

研究简报

# 硫酸锌结晶水合物用作气相色谱 固定相测定酚类化合物

陈 实\* 陈贻文 金军仙\*\*

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

提 要 采用硫酸锌结晶水合物作气相色谱固定相,加入己二酸二胆甾醇酯作改性剂,将富集后的酚类样品进行了有效的分离。平均回收率为98.89%~101.92%,变异系数为1.1%~4.1%。

关键词 气相色谱法,硫酸锌结晶水合物,酚类化合物

分类号 O658/X7

## 1 前言

结晶水合物用作气相色谱固定相具有良好的选择性<sup>[1-3]</sup>,但由于其中的结晶水容易失去,故使用的柱温不能太高,一般在100℃以下。采用载气中带水蒸气的方法<sup>[4,5]</sup>虽可提高使用柱温,但需改装仪器气路,增加设备,且气路中水蒸气含量较难控制,易使色谱峰变形,定量欠准确。本文通过对硫酸锌结晶水合物的系统研究发现,采用在该类固定相中加入少量己二酸二胆甾醇酯制成的色谱柱,载气中不需带水蒸气就能显著提高柱温,分离效果也得到了改善。再与浓缩技术结合对含酚废水中微量酚类进行测定,获得了满意的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

上分103型气相色谱仪,热导检测器,岛津C-R3A数据处理机,2m×3mm i.d.不锈钢色谱柱。

己二酸二胆甾醇酯(HDDE)的合成:称取胆甾醇10g置于圆底烧瓶中,加入50mL苯使其溶解后,再加入己二酸二乙酯2.5mL,滴加少量浓硫酸(体积分数约1%,以下的百分浓度单位均为体积分数),在沸水浴上回流8h。将反应物倒入水中用乙醚提取,分去水层,用10%碳酸氢钠水溶液、饱和氯化钠溶液洗至中性,蒸去乙醚,得粗产品。用乙醇-氯仿(1:1)混合溶剂进行重结晶,产率约30%。ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O及其它试剂均为分析纯或色谱纯。

### 2.2 色谱条件

固定相为10% ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O+0.5% HDDE,载体为红色6201(60/80目)。柱温140℃,检测温度160℃,载气(H<sub>2</sub>)流速27mL/min,桥流120mA。

### 2.3 色谱柱的制备

称取1.2g ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O置于100mL小烧杯中,加水溶解,将备好的红色6201载体慢慢倒入,摇匀后于红外灯下烘干。以苯为溶剂涂渍HDDE,老化备用。

### 2.4 实验方法与回归方程

准确称取1.0244g苯酚、1.0164g邻甲酚、1.0385g间甲酚、1.3950g 2,4-二甲酚和1.3904g 3,5-二甲酚于25mL容量瓶中,以苯定容。从上述母液中准确移取1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0mL于5个10mL容量瓶中,各加入0.3mL正庚醇,用苯定容后进样1μL,得色谱图,多次测定后得回归方程:苯酚为 $Y = -0.0292 + 82.6190X$ ,  $r = 0.9997$ ; 间甲酚为 $Y = -0.1205 + 64.4731X$ ,  $r = 0.9990$ ; 邻甲酚为 $Y = -0.0683 + 75.9423X$ ,  $r = 0.9994$ ; 2,4-二甲酚为 $Y = -0.1204 + 79.8738X$ ,  $r = 0.9991$ ; 3,5-二甲酚为 $Y = -0.0853 + 71.5495X$ ,  $r = 0.9991$ 。方程中 $X$ 为样品浓度(mg/L), $Y$ 为峰面积比( $A_i/A_s$ ), $r$ 值均大于0.999,线性关系良好。

## 3 结果与讨论

### 3.1 固定相对柱效的影响

用ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O作固定相,当其体积分数超过20%或小于5%时,分离效果显著下降,这与有机固定相的情况相似。为了分离酚类化合物,制备了3种色谱柱,以邻甲酚为标准物的van Deemter曲线见图1。由图1可见,10% ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O+0.5% HDDE柱的柱效最高,可使酚类混合物得到满意的分离。

### 3.2 柱温对柱效的影响

柱温与有效塔板数的关系见图2。由图2可见,随着柱温的升高,有效塔板数变化不大。这是因为随着柱温的升高,ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O会逐渐熔化,使组分

