

气相色谱和液相色谱
测定方法资料汇编

上海进出口商品检验局情报资料室

1988年5月

54.6471/115

54.6471

115

5.2

前 言


我局根据工作需要，逐步扩大了仪器分析的应用范围。近几年本处在进出口化工品检验过程中，遇到用化学方法检验较烦琐或无法检验的商品，我们用气相色谱方法或液相色谱方法进行研究，初步确定了测定方法。并经过日常工作中的检验考核，有一定的实用价值。现选刊部份方法，供参考。

由于我们技术水平有限，错误和缺点是在所难免。殷切希望广大读者予以批评，指正。

上海进出口商品检验局

第二检验处研究室

1987.11



目 录

1. 农药呋喃丹(75%可湿性粉剂)的气相色谱测定方法……………卢顺暑 1
2. 农药呋喃丹(75%可湿性粉剂)的高压液相色谱测定方法……………朱申生 5
3. 农药呋喃丹纯品的提制……………王绮轩 12
4. 粗苯中二硫化碳和噻吩的气相色谱测定方法… 卢顺暑 16
5. 苯酚中苯甲酸等杂质的气相色谱测定方法… 卢顺暑 20
6. 邻苯二甲酸酐中邻苯二甲酸的气相色谱测定方法……………卢顺暑 24
7. 改性聚苯乙烯中丁二烯含量的裂解气相色谱测定方法……………卢顺暑 29
8. 蜂皇浆中10-羟基-2-癸烯酸的气相色谱测定方法……………王绮轩 3³
9. 工业品乐果的气相色谱测定方法…………… 邓中和 41
10. 进口鱼粉中乙氧基硅的气相色谱测定方法… 邓中和 46
11. 玻璃毛细管柱的制备和应用……………王绮轩 52
12. K-4F粉中丙烯拟除虫菊酯的气相色谱测定方法……………王绮轩 73
13. 辣椒干和辣椒油脂中辣椒素含量的高压液相色谱测定方法……………朱申生 80

40253

14. 苯酐中马来酸和苯甲酸含量的高压液相色谱测定方法……………朱申生 89
15. 甲苯二异氰酸酯中2, 4甲苯二异氰酸酯的高压液相色谱测定方法……………朱申生 94
16. 糯米中西维因残留量的高压液相色谱测定方法……………朱申生
17. 碳5 馏份的毛细管色谱分析方法……………邓中和、卢顺暑

1. 农药呋喃丹(75%可湿性粉剂)的气相色谱测定方法

卢顺晷

农药呋喃丹(又名Furadan或Carbofuran)受热后易分解,在通常的色谱条件下测得的结果重现性较差。采用柱上硅烷化后再进样的方法,结果的重现性较好。本方法的标准偏差为0.026,变异系数为2.12%。

一、仪器和色谱条件

仪器: P.E Sigma 1 气相色谱仪

检测器: 热导

柱: 20% SE-30/Chromosorb W. HP 80-100目

柱长: 60厘米 内径2毫米

载气: 氢气 流速: 15毫升/分

温度: 进样口 150℃, 柱145℃, 检测器180℃

桥流: 150mA 衰减: x8

进样量: 1微升

二、分析步骤:

1. 柱的制备: 用洗液浸泡 1/8 吋的玻璃管, 用蒸馏水洗净, 再用丙酮洗玻璃管数次, 充分干燥, 用干净的硅烷化处理的玻璃棉塞住一端, 加干燥的已涂过固定液的担体, 用泵抽直至装满, 装匀, 用硅烷化玻璃棉塞住另一端, 在200℃通

载气的情况下老化柱子数分钟，降低炉温至100℃，反复注入10微升双三甲基二硅酰胺（或六甲基二硅胺）数次处理柱子，在操作温度下平衡柱子至基线稳定后，再用待测样品预进样数次，直至数据稳定后再进行呋喃丹测定液的分析。

2. 重量校正因子的测定

称取呋喃丹标样0.15克（精确至小数点后第四位），置于10毫升容量瓶中。加入内标正十六烷0.1克（精确至小数点后第四位），再用溶剂（苯：丙酮=4：1v/v）稀释至刻度；加10%盐酸1滴，剧烈振摇30分钟，加1克无水硫酸钠脱水，放置，取清液进行分析，色谱图见图（一）。按下式计算重量校正因子：

