ICS 71.100.60
分类号 Y 41

中华人民共和国国家标准

GB/T 11538—2006/ISO 7609:1985
代替 GB/T 11538—1989

精油　毛细管柱气相色谱分析　通用法

Essential oil—Analysis by gas chromatography on capillary columns—General method

(ISO 7609:1985,IDT)

2006-03-10 发布　　2006-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

本标准等同采用国际标准 ISO 7609:1985《精油——毛细管柱气相色谱分析——通用法》。

为方便使用，本标准作了下列编辑性修改：

a) “本国际标准”一词改为“本标准”；

b) “ISO 356”改为“GB/T 14454.1—1993”，“ISO 7359”改为“GB/T 11539—1989”；

c) 删除 ISO 7609:1985 的前言。

本标准代替 GB/T 11538—1989《精油　毛细管柱气相色谱分析　通用法》。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国香料香精化妆品标准化技术委员会归口。

本标准由上海香料研究所负责起草。

本标准主要起草人：张新君、徐易、金其璋、康薇。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：GB/T 11538—1989。

引　言

由于气相色谱分析法的描述十分冗长，因此认为如下做法是有用的。一方面制定通用方法，指出所有常遇参数、仪器、产品、方法、公式等方面的详细信息；另一方面制定较为简短的精油特定成分的测定标准，仅给出有关测定特点的操作条件。

这些简述版本的标准将引用本标准毛细管柱气相色谱分析法，或引用 GB/T 11539—1989《单离及合成香料填充柱气相色谱分析通用法》。

精油　毛细管柱气相色谱分析　通用法

1　范围

本标准规定了用毛细管柱气相色谱分析精油的通用方法，目的在于测定其中一个特定成分的含量和/或探求一个特征图像。

2　规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 11539—1989　单离及合成香料填充柱气相色谱分析通用法(neq ISO 7359:1985)

GB/T 14454.1—1993　香料　试样制备(neq ISO 356:1977)

3　原理

小量[1]精油在规定的条件下，在一根直径小而长度长的柱上进行气相色谱分析，柱内壁预先直接涂过规定的固定相或涂有一种浸渍过的担体(柱内壁涂有浸渍过的担体)。

必要时用保留指数鉴定不同成分。

用测量峰面积的方法对特定成分作定量测定。

4　试剂和产品

分析中，除另有规定外，只用认可的分析级试剂和新蒸馏的化学品。

4.1　载气：氢[2]、氦或氮，按照所用检测器的类型选用。如所用检测器需用上述以外的载气，应说明。

4.1.1　辅助气：适合所用检测器的任何气体。对火焰离子化检测器，则要用空气和高纯度氢。

4.2　检查柱的化学惰性的化学品：乙酸芳樟酯，纯度至少 98%。

4.3　测试柱效的化学品[3]

4.3.1　芳樟醇，色谱测定纯度至少 99%。

4.3.2　甲烷，色谱测定纯度至少 99%。

4.4　参比物质，相当于待测定或已检出成分。参比物质将在每一有关产品标准中规定。

4.5　内标

内标将在每一有关产品标准中规定。它的出峰位置应尽可能地靠近待测成分峰，且不与精油中任何成分的峰相重叠。

4.6　正构烷烃

色谱测定纯度至少 95%。在一特定的产品标准中所用的正构烷烃的范围，取决于试验条件下所涉及成分的保留指数。

注：正构烷烃仅用于需测定保留指数时。

4.7　测试混合物

1)　注意确保注入的试样不超过柱的负荷。

2)　用此气时，要严格遵守安全规则。

3)　其他化学品也可用以检查柱效，它们将在每一有关产品标准中规定。

制备一个含接近等量比例的下列物质的混合物：

——苧烯；

——苯乙酮；

——芳樟醇；

——乙酸芳樟酯；

——萘；

——肉桂醇。

所有上述试剂用色谱测定，纯度至少 95%。

注：其他化学品也可用，将在每一有关产品标准中规定。

5 仪器

5.1 色谱仪，装备有一个毛细管柱用的特种进样器，可注入 10^{-6} g 左右的量，带有一合适的检测器和程序升温器。进样系统和检测系统应配备有能单独控制各自温度的装置。

