

傅若农

文选

《傅若农文选》

编辑组



化学工业出版社

傅若农 文选

《傅若农文选》

编辑组



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是自傅若农教授迄今发表的 200 余篇学术论文中精选了 70 篇,分为“液晶气相色谱固定相研究”、“冠醚和环糊精气相色谱固定相研究”、“毛细管电泳研究”、“裂解色谱及其他研究”四个专题编辑而成。书中还列出了傅若农教授的全部论文的题目与发表时间等。

图书在版编目 (CIP) 数据

傅若农文选/《傅若农文选》编辑组编. —北京:化学工业出版社, 2009. 3

ISBN 978-7-122-04520-1

I. 傅… II. 傅… III. 化学-文集 IV. O6-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 211927 号

责任编辑:任惠敏

装帧设计:韩 飞

责任校对:李 林

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:北京中科印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 26 彩插 3 字数 690 千字 2009 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:120.00 元

版权所有 违者必究

序 言

这是傅若农教授的同事和学生们送给他的一份生日礼物，其中主要汇集了他几十年发表的科研论文，我首先祝贺这一文选的出版，祝福傅若农教授健康快乐！

傅若农教授从教 50 多年，在分析化学科研与教学领域勤奋耕耘，著述颇丰，教书育人，桃李满园。我是 1956 年结识这位北京大学毕业生的，当时若农来我的实验室学习极谱分析，后来转到色谱分析领域。50 多年前的交往，至今记忆犹新。他给我的印象一直是虚心好学、平易谦和，吃苦耐劳，国家为重，事业为先。我想他的成就在很大程度上得益于他的品行，得益于早年受到的良好中学和大学教育。这一代知识分子经历了中国的特殊历史阶段，遭受了多种磨难，也为中华民族的振兴贡献了聪明才智，值得人们记住，值得年轻人学习。

1953 年大学毕业后，若农到北京工业学院工作，他结合自己的专业和当时国家的需要，开展了火炸药分析的科研和教学工作，先后 40 多年，为国防化工生产开发了新的分析方法，为国防工业培养了大批人才。1958 年他开始涉足色谱分析，开展了硅胶填料的制备和热导池制作方面的研究，1975 年以后系统研究了气相色谱在火炸药分析中的应用，为推动国家的色谱研究和应用做出了突出的成绩。1980 年以后，在国家自然科学基金等项目的资助下，开始进行液晶毛细管气相色谱柱固定相的研究。以后随着学科的发展，他又深入到高分子液晶和高分子冠醚气相色谱固定液的研究，以及色谱固定相的协同效应和超分子化学理论研究，发表了一系列高水平的论文，得到了国内外同行的肯定和赞誉。在裂解气相色谱和毛细管电泳方面他也做了卓有成效的研究工作。多年来，他热情支持年轻学人的发展，不遗余力地为国家培养了一批博士和硕士研究生。

若农教授虽然退休了，但他仍然关注着学术的发展，关心着人才的培养。他花费巨大心血主持编著的《色谱技术丛书》引起了很大的反响，一再加印，以致再版，对色谱技术的普及和技术人员水平的提高发挥了很大的作用，反响可谓热烈。退休以后他还坚持参加国家科技支撑计划的项目跟踪，对国家的科技发展不辞劳苦，建言献策。而且，还为有关刊物和网站写了大量与色谱有关的讲座和综述。真可谓老当益壮，壮心不已。

《傅若农文选》的出版是一件令人高兴的事情，所以写了上面的话，是为序。

周同惠

2009 年 2 月于北京

简 历

傅若农，1930年出生于绥远省（现为内蒙古自治区）兴和县，1950年毕业于北平河北高中，同年考入北京大学化学系学习，1953年毕业（当时由于第一个五年计划开始，国家让1949年和1950年入学的理工科学生提前毕业参加国家的建设工作），同年到北京工业学院化工系工作。1986年被聘为教授，同年被国务院学位委员会批准为博士研究生导师。多年来从事色谱分析方面的教学和研究工作，研究方向为：气相色谱新固定相，毛细管气相色谱固定相，裂解气相色谱和毛细管电泳。

