇20M+有机皂土、SE-31+有机皂土以及聚乙二醇6000等三种柱子对精油组分都有较为理想的分离效果。通过在数种不同极性柱上对山苍子油各组分保留行为的考察及有关物性测定, 鉴别出十八个组分。其中, 乙酸乙酯、 β -蒎烯、甲正庚基酮是从湖南山苍子油中新鉴别出的组分。此外, 还测定了各组分的保留指数, 为定性分析提供了有用的参考数据。在定量方面, 对几种定量方法作了比较, 测定了定量方法的精密度和准确度等。

一、色谱条件

1. 仪器设备

鲁南分析仪器厂产SP-501型气相色谱仪, FID 检测器。

2. 柱子选择

山苍子油组成复杂, 性质不稳定, 沸程宽, 其中有不少是同系物。因此, 要求填充柱具有高的分离效能; 选择工作中, 用

根据固定液麦克雷诺兹常数,试用了多种极性范围的固定液(见表1-1-1)。选出了三种分离效能比较理想的色谱柱,各柱填料组成如下:

柱a: 4%聚乙二醇20M + 4%有机皂土涂于60~80目上试102白色载体上, 1米×4毫米不锈钢盘形柱。

柱b: 3%SE-31(即甲基乙烯基硅氧烷)+3%有机皂土涂于60~80目上试102白色酸洗载体上, 1米×4毫米不锈钢盘形柱。

柱c: 5%聚乙二醇6000涂于60~80目上试101白色酸洗载体上, 1米×4毫米不锈钢盘形柱。

表1-1-1 有关固定液麦克雷诺兹常数

固 定 液		麦克雷诺兹常数				
中 文 名 称	英 文 名 称	X'	Y'	Z'	U'	S'
甲基乙烯基硅氧烷	SE-31	16	54	45	65	43
甲基硅橡胶	E-301	15	56	44	66	40
聚丙二醇己二酸酯G-40	Paraplex G-40	288	459	355	528	457
聚二乙二醇二酸酯	PEGAlipate	378	603	460	655	658
聚乙二醇6000	Carbowax 6000	322	540	369	577	512
聚乙二醇20M	Carbowax 20M	322	538	368	572	510

当载气N₂为45毫升/分, H₂为40毫升/分, O₂为250毫升/分和汽化为210℃时, 进样于柱a, 柱温为50~190℃程序升温。得到如图1-1-1所示的流出曲线。

二、定性分析

在所选用的三种柱子上, 根据保留参数和标准物添加法对试样组分峰进行了鉴别。同时, 采用了分段恒温程序升温等方法进行了多次验证。从表1-1-1麦克雷诺兹常数看出, 所选用的固定液其极性有很大差别, 故其定性结果比较可靠。个别

表1-1-2 有关组分及其物理性质和保留参数

峰号	组分名称	分子式	折光率 n_D^{20}	比旋度 $(\alpha)_D^{20}$	比重 d_4^{20}	I_a	I_b
1	乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	1.37005		0.9033	818.7	819.4
2	未知					902	
3	未知						
4	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	1.4738	+26°4'	0.8582	946.4	903.0
5	蒎烯	$C_{10}H_{16}$				979.7	921.4
6	β -蒎烯	$C_{10}H_{16}$		-19°22'		1019	952.1
7	未知					1060	
8	柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	1.4739	+120°24'	0.8402	1082	1040
9	对-聚伞花素	$C_{10}H_{14}$	1.4904		0.8570	1126	1143
10	β -甲基庚烯酮	$C_8H_{14}O$	1.4445		0.8500	1167	1372
11	未知					1237	
12	甲正庚基酮	$C_8H_{16}O$	1.4175		0.8188	1260	1323
13	未知					1284	
14	香草醛	$C_{10}H_{10}O$	1.4551	+10°11'	0.8550	1311	1471
15	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	1.4627	+6°26'	0.8700	1360	1471
16	α -a-异胡薄荷醇	$C_{10}H_{18}O$	1.4723	+40°45'	0.9100	1365	1447
17	未知						
18	柠檬醛-b	$C_{10}H_{16}O$	1.4888		0.8910	1458	1618
19	α -松油醇	$C_{10}H_{18}O$	1.4819	+100°30'	0.9475	1458	1447
20	柠檬醛-a	$C_{10}H_{16}O$	1.4888		0.8910	1503	1684
21	香草醇	$C_{10}H_{20}O$	1.4602		0.8620	1570	1600
22	香叶醇	$C_{10}H_{18}O$	1.4766		0.8894	1611	1684

