

图 4 丁香闪蒸气相色谱图

峰: 1. β -丁香烯, 2. 丁香油酚, 3. 乙酰基丁香油酚.

保留时间对照鉴定。

图 4 为丁香在与薄荷相同的闪蒸条件下的气相色谱图, 丁香闪蒸随炉温变化的规律与薄荷相似。

致谢: 化学系有机分析研究室段志兴提供各种当归样品, 在此致谢。

参 考 文 献

[1] R.Timothy. et al, *Drugs Pharm. Sci. Pharm Anal.*, PtA,105(1981).

[2] John Chin-An Hu, *Anal. Chem.*, 53(2), 311A~318A (1981).
 [3] John Chin-An Hu, *J.Chromatogr. Sci.*, 19, 634(1981).
 [4] 童国忠等, “闪蒸分析”, 1983年上海高分子年会, 1983.7, 上海.

(收稿日期: 1984年8月10日)

Analysis of Chinese Medicinal Herbs by Chromatopyrography-Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry Chen Yao-zu, Xue Dun-yuan, Li Zhao-lin & Yang Yu-cheng, *Analytical & Testing Center of Lanzhou University*

In the present paper, a method in which chromatopyrography, capillary gas chromatography and mass spectrometry were coupled on-line and used for analysis of Chinese medicinal herbs is described. The experimental results showed that it proved to be a convenient tool for identification and evaluation of medicinal herbs. The herbs studied were *Angelica sinensis* (Oliv.), *Mentha haplocalyx* Briq. and *Eugenia caryophyllata* Thunb.

用石英微粒为载体的 SCOT 柱分离细菌体内代谢产物中的脂肪酸

李桂琴 吕祖芳 张彬彬

(中国科学院兰州化学物理研究所) (兰州生物制品研究所)

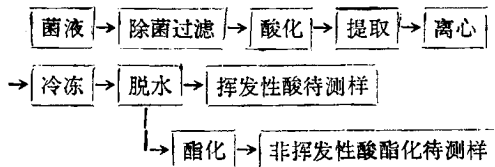
从细菌体的代谢产物中所含脂肪酸的类别进行细菌分类⁽¹⁾, 这是细菌分类的新课题。我们对来源不同的七株 E 型肉毒梭菌代谢产物中提取的脂肪酸作了分析, 从而为 E 型肉毒梭菌分类提供了依据。

为了选出适合分离脂肪酸的 SCOT 柱, 我们在载体的选择、处理以及制柱的程序(先涂层后拉伸或先拉伸后涂层), 仪器的改装方面进行了实验。最后在以酸洗石英微粒为载体的二乙二醇己二酸聚酯(DEGA)

-LAC-2R-296 的柱上对七株 E 型肉毒梭菌体的代谢产物中所含脂肪酸进行了定性分析。

实 验 及 结 果

(一) 样品的来源及处理; 菌种为来源不同的七株 E 型肉毒梭菌。培养基为 PYG 培养基。培养液处理及脂肪酸提取按下页方框图进行。
非挥发性酸的酯化按文献⁽¹⁾进行。