1998年退休前完成了多项兵器科研和自然科学基金研究项目，在国内外著名期刊（如美国的分析化学，荷兰的色谱杂志，中国的《化学学报》、《分析化学》等）发表论文近200篇，有三分之一是发表在SCI收录的期刊上。在国内外学术会议上发表论文学40多篇，有多篇是大会报告。出版学术专著三本：《气相色谱和热分析技术》（国防工业出版社，1989）《高分辨气相色谱和高分辨裂解气相色谱》（北京理工大学出版社，1992）《近代色谱分析》（国防工业出版社，1998）。1989年后主编了两版《色谱技术丛书》（化学工业出版社）。47年来，培养出硕士生30名，博士生16名。

退休以后还参加了科技部组织的“科学仪器研制与开发”项目的“十五”和“十一五”国家科技攻关重大项目的跟踪专家组，进行了多次检查和验收工作。

自 述

1930年阴历3月22日（公历4月20日）我出生于原绥远省兴和县（现内蒙古自治区兴和县），1936年躲避战乱移居原绥远省省会归绥市（现内蒙古自治区呼和浩特市）。1937年8月日本侵华占领归绥市，在日本统治者的铁蹄下读到小学6年级。为了躲避日本人一天比一天厉害的血腥统治，于1942年冬投奔在当时北平工作的姑母（当时北平日本统治者对中国人的镇压比归绥市（当时日本人叫厚和市）要略有松动）。全家在北平落户了。

1943年春就读于北京阜成门内大水车小学，暑假后进入如志成中学，翌年又重新考入北平市立三中。1947年又考入当时的河北高中（河北省立北平高中），当时河北高中集中了一批优秀的中学教师，我受到了良好的基础教育，因此在1950年顺利地考入老北京大学的化学系。在沙滩老北京大学旧址学习了两年，受到许多有名化学家的教诲（如曾昭伦、邢其毅、唐敖庆先生等）。1952年全国大学院系调整，老北京大学和清华大学及燕京大学合并成立新北京大学。在新北京大学化学系的一年里，又得到黄子卿、唐有祺、张滂、徐光宪等先辈们的口传身教，为以后的工作和学习奠定了良好的基础。

1953年毕业和同班同学（爱人）杨家玉一起被分配到北京工业学院化工系工作。起初到分析教研组工作，半年后工作需要调到当时的火药教研组工作。因为1954年苏联专家来了，要开设火药方面的实验，主要让我筹备火药分析方面的实验课，于是在1954年暑假到沈阳的一个有关的研究所学习了一个多月，于1954年暑假后开设了火药分析的教学实验，从此我就在火炸药分析领域摸爬滚打了40多年。在那个年代，领导让干什么就去干什么，没有二话，所以让讲课就讲课，要让下厂带学生实习就和同学同吃同住同实习（因为我没有学过火药工艺），实际还不如同学有火药工艺方面的知识呢。

在教学的间隙，自己进行科学研究，1956年在中国医学科学院药物研究所，得到周同惠先生的辅导和帮助，并在那里做了半年的极谱分析试验。在极谱分析和色谱分析方面受到周先生的指导，逐步走入科学研究的领域。

1958年带领学生初步进入吸附柱色谱和气相色谱的探索，吸附色谱从制备硅胶开始，气相色谱从制作热导池开始，当时检测器是使用悬镜检流计，一个点一个点地记录。这样的研究由于当时的条件没有再进行下去。从1960年开始被卷入当时络合滴定方法研究的热潮，借助当时国内出现了许多可以使用的络合滴定指示剂，把络合滴定这种简单快速的分析方法引入推进剂中催化剂的分析，经过三年的研究开发出一系列测定推进剂中各种金属化合物催化剂的分析方法，代替原有的重量法，后来全都被工厂采用转化为标准方法。

1966年到1976年文化大革命的后期，在干校劳动的间隙系统地阅读并翻译了两本气相色谱启蒙书，从此以后，进入了一直和色谱打交道的时代。在1975年到1976年和其他老师一起到工厂办了两期色谱培训班，我主讲气相色谱课程，并开始进行气相色谱固定相选择方面的研究。从1977年起又在北京分析仪器厂举办的气相色谱仪培训班上讲授气相色谱原理有三年之久。同时也有了开始了学校里正常的教学和气相色谱的科研。1980年开始进行液晶做毛细管气相色谱柱固定相的研究，1982年开始有硕士研究生进入实验室，使液晶做毛细

