

# 溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管 气相色谱柱分析家用樟脑球的成份

王东新

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 新型的溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱具有制柱时间短、耐热性能好、对各类化合物分离性能佳、工作性能稳定的特点. 研究了溶胶-凝胶聚二甲基硅氧烷毛细管气相色谱柱应用于樟脑和萘的分析测定的方法. 在此研究中, 毛细管色谱柱制备采用的固定相是端羟基聚二甲基硅氧烷, 石英毛细管尺寸:  $8\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m i d.}$  色谱测定条件: 载气采用氮气; 进样口温度  $220^{\circ}\text{C}$ , 分流比 5:1; 检测器为氢火焰离子化检测器 (FID), 检测器温度  $250^{\circ}\text{C}$ ; 柱温恒定为  $110^{\circ}\text{C}$ . 结果表明, 溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱的测定具有精密度高、准确性好的特点. 测定的标准偏差为 0.31; 变异系数为 0.32%. 樟脑和萘的平均回收率分别是 101.4% 和 100%.

[关键词] 气相色谱, 溶胶-凝胶, 樟脑, 萘

[中图分类号] O657.7<sup>+</sup>1, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292(2005)04-0065-03

## Determination of the Contents of Camphor Balls on a Sol-Gel PDM S Capillary Column for Gas Chromatography

WANG Dongxin

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Jiangsu Nanjing 210097, China)

**Abstract** Sol-gel capillary column is a new type of chromatographic column that has a relatively simple technological process for the developing of the column. This kind of column can stand high temperatures, has good separation for all kinds of compounds and excellent repeatability. In this research, the stationary phase of the sol-gel capillary column is hydroxy-terminated poly (dimethylsiloxane). Dimension of the capillary column:  $8\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m i d.}$  Chromatographic conditions: carrier: nitrogen; injection split 5:1;  $220^{\circ}\text{C}$ ; detector: FID;  $250^{\circ}\text{C}$ ; column temperature:  $110^{\circ}\text{C}$ . This is the first time to use the sol-gel PDM S capillary column to analyze camphor and naphthalene. The results show good precision and accuracy. The standard deviation is 0.31 and the relative standard deviation is 0.32%. The average recovery for camphor and naphthalene are 101.4% and 100%, respectively.

**Key words** gas chromatography, sol-gel, camphor, naphthalene

## 0 引言

溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱是作者与美国南佛罗里达大学的 Malik 博士在 1997 年共同提出的<sup>[1]</sup>. 这种色谱柱与目前市场上传统的毛细管色谱柱相比, 具有制柱时间短、耐热性能好、对各类化合物分离性能极佳的特点<sup>[1~3]</sup>. 此类色谱柱在国外的市场上已占有一定份额, 而在国内的推广应用却还有待时日.

樟脑和萘都曾用作家用卫生球. 由于萘对人体的危害, 国家卫生部已于 1993 年决定停止生产和

销售萘丸, 提倡使用樟脑制品. 为确保樟脑制品的质量, 防止掺假, 有必要提出一套可靠而又简单易行的分析检测方法. 樟脑和萘的分别测定已有多种不同的方法<sup>[4~7]</sup>, 但两种化合物混合后的测定虽有报道<sup>[8]</sup>, 但并不多见. 在本研究中, 作者测定卫生球中樟脑和萘的含量时首次使用了高效溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱. 测定结果精密、准确, 而且测定结果表现出很好的重现性.

收稿日期: 2005-04-30

作者简介: 王东新 (1949-), 副教授, 博士, 主要从事新型气相色谱柱的研制和色谱分析的教学与研究. E-mail: dongxinw@sohu.com

# 1 实验部分

## 1.1 仪器和药品

Agilent4890D 气相色谱仪, 配有 FID 检测器; 微量注射器 (10  $\mu$ L); 2,3-二甲苯酚 (97%, Fluka); 丙酮 (分析纯, 上海化学试剂有限公司); 萘 (分析纯, 99%, 上海化学试剂公司); 樟脑 (化学纯, 96%, 上海化学试剂公司); 无锡市锡西日用品厂生产的“纯真樟脑”球、上海金鹿化工有限公司生产的以天然植物为原料的“金鹿优质樟脑”、上海金鹿化工有限公司生产的“金鹿合成樟脑”、苏州林克制片有限公司生产的“樟脑精丸”、上海正章洗染公司生产的“正章樟脑丸”、上海英达精细化工有限公司生产的“净霸樟脑”。

