

实验10

毛细管气相色谱法测定野菊花 挥发油中龙脑和樟脑的含量

复旦大学 化学教学实验中心

张晋芳

一、实验目的

- 1、掌握中药挥发油的水蒸馏同时溶剂提取的方法以及微波辅助提取法；
- 2、熟悉毛细管气相色谱仪的工作原理及其操作；
- 3、掌握野菊花挥发油中樟脑、龙脑的毛细管气相色谱分离及定量分析方法。

二、内容提要

气相色谱过程：混合物的**分离**—各
组分的**测定**

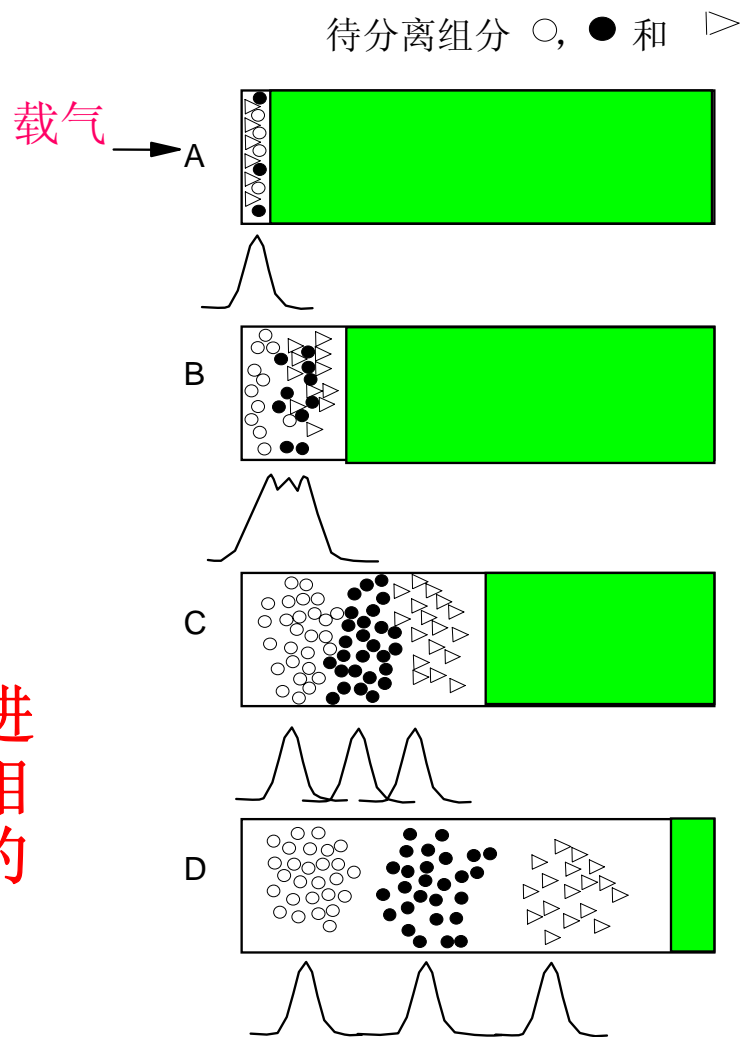
气相色谱分为：

气固色谱（吸附-脱附）

气液色谱（分配-再分配）

*两相：固定相、流动相

物质在流动相和固定相之间进行分配。由于各种物质在固定相中的保留能力不同而形成不同的流出时间以达到分离。



检测



化学性质

FID

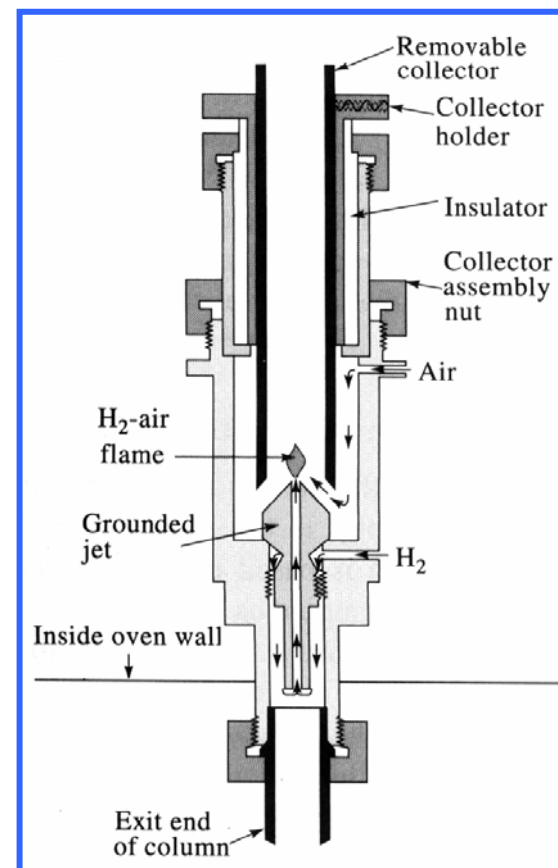
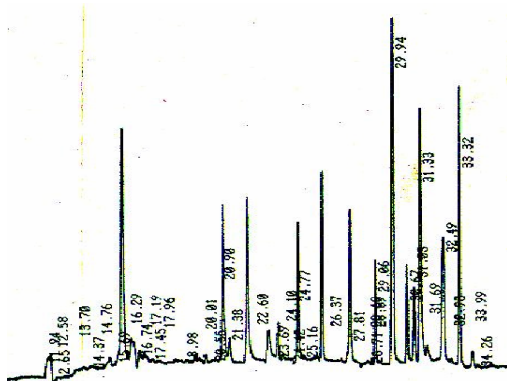
热导率