管气相色谱固定相的研究有很大的进展，参加了当年在南京举行的中国化学会年会。

1985 年在国内首次开展了高分子液晶做气相色谱柱固定相的研究，并得到了 1986 年国家自然科学基金的资助，这对我们的研究起到了极大的鼓舞和推动作用，此后的 15 年里完成了 6 项自然科学基金的面上和重点基金项目（1. 液晶做气相和液相色谱固定液的研究；2. 高分子液晶做气相色谱固定液的研究；3. 高分子冠醚做气相色谱固定液的研究；4. 色谱特殊固定相研究；5. 用超分子化学理论研究色谱固定相；6. 有协同效应色谱分离介质的合成及应用研究）。

在进行气相色谱柱固定相研究的同时，进行了裂解气相色谱在含能材料中的应用研究，也进行了多项火炸药分析的研究项目。在 20 世纪 90 年代和学校实验室其他老师一起，开展了毛细管电泳的研究。在这些研究中如果说取得了一些成就，主力军是几十名研究生。47 年来，培养出硕士生 30 名，博士生 16 名，是他们的智慧和努力铸就了这些成绩。我要真挚地感谢他们多年来和我一起，使我的生活充满生机和快乐。

1998 年退休，2000 年送走最后一个博士生，完成了历史任务，进入了颐养天年时期。1998 年受化工出版社之托，主编了《色谱技术丛书》，（汪正范教授和刘虎教授为副主编）。这套书全面介绍了当代色谱技术，“简明扼要、深入浅出、通俗易懂、新颖实用”。为联系方便，主要邀请在京的专家编写。1999 年到 2001 年三年间丛书共出版 13 个分册，并获得当时惠普公司（现安捷伦科技有限公司）的赞助。该丛书出版后受到了广大读者的热烈欢迎，大部分分册的印数都超过了 10000 册，并获得第 7 届石油和化学工业协会优秀科技图书一等奖。2003 年 8 月成立了第二版编委会，决定对第一版 13 个分册进行全面修订，增加应用技术等方面的内容（共 10 个分册），以构成 23 个分册内容完整的丛书体系。

退休以后还参加了科技部组织的“科学仪器研制与开发”项目的“十五”和“十一五”国家科技攻关重大项目的跟踪专家组，进行了多次检查和验收工作。在退休生活获得闲散时间里，在网上阅读了大量色谱文献，为仪器信息网站写了一些和色谱有关的讲座，为社会做了一些气相色谱的讲座。总之这些学术活动丰富了我的退休生活，使生活更具活力、充实和丰富多彩。

历届研究生名单

博士研究生

序号	博士生	入学时间	毕业时间	现在工作单位	导师	副导师
1	管振喜	1986	1990	中国安捷伦公司	傅若农	王正刚
2	刘虎威	1987	1990	北京大学	傅若农	
3	梁汉东	1990	1993	中国矿业大学（北京）	傅若农	
4	戴荣继	1991	1994	北京理工大学	傅若农	
5	徐洪耀	1992	1994	华东大学	傅若农	
6	梁恒	1992 秋	1995	西安交大	傅若农	王正刚
7	刘玉	1993 春	1995	美国贝克曼公司	傅若农	
8	凌云	1994 春	1997 春	中国农业大学	傅若农	
9	袁黎明	1994 春	1997. 7	云南师范大学	傅若农	
10	原先瑞	1994 秋	1997. 9	河北科技大学	傅若农	
11	李方	1995 春	1998. 3	美国××公司	傅若农	郭炳南
12	张汉邦	1995 春	1998. 3	美国	傅若农	
13	王宏	1995 秋	1998. 9	美国	傅若农	
14	罗爱芹	1995 秋	2000. 7	北京理工大学	傅若农	
15	史雪岩	1997 秋	2000	中国农业大学	傅若农	
16	陈祥光	1997 秋	2000	北京理工大学	傅若农	顾峻岭
17	李志强	1998 秋	退学	首都师范大学	傅若农	
18	王江红				傅若农	
19	朱培旺	1993	1996	中国科学院	傅若农	