$$F_w = \frac{A_{is} \cdot W_{cs} \cdot P_{cs}}{A_{cs} \cdot W_{is}}$$

式中： F_w ——呋喃丹重量校正因子；

A_{is} 、 A_{cs} ——分别为内标、呋喃丹标样的峰面积；

W_{is} 、 W_{cs} ——分别为内标、呋喃丹标样的重量；

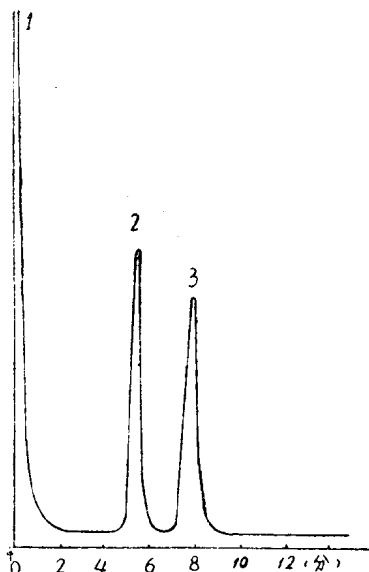
P_{cs} ——呋喃丹标样的纯度。

3. 样品中呋喃丹的含量测定

称取呋喃丹样品（75%可湿性粉剂）0.2克（准确至0.0002g）置于10毫升容量瓶中。按校正因子测定方法制备样品液进样分析。记录微处理机测得的有关组分的峰面积用内标法按下式计算出呋喃丹的百分含量：

$$\text{呋喃丹含量}(\%) = \frac{A_c \cdot W_{is} \cdot F_w}{A_{is} \cdot W_s} \times 100$$

式中： A_{is} 、 A_c —分别为被分析试样中内标和呋喃丹峰的面积；



图(一) 呋喃丹气相色谱图
1. 溶剂峰 2. 正壬烷 3. 呋喃丹

W_{is} 、 W_s —分别为内标和呋喃丹样品的重量；

F_w —呋喃丹重量校正因子。

三、注意事项：

1. 新柱老化后，硅烷化处理这一步很重要。柱子使用一段时间，分析结果的重复性较差时，需重新老化和硅烷化处理色谱柱。新制备的色谱柱，必须预进样数次，待测定数值重复性较稳定时，再进行定量测定。

2.本品超过130℃会分解，柱温过高，在溶剂峰后可以观察到分解产物呋喃酚的峰，如柱温太低，气化不完全，样品在柱中滞留时间长，测定结果的重复性差。因而在选择色谱条件时应特别注意进样口温度及柱温。

3.色谱柱管可以用玻璃管和不锈钢管，但以玻璃管为佳。鉴定器也可以用氢火焰离子化鉴定器代替热导鉴定器，但应注意在氢火焰离子化鉴定器的喷嘴上有 SiO_2 积聚。硅烷化处理柱子时，应与鉴定器脱开。

参 考 文 献

- [1] Gunter Zwerg "Analytical Methods for Pesticides & Plant Growth Regulations" Voe VII, P187 (1973)
- [2] 上海商品检验技术研究所 "呋喃丹可湿性粉剂的高压液相色谱法"
- [3] 外贸部商品检验局, "四十五种进口化工原料气相色谱方法汇编" 121页 (1977)

2. 农药呋喃丹(75%可湿性粉剂) 的高压液相色谱测定方法

朱 申 生

一、方法要点:

试样用无水乙醇振荡萃取,采用液固吸附色谱法,在硅胶柱上分离,含异丙醇的正己烷溶液作流动相,叶蝉散为内标剂,定量测定农药呋喃丹的含量。

二、试剂

1. 无水乙醇(分析纯)
2. 正己烷(化学纯)杭州炼油厂生产
3. 异丙醇(分析纯)
4. 叶蝉散(规格98%以上)
5. 内标剂溶液:精确称取0.5克叶蝉散,置于100毫升容量瓶内,以无水乙醇溶解并稀释至刻度,摇匀,备用。
6. 呋喃丹标准品(99.6%美国FMC公司提供)

三、仪器和色谱条件

Perkin-Elmer Series3液相色谱仪

采用单独泵操作(B泵)

色谱柱: SiLica A, 25cm×0.46(内径)不锈钢柱

移动相: 10%异丙醇的正己烷溶液

温度: 24℃(室温)

鉴定器：LC—55B紫外鉴定器，220nm

吸光度满程：0.05A

记录仪量程：5mV

四、分析步骤

1. 呋喃丹的标准曲线绘制

精确称取0.05克（准确至0.0002g）呋喃丹标准品，用无水乙醇溶解，移入25毫升容量瓶内，并稀释至刻度，摇匀，用移液管分别吸取0.5；1.0；1.5；2.0；2.5和3.0毫升置于10毫升容量瓶内。准确加入1.00毫升内标溶液。以无水乙醇稀释至刻度，摇匀。在上述液相色谱条件下，用微量注射器进样10微升，得到标准色谱图如附图1。计算呋喃丹与内标的峰高比，得下表：

