

正 - 三十烷醇的定性、定量分析方法

卢伙贵 高仲林 郭奇珍
(厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要 综合研究了正 - 三十烷醇的定性、定量分析方法

关键词 正 - 三十烷醇 定性分析 定量分析

多年的应用研究表明:正 - 三十烷醇(n - Triacantanol, 简称 TA)对植物生长的影响具有作用浓度低,生理效应强,反应速度快,低残留,无公害的优异特点。大田应用实践证明,农林、蔬菜、水果、花卉等用 TA 浸种或花期喷施,有利于作物增长,可获得 10% ~ 50% 的增产效果^[1,2]。国内外关于 TA 的系统、综合的定性、定量分析方法报道极少,随着 TA 在农业、医药^[3]、保健^[4]等方面的进一步深入应用研究,建立对其进行快速、简便、准确的分析已不可缺少。

1 定性分析

1.1 红外定性

以厦门大学化工厂提供的正 - 三十烷醇含量为 87.5% 的样品进行红外光谱分析,从谱图中可知: $3\ 329\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 062\ \text{cm}^{-1}$ 分别为羟基的伸缩振动和变形振动吸收峰; $2\ 919\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 467\ \text{cm}^{-1}$ 分别为甲基的伸缩振动和变形振动吸收峰; $722\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 基团变形振动吸收峰,该红外光谱在 $\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 和

$1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 区域没有 $\text{C}=\text{C}$ 重键的吸收,谱图明确指出它是一种饱和的直链醇。这也与美国西格马公司提供的正 - 三十烷醇含量为 99.2% 的标准样品谱图相吻合,与报道的正 - 三十烷醇红外光谱图^[5]一致,为此可确定所分析之物为正 - 三十烷醇。

1.2 质谱定性分析^[6]

用美国 Finnigan—MAT45 型气相色谱—质谱联用仪,以 CoCl_3 (A. R.) 做溶剂,对厦门大学化工厂提供的正 - 三十烷醇含量为 87.5% 的样品进行质谱定性分析,发现该物质具有典型的直长链脂肪族醇的图谱特征——直长链脂肪族醇失水的特征峰(离子碎片峰) $m/e\ 420$ ($M - 18$) 和开链伯醇通常发生的麦克拉夫重排(1,4 失水),同时脱水 and 脱烯的谱峰 $m/e\ 392$ ($M - 16$) 以及一系列的烷基和烯基离子峰,如 $m/e\ 55$ (C_4H_9^+), $m/e\ 67$ (C_5H_9^+), 表明该物质无支链,为此可确定所分析之物为正 - 三十烷醇。

2 定量分析^[7]

2.1 分析条件

Synthesis of D - p - Hydroxyphenylglycine with Ionogenic Self - Resolution

Yang Fan Zhang Zhenglin Zou Jianzhong Jie Xiaokun

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing, 210096)

Abstract This paper investigated the method of synthesizing D - p - hydroxy - phenylglycine (D - HPG) from DL - p - hydroxyphenylglycine (DL - HPG) with ionogenic self - resolution. Orthogonal test was carried out to get the optimum conditions for production. In a medium of acetone and water, equivalent molar DL - HPG and sulphuric acid was mixed at 60°C , and D - HPG was added into the mixture and stirred for 15 min. After solution was cooled and filtered, D - HPG sulphate was obtained, and the sulphate was neutralized to produce D - HPG (optically purity 99%) in 20% overall yield. This method was suitable for industrial production.

Key words d - p - hydroxyphenylglycine ionogenic self - resolution sulphate

2.1.1 仪器

气相色谱氢火焰离子检测带微型处理机

微量注射器, 1 μL 。

2.1.2 试剂和材料

三氯甲烷(A.R.), 邻苯二甲酸二壬酯(进口, 色谱纯), 正-三十烷醇(进口, Sigma公司标准样品, 99%), 环己烷(A.R.)