硕士研究生

序号	硕士生	入学时间	毕业时间	现在工作单位	导师
1	夏方明	1982	1985	美国	傅若农
2	管振喜	1983	1986	1986—1990 博士	傅若农
3	刘虎威	1984	1987	1987—1990 博士	傅若农
4	张迎潮	1984	1987	美国	朱鹤荪, 傅若农
5	辛保民	1985	1988	美国	傅若农
6	金永浩	1986	1989	不详	傅若农
7	张爱琴	1987	1990	美国赛默飞世尔公司	傅若农
8	邓景辉	1987	1990	加拿大	傅若农, 朱济亚
9	葛纪龙	1988	1991	常州四药制药有限公司	傅若农
10	罗爱芹	1988	1991	北京理工大学	傅若农, 倪基华
11	朱荣萍	1988	1991	加拿大	傅若农, 朱济亚
12	蔡巍	1989	1992	南京某公司	傅若农, 倪基华
13	王宏菊	1989	1992	深圳某公司	傅若农, 朱济亚
14	黄春	1990	1993	沃特斯公司	傅若农, 朱济亚
15	胡克武	1990	1993	珠海自来水公司	傅若农, 倪基华
16	冯宗财	1991	1994	湛江师范学院化学系	傅若农, 朱济亚
17	周伟	1991	1994	美国	傅若农, 顾峻岭
18	景鹏	1992	1995	美国	傅若农
19	叶玲	1992	1995	首都医科大学	傅若农, 朱济亚
20	车宝泉	1993	1996	北京药检所	傅若农
21	周欣	1993	1996		顾峻岭
22	牛桂林	1993	1996	承德石油专科学校	傅若农, 赵郑通
23	萧德庆	1994	1997	美国	傅若农
24	靳惠	1994	1997	自己开公司	顾峻岭
25	文玉秀	1994	1997. 7	中国人民解放军武警学院	赵郑通, 傅若农
26	卢光菊	1995	1998. 2	解放军医专	顾峻岭
27	耿丽娜	1995	1998. 2	北京理工大学	傅若农
28	张健	1996	1998. 9	中国人民解放军武警学院	赵郑通, 傅若农
29	韩江华	1996	1999. 2	石油化工科学研究院	傅若农
30	张炅	1996	1999. 2	中日友好环保中心	傅若农
31	麻丽媛	1996	1999. 2	美国	顾峻岭
32	范瑞芳	1997	2000. 4	广州	顾峻岭
33	张月琴	1997	2000. 4	石油化工科学研究院	傅若农
34	胡定煜	1997	2000. 4	中国人民解放军武警学院	罗爱芹
35	包丽颖	1997		北京理工大学	顾峻岭
36	于谦	1998		北京理工大学	顾峻岭
37	吴同	1998	2001. 4		顾峻岭
38	陶丹妮	1998	2001. 4	深圳中兴	顾峻岭, 傅若农

目 录

第一部分 液晶色谱固定相研究	1
用液晶毛细管色谱柱快速分离蒽、菲和咔唑的混合物	2
用短毛细管柱分离一、二、三硝基甲苯的异构体	4
用几个新液晶毛细管色谱柱分离二甲苯、甲酚和二甲酚异构体	7
高分子液晶作气相色谱固定液的进展	11
多环芳烃在液晶柱上的保留行为	18
Low-Temperature Side-chain Liquid Crystalline Polysiloxanes Used as Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography	23
毛细管柱气相色谱固定液的新进展	30
高分子液晶的合成及毛细管色谱柱的制备和性能研究	35
一类新的毛细管气相色谱固定液——侧链液晶冠醚聚硅氧烷的研究	40
Side-Chain Liquid Crystalline Polysiloxane Containing Crown Ether Used as Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography	44
用高分子冠醚和高分子液晶混合物作毛细管气相色谱固定液的研究	50
Comparison of Crown ether Side-Chain Polysiloxanes with and Without Liquid Crystalline Character as Stationary Phases for Capillary Gas Chromatography	54
Use of a Long-Spacer-Side-Chain Liquid Crystalline Polysiloxane Containing a Crown Ether as a Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography	58
芳羧酸酯液晶和 β -环糊精共混柱的气相色谱保留行为	64
Separation Properties of Bis (β -diketonato) -Copper (II) Complexes in Capillary Gas Chromatography	68
芳羧酸酯液晶和杯芳烃共混柱的气相色谱保留行为	77
液晶和杯环芳烃混合固定相的协同效应研究	80
第二部分 冠醚和环糊精气相色谱固定相研究	83
Use of Crown Ethers in Gas Chromatography	84
Poly (crown ether) Stationary Phase for Open-tubular Capillary Column Chromatography	89
高分子冠醚毛细管柱的性能研究	94
二烷基取代 β -环糊精作毛细管气相色谱固定液的研究	99
Synthesis and Characterization of Peralkylated β -Cyclodextrins Used as Gas Chromatographic Stationary Phases	102
气相色谱中的超分子化学问题	110
3种全烷基化 β -环糊精作毛细管气相色谱固定相的研究	116
高分子冠醚液晶与全烷基化 β -环糊精分离位置异构体的比较	121