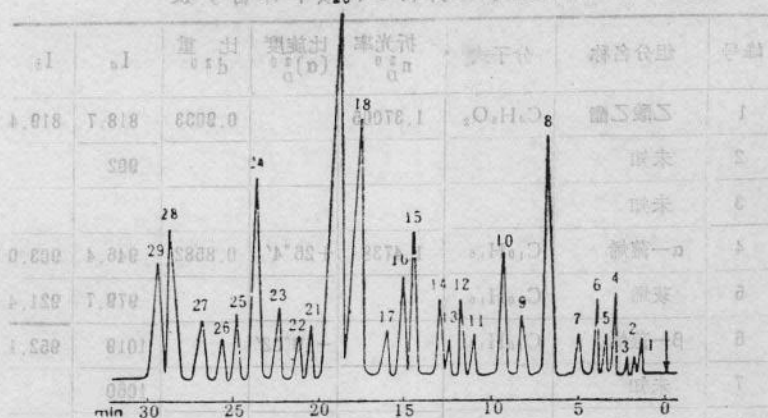


图 1-1-1

组分还测定了它们的物性参数，例如：比旋度、比重等。现将初步定性结果列于表 1-1-2。大部分组分与文献报道是一致的，但从湖南山苍子油中新鉴别出了乙酸乙酯、 β -蒎烯、甲正庚基酮三个组分，经与文献⁽¹⁾比较其保留值都能吻合（举例见表 1-1-3）。为了给山苍子油的分析提供一套定性数据，测定了程序升温时各组分峰的 Kovats 指数，其数值见表 1-1-2。

续表 1-1-2

峰号	组分名称	分子式	折光率 n_D^{20}	比旋度 $(\alpha)_D^{20}$	比重 d_4^{20}	I_a	I_b
23	黄樟油素	$C_{10}H_{10}O$	1.5383		1.1000	1637	1618
24	未知						
27							
28	丁香酚	$C_{10}H_{12}O_2$	1.5439		1.0664		

备注：1. I_a 、 I_b 分别代表程序升温条件下组分在柱 a、柱 b 的保留指数；

2. 在本实验条件下，樟脑出峰位置与香草醛相同。

表1-1-3 鉴定组分相对保留值与文献值比较

化合物名称	α -蒎烯	蒎烯	β -蒎烯	柠檬烯
文献相对保留值 (1)	0.44	0.56	0.70	1.00
测得相对保留值	0.46	0.56	0.69	1.00

三、定量分析

本定量分析的主要样品对象是分馏精制产物——柠檬醛，其中仅含 2~3 种杂质组分，因此，其定量分析于恒温条件下进行。柱温为 84℃，汽化 210℃， N_2 为 45 毫升/分， H_2 为 40 毫升/分， O_2 为 250 毫升/分，氢焰检测器。

以色谱标样配制了多种浓度范围的样品，分别用归一法、内标法、外标法等几种方法进行了定量分析（以峰高作定量参数），给出了各方法的定量精密度和准确度，其定量标准偏差一般小于 1.1%（取置信水平为 0.95）， t 的实验值 (t_{exp}) 均小于判别值 ($t_{a.f}$)；定量可靠性的有关数据举例见表 1-1-4。

表1-1-4 定量精密度和准确度

定量方法	样品含量 (柠檬醛%)	测量值 (%)	标准差 (%)	变异系数 (%)	实验 t 值 t_{exp}	判别值 $t_{a.f}$
归一法		79.47	0.65	0.82	0.34	
内标法	79.57	79.35	0.89	1.12	1.00	2.78
外标法		79.83	0.97	1.22	0.60	

表1-1-5 有关组分最小检出量

组 分 名 称		柠檬烯	柠檬醛b	柠檬醛a	香草醇	香叶醇	黄樟油素
测定结果	程序升温	2.04	2.66	2.65	2.67	2.02	5.96
10 ⁻⁹ 克	温恒84℃	3.91	11.91	15.83	18.39		19.60
备 注		表中数据为在柱 a 上的五次测量均值					

从表中看出,在本实验条件下,各定量方法的精密度和准确度都能满足要求;有关组分的最小检出量见表1-1-5。

四、有关说明

1. 山苍子油性很不稳定,贮存时间过长或温度过高都会发生变质,使挥发性组分减少,芳香气味减弱,颜色变深,粘度增大;变质油流出峰数比新鲜油流出峰数明显增多。

2. 本定性工作主要依据在不同极性柱上和不同实验条件下观察组分的保留性质,定性结果一般是可靠的。但因缺少某些标准纯物质对照,所以有些组分峰未能予以鉴别。

1-2 气相色谱法分析苯二甲腈^(3,4)