5.2 柱，用惰性材料制成(例如玻璃或不锈钢，石英或熔融石英)，内径在(0.2～0.5) mm 之间，长度在(15～100) m 之间。

固定相的性质将在每一有关产品标准中规定。目前最常用的固定相是甲基或苯基聚硅氧烷类和聚乙二醇类，其末端的醇官能团可以是游离或酯化的。

5.3 记录仪和电子积分仪，其效能应与仪器的其余部分相适合。

6 试样制备

见 GB/T 14454.1—1993。

如果注入的试样需进行特殊制备，这将在有关产品标准中指出。

7 操作条件

7.1 温度

色谱炉、进样系统和检测器的温度在每一有关产品标准中规定。

7.2 载气流速

调节流速使得到所需柱效(见 8.2)。

7.3 辅助气流速

参照制造商说明书以得到检测器的最佳响应值。

8 柱性能

8.1 化学惰性试验

在试验条件下(见 7.1)注入一定量的乙酸芳樟酯，应只得到一个峰(在特定的纯度限度内)。

8.2 柱效

在 130℃ 恒温下，以芳樟醇峰测定柱效。测定有效塔板数 N，用下列公式之一计算应至少为 25 000。

公式 1(见图 1)：

$$N = 16\left(\frac{d'_r}{\omega}\right)^2 \qquad \cdots\cdots(1)$$

公式 2：

$$N = 5.54\left(\frac{d'_r}{b}\right)^2 \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中：

d'_r——调整保留距离，以长度单位表示(130℃时芳樟醇峰的保留距离减去空气峰或甲烷峰的保留距离)；

ω——芳樟醇峰拐点上两根切线与基线的两个交点间的距离，以保留距离同样的长度单位表示；

b——规定化合物(芳樟醇)半峰高处的宽度，单位为毫米(mm)。

记录仪纸速应使 ω 至少 10mm，以便得到适当的精确度。

记录仪纸速应使 b 至少 5mm，以便得到适当的精确度。

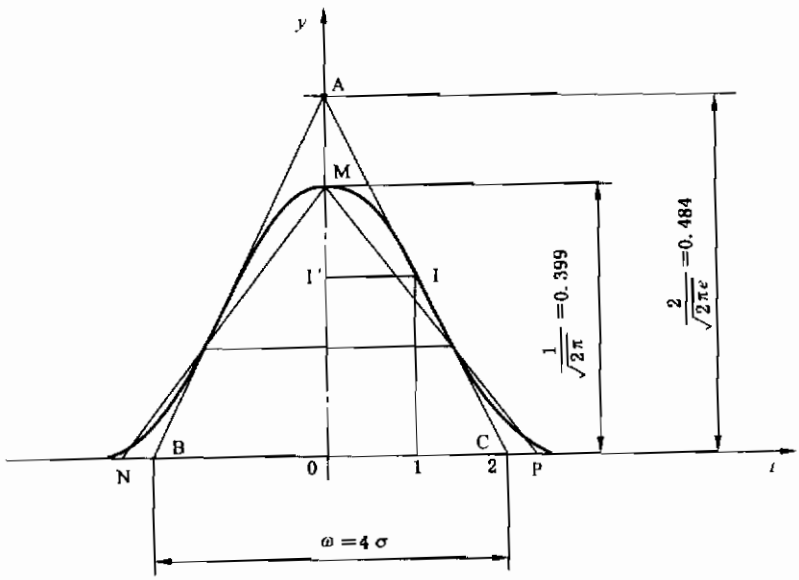

图 1

8.3 分离度和分离百分率

为了测定分离度和/或分离百分率，在试验条件下注入适量测试混合物(4.7)。

8.3.1 分离度的测定(见图 2)

用式(3)计算相邻二峰Ⅰ和Ⅱ的分离因子 R。

$$R = 2\frac{d_{r(\text{Ⅱ})} - d_{r(\text{Ⅰ})}}{\omega_{(\text{Ⅰ})} + \omega_{(\text{Ⅱ})}} \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中：

$d_{r(\text{Ⅰ})}$——峰Ⅰ的保留距离；

$d_{r(\text{Ⅱ})}$——峰Ⅱ的保留距离；

$\omega_{(\text{Ⅰ})}$——峰Ⅰ的底宽；

$\omega_{(\text{Ⅱ})}$——峰Ⅱ的底宽。

如果 $\omega_{(\text{Ⅰ})} \approx \omega_{(\text{Ⅱ})}$，用式(4)计算 R。

$$R = \frac{d_{r(\text{Ⅱ})} - d_{r(\text{Ⅰ})}}{\omega} = \frac{d_{r(\text{Ⅱ})} - d_{r(\text{Ⅰ})}}{4\sigma} \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中 σ 是标准偏差(见图 1)。