Consequence of Diluting Modified β -Cyclodextrins in a Side-Chain Crown Ether Polysiloxane and in a Side-Chain Liquid-Crystalline Polysiloxane-Containing Crown Ether as Stationary Phases in Capillary Gas Chromatography	126
Investigation into the Separation of Achiral and Chiral Molecules on Fused-Silica Capillary Columns Coated with Three Peralkylated Cyclodextrins	133
Unusual Behaviour of a New Kind of Side Chain Crown Ether Polysiloxanes Used in Capillary Gas Chromatography	139
Synthesis and Characterization of Benzyl β -Cyclodextrins Used as GC Stationary Phases	145
A New Gas Chromatographic Stationary Phase: Polysiloxane with β -Cyclodextrin Side Chain for the Separation of Chiral and Positional Isomers	152
Cyclodextrins With Heterocyclic Substitution as GC Stationary Phases	163
Resorcarene Derivative Used as a New Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography	172
Synergistic Effect of Resorcarene and Cyclodextrin Mixed Stationary Phase in Gas Chromatography	180
Synergistic Effects in Mixed Gas Chromatographic Stationary Phases Containing Heptakis (2, 3, 6-tri-O-pentyl) β -Cyclodextrin and AgNO_3 or TlNO_3 in the Separation of Xylene Isomers	187
气相色谱分析二甲苯异构体的协同效应研究	191
气相色谱中特殊混合固定相的协同效应研究	195
Investigation on Five Novel Substituted β -Cyclodextrins Used as GC Stationary Phases	198
Synergistic Effects in Mixed Gas Chromatographic Stationary Phases Consisting of Dibenzo-18-Crown-6 and MPBHpB	207
High-resolution GC Separation of Alkyl Lactate Enantiomers and the Determination of the Enantiomeric Excess of the Optical Isomers of Alkyl Lactates	212
含有氨基和羧基的 β -环糊精衍生物合成及性能测试	218
Investigation on Two Novel Substituted β -Cyclodextrins Used as GC Stationary Cyclodextrin Dimer Derivatives used as Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography	223
二苯并-18-冠-6 与杯环芳烃毛细管气相色谱混合固定相的协同效应研究	237
高分辨气相色谱法手性固定相拆分 α -羟基酮光学异构体	240
环糊精接枝聚硅氧烷气相色谱固定相的手性拆分性能	243
Peralkylated- β -Cyclodextrin Used as Gas Chromatographic Stationary Phase Prepared by Sol-gel Technology for Capillary Column	247
第三部分 毛细管电泳研究	259
用水溶性冠醚作毛细管电泳的手性选择剂的研究——从超分子化学角度研究毛细管电泳的手性选择剂	260
Separation of Chiral Isomers of Chloramphenicol Metabolite by Capillary Zone	