## 1.2 毛细管柱的制作

采用 250  $\mu$ m i d 石英毛细管、固定相端羟基聚二甲基硅氧烷制备溶胶-凝胶色谱柱。具体制备过程请见参考文献 [1]。

## 1.3 色谱工作条件

载气:  $N_2$  流速 14 mL/min  $H_2$  流速 30 mL/min 空气流速 385 mL/min 柱温: 110°C; 进样口温度: 220°C; 检测器温度: 250°C; 分流比 5:1; 进样量: 1  $\mu$ L

## 1.4 溶液配制

内标溶液: 准确称取 2,3-二甲苯酚约 2.5 g (精确至 0.1 mg), 将其放入 250 mL 容量瓶, 加入丙酮, 定容至刻度。

标准品储备液: 准确称取樟脑标准品约 1 g (精确至 0.1 mg), 将其放入 100 mL 容量瓶, 加入丙酮, 定容至刻度。准确称取萘标准品约 1 g (精确至 0.1 mg), 将其放入 100 mL 容量瓶, 加入丙酮, 定容至刻度。

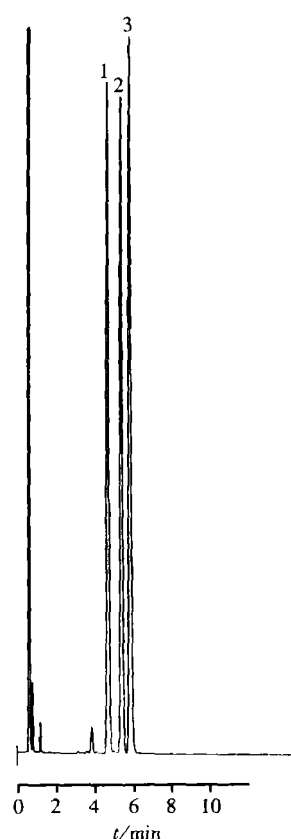
标准溶液的配制: 量取樟脑标准品储备液 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 mL 分别放入 5 个 10 mL 容量瓶中, 然后各瓶中依次加入萘的标准品储备液 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 mL, 同时每个瓶中都加入 2 mL 内标溶液, 丙酮定容至刻度。

样品溶液的配制: 准确称取无锡生产的“纯真樟脑”7 份, 范围是 15~52 mg (精确到 0.1 mg), 每份中加入 2 mL 内标, 并用丙酮定容至 10 mL

## 1.5 测定

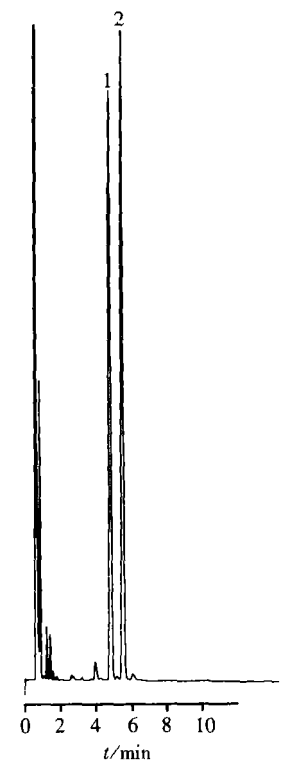
定性: 将 1.4 节中加入 1.0 mL 标准品樟脑储备液及 1.0 mL 标准品萘储备液后配制成的标准溶液在上述 1.3 节的色谱条件下进样并分析, 色谱图如图 1 所示。再将上述配制的无锡产品的样品溶液进样, 可得色谱图 2 出峰顺序依据相同色谱条件

下物质各自出峰的保留时间而定。图 2 表明无锡产品中只含樟脑。



1. 樟脑; 2. 2,3-二甲苯酚; 3. 萘

图 1 樟脑和萘的标准品及内标的气相色谱图



1. 樟脑; 2. 2,3-二甲苯酚

图 2 无锡“纯真樟脑”及内标色谱图

定量: 在与定性分析相同的条件下, 反复进样 1 μL 标准溶液, 直至待测物与内标峰面积之比不变, 再对标准溶液和样品溶液测定, 按下式计算样品中待测物的含量:

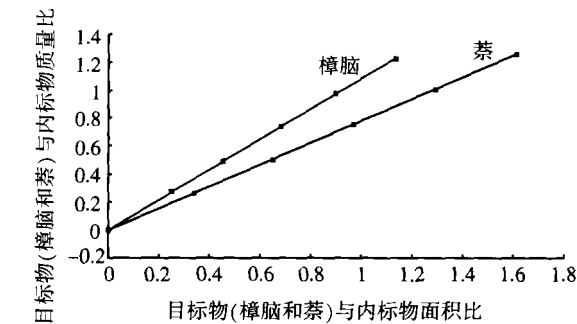
待测物的含量 (%) = 
$$\frac{(W'_i \times P \times A_i \times A'_s) 100}{W_i \times A'_i \times A_s}$$

式中,  $W'_i$  为标准样品的质量;  $P$  为标准样品的纯度;  $W_i$  为样品的质量;  $A_i$  为样品溶液中待测物的峰面积;  $A_s$  为样品溶液中内标的峰面积;  $A'_i$  为标准溶液中待测物的峰面积;  $A'_s$  为标准溶液中内标的峰面积.