如果两峰之间距离 $d_{r(\text{Ⅱ})} - d_{r(\text{Ⅰ})} = 4\sigma$，则分离因子 $R=1$(见图 2)。

如果两峰分离不完全，两峰拐点处切线相交于 C 点。为了分离完全，两峰间距离见式(5)，应等于：

$$d_{r(\text{Ⅱ})} - d_{r(\text{Ⅰ})} = 6\sigma \qquad \cdots\cdots(5)$$

如此 $R=1.5$(见图 3)。

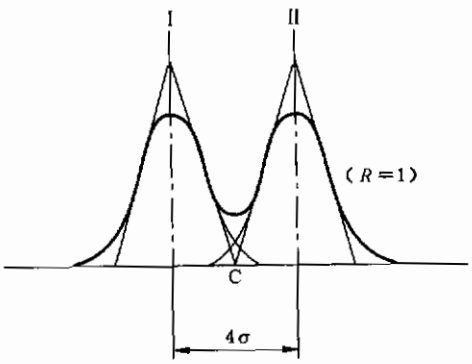

图 2

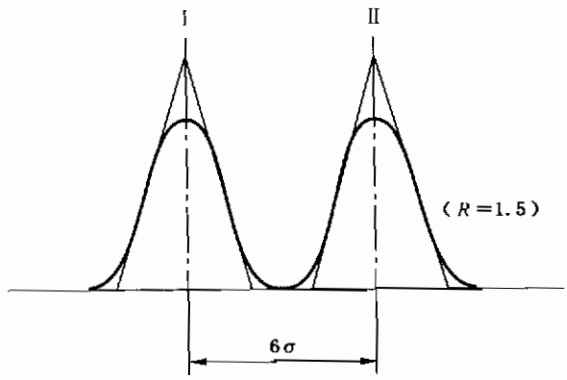

图 3

8.3.2 分离百分率的测定(见图 4)

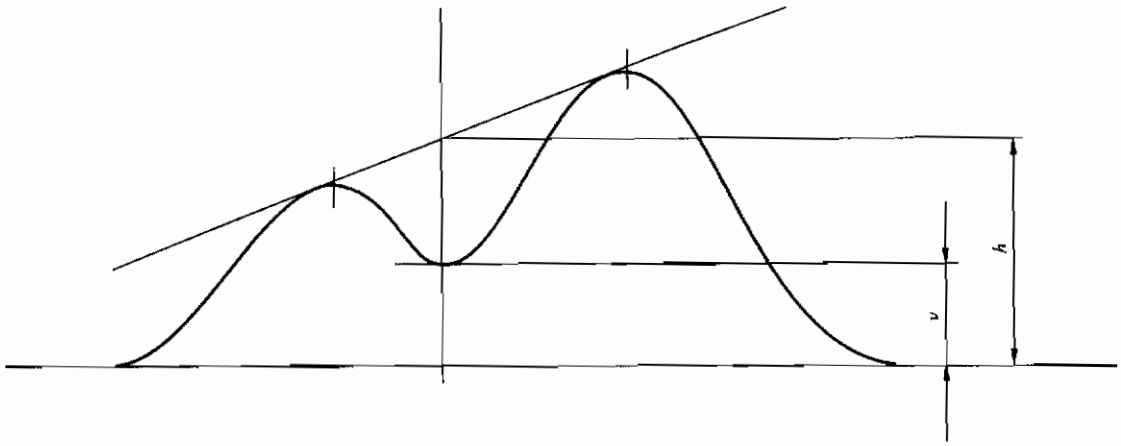

图 4

画一直线连接有关峰的顶点,从基线画一垂直线通过两峰间最低点。在连接有关峰顶的直线和基线之间沿着垂直线量出基线与交点间的距离 h。

沿着垂直线再量出两峰间最低点与基线之间的距离 ν。

用式(6)计算分离百分率 p,以%表示。

$$p = \frac{100(h-\nu)}{h} \qquad \cdots\cdots(6)$$

8.3.3 检查程序升温时的分离百分率

用下列条件:

二甲基聚硅氧烷或聚乙二醇柱;

程序升温从 80℃～220℃,速率 2℃/min 或 3℃/min。

载气流速应使测试混合物(4.7)中所有成分和测定保留指数所需正构烷烃(4.6)在程序升温终止前全部从柱中流出。

8.3.3.1 注入适量测试混合物(4.7)