标准溶液容量瓶编号	1	2	3	4	5	6
溶液浓度（毫克/毫升）	0.1012	0.2024	0.3035	0.4047	0.5059	0.6071
呋喃丹与内标剂的峰高比	0.0980	0.2037	0.3274	0.4265	0.5355	0.6487

绘制标准曲线如附图2

2. 样品制备

精确称取0.5克（准确至0.0002g）试样，用无水乙醇作为溶剂，移入100毫升容量瓶内，并稀释至刻度，剧烈振荡数分钟，静置使固体颗粒沉降至底部。吸取上层清液1.00毫升，置于10毫升容量瓶内，加入1.00毫升内标溶液，以无水乙醇稀释至刻度，摇匀，备用。

3. 测定结果

试样溶液按上述液相色谱条件，进样10微升，得出试样色谱图如附图3。

定性鉴知：未鉴定杂质峰(1)，保留时间3'30"

呋喃酚 4'20"

叶蝉散(内标剂) 7'55"

呋喃丹 9'50"

未鉴定杂质峰(2) 14'36"

计算：

在试样测定图上，测量计算出呋喃丹与内标剂的峰高和值，查标准曲线，得出10毫升瓶内呋喃丹的浓度，从而换算至样品中呋喃丹含量。按下式计算呋喃丹含量：

$$\text{呋喃丹含量}\% = \frac{M_{\text{标}} \times P_{\text{标}} \times \frac{\frac{h'_{\text{样}}}{h''_{\text{内}}}}{\frac{h_{\text{标}}}{h_{\text{内}}}}}{M_{\text{样}}} \times 100$$

$M_{\text{标}}$ ——标准溶液中标样重量

$M_{\text{样}}$ ——样品重量

$P_{\text{标}}$ ——标样的纯度

$h_{\text{标}}$ ——呋喃丹标样的峰高

$h_{\text{内}}$ ——测定标样时内标剂的峰高

$h'_{\text{样}}$ ——试样呋喃丹的峰高

$h''_{\text{内}}$ ——测定试样时内标剂的峰高

四个样品分析结果如下：

品 名	批 号	呋喃丹含量	R (偏差)
75%呋喃丹原粉	OXXE81534MR	75.93% 75.64%	0.29
	80XF097MR	76.01% 75.34%	0.67
3%呋喃丹颗粒剂		3.74% 3.67%	0.07
自制标样		99.49% 99.52%	0.03

五、注意事项

1. 用Pye-UnicamSPI800紫外分光光度计，对呋喃丹标准样品溶液进行紫外扫描，呋喃丹在紫外区有两个较强吸收峰220nm和280nm，尤其在220nm时吸光度较大，所以本实验紫外可见分光光度鉴定器的波长选用220nm。

2. 呋喃丹样品的制备

呋喃丹各剂型样品溶液的制备，可参阅文献资料(1)，选择溶液的配制方法，必须符合高压液体色谱对试样溶液的要求，首先因本法使用紫外鉴定器，故配制成的试样溶液的浓度应在紫外鉴定器的线性范围内。其次试样溶液内无肉眼可见固体微粒存在。因此应对每种制剂规定称量值，以试样中呋喃丹含量高低采用不同的稀释法。例如75%可湿性粉剂约称0.5克试样于100毫升容量瓶内。以溶剂稀释至刻度，3%颗粒剂，约称量3克，用移液管定量加入25毫升溶剂。然后充分振荡，静止完全(如有必要，采用离心分离)，以免损坏色谱柱，影响定量结果的准确性。待测液是取上述试液1毫升，加入内标液，以溶剂稀释至10毫升容量瓶内配成。

3. 呋喃丹制剂的高压液相色谱法色谱行为的分析

由附图1实验表明,在同一操作条件下

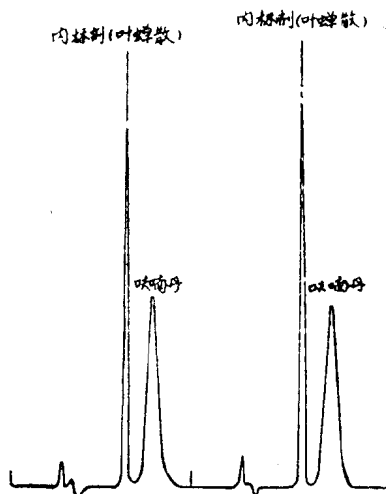
正庚烷	保留时间	3'50"
叶蝉散	保留时间	7'55"半峰宽1mm
呋喃丹	保留时间	9'50"半峰宽5.7mm
叶蝉散的校正保留时间		$7'55" - 3'50" = 4'05"$
呋喃丹的校正保留时间		$9'50" - 3'50" = 6"$

