

游离脂肪酸($C_4 \sim C_{11}$)的直接进样色谱分析

华 东

(化 工 系)

在气相色谱法分析游离脂肪酸时,常用的方法是首先制备成甲酯等衍生物^[1,2],或利用高分子聚合物微珠固体固定相及微填充柱等技术来分析 C_7 以下低级游离脂肪酸^[3,4,5]。衍生物的方法不但手续复杂,而且往往带来样品的失真,固体固定相的重现性较差,分析时间长,谱带严重增宽的弊病。本试验用直接进样气液色谱法,制备了高性能的分离柱。免去了以往对样品所必须的前处理过程,整个分析时间仅为6分钟,而且重现性较好,达到了基线分离(最小分离度为 $R=1.54$)。适合于精细化工和食品分析中的脂肪酸分析,特别适用于一些化工厂的塔前工业流程控制分析。

一、仪器及色谱操作条件

- 1) 103型气相层析仪 上海分析仪器厂生产,程序升温, FID检测
- 2) 微量注射器($5\mu\text{l}$) 上海医用激光仪器厂生产
- 3) 色谱柱 3%OV-17/Gas chrom. Q¹100~120mesh, $id=0.4\text{cm}$, $L=100\text{cm}$
- 4) 层析柱温度 起始 100°C ,以每分钟 20°C 的速率升至 200°C
- 5) 气化室温度 350°C
- 6) 检测器温度 250°C
- 7) 气体流速 $N_2=18\text{ml/min}$ (柱前) $H_2=60\text{ml/min}$ $O_2=300\text{ml/min}$
- 8) 记录仪量程 5mV
- 9) 放大仪器灵敏度 “ 10^8 ”档
- 10) 信号衰减 (Attenuation) 8
- 11) 记录纸速 16mm/min
- 12) 进样体积 $0.25\mu\text{l}$

二、固定液的选择和涂渍

1. 选择合适的固定液

游离脂肪酸气相色谱分析的关键是选择合适的固定相。从国外文献报道看,常用的有10%PEG-6000; 25%FAL-M; 10%二甘醇己二酸酯+10% H_3PO_4 ; 20%己二酸新戊醇聚酯(NPGA)+2% H_3PO_4 等。这几种都属于中等极性固定液,它们对游离脂肪酸的保留都较强,虽然大多加有 H_3PO_4 作为色谱减尾剂,但还是导致谱带的严重增宽,达不到完全分离的

目的。

本试验通过摸索,选择OV-17作为固定液。以下试用典型的PEG—6000, NPGA与OV—17三种固定液的McReynolds常数来说明它们间的差异。

表 1 三种固定液的 McReynolds 常数

常 数 固 定 液	项 目	X'	Y'	Z'	U'	S'
PEG—6000		322	540	369	577	512
NPGA		234	425	312	462	438
OV—17		119	158	162	243	202

从表1可看出,游离脂肪酸在弱极性的OV—17柱上的保留要比PEG—6000, NPGA等固定液小得多,这样就可以降低组分的分配系数,提高相对挥发度。根据这一依据,选择了OV—17作为固定液,配合较少的涂渍量(3%)和表面催化吸附性能很小的担体,来达到快速、有率的分离目的,获得了对称的谱带,避免了使用其它固定液时所带来的扩张以至不出峰的缺点。

2. 固定液的涂渍

在以较少的涂渍量涂渍时,对担体和涂渍方法的要求较高。本试验采用了同类型中最好的担体Gas Chrom Q,由于它具有颗粒小,重现性好,表面均匀,特别是催化吸附性能最小的特点。所以对分离游离脂肪酸这类的强极性物品能获得较为满意的结果。

为了获得均匀的固定相,提高柱子的有效塔片数,本试验采用了回流法进行涂渍,并且控制比较低的溶剂挥发速度。从色谱图的峰形来看,结果较满意。

三、图谱及数据

在上述色谱操作条件下,进样某化工厂的待分离游离脂肪酸混合样品,获得如图1所示的谱图。运用色谱内加法及碳数规律定性,得知其中:

- 峰(1)—正丁酸
- 峰(2)—正戊酸
- 峰(3)—正己酸
- 峰(4)—正庚酸
- 峰(5)—正辛酸
- 峰(6)—正壬酸
- 峰(7)—正癸酸
- 峰(8)—十一烷酸

