

表1 难分离物质对的分离度

| 固定液 | 难分离物质对 | 分离度 | 难分离物质对 | 分离度 | 难分离物质对 | 分离度 |
|-------|---------------------------|-----|--------|-------|--------|-----|
| 纯-200 | 100%的4%DC | 7,8 | 0,5672 | 10,11 | 0,914 | 3,4 |
| 混合 | 86%的4% DC-200加14%的4% QF-1 | 7,8 | 0,8036 | 10,11 | 1,465 | 3,4 |

(三) 窗图5中于纯固定相 $W_A = 0$ 处, 曲线相交所得的 α 值虽比混合固定相为高, 但它为一难分离对, 是二个组分的 α 值; 而混合固定相处的 α 值为二个难分离对, 是4个组分的 α 值, 故应选择混合固定相处曲线交点的最高处作为最佳分离条件。

(四) 对窗图法中个别尚未分开的物质对, 认为与样品的性质及所选择二元固定相液相的极性有关, 可根据所要求的分离对象, 从窗图中选用不同重量配比的混合固定

相来分离; 或改变固定液极性使其达到分离的目的

致谢: 工作中得到朱昌寿同志帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- (1) R. J. Laub and J. H. Purnell, J. Chromatogr., 112, 71(1975).
- (2) R. J. Laub and J. H. Purnell, J. Chromatogr., 155, 1(1978).
- (3) S. G. A. I. Ali and J. H. Purnell, J. Chromatogr., 302, 119(1984).

(收稿日期: 1986年5月3日)

Optimization of Gas Chromatographic Separation of Multi-Organophosphorus Pesticides Wang Qinsun and Chen Duanmei, Institute of Elemento Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin

The gas chromatographic optimization strategy described by the method of the window diagram is successfully applied for the separation of a twelve component mixture of organophosphorus pesticides. The procedure is illustrated with DC-200 and QF-1 stationary phase columns.

2,6-二甲酚合成产物的色谱分析

俞 燕 君

(北京市化工研究院)

2,6-二甲酚是工程塑料聚苯醚(PPO)的单体, 它是由苯酚和甲醇在催化剂存在下高温反应生成。在合成过程中, 根据所用催化剂不同而得到不同甲基取代位置的产物。虽然主要产物是由催化剂决定, 但是不可避免地还会产生其它的甲酚、二甲酚、三甲酚的异构体及副产物。甲酚类化合物存在多种异构体, 组分复杂, 化学性质相近。对它们的分离测定一直是分析工作者十分关心和感兴趣的问题^(1, 2)。用一般填充柱色谱难以获得满意的分离效果。本方法采用高柱效的OV-17 SCOT毛细管色谱柱分离甲酚类化合物得到了较好的结果。用色谱—质谱联用技术及已知纯样对照, 分别对合成液中各个主要组分进行了定性鉴定, 用校正归一化法定量计算。

实 验 条 件

气相色谱仪为改装的SP-2305毛细管色谱仪, C-RIB微处理机; FID检测器; 色谱柱: OV-17 SCOT毛细管柱, 60m × 0.35mm, 理论塔板数17万左右(以正十四烷作测定组分)。载气(N₂): 0.86ml/min, 尾吹55ml/min, 分流比60:1, 柱温175℃。

实验结果与讨论

(一) 定性分析 通过色谱—质谱联用计测定了样品中各组分的分子量及分子式。由于GC—MS对同分异构体的鉴定有一定的困难, 因此, 对样品中主要组分进一步用纯品对照定性。其定性结果如表1。样品分离图如图1, 各异构体的纯品分离图如图2。

表 1 2,6-二甲酚合成液中各组份定性结果

| 峰号 | 组分名称 | 分子量 | 分子式 | 定性方法 | |
|----|----------------|-----|----------------------------------|------|------|
| 1 | 苯甲醚 | 108 | C ₇ H ₈ O | MS | PS |
| 2 | x ₀ | | | (质谱) | (纯品) |
| 3 | 苯酚 | 94 | C ₆ H ₆ O | MS | PS |
| 4 | 2-甲基苯甲醚 | 122 | C ₈ H ₁₀ O | MS | |
| 5 | 二甲基苯甲醚 | 136 | C ₉ H ₁₂ O | MS | |
| 6 | 邻-甲酚 | 108 | C ₇ H ₈ O | MS | PS |
| 7 | 间-对-甲酚 | 108 | C ₇ H ₈ O | | PS |
| 8 | x ₁ | | | | |
| 9 | 2,6-二甲酚 | 122 | C ₈ H ₁₀ O | MS | PS |
| 10 | x ₂ | | | | |
| 11 | 2,4-2,5-二甲酚 | 122 | C ₈ H ₁₀ O | MS | PS |
| 12 | 2,5-乙基甲酚 | 136 | C ₉ H ₁₂ O | MS | |
| 13 | 2,4,6-三甲酚 | 136 | C ₉ H ₁₂ O | MS | PS |
| 14 | 2,3,6-三甲酚 | 136 | C ₉ H ₁₂ O | MS | PS |

