

单萜/马来酸酐加成物在 OV-101 柱上的气相色谱性能与应用

哈成勇*

(中国科学院广州化学研究所 广州 510650)

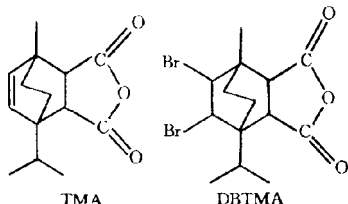
提 要 研究了单萜/马来酸酐加成物及其二溴代物在 OV-101 柱上的某些色谱性能和定量分析的线性相应关系。结果表明这两种化合物在涂渍量为 5% ~ 10% 时均能正常出峰, 它们在汽化温度高于 200°C 时才能够出峰, 280°C 以后, 色谱峰面积与汽化温度无关; 其相应的二元酸在相同的色谱条件下, 出峰时间与酸酐完全一致。

关键词 气相色谱法, 萜烯/马来酸酐加成物, 定量分析

分类号 O658

1 前言

本文以双戊烯(dipentene)深加工产物——单萜/马来酸酐加成物(简称为 TMA)和它的二溴代物(简称为 DBTMA)为研究对象, 探讨了它们在 OV-101 柱上的某些色谱性能以及定量分析的线性相应关系。TMA 和 DBTMA 的分子式如下所示:



2 实验部分

2.1 仪器和主要试剂

日本岛津 GC-9A 气相色谱仪及 C-R2AX 数据处理仪, 检测器为 FID; 色谱担体 Chrom osorb W/AW 60~80 目; TMA^[1]和 DBTMA, 自制。

2.2 标准曲线的绘制

称取一系列重量的、经精制和干燥的 TMA 与 DBTMA, 于容量瓶用丙酮定容, 精确控制进样量, 取得标准工作曲线。以亚苧基酐(benzal phthalide)为内标对 TMA 的标准曲线进行校正, 相对重量校正因子为 0.8179; 最后以 TMA 为内标对 DBTMA 进行校正, 相对重量校正因子为 0.7865。

3 结果与讨论

(1) 色谱柱的试制: TMA 是从天然产物双戊烯中合成得到的化合物, 分子中含两个桥环和一对酸酐; DBTMA 是 TMA 的溴加成产物, 没有现成的色谱条件可供参考。现参照邻苯二甲酸酐的色谱条件

进行分析^[2,3]。在实验了 5 种固定液后, 发现这两个化合物在涂渍量为 5% ~ 10% 的 OV-101 柱上均能正常出峰。如果涂渍量进一步降低, 则峰形严重拖尾。实验还表明, 3m 长的柱比 5m 长的柱出峰的峰形要对称。

(2) TMA 和 DBTMA 在 OV-101 柱上的色谱性能: TMA 和 DBTMA 必须在汽化温度高于 200°C 时才能出峰, 在 200~260°C 间, 随着温度的上升, 色谱峰的面积也稍有增大; 280°C 以后, 色谱峰面积与汽化温度无关。另外, TMA 和 DBTMA 都是酸酐类化合物, 但经过皂化, 再酸化便得到相应的二元酸, 在相同的色谱条件下, 出峰时间与酸酐完全一致。大致可以认为, 260°C 以上(包括 260°C)的汽化温度足以使丁二酸型的二元酸脱水生成酸酐, 然后在色谱柱上出峰。柱温(T)与 TMA 及 DBTMA 调整保留时间(t)的关系见图 1。

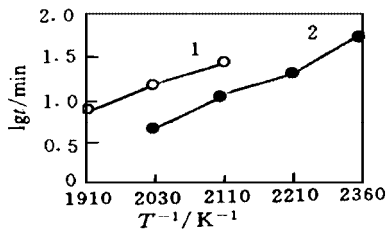


图1 柱温与 TMA 和 DBTMA 调整保留时间的关系
Fig. 1 The relationship between column temperature and adjusted retention time of TMA and DBTMA
1. TMA, 2. DBTMA.