Electrophoresis Using Cyclodextrin as Chiral Selector	264
γ -环糊精-SDS 胶束电动色谱法分离十八甲基炔诺酮光学异构体	268
Separation of Diastereomers of a 1,3-Disubstituted Tetrahydro- β -carboline by	
Capillary Electrophoresis with β -Cyclodextrin	272
Epoxy Resin Coatings for Capillary Zone Electrophoretic Separation of Basic	
Proteins	277
用超分子化学观点研究毛细管电泳法拆分十八甲基炔诺酮	287
羧甲基- β -环糊精用于毛细管电泳中的手性分离	290
几种高水溶性环糊精手性选择剂的合成及性能	294
Cyclodextrin-Modified Micellar Electrokinetic Chromatography for Separation of	
Nofgestrel Enantiomers	297
用于毛细管电泳手性分离的一种新的手性选择剂—— β -环糊精聚合物	305
用羧甲基聚合环糊精作手性剂的毛细管电泳法分离 3 种碱性药物	308
Study on the Chiral Separation of Basic Drugs by Capillary Zone Electrophoresis	
Using β -CD and Derivatized β -CDs as Chiral Selectors	312
Capillary Electrophoresis Enantioseparation of Drugs Using β -Cyclodextrin Polymer:	
Intramolecular Synergistic Effect	319
第四部分 裂解色谱及其他研究	325
Studies on Thermal Decomposition of Nitrocellulose by Pyrolysis-Gas	
Chromatography	326
Modified Column System for Pyrolysis Capillary Gas Chromatography	331
Investigation of Thermal Decomposition of HMX and RDX by Pyrolysis-Gas	
Chromatography	336
Characterization of Poly (Styrene-Dimethylsiloxane) Block Copolymer by High-	
resolution Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry	340
The Investigation of Pyrolysis Mechanism of Heptakis [3-O-methyl-2,6-di-O-	
(Methoxybenzyl)] - β -Cyclodextrin by Py-GC and Py-GC/MS	348
The Py-GC and Py-GC/MS Investigation of Liquid Crystalline Polysiloxanes	
Containing Benzyl Ether and Biphenyl Mesogen	355
臭氧法交联毛细管色谱柱的制备及应用	363
用毛细管色谱柱分离 DNT 和 TNT 的异构体	368
高温毛细管气相色谱柱的制备及应用	374
固相微萃取 (SPME) 的演变和现状	377
附录: 历年发表论文目录	389

第一部分 液晶色谱固定相研究

用液晶毛细管色谱柱快速分离蒽、菲和咔唑的混合物^①

傅若农 田林祥 刘虎威

李国镇

(北京工业学院化工系)

(华东化工学院)

蒽、菲和咔唑是焦化产品中经常要测定的组分。过去曾有人用氯化镉加聚乙二醇-20M 色谱柱、液晶填充柱^[1-3]、液晶不锈钢毛细管色谱柱^[4]分离蒽、菲和咔唑,但分析周期均较长。我们曾用半米长联苯型芳羧酸酯类液晶填充柱分离这一混合物^[5],分析时间仍不够理想。本文采用双-(对正戊氧基苯甲酸)-4,4'-联苯二酚酯液晶的 WCOT 柱分离蒽、菲和咔唑的混合物得到满意的结果。

实 验 部 分

仪器:日本岛津 GC-5A 气相色谱仪(配其毛细管色谱系统)氢火焰离子化检测器。

试剂:

(1) 液晶:联苯型芳羧酸酯类液晶。



BPBPB: $R = C_3H_7$, BPBBB: $R = C_4H_9$

BPBA_mB: $R = C_5H_{11}$, BPBH_xB: $R = C_6H_{13}$

BPBH_pB: $R = C_7H_{15}$, BPBNB: $R = C_9H_{19}$

以上液晶均由华东化工学院有机化学教研组提供^[7]。

(2) 样品:蒽、菲和咔唑(北京焦化厂)。

毛细管柱:用日本岛津 GDM-1 型毛细管拉制机制成 0.25 毫米左右的玻璃毛细管。用干燥氯化氢腐蚀内壁,以静态法涂渍液晶固定液。

液晶固定液的选择:用上述六种联苯型芳羧酸酯液晶的填充柱对蒽、菲和咔唑进行分离的结果表明,BPBA_mB 对这一混合物的分离性能最好,蒽和菲的保留值相差较大,而且分析周期短^[5]。为此选用其为毛细管色谱柱的固定液进行研究。

结果与讨论

1. 用 11 米 BPBA_mB 毛细管柱进行蒽、菲和咔唑的分离,结果见表 1 和图 1。在 220℃

① 分析化学, 1984, 12 (5): 396-398

柱温下分离良好, 分析时间不到 5 分钟, 适用于工业分析。

表 1 在 11 米 BPBA_mB 毛细管柱上分离葱、菲和咔唑的结果

柱温(°C)	t'_R (菲)(s)	t'_R (葱)(s)	t'_R (咔唑)(s)	$\alpha_{a/p}$	$R_{a/p}$	分析周期(min)
190	255.0	315.0	642.0	1.24	2.13	11.0
200	186.0	228.0	450.0	1.23	1.81	8.0
210	140.0	170.0	322.8	1.21	1.64	6.0
220	108.0	130.2	235.8	1.21	1.47	4.5

a: 葱, p: 菲。

2. Janini^[6]曾总结用液晶作固定液分离葱和菲的性能, 并用 Mair-Saupe 的理论解释不同性质液晶分离葱和菲相对保留值 ($\alpha_{a/p}$) 的大小, 提出 $\alpha_{a/p}$ 的大小与液晶的折合温度 ($\tilde{T}$) 成反比。 $\tilde{T}$ 的定义为: $\tilde{T} = \frac{T_C}{T_{N-1}}$ (T_C : 柱温, T_{N-1} : 向列相温度上限)。我们所研究的六种液晶的 $\tilde{T}$ 也大致与 $\alpha_{a/p}$ 成反比关系。