TCD

电性能

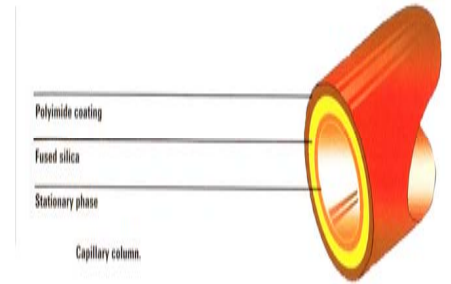
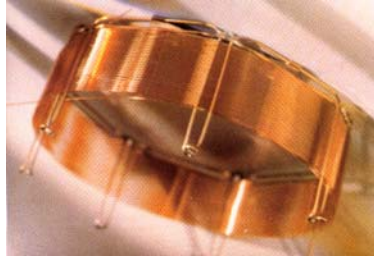
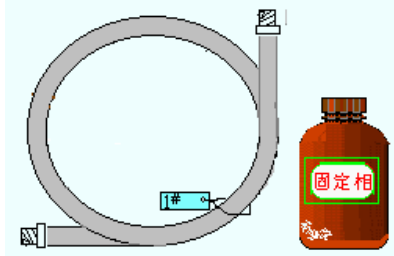
ECD

电子线路记录信号



氢火焰检测器 (FID)

气相色谱法 (GC) 的特点



(1) 分离效率高，分离速度快，操作简便。

一根长1~2m(填充)柱，几千个理论塔板

长柱10~50 m(毛细管)柱，一百多万个理论塔板

气体粘度小，作为流动相时样品组分在两相之间可很快进行分配，气体通过柱子时受到的阻力小，因此分离速度快。

使一些分配系数很接近的、难以分离的物质，经过多次分配平衡，得到分离。

(2) 样品用量少，检测灵敏度高

1 μ L进样量

可检测出 $10^{-11}\sim 10^{-13}$ g的物质。

(3) 选择性好

可选择对样品组分有不同作用力的液体、固体作为固定相，在适当操作温度下，使组分的分配系数有较大差异，从而将物理、化学性质相近的组分分离开。

(4) 配合程序升温可分析高沸点有机化合物；配合裂解技术可分析高聚物。

(5) 可配合的检测器有:

通用型检测器: **TCD,FID(有机物)**

选择性检测器: **ECD*(电子捕获检测器)**

FPD(火焰光度检测器)

NPD (氮磷检测器)

GC的应用

气体试样，易挥发或可转化为易挥发的，且是热稳定的，沸点一般不超过500°C的液体和固体。有机物，部分无机物。（混合物的分离、分析）

应用的领域主要有：

环境（大气、水质）、食品、农药、土壤、聚合物、表面活性剂、对映异构体等

*定性：色谱峰出现的时间与该组分的性质有关，即保留时间定性（经验规律、保留指数、双柱定性、仪器联用等）

*定量：峰高或峰面积大小与组分的含量有关（校正因子、归一化法、外标法、内标法等）

毛细管气相色谱法测定野菊花挥发油中龙脑和樟脑的含量

- 野菊花中的挥发油中目前已鉴定出**60**余个化合物，因产地或提取方法不同，它们所含挥发油成分差异较大，含有的相同成分有樟脑、龙脑等。
- 樟脑有药用价值，如用作呼吸循环兴奋药、清凉油、十滴水和消炎镇痛膏等均含有樟脑。
- 龙脑，俗称冰片、樟醇，是我国很多名贵中成药的原料