柱子: 1 m \times ϕ 3 mm 不锈钢

担体: Chromosorb/AW, DMCS(0.15 - 0.18 mm)

固定液: 1.5%OV-1 + 1.5%OV-17

2.1.3 测定条件

温度: 气化室温度 310 $^{\circ}\text{C}$, 柱温 270 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 310 $^{\circ}\text{C}$

流量: 氮气(99.99%) 15 mL/min, 空气 550 mL/min, 氢气 45 mL/min

柱前压: 0.274 ~ 0.294 MPa 灵敏度 $10^9 - 1/1$ 纸速 2 mm/min

2.2 分析方法

2.2.1 峰面积归一化法

(1) 正-三十烷醇保留时间的测定 准确称取正-三十烷醇标准样品 0.100 0 g 于 10 mL 氯仿溶液中, 于 50 - 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上加热溶解, 配成 1% 正-三十烷醇溶液, 取 0.2 μL 注入色谱仪, 测定正-三十烷醇标准样品保留时间。

(2) 待测样品中正-三十烷醇含量的测定 取配成 1% 正-三十烷醇待测样品溶液 0.2 μL 注入色谱仪, 根据标准样品保留时间确定待测样品中正-三十烷醇的色谱峰位置, 然后分别量取待测样品中各组分峰面积, 按下式计算:

$$C_i\% = A_i / \sum A_i \times 100\%$$

式中: $C_i\%$ —待测样品中某组分百分含量(%);
 A_i —待测样品中某组分峰面积;
 $\sum A_i$ —所有组分峰面积之和。

峰面积的测定直接影响定量结果, 因此需根据不同色谱图灵活采用不同的测量方法:

① 峰高乘半峰宽法 在柱温较低或走纸速度加快, 峰较宽的对称峰的谱图可用此法计算。

② 峰高乘保留时间法 在色谱柱分离效果较好, 为了节省分析时间, 往往用提高柱温的办法来解决, 但流出色谱峰半峰宽很窄, 不易准确测量, 用此法测

定就方便、准确、可靠。

2.2.2 外标法

(1) 外标标准样品、待测样品溶液的配制 分别准确称取正-三十烷醇标准样品、待测样品 0.100 0 g 于两个装有 10 mL 环己烷溶液的干净容量瓶中, 于 50 - 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上同时加热溶解, 配成 1% 的溶液。

(2) 正-三十烷醇百分含量测定 分别取配成 1% 的溶液 0.2 μL 注入色谱仪, 分别量取正-三十烷醇峰面积, 按下式计算:

$$C_i\% = W_s \times C_s \times A_i / (W_i \times A_s) \times 100\%$$

式中: $C_i\%$ —待测样品中正-三十烷醇百分含量(%);

W_s —正-三十烷醇标准样品质量(mg);

C_s —正-三十烷醇标准样品含量(%);

A_i —待测样品中正-三十烷醇峰面积(mm^2);

W_i —待测样品质量(mg);

A_s —正-三十烷醇标准样品峰面积(mm^2)。

2.2.3 内标法

(1) 相对质量响应值的测定 准确称取正-三十烷醇标准样品 0.100 0 g 及邻苯二甲酸二壬酯内标物 0.030 0 g, 于 10 mL 氯仿溶液中, 于 50 - 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上加热溶解, 配成约 1% 的正-三十烷醇氯仿溶液, 取 0.2 μL 注入色谱仪, 分别测定正-三十烷醇标准样品和邻苯二甲酸二壬酯的峰面积, 按下式计算相对质量响应值 F :

$$F = A_s \times W_{30} / (A_{30} \times W_s) \times P$$

式中: F —相对质量响应值;

A_s —邻苯二甲酸二壬酯的峰面积(mm^2);

W_{30} —正-三十烷醇标准样品质量(mg);

A_{30} —正-三十烷醇标准样品峰面积(mm^2);

W_s —邻苯二甲酸二壬酯的质量(mg);

P —正-三十烷醇标准样品含量(%).