3. 用苕叉类液晶 (如 $C_2H_5O-\text{C}_6H_4-N=CH-\text{C}_6H_4-CH=N-\text{C}_6H_4-OC_2H_5$) 分离葱、菲和咔唑, $\alpha_{a/p}$ 可达 1.39^[1]。但这类液晶的热稳定性较差, 不如芳羧酸酯类液晶。

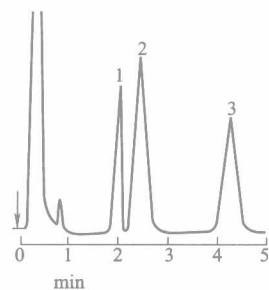


图 1 在 11 米 BPBA_mB 毛细管柱上于 220°C 柱温下分离 (2) 葱 (1) 菲和 (3) 咔唑的色谱图。

参考文献

- [1] H. Kelker, *Anal. Chim. Acta*, 38, 17 (1967).
- [2] G. M. Janini et al., *Anal. Chem.*, 47, 670 (1975).
- [3] G. M. Janiri et al., *ibid.*, 48, 809 (1976).
- [4] W. L. Zielinski, Jr., et al., *J. Chromatogr.*, 209, 87 (1981).
- [5] 傅若农, 吴文辉, 李国镇, 高等学校化学学报, (待发表)
- [6] G. M. Janini, in "Advances in Chromatography" ed. by J. C. Giddings et al., p. 231, 1979.
- [7] 华东化工学院有机化学教研组, "双-(对烷氧基苯甲酸)-4,4'-联苯二酚气相色谱高温固定液的合成和性能" (待发表).

(收稿日期: 1982 年 9 月 1 日)

用短毛细管柱分离一、二、三硝基甲苯的异构体^①

傅若农 田林祥
(北京工业学院化工系)

一、二、三硝基甲苯(简称 MNT、DNT 和 TNT)共有 15 个异构体。分离这些异构体文献中虽有一些报道^[1-9],但均不太完善。我们曾用液晶填充柱分离和测定 MNT 的三个异构体^[10];用 OV-225 填充柱分离 DNT 的六个异构体^[11];用 OV-25 和 OV-210 混合固定液填充柱分离 TNT 六个异构体^[12]。用一支色谱柱快速而有效地分离一、二、三硝基甲苯异构体, Krasiejko^[7]作过努力,但要程序升温,分析时间长,分离不够好。我们试图用 OV-225 短毛细管色谱柱解决这一问题。实验结果说明这种短毛细管色谱柱是可以快速而有效地分离这十五种异构体的。

实 验 部 分

- 1. 仪器 SP-2305E 气相色谱仪,配置北京分析仪器厂研究所试制的毛细管系统^[13]。
- 2. 试剂 MNT 北京化工厂生产;DNT、TNT 本系合成或进口。
- 3. 毛细管柱 采用静态法涂渍,性能见表 1。

表 1 OV-225 玻璃毛细管柱性能

柱尺寸 (m×mm)	柱温(℃)	载气流速 (cm/s)	物质	k	固定液浓度 (mg/ml)	n/m*	N/m**	TZ***
9.2×φ0.33	173	28.7	正十九烷	3.51	4	3400	1740	18
5.8×φ0.25	155	19.0	正十八烷	6.40	6	1527	1090	8

* 每米柱长的理论塔板数; ** 每米柱长的有效理论塔板数; *** 分离数。

- 4. 固定液选择 分离 MNT、DNT, XE-60 和 OV-225 均比较好^[14]。分离 TNT 经试验以 OV-225 为最好。因此统一使用 OV-225 作固定液。

结果和讨论

- 1. 我们选择较合适的柱温和载气流速采用两种长度的短毛细管色谱柱,均可把 MNT、DNT 和 TNT 的各个异构体进行分离,在 9.2m 柱上的数据见表 2~表 4,色谱见图。