2 结果与讨论

2.1 线性关系

将上述 1.4 节中配制的 5 份浓度不同的标准溶液分别进样 1 μL 进行色谱分析, 以目标物与内标物峰面积之比为横坐标, 重量之比为纵坐标绘图, 得两条直线 (如图 3 所示). 樟脑的线性回归方程为:  $y = 1.0887x - 0.0065$  线性相关系数  $r$  为 0.9998 萘的线性回归方程为  $y = 0.7815x - 0.0058$  线性相关系数  $r$  为 0.9999



2.2 精密度

将 1.4 节中配制的 7 份无锡产品的溶液分别进样 1 μL, 测定并用 1.5 节中公式计算各溶液中目标物的百分含量、平均含量、标准偏差、变异系数. 樟脑含量测定的精密度结果如表 1 所示. 产品中未测出萘.

表 1 樟脑含量测定的精密度

樟脑的含量 %				平均含量 %	标准偏差	变异系数 %
95.03	95.34	95.61	95.85	95.56	0.31	0.32
95.87	95.45	95.79				

2.3 回收率

在 5 份无锡产品的溶液中加入不同质量的樟脑和萘的标准品, 在本实验的色谱条件下测定回收率. 测定结果如表 2 所示.

表 2 回收率的测定

标准品	加入量 /g	测量值 /g	回收率 %	平均回收率 %
樟脑	0.018 6	0.019 2	103.2	101.4
	0.021 1	0.021 8	103.3	
	0.024 7	0.024 7	100.0	
	0.020 1	0.020 5	101.9	
	0.026 3	0.025 9	98.5	
萘	0.021 2	0.021 0	99.1	100.0
	0.022 3	0.023 3	104.4	
	0.020 7	0.020 4	98.6	
	0.021 2	0.021 2	100.0	
	0.026 5	0.025 9	97.7	

2.4 几种市售樟脑球 (块) 的检测

利用溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱检测了几种品牌的樟脑球, 樟脑的含量如表 3 所示. 各种产品中均未检测出萘.

表 3 樟脑球中樟脑的含量

厂家与品种	无锡锡西	上海金鹿 (天然)	上海金鹿 (合成)	苏州林克	上海正章	上海英达 (“净霸”)
含量 %	95.56	93.27	93.76	97.32	97.71	94.23

3 结论

溶胶-凝胶气相色谱柱热稳定性佳. 实验结果表明, 分离效果好、分析结果准确. 整个实验方法简单易行. 这个方法为樟脑和萘的分析提供了一种新的可靠的方法, 也为溶胶-凝胶气相色谱柱的应用开辟了新的领域.

[参考文献]

[1] Wang D X, Chong S L, Malik A. Sol-gel column technology for single-step deactivation, coating, and stationary-phase immobilization in high-resolution capillary gas chromatography[J]. Anal Chem, 1997, 69(22): 4566-4576

[2] 王东新, Malik A. 溶胶凝胶毛细管气相色谱柱热稳定性的考察[J]. 分析化学, 2003, 31(4): 467-471.

[3] 王东新, Malik A. 溶胶-凝胶法制备用于分离极性有机化合物的毛细管气相色谱柱[J]. 色谱, 2002, 20(3): 279-282

[4] 李小娟. 毛细管柱气相色谱法测定樟脑丸中萘[J]. 光谱实验室, 2004, 21(6): 1125-1127.

[5] 俞雪均, 康继韬, 谢东华, 等. 气质联用测定速冻蚕豆中的萘[J]. 宁波高等专科学校学报, 2001, 13(增刊): 32-34.

[6] 占春瑞. 毛细管气相色谱法测定黄樟油中樟脑[J]. 理化检验-化学分册, 2003, 39(3): 164-165.

[7] 李波. 用气相色谱法测定洗油中萘含量[J]. 化工时刊, 2004, 18(12): 60-61

[8] 董增华, 汪夕灿, 唐拾贵. 气相色谱法测定卫生日用品中樟脑和萘[J]. 中国卫生检验杂志, 1994, 4(3): 158-159.

[责任编辑: 严海琳]