间苯二甲腈是百菌清的中间体,也是其他有机化工的重要原料之一。间苯二甲腈系以间二甲苯为原料,经氮氧化反应而成,间二甲苯原料中含有甲苯、乙苯、对二甲苯和邻二甲苯等杂质,因此所得的间苯二甲腈产品中往往含有多种杂质组分。本研究建立了快速简便、准确可靠测定间苯二甲腈及有关组分的分析方法。

一、间苯二甲腈分析方法

在非极性柱、弱极性柱、极性柱以及多种混合柱上,考察了间苯二甲腈产品组分的层析表现后,得到以下两种比较理想的色谱分析方法。

1. 气相色谱法之一

(1) 分析条件

仪器: 具有氢焰检测器的气相色谱仪

柱子: 长1米, 内径3毫米不锈钢柱

填料: 4%有机皂土+4%聚乙二醇20M涂于60~80目上

试101白色载体上

温度：汽化180℃，柱子150℃，检测170℃

流速：N₂ 为 45 毫升/分，H₂ 为 80 毫升/分，O₂ 为 250 毫升/分

试样：称取 0.05 克 间苯二甲腈产品溶解于 1 毫升丙酮中，进样 1 微升左右。

(2) 定性分析

在上述色谱条件下，得到如图 1-2-1 所示的色谱流出曲线。用保留值法定性，在几种不同极性柱上与已知标准纯物质进行比较，在此分析条件下各流出峰的定性结果见表 1-2-1。

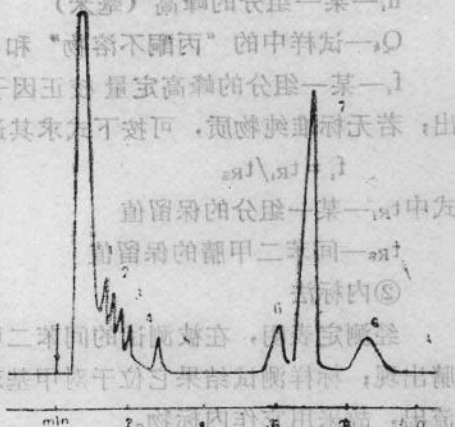


图 1-2-1

表 1-2-1 在有机皂土和聚乙二醇混合柱上的定性结果

峰 号	1	2	3	4	5	6	7	8
组 分 名 称	苯甲腈	邻甲基苯腈	间甲基苯腈	对甲基苯腈	苯乙腈 (内标)	对二甲腈	间二甲腈	邻二甲腈
相对保留值	0.06	0.10	0.11	0.19	0.30	0.91	1.00	1.30

(3) 定量分析

本测定做过内标法和归一法的定量比较，两者的定量结果一致，其精密度和准确度均能满足定量分析要求；常规分析采用归一法比较简便。

① 峰高归一法

$$Q_i\% = \frac{h_i f_i}{\sum h_i f_i} (100\% - Q_k\%)$$

式中 Q_i —某一组分的百分含量

h_i —某一组分的峰高(毫米)

Q_s —试样中的“丙酮不溶物”和水分等百分含量之和

f_i —某一组分的峰高定量校正因子,用标准纯物质实测求出;若无标准纯物质,可按下式求其近似值。

$$f_i = t_{R_i} / t_{R_s}$$

式中 t_{R_i} —某一组分的保留值

t_{R_s} —间苯二甲腈的保留值

②内标法

经测定表明,在被测试的间苯二甲腈产品中,从未有苯乙腈出现;标样测试结果它位于对甲基苯甲腈和对苯二甲腈之间流出,故采用它作内标物。

测定操作:准确称取间苯二甲腈标准纯物质和待测试样各0.05克左右,均加入1毫升丙酮溶解,然后分别加入0.01克的苯乙腈,摇匀后分别进行色谱分析,间苯二甲腈定量算式如下。

$$Q_i \% = \frac{h_{\text{内}} G_{\text{纯}}}{h_{\text{纯}} G_{\text{内}}} \times \frac{h_{G' \text{内}}}{h'_{\text{内}} G} \times 100 \%$$

式中 $h_{\text{内}}$ —加入到间苯二甲腈标样中的苯乙腈峰高(毫米)

$G_{\text{纯}}$ —纯间苯二甲腈的量(克)

$h_{\text{纯}}$ —纯间苯二甲腈峰高(毫米)

$G_{\text{内}}$ —加入到纯间苯二甲腈中的苯乙腈量(克)

h —试样间苯二甲腈峰高(毫米)

G —间苯二甲腈试样量(克)

$h'_{\text{内}}$ —加入到试样中的苯乙腈峰高(毫米)

$G'_{\text{内}}$ —加入到试样中的苯乙腈量(克)

2. 气相色谱法之二

(1) 分析条件