三、仪器

瓦里安**CP-3800**气相色谱仪

- 气路系统
- 进样系统
- 柱分离系统
- 温控系统
- 各类检测器



瓦里安CP-3800气相色谱仪器简介

- 可连用计算机工作站。
- 可同时安装多达三个进样口：
 - 1079 PTV进样口（可配置五种进样模式）
 - 专用的分流/不分流1177毛细管进样口
 - 1041填充柱进样口
- 可同时安装三个检测器：
 - FID、TCD、ECD、TSD(N,P)、PFPD及离子阱MS、四极杆MS/MS（并可同时操作控制）等。
- 电子流量控制方式

柱箱程序升温7阶8平台，室温+10~450℃。

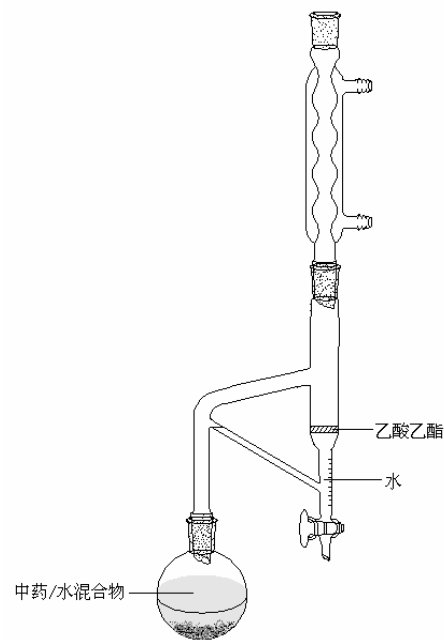
与本实验有关的仪器配置

- 毛细管气相色谱，空心柱：**CP-Sil 5 CB**（100%二甲基聚硅氧烷）
30×0.25mmI.D.×0.25μm film
- **FID**检测器
- **LWMC-205**型可调功率微波化学反应器
- 提取挥发油：

水蒸馏同时溶剂萃取法

微波辅助水蒸馏同时溶剂萃取法

（微波具有穿透力强，选择性高，加热能力强等特点，从而可获得高的萃取速度和萃取效率及较好的萃取质量，因此在中药有效成分的提取中具有很好的应用前景。）



色谱条件

- ①氢气与氮气的流量比通常为1 : 1~1 : 1.5；氢气和空气流量之比为1 : 10。载气：N₂，流速：1 mL/min。
- ②分流比：20 : 1
- ③检测器：FID
- ④温度设置：进样口温度250℃；柱温280℃（程序升温程序：从60℃开始，保持1 min。再以12℃/min的升温速度到达280℃，保持3 min）；检测器温度300℃
- ⑤进样量：1 μL

FID检测器原理

火焰离子化检测器 (FID)

又称氢焰离子化检测器。 **FID**属质量型检测器

原理： 以氢气和空气燃烧生成的火焰为能源，当有机化合物进入以氢气和氧气燃烧的火焰，在高温下产生化学电离，在高压电场的定向作用下，形成离子流，微弱的离子流，经过高阻放大，成为与进入火焰的有机化合物量成正比的电信号，因此可以根据信号的大小对有机物进行定量分析。

FID是一种选择性的检测器，它只能检测那些在氢火焰中燃烧产生大量碳正离子的有机化合物。

- 影响**FID**灵敏度的因素：
 - 1) 载气和氢气流速：通常以**N2**为载气，其流速主要考虑其柱效能。但也要考虑其流速与**H2**流速相匹配。一般 **$N_2:H_2 = 1:1\sim 1:1.5$** ；
 - 2) 空气流速：流速越大。灵敏度越大，到一定值时，空气流速对灵敏度影响不大。一般地， **$H_2:Air = 1:10$** 。
 - 3) 极化电压：在**50V**以下时，电压越高，灵敏度越高。但在**50V**以上，则灵敏度增加不明显。通常选择**100~300V**的极化电压。
 - 4) 操作温度：比柱的最高允许使用温度低约**50°C**(防止固定液流失及基线漂移)

四、实验内容

1、样品制备

- (1) 水蒸馏同时溶剂萃取法提取挥发油
- (2) 微波辅助萃取法提取野菊花挥发油

2、测定樟脑,龙脑的标准曲线（内标标准曲线法）

3、野菊花中龙脑、樟脑含量的测定

五、数据处理

- 1、记录色谱操作条件。
- 2、分别测量和绘制樟脑和龙脑的内标标准曲线。
- 3、测量并计算樟脑/内标和龙脑/内标的峰面积比，从标准曲线中分别测得樟脑和龙脑的量。
- 4、进一步计算野菊花中樟脑和龙脑的含量。

六、注意事项

- 在启动开机程序前确保相应的气体开通
- 在正常使用仪器的时候，除了可以使用仪器的电源开关外请不要动面板上的任何键，以免误改动仪器或分析方法参数。
- 仪器运行时严禁打开柱温箱。
- 仪器运行过程中不能随意关闭化学工作站和仪器开关。结束分析后选择关机方法关机。