(二) 仪器的改装: 本实验在SC-7毛细管色谱仪上进行。为了克服金属系统对酸的吸附, 我们把汽化室改成内衬玻璃的柯阀

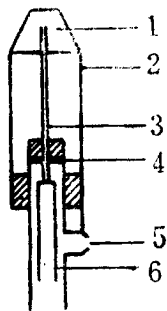


图1 柱后改装
1. 喷嘴, 2. 柱尾通至喷嘴金属管, 3. 弹性石英毛细管, 4. 石墨垫圈, 5. 尾吹, 6. 玻璃柱。

合金管。把弹性石英柱伸到喷嘴和仅伸过尾吹点作了比较实验, 发现金属管壁对吸附性有明显影响(见图2)。在用玻璃柱作实验时, 柱子无法伸到喷嘴, 故对柱后作了如

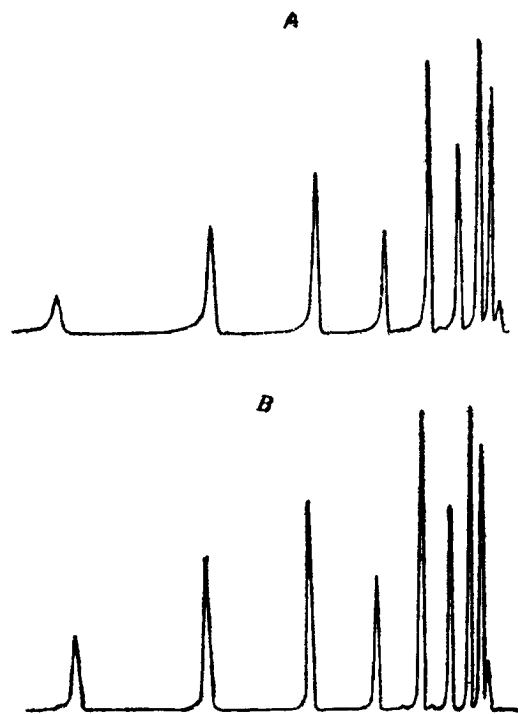


图2 C₂-C₁₀脂肪酸在弹性石英OV-101柱上的分离
(A.柱伸过尾吹点, B.柱伸到喷嘴)
柱子: 30米×φ0.19毫米, 柱温: 160℃, 汽化室: 230℃, 分流比, 200:1 u=12.4厘米/秒, 载气: N₂, 纸速: 60毫米/分。

图1改装。这样既可避免和金属接触, 又可减少死体积。改装前后的结果用2,6-二甲基苯酚(DMP), 2,6-二甲基苯胺(DMA)及正十二烷(nC₁₂)三组分混合样(DMP:DMA:nC₁₂=1:1:1)进行了比较, 结果见图3。

(三) 柱子的制备及评价: 用有机胶法⁽²⁾制备白色载体或石英微粒为载体涂层



图3 柱后改装前后三组分色谱图(A.改装前, B.改装后)

柱子: 32米×φ0.3毫米SCOT柱, 柱温, 150℃, 汽化室: 220℃, 分流比20:1, 载气: N₂, u=12.5厘米/秒, 纸速: 60毫米/分。

的SCOT柱, 静态法涂渍固定液⁽²⁾, 对OV-101固定液柱, 系以二甲基二氯硅烷为硅烷化试剂。为了便于与现有的OV-101弹性石英柱比较吸附性, 选择载体全部试验均以OV-101为固定液。DEGA柱系以固定液本身为钝化试剂⁽³⁾。

对于所制备的柱子侧重评价其吸附性。用上述的三组分混合物为样品, 测定DMP与nC₁₂及DMA与nC₁₂的峰面积比($A \frac{DMP}{nC_{12}}$ 及 $A \frac{DMA}{nC_{12}}$)及酸碱比, 结果见表1。

我们把弹性石英OV-101柱作为对脂肪酸完全不吸附的标准柱, 以DMP与nC₁₂及DMA与nC₁₂在石英柱上的面积比($A \frac{DMP}{nC_{12}}$ 和 $A \frac{DMA}{nC_{12}}$)值为标准, 与其它柱的面积比值作比较, 柱2与弹性石英柱的酸碱比一样, 但 $A \frac{DMP}{nC_{12}}$ 和 $A \frac{DMA}{nC_{12}}$ 均低于弹性石英柱, 说明Celite为载体的SCOT柱对酸和碱