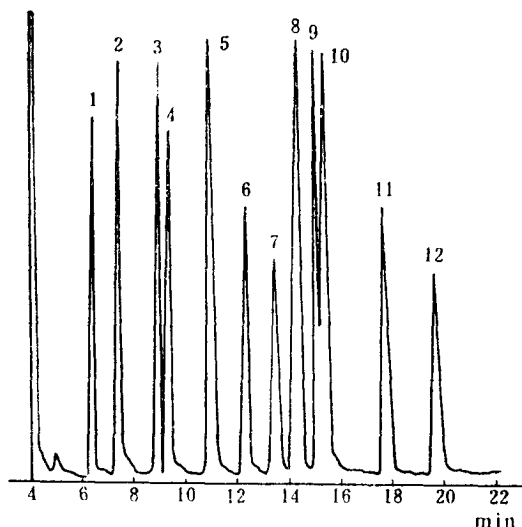


图 2 纯品色谱分离图

1. 苯甲醚, 2. 苯酚, 3. 邻-甲酚, 4. 间-对-甲酚,
5. 2,6-二甲酚, 6. 2,4-2,5-二甲酚, 7. 3,5-二甲酚,
8. 2,3-二甲酚, 9. 3,4-二甲酚, 10. 2,4,6-三甲酚,
11. 2,3,6-三甲酚, 12. 2,3,5-三甲酚。

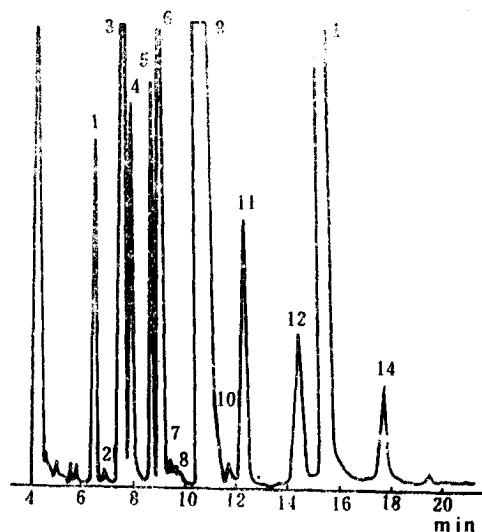


图 1 样品分离图
(峰号对应物见表 1)

(二) 定量分析 用分流方式进样, 误差大, 不适合用外标法定量。样品中各组分能全部流出色谱柱, 选用校正归一法定量

表 2 方法的精密度

| 项目 | 组 分 | | | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|
| | 苯甲醚 | 苯 酚 | 邻甲酚 | 对甲酚 | 2,6-二甲酚 | 2,5-二甲酚 | 3,5-二甲酚 | 2,3-二甲酚 | 2,4,6-三甲酚 | 2,3,6-三甲酚 | 2,3,5-三甲酚 |
| 含量% | 8.40 | 9.70 | 8.86 | 8.79 | 13.74 | 6.00 | 10.44 | 3.79 | 11.33 | 6.64 | 12.31 |
| 测定次数 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 标准偏差 | 0.13 | 0.12 | 0.05 | 0.16 | 0.06 | 0.03 | 0.07 | 0.05 | 0.07 | 0.05 | 0.11 |
| 变异系数 | 1.5 | 1.3 | 0.5 | 1.9 | 0.5 | 0.5 | 0.7 | 1.2 | 0.6 | 0.8 | 0.9 |

是合适的。由于样品中各组分的浓度比相差较大, 在 0.01%—60% 范围内变化, 使用文献提供的校正因子⁽³⁾ 计算误差较大, 尤其是对低浓度组分, 因此对有纯品的主要组分按样品中含量范围实测了校正因子。

方法的精密度: 用已知纯品配制标样, 重复测定 8 次, 数据列于表 2。测定结果表明方法精密度良好, 标准偏差符合色谱分析的要求。

对定量的准确性进行了考查, 用纯品定量配成两种标样, 一种是各组分含量相近的标样, 一种是按样品中各组分的近似含量配制的标样。测定结果表明, 校正因子随组分的含量而改变。尤其是低浓度范围。表 3 是间-甲酚、对-甲酚在各个浓度的实测校正因

表 3

不同间-、对-甲酚的含量的校正因子

| 含 量 | ~0.01% | 0.02% ~0.03% | ~0.05% | ~0.1% | 0.2% ~0.5% | 1%~3% | 7%~10% | ~25% | 文献值 |
|------------|--------|-----------------|--------|-------|---------------|-------|--------|------|------|
| 校正因子 f_w | 1.3 | 2.4 | 3.9 | 4.9 | 5.4 | 5.0 | 1.7 | 1.6 | 1.67 |