\* 现在广州华南农业大学工作(邮编510642)

\*\* 现在湖南省卫生防疫站工作(邮编410005)

本文收稿日期:1997-01-13,修回日期:1997-06-25

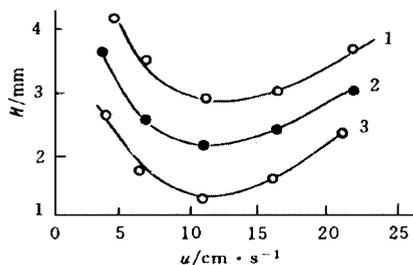


图 1 3 种色谱柱的 van Deemter 曲线

Fig. 1 Van Deemter curves of three GC columns

1. GC column of 15% ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 2. GC column of 10% ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 3. GC column of 10% ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O+0.5% HDDE.

的扩散系数增大, 这有利于柱效的提高。但柱温升高, 又可使  $k$  值变小,  $k/(1+k)^2$  值增大, 柱效降低。所以柱温升高至一定范围内, 柱效变化并不大。柱温与酚类混合物的分离度的关系见图 3。当柱温低于 110℃ 时, 各组分不能完全出峰, 且分离不好。130℃ 时分离最好。随着柱温的增高, 分离效果明显下降。考虑到快速分析的要求, 选择柱温为 140℃ 较适宜。

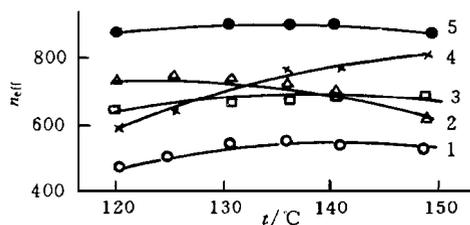


图 2 柱温与有效塔板数的关系

Fig. 2 The relationship between the column temperature and effective plate number

1. phenol, 2. *o*-cresol, 3. *m*-cresol, 4. 2, 4-xyleneol, 5. 3, 5-xyleneol.

### 3.3 色谱柱的稳定性

本文所选择的分析柱经连续使用 60d 后仍保持平稳的基线和良好的分离效能, 邻甲酚的保留时间从 0.58min 变化到 0.57min, 说明柱的稳定性较好。

### 3.4 样品分析

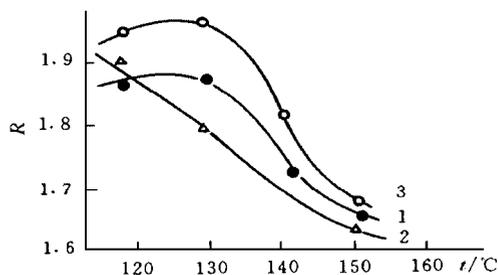


图 3 柱温与分离度的关系

Fig. 3 The relationship between the column temperature and resolution

1. resolution of phenol and *o*-cresol, 2. resolution of *o*-cresol and *m*-cresol, 3. resolution of 2, 4-xyleneol and 3, 5-xyleneol.

本文对某焦化厂排出的含酚废水进行了测定。取废水 2L, 迅速过滤除去固体杂质, 加入 5 滴 1% 的 NaOH 溶液。在 25cm 长、内装上试 402 有机担体的柱上富集, 然后用 20mL 热的 1% NaOH 溶液淋洗, 再用 40mL 乙醚分两次萃取淋洗后的洗脱液, 合并乙醚, 于 40℃ 水浴上蒸干乙醚。再加入 0.3mL 正庚醇 (内标), 用苯定容于 10mL 容量瓶中, 进样 1μL, 得图 4。测量峰面积, 通过回归方程得各酚的含量见表 1。变异系数在 1.1% ~ 4.1% 之间, 表明精密度良好。

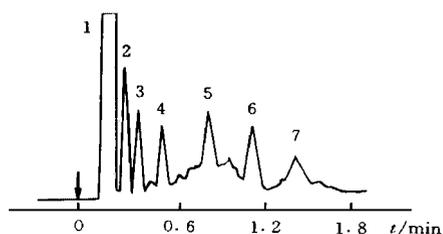


图 4 样品色谱图

Fig. 4 Gas chromatogram of sample

1. benzene, 2. heptanol (internal standard), 3. phenol, 4. *o*-cresol, 5. *m*-cresol, 6. 2, 4-xyleneol, 7. 3, 5-xyleneol.