表 1 不同柱的吸附性比较

柱号	柱 类 型	$A_{nC_{12}}^P$	$A_{nC_{13}}^A$	酸碱比	柱效 n/m
1	弹性石英柱* OV-101	0.90	0.89	1.01	4543
2	Celite为载体的SCOT柱—先涂—OV-101	0.82	0.81	0.96	5892
3	Celite为载体的SCOT柱—后涂—OV-101	0.77	0.73	1.05	2885
4	硅烷化Celite为载体的SCOT柱—先涂—OV-101	0.83	0.84	0.99	3212
5	石英为载体的SCOT柱—先涂—OV-101	0.83	0.85	0.98	2215
6	石英为载体的SCOT柱—后涂—OV-101	0.85	0.94	0.90	3147
7	酸洗石英为载体SCOT柱—先涂—OV-101	0.89	0.86	1.04	4503
8	酸洗石英为载体SCOT柱—先涂—LAC-2R-296	—	—	1.63	3382

※ 由北京石油科学研究院制备。

注：8号柱的 nC_{12} 和溶剂的峰分不开，故未计算

$$A_{nC_{12}}^P \text{ 和 } A_{nC_{12}}^A$$

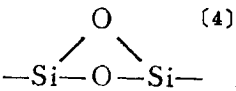
存在不可逆吸附。比较柱2、3可以看出Celite—545为载体的玻璃 SCOT 柱，制柱程序不同，酸碱性及不可逆吸附的程度不同。先涂

层柱偏碱性， $A_{nC_{12}}^P$ 和 $A_{nC_{12}}^A$ 等值均小

于弹性石英柱。后涂层柱则偏酸性 $A_{nC_{12}}^P$

和 $A_{nC_{12}}^A$ 值小于先涂柱，更小于弹性石英

柱。有趣的是制柱程序不同，吸附性表现出明显差异。起初我们估计这是Celite表面硅醇基含量不同而造成的，先涂层后拉伸制柱，载体层表面的硅醇基在600℃—700℃高温拉伸过程中失水，形成稳定的硅氧桥。



先涂后拉柱进行硅烷化后得到的结果与未硅烷化的改进不大，进一步说明先涂后拉柱的吸附性主要不是表面硅醇基引起（硅烷化反应只能解决硅醇基引起的吸附，而不能屏蔽路易斯酸引起的吸附作用）。

为了进一步改善载体的吸附性，改用石英微粒作SCOT柱的载体采用先涂层后拉伸

程序制柱，从表中柱1的结果看，酸碱比接近1，但仍有不可逆吸附，估计是石英中微量杂质引起的，将该石英微粒用酸煮洗，得到的结果见表中柱7。与弹性石英柱相比对碱性DMA尚存在一些不可逆吸附。最后选用酸洗石英微粒为载体，涂以适合分析脂肪酸样品的LAC—2R—296。样品在柱8上进行分析。

(四) E型肉毒梭菌代谢产物中脂肪酸的分析及定性：

1. 色谱条件：

柱子：酸洗石英微粒为载体的 LAC—2R—296, SCOT柱, 29米×φ0.3毫米, 柱温140℃, 汽化室220℃, $u=13.4$ 厘米/秒, 分流比120:1, 载气：高纯氮, 纸速8毫米/分, 结果见图4、5。

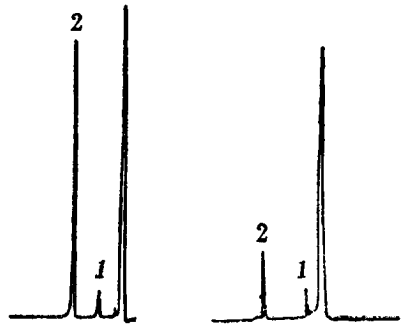


图 4 挥发性脂肪酸色谱图 图 5 非挥发性脂肪酸酯化样品色谱图
1. 乙酸, 2. 正丁酸. 1. 乳酸甲酯, 2. 丁二酸二甲酯.