(2) 正-三十烷醇百分含量测定 准确称取正-三十烷醇待测样品 0.100 0 g 及内标物邻苯二甲酸二壬酯 0.030 0 g, 于 10 mL 氯仿溶液中, 于 50 - 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上加热溶解, 配成约 1% 的正-三十烷醇氯仿

溶液,取 0.2 μL 注入色谱仪,分别测定正 - 三十烷醇待测样品和邻苯二甲酸二壬酯的峰面积,按下式计算正 - 三十烷醇百分含量:

$$C_i\% = F \times W_s \times A_i / (W_i \times A_s) \times 100\%$$

式中: $C_i\%$ —待测样品中正 - 三十烷醇百分含量(%);

F —相对质量响应值;

W_s —邻苯二甲酸二壬酯的质量(mg);

A_i —待测样品中正 - 三十烷醇峰面积(mm^2);

W_i —待测样品正 - 三十烷醇质量(mg);

A_s —邻苯二甲酸二壬酯的峰面积(mm^2)。

2.3 分析结果

2.3.1 3种分析方法对照实验

以厦门大学化工厂的3种规格产品进行对比分析,结果如表1。

表1 3种方法对比

样品规格	正 - 三十烷醇百分含量/(%)		
	归一化法	外标法	内标法
合格品 $\geq 85\%$	86.7	87.3	87.1
一等品 $\geq 90\%$	90.6	90.4	91.0
优等品 $\geq 95\%$	96.3	96.2	95.8

2.3.2 3种分析方法精密度实验

以厦门大学化工厂的合格产品(合格品 $\geq 85\%$)进行对比分析,结果如表2。

3 结果讨论

从表1可以看出,3种定量分析方法存在一定的误差;从表2可以看出,归一化法重现性较好,内标法次之,外标法较差;归一化法测出的正 - 三十烷醇百分含量平均结果 87.0% 和内标法测出的正 - 三十烷醇百分含量平均结果 86.8% 较为接近。我们知道,

由于氢火焰离子检测器对水分及某些杂质没有响应值或响应值很小,在定量分析计算中会引起误差,3种定量分析方法属内标法最可减少误差,计算最为准确,但其每次分析都需用分析天平准确称取样品和内标物(外标法也应如此),操作比较麻烦,高纯标准样品价格高昂,较难获取,用此法较不可行。而归一化法具有操作简单(直接进样,不用准确称量)、快速(不用校正各组分响应值)的优点,因此,对正 - 三十烷醇的定量分析,我们认为采用峰面积归一化法进行分析是经济、可行的。

表2 3种方法精密度对比

测定次数	正 - 三十烷醇百分含量/(%)		
	归一化法	外标法	内标法
1	87.3	88.6	86.7
2	86.9	86.9	87.5
3	87.0	86.4	86.3
4	87.2	87.5	87.0
5	86.8	88.5	86.5
平均值	87.0	87.6	86.8
标准偏差	0.21	0.97	0.47
相对偏差	0.24	1.11	0.54

参考文献

- [1] Rise, S.K. et al., Science, 1977, 195, 1339
- [2] 翁杰等. 化学通报, 1979, 5, 69
- [3] Clark, L.L., US, Appl., 1981, 317976
- [4] 中鸠悦子等. 日本公开特许公报, 平 2 - 178215, 1990
- [5] 林硕田等. 厦门大学学报, 1983, 3
- [6] 吴明光等. 厦门大学学报(自然科学版), 1996, 4, 560
- [7] 詹益兴. 实用气相色谱分析, 长沙: 湖南科学技术出版社, 1983

(收稿日期 2002-03-11)

Analytical Method of Qualitative and Quantitative Analysis for n - Triacontanol

Lu Huogui Gao Zhonglin Guo Qizhen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract This paper summarized the method of identification and quantitative analysis for n - triacontanol.

Key words n - triacontanol qualitative analysis quantitative analysis