

参 考 文 献

- (1) De-Fang Fan et al., J. Ass. Off. Anal. Chem., 65(6), 1517 (1982).
- (2) Geissbuehler Huns et al., J. Agric. Food. Chem., 19(2), 365 (1971).
- (3) 庄无忌等, 环境科学, No.4, 38(1978).

(收稿日期: 1989年8月25日)

Method for Determination of Residual Chlordimeform in Food by Bromination Gas Chromatography Huang Zhiqiang, Nie Hongyong, Peng Sanhe, *Hunan Import and Export Commodity*

Inspection Bureau of the People's Republic of China, 410007 Changsha

Chlordimeform is decomposed to 4-chloro-o-methyl-aniline in basic solution. The degradation product is brominated in acidic solution with saturated bromine water. The residual chlordimeform is determined by gas chromatograph with ECD. The detection limit is 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the recoveries and relative standard deviation range are 81.4—104.4% and 2.1—5.3% respectively. The temperature, time and volume of saturated bromine water required in bromination are discussed.

一种新的毛细管气相色谱柱头进样器

李章万 徐小平

(华西医科大学药学院, 成都, 610041)

柱头进样 (On-column Injection) 是毛细管气相色谱 (GC) 最常用的进样方法之一。它较之其它进样方法有许多优点, 特别适用于宽沸程多组分的分析^(1, 2)。1963年 Zlatkis 和 Walker⁽³⁾ 首先建议在毛细管气相色谱中使用柱头进样技术。1977年 Schomburg 等⁽⁴⁾ 提出了冷柱头 (室温) 导入样品的方式, 不久 Grob 等又发明了阀式柱头进样器。Grob 的阀式进样器需用一种特制的薄壁针头注射器将样品导入常规毛细管 (0.32mm i.d.) 中。这是目前商品毛细管柱头进样器的主要模式。近年来不少学者研究了其它形式的各种柱头进样器⁽⁵⁾, 但都需要特殊的注射器或复杂的进样方式。

本文所述的柱头进样器, 利用一般微量注射器即可进样, 操作简单方便。进样时可避免载气压力的波动, 适用于各种不同内径的毛细管柱。

实 验 部 分

(一) 仪器 日本岛津公司 GC15A 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器 (FID)。

(二) 色谱柱及色谱条件 25 m \times 0.2 mm (i. d.) F. S. OV-101 毛细管柱; 载气: H_2 1ml/min, $0.6 \times 10^5 \text{Pa}$; 清除气流速 10ml/min; FID 温度 250 $^\circ\text{C}$ 。

(三) 注射器 上海注射器三厂 1 μl 微量注射器 (针 7.5cm \times 0.51mm o.d.); 澳大利亚科学玻璃有限公司 10 μl 微量注射器 (针 11cm \times 0.53mm o.d.)。

(四) 柱头进样器 其结构如图 1 所示。进样时, 注射器针头穿过硅橡胶隔膜, 经玻璃导管 (40 \times 0.6mm i.d.) 进入弹性石英毛细管 (150 \times 0.53 mm i.d.), 当针头达到色谱仪柱箱壁以下 3~

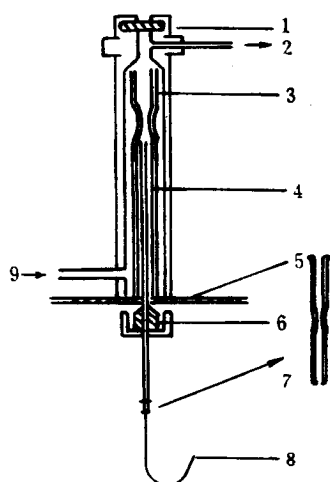


图 1 柱头进样器结构示意图

1. 硅橡胶隔膜, 2. 清除气出口, 3. 玻璃导管, 4. 石英毛细管, 5. 色谱仪柱箱壁, 6. 密封垫, 7. 玻璃二通接头, 8. 分离柱, 9. 载气入口。

5cm 处进样。用玻璃二通 (0.53 / 0.20) 把分离毛细管柱接到进样器毛细管上。进样器位于色谱仪柱箱外的部分用空气冷却。

结果与讨论

我们将柱头进样器与 GC15A 的分流进样器作了比较。用正构烷烃正己烷溶液进样, 在相同记录灵敏度条件下, 样品浓度相差 100 倍时, 两种进样方法所得的各组分峰高基本相等 (图 2a)。

只要更换不同规格的玻璃二通接头, 这种进样器就可适用于不同内径毛细管分离柱。当增加内径 0.53mm 石英毛细管长度起 Retention Gap⁽⁵⁾ 的作用时, 这种进样器也可作大容量进样, 以提高检测灵敏度。图 2b 是用未涂固定液 1.5m × 0.53 (i.d.) F.S. 毛细管作 Retention Gap, 10 μ l 正构烷烃正己烷溶液进样得到的色谱图。