运用色谱面积归一化法计算各组分的百分含量,重复9次,数据列表2,其中最大相对偏差 ≤ 0.073 ,最大均方差 ≤ 0.374 。

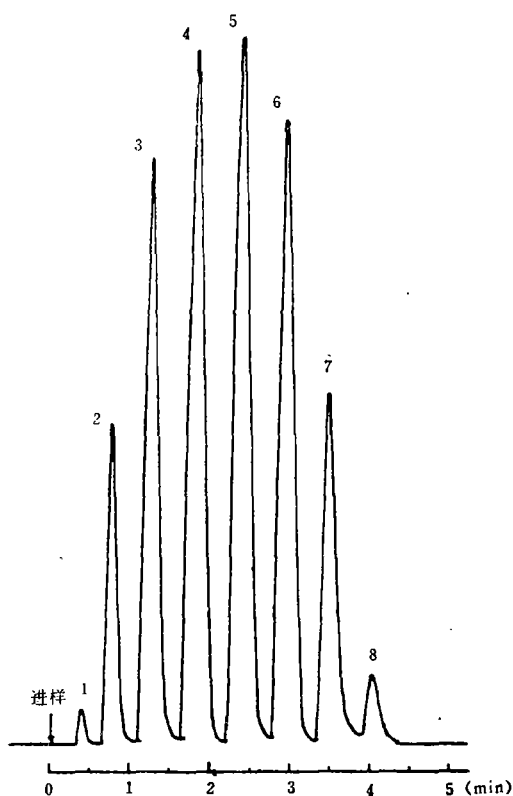
图1 $C_4 \sim C_{11}$ 游离脂肪酸混合样色谱图

表2 重复进样平行数据

含 量 组 分	次 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_4		0.62	0.67	0.73	0.62	0.61	0.64	0.68	0.68	0.63
C_5		6.30	6.16	6.36	6.28	6.09	6.15	6.82	6.54	6.49
C_6		15.47	15.17	15.45	16.09	15.11	15.16	15.53	15.55	15.43
C_7		22.43	23.06	22.96	23.06	22.99	22.37	22.34	22.69	22.75
C_8		24.19	24.84	24.58	24.90	24.83	24.85	25.59	24.91	24.36
C_9		19.83	19.91	19.31	19.30	19.35	19.51	19.64	19.69	19.59
C_{10}		9.60	8.58	8.97	8.34	9.41	9.54	8.77	8.42	8.99

四、结 论 与 讨 论

1) 作为一种分析手段,要求快速、准确、简单。本试验通过选择合适的固定相和采用直接进样分析系统,基本上达到了这一要求

2) 利用先进的定量工具和方法,可以降低人为的测量误差,进一步提高分析结果的准确性

3) 由于高于十二烷酸的游离脂肪酸的沸点极高,不能瞬时定量气化,且有些在沸点时

热不稳定,故此方法不适用于 C_{12} 以上的游离脂肪酸分析,但对 C_4 以下的游离脂肪酸同样有效。

4) 通过选择合适的固定液及配合较少的涂渍量和高性能的担体,可指望仅对样品进行简单的提取或富集过程来解决食品及轻化工行业中的许多强极性、高沸点化合物的快速直接分析。

致谢: 本文得到汤坚、王荣民老师的帮助,作者表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Bailey J.J.: Anal. Chem. 39, 1485, (1967)
- [2] A.T. James: J. Chromatogr. 2, 552, (1959)
- [3] 中国科学院化学研究所色谱组,《化学分析》1, 3, 54, (1973)
- [4] F. Braner. P. cicciol. et. al: Chromatogr. 8, 505, (1975)
- [5] Shimadzn Gas Chromatograph Data Sheed CA 180~921.

85026

论二维圆形重力表面张力水面发散的物理性质《无锡轻工业学院学报》1985年,第四卷,第3期

关键词 二维圆形重力 表面张力水面发散波

摘要 本文以二维圆形重力表面张力水面发散波为模式导出了相应的解,并根据解的形式讨论了这种波的物理性质。

作者: 蔡 鯤

85025

游离脂肪酸($C_4 \sim C_{11}$)的直接进样色谱分析《无锡轻工业学院学报》1985年,第四卷,第3期

关键词 气液色谱, 直接进样, 游离脂肪酸, 基线分离

摘要 通过选择合适浓度的固定液及配合低涂渍量和高性能担体, 在6分钟内对游离脂肪酸进行了直接进样快速分析。考察了固定液的选择及涂渍等方面的一些因素。获得了较为满意的结果, 分离度 ≥ 1.54 , 最大相对偏差 ≤ 0.073 , 最大均方差 ≤ 0.374 。

作者: 华东

85025

DIRECT INJECTION GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY in ANALYSIS of (C₄-C₁₁) FREE FATTY ACIDS «Journal of the Wuxi Institute of Light Industry», Vol.4, No.3, 1985

KEYWORDS Free fatty acid Gas-liquid Chromatography Direct injection Base line separation.

ABSTRACT By selecting a suitable stationary phase, coordinating with low coating and high performance support, fast analysis of C₄-C₁₁ free acids in 8 minutes is accomplished by direct injection. Other factors such as selection of stationary phase and coating are investigated. The results are satisfactory. Separation $R \geq 1.54$, relative deviation 0.078, and mean square deviation ≤ 0.374 .

Author: Hua Tung

85026

A STUDY on the PHYSICAL PROPERTIES of TWO-DIMENSIONAL CIRCULAR GRAVITY and SURFACE-TENSION DIVERGING WATER WAVE «Journal of the Wuxi Institute of Light Industry», Vol.4, No.3, 1985

KEYWORDS Two-Dimensional Circular Gravity and Surface-Tension Diverging Water Wave.

ABSTRACT The related solution is deduced from the mode of two-dimensional circular gravity and surface-tension diverging water wave. Following this form of solution, physical properties of the wave mode are also discussed.

Author: CaiKun