① 高等学校化学学报, 1984, 5 (6): 839-841
本文于 1983 年 3 月 21 日收到。

2. 用表 2~表 4 的条件可分别测定 MNT、DNT 和 TNT 中异构体的含量。如作定性分析可在 195℃柱温下一次进样测定十五种异构体。

表 2 分离 MNT 异构体的结果 (柱温: 173℃; 载气: 31.8cm/s)

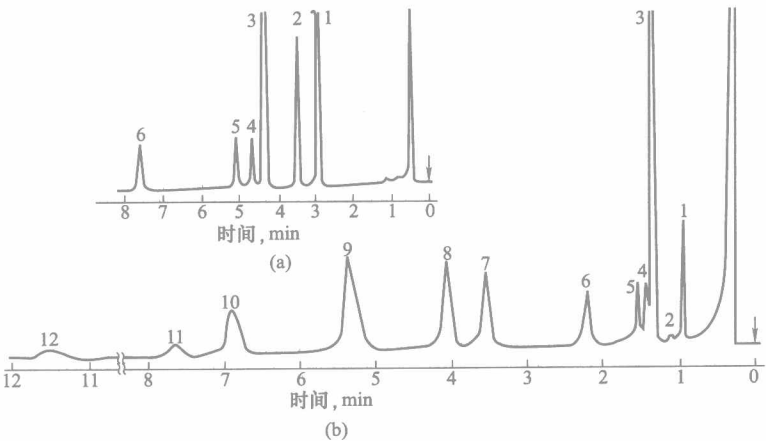
$\alpha_{p/m}$	$\alpha_{o/p}$	$R_{p/m}$	$n/m(p-)$	$N/m(p-)$	$t_{R(0-)}^{min}$
1.14	1.25	3.87	4490	1720	1.40

表 3 分离 DNT 异构体的结果 (柱温: 196℃; 载气: 23.1cm/s)

$\alpha_{2,5/2,6}$	$\alpha_{2,4/2,5}$	$\alpha_{3,5/2,4}$	$\alpha_{2,3/3,5}$	$\alpha_{3,4/2,3}$	$R_{3,5/2,4}$	$R_{2,3/3,5}$	$n/m(3,4)$	$N/m(3,4)$	$t_{R(3,4)}^{min}$
1.22	1.27	1.07	1.11	1.51	1.51	2.08	3850	3130	6.8

表 4 分离 TNT 异构体的结果 (柱温: 200℃; 载气: 67.4cm/s)

$\alpha_{2,3,6/2,4,6}$	$\alpha_{2,3,5/2,3,6}$	$\alpha_{2,4,5/2,3,5}$	$\alpha_{2,3,4/2,4,5}$	$\alpha_{3,4,5/2,3,4}$	$R_{2,3,6/2,4,6}$	$R_{2,3,4/2,4,5}$	$n/m(2,4,6)$	$N/m(2,4,6)$	$t_{R(3,4,5)}^{min}$
1.15	1.35	1.30	1.12	1.51	3.06	2.45	1035	1000	11.48



用 OV-225 玻璃毛细管柱分离 DNT 和 TNT 异构体的色谱图

(a) 在 183℃、37.5cm/s 流速下分离 DNT 异构体; (b) 在 200℃、67.4cm/s 流速下分离 DNT 和 TNT 异构体
1. 2,6-DNT, 2. 2,5-DNT, 3. 2,4-DNT, 4. 3,5-DNT, 5. 2,3-DNT, 6. 3,4-DNT,
7. 2,4,6-TNT, 8. 2,3,6-TNT, 9. 2,3,5-TNT, 10. 2,4,5-TNT, 11. 2,3,4-TNT, 12. 3,4,5-TNT。

3. OV-225 玻璃毛细管柱易制备、柱效高、寿命长。我们所用的 9.2m 柱已用一年多仍保持原有的柱效。

4. 如只分析 TNT 的异构体可使用 5.8m 柱, 一次分析不到十分钟即可结束, 分离度均在 1.5 以上。

5. 本分析用国产色谱仪配以毛细管系统可进行定性及定量测定。

感谢北京分析仪器厂研究所提供毛细管色谱系统。

参考文献

[1] Parson, J. S., *et al.*, *Anal. Chem.*, 33, 1858 (1961).
[2] Courtier. J. C., *et al.*, *Bull. Chim. Fr.*, 3181 (1965).