### 3.5 回收率试验

取已经分析的样品, 加入已知量的所测组分, 按

表 1 样品测定结果 ( $n=6$ )Table 1 Analytical results of sample ( $n=6$ )

化合物 Compound	相对峰面积 Relative peak area ( $A/A_s$ )	浓度 Concen. (mg/L)	变异系数 CV (%)	回收率 Recovery (%)
苯酚 Phenol	0.4260	0.0551	3.0	99.76
间甲酚 <i>m</i> -Cresol	0.3526	0.0734	1.1	101.56
邻甲酚 <i>o</i> -Cresol	0.3340	0.0530	1.3	101.92
2, 4-二甲酚 2, 4-Xyleneol	1.1058	0.0154	2.7	98.95
3, 5-二甲酚 3, 5-Xyleneol	0.7216	0.0113	4.1	98.89

3.4 节方法处理,测定各组分的总量,扣除原样品中各组分含量,计算回收率,结果见表1。

### 参 考 文 献

1 Berezkin V G, Alishoy V R, Victorova E N et al. Chromatographia, 1982, 16: 126-131

2 俞维乐. 色谱, 1984, 1(1): 52~ 57

3 Polanuer B M. J Chrom atogr, 1992, 596: 138-142

4 Viktorova E N, Berezkin V G, Gavrichev V S. J Chrom atogr, 1987, 398: 317-319

5 Berezkin V G, Viktorova E N, Gavrichev V S. J Chrom atogr, 1991, 552: 313-318

## The Determination of Phenolic Compounds by Using Zinc Sulfate Crystalline Hydrates as Stationary Phases in Gas Chromatography

Chen Shi, Chen Yiwen\* and Jin Junxian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, 410082)

**Abstract** A simple method for analysis of 10 $\mu$ g/L level of phenols in water by using crystalline zinc sulfate hydrate as stationary phase with a modifier of dicholesterol adipate in gas chromatography is described. A new type of dicholesterol adipate was synthesized by reaction of cholesterol with adipic acid diethyl ester by using ester exchange reaction. The operating variables are discussed. The influences of the concentration of liquid phase and the temperature of column on resolution and the stability of column of zinc sulfate crystalline hydrate have been investigated. The average recoveries of phenols ranged from 98.89% to 101.92%. The relative standard deviations were in the range of 1.1% \ 4.1%.

**Key words** gas chromatography, crystal zinc sulfate hydrate, phenol compounds

## 千纸鹤 IJ-868 喷墨绘图仪

### 与 PP40 和 PL80 绘图仪完全兼容

### 速度更快, 效果更好, 成本更低

#### 主要特点:

1. 可完全代替 PP40, PL80 绘图仪, 您的设备不需作任何修改, 连上就能正常工作;
2. 采用先进的喷墨技术, 速度更快, 效果更好, 使您的设备成本更低;
3. 专业厂家生产, 拥有全部技术及零部件配套厂家, 配件和售后服务有绝对保证;
4. 可根据用户的要求提供 OEM 产品及开发所需的技术资料;
5. 可在普通纸上打印绘图, 喷墨头 (HP 51604A) 可重复注墨, 使用费用低;
6. 喷墨头的 12 个喷孔可轮换使用, 使普通喷墨头的使用寿命增加 10 倍之多。

#### 主要指标:

宽度: 190mm      速度: 1100mm/s      接口: 标准并行接口  
电源: DC12V(2A)      尺寸: 315×210×90mm      重量: 1.8kg

千纸鹤喷墨绘图仪是国内自行研制生产的首台与 PP40 和 PL80 兼容的喷墨绘图仪, 为进一步开拓新市场, 四达集团已投入巨资开发彩色喷墨绘图仪、喷墨微型打印机等新产品, 热忱欢迎各界同仁加盟一起开创国内专业打印机的新天地, 同时提供千纸鹤 IJ-868 喷墨打印机 (80 列), 与 EPSON LQ-1600K 完全兼容。

### 欢迎来电或来信垂询, 诚征各地区代理商!

总经销: 四达集团北京邦你电脑公司

地址: 北京紫竹院三虎桥 (100044)

电话: (010)68471628, 1391090641

传真: (010)68488513

联系人: 陆福明