子。间甲酚、对甲酚校正因子的文献值都是1.67。在实测时称取等量的对甲酚、间甲酚混合后再测定校正因子。标样各组分在常量的情况下，其实测校正因子都能与文献值接近。如样品中有低浓度组分，各组分含量比相差大时，要得到准确的定量结果，需有与样品各组分含量相近标样的实测校正因子。表4列出了用不同校正处理测定实际样品的结果。

(三) 液晶固定液对酚类异构体具有特殊的选择性，但该柱寿命较短，一般在半年左右；也很难在同一液晶柱上同时对甲酚、二甲酚、三甲酚各异构体获得完全分离，本方法使用OV-17 SCOT毛细管柱除间-、对-甲酚和2,4-、2,5-二甲酚两对不能分离外，其它的甲酚、二甲酚与三甲酚异构体均能达到良好的分离，且柱寿命较长，连续使用二年多，作了数百个样品分析，柱效未见明显下降，具有一定的实用意义。

致谢：对清华大学刘密新老师在质谱鉴定，华东化工学院邵令娴老师提供三甲酚纯品方面所给予的热情帮助表示感谢。

参 考 文 献

- (1) E. Tesarová, V. Pacáková, Chromatographia, 17, 269(1983).
- (2) 沈椿芳、邵令娴、李国镇, 色谱, 3, 274(1985).
- (3) 吉林化学工业公司研究院, 《气相色谱实用手册》, 化学工业出版社, 第429页。

(收稿日期: 1986年5月14日)

表 5 用不同校正处理测定实际样品结果

| 组 分 | 归一化 法 % | 文献值校正 | | 常量标样 | | 仿样品标样 | |
|--------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|------|
| | | 因子归一 含量% f_w | 校正归一 含量% f_w | 校正归一 含量% f_w | 校正归一 含量% f_w | | |
| 苯甲醚 | 0.61 | 0.53 | 1.32 | 0.66 | 1.59 | 0.64 | 1.61 |
| x_0 | 0.01 | 0.01 | 1.32 | 0.01 | 1.59 | 0.01 | 1.61 |
| 苯 酚 | 5.81 | 6.52 | 1.64 | 6.49 | 1.64 | 6.21 | 1.64 |
| 2-甲基苯甲醚 | 1.35 | 1.18 | 1.32 | 1.46 | 1.59 | 1.42 | 1.61 |
| 二甲苯甲醚 | 0.22 | 0.19 | 1.32 | 0.24 | 1.59 | 0.23 | 1.61 |
| 邻甲酚 | 43.88 | 44.26 | 1.52 | 45.15 | 1.51 | 44.05 | 1.54 |
| 间>对甲酚 | 0.05 | 0.05 | 1.67 | 0.06 | 1.71 | 0.18 | 5.40 |
| x_1 | 0.12 | 0.13 | 1.67 | 0.14 | 1.71 | 0.42 | 5.40 |
| 2,6-二甲酚 | 41.59 | 40.57 | 1.47 | 39.39 | 1.39 | 40.40 | 1.49 |
| x_2 | 0.02 | 0.02 | 1.47 | 0.02 | 1.39 | 0.02 | 1.49 |
| 2,4->2,5-二甲酚 | 2.44 | 2.54 | 1.57 | 2.30 | 1.46 | 2.50 | 1.57 |
| 2,5-乙基甲酚 | 0.10 | 0.11 | 1.61 | 0.09 | 1.59 | 0.10 | 1.57 |
| 2,4,6-三甲酚 | 3.70 | 3.96 | 1.61 | 3.88 | 1.54 | 3.72 | 1.54 |
| 2,3,6-三甲酚 | 0.10 | 0.11 | 1.67 | 0.10 | 1.46 | 0.10 | 1.46 |

* 没有纯品的组分按其邻近或性质相近组分的校正因子计算。

Analysis of the Synthetic Products of 2,6-Dimethylphenol by Gas Chromatography Yu Yanjun, Beijing City Chemical Industrial Research Institute

Fourteen components in a synthetic product of 2,6-dimethyl-phenol were separated by GC with OV-17 SCOT capillary column and FID detector. They are isomers of cresols, dimethylphenols, some trimethylphenols and other components. These components were identified by GC-MS and pure materials. A corrected normalization method is used for the quantitative determination. Variation of the correction factor with concentration has been discussed.

SPH—01型超纯氢发生器降价启事

我厂生产的SPH—01型纯氢发生器在《色谱》上期广告上标价为3900元/台，经过改进设计、改善工艺后，成本大幅度下降。现决定将其售价下调为2900元/台。该产品技术先进，质量可靠，实行三包。欢迎国内外用户广为惠顾。

中国科学院大连化学物理研究所仪器厂