叶蝉散对呋喃丹校正保留时间之比为0.6807

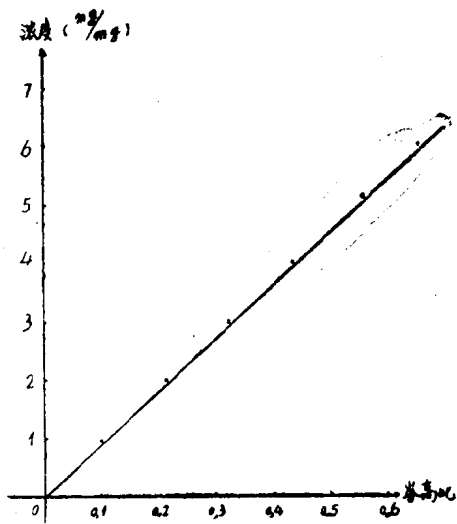
而半峰宽之比为0.1754

一般认为气相色谱的色谱行为,在同一操作条件下不同物质的半峰宽与它们的校正保留时间是成线性关系的,而高压液体色谱则不然,上述实例说明,由于高压液体色谱的流动相(主要指洗提液,但也包括溶解样品的溶剂)溶剂分子作用力影响着试样的分离,因此色谱行为是由固定相、流动相、试样三者相互间作用力决定的,溶剂分子对叶蝉散和呋喃丹分子间作用力不同,两相邻峰半峰宽和校正保留时间不成线性关系,这属正常现象。从附图1可看出呋喃丹峰形呈对称性,与内标剂达到全分离,定量线性关系很好,这就确保了本方法定量结果的准确性。

4. 呋喃丹制剂的分析,在文献资料(1)记载的是用气相色谱法,但在色谱柱的制备上较为麻烦,色谱柱必须在一定的柱温条件下,要多次注射HMDS平衡柱后,才能分析呋喃丹试样,操作方法较难掌握。因而采用高压液相色谱法。选择在硅胶柱上,以10%异丙醇的正己烷为洗提液,只用16分钟即可完成一个样品的测试,其方法简单,快速,重现性好。



附图1 咪喃丹标样色谱图 附图3 试样测定色谱图



附图2 咪喃丹的标准曲线

5. 根据四个样品的测试结果, 平行双试验标准偏差为

$$0.26 \left(S = \sqrt{\frac{\sum R^2}{2n^2}}, n^1 \text{ 为平行双试验的组数。} \right)$$

参 考 文 献

(1) R, F, Cook, "Analytical Methods for pesticides and plant Growth Regulators Vol VII 187 (1973)

(2) S, K, Handa and A, K, Dikshit, J, Ass, Offic, Anal. Chem, 61, 1513 (1978)

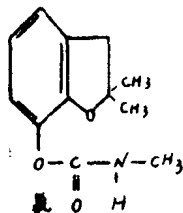
3. 农药呋喃丹纯品的提制

王 绮 轩

呋喃丹是氨基甲酸酯类的广谱、内吸、杀虫、杀螨剂，用高压液相色谱法或气相色谱法定量测定呋喃丹含量时，均须用呋喃丹纯品，目前国内尚无纯品供应，为此我们用进口75%呋喃丹可湿性粉剂提制纯品。

呋喃丹的物理化学性质

结构式：



化学名称：2, 3-二氢-2, 2-二甲基-7-苯并呋喃甲氨基甲酸酯

英文名称：2, 3-dihydro-2, 2-dimethyl-7-enzo
Euranyl methlca rE amate

商品名称：呋喃丹 Faradan 或 CarEofuran

分子量、 $C_{12}H_{16}NO_3$ 、= 221.3

纯的呋喃丹是一种白色结晶，有轻微的苯酚气味并具有以下性质〔1〕

熔点：153-154℃

沸点：33℃ (2×10^{-6} mmHg柱)

50℃ (1.1×10^{-4} mmHg柱)

密度：1.180 (20℃)

溶解性：(25℃时)

试剂	N-甲基-2-吡咯酮	二甲基甲酰胺	二甲基亚砷	丙酮	丙腈
溶解度					
w/w	30	27	25	15	14
二氯甲烷	环己酮	苯	乙醇	二甲苯	石油醚
12	9	4	4	<1	<1
					700ppm

考虑到呋喃丹在丙酮中有一定的溶解度，丙酮的毒性又较小，故用丙酮为溶剂以水作沉淀剂，用重结晶方法提纯。

一、方法要点

将75%的呋喃丹可湿性粉剂，用丙酮作溶剂，在脂肪萃取器中加热回流，萃取液冷却后得呋喃丹晶体，过滤，母液中加等体积的水，有沉淀生成，沉淀经收集，干燥即得呋喃丹，滤液蒸馏，回收丙酮。

二、仪器和试剂

1. 脂肪萃取器
2. 布氏漏斗及吸滤瓶
3. 蒸馏装置