(3) 汽化进样条件: TMA 与亚苧基酐(内标)混合进样, 汽化温度在 260°C 以上时, TMA 的 A/A_0 趋于稳定。DBTMA 与 TMA(内标)混合进样表明, 在

* 本文收稿日期: 1996-11-10, 修回日期: 1996-12-31

同样条件下, DBTMA 的 A_i/A_s 也趋于稳定。进样量在 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{L}$ 之间较为合适。

(4) 线性相关性和应用: TMA 与亚苯基酐以 $m_i/m_s(Y)$ 对 $A_i/A_s(X)$ 作线性回归, 得 $Y = 0.78 + 1.53X$, $r = 0.9981$; DBTMA 与 TMA 也作相同处理, 得 $Y = 0.59 + 1.38X$, $r = 0.9879$ 。色谱图见图2。

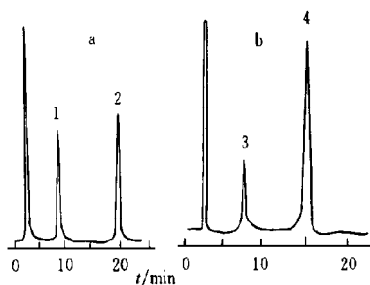


图2 TMA(a)和DBTMA(b)的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of TMA(a) and DBTMA(b)

柱温(column temperature): a. 180°C , b. 220°C ;

流速(flow rate): a, b. 50 mL/min .

峰: 1. 亚苯基酐(内标), 2. TMA,

3. TMA(内标), 4. DBTMA。

Peak: 1. benzal phthalide (internal standard),

2. TMA, 3. TMA (internal standard), 4. DBTMA.

综上所述, 本文色谱条件可以用于定量分析, 这对于以 TMA 为底物的一系列精细化学反应过程的

中间监测、最终产品杂质含量的分析是很有用的, 如 TMA 溴代产物中 TMA 含量的测定以及 TMA 二丁酯和二辛酯的合成的中间检测等。TMA 二丁酯合成后处理废水中有机物的检测色谱图见图3。

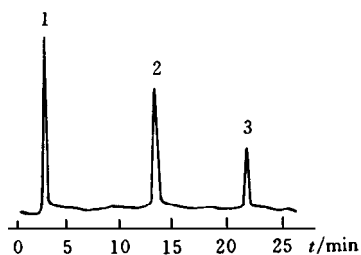


图3 TMA 二丁酯合成废水中有机物色谱图

Fig. 3 Chromatogram of organic compounds in waste water from the synthesis of dibutyl ester of TMA

柱温(column temperature): 200°C ;

流速(flow rate): 50 mL/min .

峰: 1. 丁醇(butanol), 2. TMA,

3. TMA 二丁酯(dibutyl ester of TMA)。

参 考 文 献

- 1 哈成勇, 袁金伦, 夏建汉. 林产化学与工业, 1996, 16(3): 13~17
- 2 H rachm an H, Zucker F. Anal Chem, 1964, 36 (2): 269-271
- 3 沈能熙. 色谱, 1993, 11(6): 381~382

The Gas Chromatographic Behavior and Application of Terpene/Maleic Anhydride Adduct and Its Bromide on OV-101 Column

Ha Chengyong

(Guangzhou Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510650)

Abstract The gas chromatographic behaviors of terpene/maleic anhydride adduct(TMA) and its bromide (DBTMA) were studied, by using a $3\text{ m} \times 3\text{ mm}$ i. d. column packed with 5% OV-101/60-80 mesh Chromosorb W/AW. The shape of both peaks was more symmetrical on 3m column than on 5m column. The binary acids derived from TMA and DBTMA can be injected directly because the acids convert to their corresponding anhydrides in the injection port at the temperature higher than 260°C . The relationships between adjusted retention time and column temperature for the two compounds were linear. A_i/A_s ratios of the compounds were increased with the injector's temperature increasing from 200 to 260°C , and they were stable when the temperature was higher than 280°C . The regression equations and coefficients of correlation of TMA and benzal phthalide (internal standard), DBTMA and TMA (internal standard) were: $Y = 0.78 + 1.53X$, $r = 0.9981$, and $Y = 0.59 + 1.38X$, $r = 0.9879$, respectively, where Y is m_i/m_s and X is A_i/A_s . An example by using the column is described.

Key words gas chromatography, terpene/maleic anhydride adduct, quantitative analysis