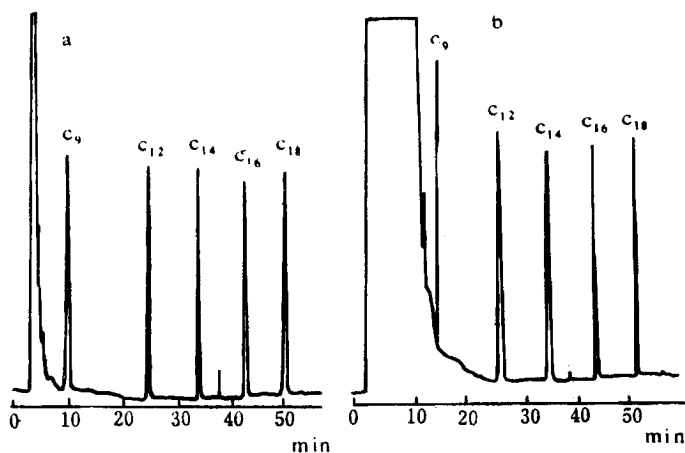


图 2 正构烷烃的柱头进样色谱图

- a. 1 μ l 2×10^{-6} 正构烷烃正己烷溶液。柱温: 60 $^{\circ}$ C (5 min) 以 3 $^{\circ}$ C / min 升至 200 $^{\circ}$ C。
- b. 10 μ l 2×10^{-7} 正构烷烃正己烷溶液。柱温: 60 $^{\circ}$ C (12 min) 以 3 $^{\circ}$ C / min 升至 200 $^{\circ}$ C。

参 考 文 献

- (1) K.Grob, K.Grob Jr., J. Chromatogr., 151, 311(1978).
- (2) K.Grob, H.P.Neukom, HRC & CC, 2, 15(1979).
- (3) A.Zlatkis, J.Q.Walker. J. Gas Chromatogr., 1, 9(1963).
- (4) G.Schomburg et al. J. Chromatogr. 142, 87(1977).
- (5) K.Grob, "On-Column Injection in Capillary Gas

Chromatography", Huethig, P.311; P.357, 1987.

(收稿日期: 1989年7月27日)

A New On-Column Injector for capillary Gas Chromatography Li Zhangwan and Xu Xiaoping, Pharmacy School of West China University of Medical Sciences, Chengdu, 610041

An on-column injector for capillary columns is described. This system can be used for the capil-

lary columns of various inside diameters without the use of special syring. A comparison between on-column injection and split injection has been made. On-column injection of a 10 μ l volume of a

n-hexane solution containing equal concentrations of five-alkanes shows a good chromatogram.

反相液相色谱法测定 1, 5-萘二酚及 5-羟基萘满酮

田世雄 王涛 王征 宋红平 于飞

(同济医科大学药系, 武汉, 430030)

1, 5-萘二酚 (1, 5- dihydroxynaphthalene, DOP) 和 5-羟基萘满酮 (5- hydroxy- 1- tetralone, HOT) 是合成丁萘酮心安 (bunolol) 的中间体, 而 HOT 又是由 DOP 催化氢化还原得到的, 反应过程受到温度、压力、催化剂等因素的影响, 其中氢化反应是合成丁萘酮心安最关键的步骤。为了选择最佳反应条件, 随时掌握 DOP 的转化率, 以便控制 DOP 的氢化程度和 HOT 的质量, 需要建立一种快速、灵敏、简便、准确的测定方法。在这里作者采用了反相高效液相色谱法。

HOT 的高效液相色谱法 (HPLC) 尚无文献报道, 而 Grace⁽¹⁾ 等人曾采用乙腈和含 1% 的冰醋酸的水作流动相, 在反相柱 (ODS) 上分离 1,5-, 1,6-萘二酚等多种酚。作者试图用这种条件分离 DOP 和 HOT, 但分离效果差。本文改用甲醇和含 1% 冰醋酸的水 (冰醋酸的作用是抑制酚羟基电离从而改善峰形) 的混合流动相, 得到了两者完全分离的效果, 并以苯乙酮为内标, 对 DOP 和 HOT 进行了定量分析研究。

实验部分

(一) 仪器、色谱条件与试剂

日立 655A-12 泵、655A-22 可变波长紫外检测器、D-2000 数据处理器、L-5000 梯度控制仪和 Rheodyne 7125 进样阀。

色谱柱: 日立不锈钢柱 (150mm \times 4mm), 内填日立凝胶 3506 (ODS) (粒径为 5 μ m)。

流动相: 甲醇 (分析纯), 双蒸水, 冰醋酸 (分析纯), 甲醇: 水 (含 1% HAc) = 1: 1。



图 1 1,5-萘二酚及萘满酮色谱图

流动相: 甲醇: 水 (含 1% 冰 HAc) = 1: 1

1. 1, 5-萘二酚 (μ g/ml), 2. 萘满酮 (μ g/ml), 3. 苯乙酮 (内标 μ g/ml)。

进样量: 20 μ l, 流速: 0.5ml/min, 柱: ODS (150mm \times 4mm), 检测波长: 317nm。

(二) 标准溶液

1. 1,5-萘二酚 用合成得到的粗品经多次重结晶和用硅胶柱纯化, 熔点为 256-259 $^{\circ}$ C (文献值为 256-260 $^{\circ}$ C), IR⁽²⁾ 和 NMR⁽⁴⁾ 与标准