2. 定性：GC/MS定性系采用西德MAT—445气相色谱/质谱/计算系统联用仪进行。挥发性脂肪酸在质谱上定为乙酸和正丁酸，不挥发性酸酯化后在质谱上定为乳酸甲酯和丁二酸二甲酯。在质谱定性的基础上采用色谱标样保留时间法进行核对，样品中所含乙酸、正丁酸、乳酸甲酯、丁二酸二甲酯和标样保留时间完全吻合。

结语：建立了分析肉毒梭菌代谢产物中脂肪酸的分析方法，能直接检出30ng以上的脂肪酸含量。分析了来源不同的七株肉毒梭菌代谢产物中的脂肪酸样品，从色谱和质谱定性结果看，确定它们均属同一类，均

含有乙酸、正丁酸、乳酸和丁二酸（琥珀酸）。

致谢： 质谱定性由兰州涂料所作，深致谢意！

参 考 文 献

- (1) V.K. Jr. Dowell & T.M. Hawkus, "Laboratory Methods in Anaerobic Bacteriology," CDC Laboratory Manual, pp.77-82, 1979.
- (2) 吕祖芳等, "多孔层玻璃毛细管色谱柱"会议文集, 科学出版社, 第1页, 1980.
- (3) Th. Welsch & W.Engewal, *Chromatographia*, 10,22(1977).
- (4) M.L.Lee, B.W. Wright, *J.Chromatogr.*, 199,

356(1980).

(收稿日期: 1985年2月1日)

Using Quartz Particles as Support of SCOT Column for Analysing Fatty Acids of Bacterial Metabolites
Li Gui-qin, Lu Zu-fang, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Zhang Bin-bin, Lanzhou Institute of Biological Products

In order to select a suitable SCOT column for the separation of fatty acids in bacterial metabolites, we have studied the treatment methods of support, the preparative methods of column and the refitment of instrument and established the method for direct separation of volatile fatty acids using the DEGA SCOT column which was deposited with quartz particles in advance. Non-volatile fatty acids such as dicarboxylic acids must be esterified beforehand. Satisfactory results are obtained.

毛细管色谱测定吡吡酮、吡吡基醇含量

郑书珍

(中国人民解放军防化研究院, 北京)

用丙烯二聚产物——2,3-二甲基丁烯-2经氧化重排反应(简称: 氧化法)和用异丙叉丙酮经还原重排反应(简称还原法)制备吡吡酮, 反应产物较复杂, 用填充柱色谱难以达到完全分离的目的。为配合反应机制的研究和反应条件的选择, 我们用弹性石英毛细管柱分别对两条合成路线的反应产物, 进行了分离鉴定和定量测定。在定量工作中为了减小分流进样引起的分析误差, 根据“溶剂效应”理论^(1,2,3), 对溶剂和柱温进行了选择, 分析样品采用低浓度、控制进样量、少分流或不分流进样, 实验结果表明测定方法具有较高的准确度和精密度。相对误差小于±2%。

实 验

(一) 仪器和试剂 FTV2400型气相色谱仪(Carlo Erba公司); 记录器: 0—2.5mV; Autolab System数据微处理机。

丁酮, 分析纯, 沸点78—80℃; 正丁醇, 分析纯, 沸点117℃, 纯度98%以上(北京化工厂产品);

吡吡酮及吡吡基醇, 纯度99%以上(本单位合成)。

(二) 色谱条件 色谱柱: 27米×0.25毫米OV—101弹性石英毛细管柱(北京分析仪器厂); FID检测器; 柱温: 60℃; 汽化室温度: 150℃; 载气: N₂; 柱前压: 1.1公斤/厘米²; 流速: 2毫升/分; 尾吹气: N₂, 60毫升/分; 进样量: 分流进样: 0.2微升(分流比1:10), *不分流进样: 0.05微升; 记录器纸速: 12.5毫米/分。

(三) 分离与定性 按上述色谱条件, 将合成样品进行分离并用已知物对照, GC-MS 联用定性鉴定各组分。色谱图见图1和图2

(四) 定量 内标法以丁酮做溶剂, 正丁醇为内标物, 对两种合成方法的主要产物——吡吡酮及吡吡基醇进行定量测定。

一元回归处理:

吡吡酮: $r = 0.9999$ $a = 0.0204$

$b = 0.8847$

吡吡基醇: $r = 0.9999$ $a = 0.0134$

$b = 0.9215$