在所得色谱图上:

a) 在二甲基聚硅氧烷柱的情况下,苧烯峰和苯乙酮峰的分离百分率至少为 95%(见 8.3.2);

b) 在聚乙二醇(M_r=20 000)柱的情况下,芳樟醇峰和乙酸芳樟酯峰的分离百分率至少为 95%(见 8.3.2)。

如果在有关产品标准中规定用其他固定相,则应规定具体要求。

8.3.3.2 注入适量测试混合物(4.7),计算测试混合物中各成分的保留指数(见第 9 章)。

在二甲基聚硅氧烷柱时，用烷烃 C_{10} 至 C_{16}。

在聚乙二醇(M_r=20 000)柱时，用烷烃 C_{11} 至 C_{24}。

这样计算出的保留指数在与被分析的成分的各种结构特征比较下指出柱的极性。

如果在不同柱上[1]测得的测试混合物的成分的保留指数仅稍有不同，则在装有同一名称的填充物的不同柱上所得的结果是可以比较的。

9 保留指数的测定

如果有必要测定保留指数，则应制备一个包括正戊烷在内的正构烷烃的试样的混合物，按照预期的保留指数范围选择正构烷烃。待柱温稳定后，注入适量混合物，按 10.1.1 规定的条件进行分析。

这样得到色谱图“B”。

9.1 保留指数的测定

比较色谱图“A”(见 10.1.1)和“B”(见第 9 章)，在色谱图“B”上记下相当于正构烷烃的那些峰。

在色谱图“B”上作以下测量。

9.1.1 恒温条件

计算待测保留指数峰峰顶的保留距离与甲烷峰峰顶的保留距离之间的差 d'_x，以毫米计。

计算待测保留指数峰前最近的一个正构烷烃峰峰顶的保留距离与甲烷峰峰顶的保留距离之间的差 d'_n，以毫米计。

计算待测保留指数峰后最近的一个正构烷烃峰峰顶的保留距离与甲烷峰峰顶的保留距离之间的差 d'_{n+1}，以毫米计。

9.1.2 从进样开始用线性程序升温的程序

量出待测保留指数峰峰顶与此峰前最近的一个正构烷烃峰(n 个碳原子)峰顶之间在基线上的距离 Δx，以毫米计。

量出相邻两个正构烷烃(具有 n 个碳原子的正构烷烃和待测保留指数峰后面最近的具有 $n+1$ 个碳原子的正构烷烃)峰峰顶之间在基线上的距离 Δy，以毫米计。

9.2 保留指数的计算

9.2.1 恒温条件

用式(7)计算保留指数 I：

$$I = 100\frac{\lg d'_x - \lg d'_n}{\lg d'_{n+1} - \lg d'_n} + 100n \qquad \cdots\cdots(7)$$

式中：

d'_x——待测保留指数峰峰顶与甲烷峰峰顶之间的距离，单位为毫米(mm)(见 9.1.1)；

d'_n——具有 n 个碳原子的正构烷烃峰峰顶与甲烷峰峰顶之间的距离，单位为毫米(mm)(见 9.1.1)；

d'_{n+1}——具有 $n+1$ 个碳原子的正构烷烃峰峰顶和甲烷峰峰顶之间的距离，单位为毫米(mm)(见 9.1.1)。

注：此公式只在 $d'_{n+1} > d'_x > d'_n$ 时有效。

9.2.2 从进样开始用线性程序升温的程序

此计算式仅在各成分的保留时间包括在线性程序升温范围内时方为有效。

用式(8)计算保留指数 I。

$$I = 100\frac{\Delta_x}{\Delta_y} + 100n \qquad \cdots\cdots(8)$$

1) 这些不同限度将在以后规定。

式中：

Δ_x——待测保留指数峰峰顶与具有 n 个碳原子的正构烷烃峰峰顶之间的距离，以毫米计（见9.1.2）；

Δ_y——具有 n 个碳原子的正构烷烃峰峰顶于具有 $n+1$ 个碳原子的正构烷烃峰峰顶之间的距离，单位为毫米(mm)（见9.1.2）。

注：如果进行不同的程序升温，就不可能计算保留指数。

10 测定方法

10.1 通用条件

10.1.1 精油的色谱图

按有关产品标准记录色谱图。

温度和气流条件应和测试柱效时所用的一样（见8.2）。

测定某些规定成分，有关产品标准可规定用指定温度的恒温条件。在此情况下，流速应控制使达到有关产品标准中规定的分离百分率。

柱温稳定后，注入适量试样(10^{-6} g数量级)。

这样得到色谱图“A”。

10.2 内标法

在同样操作条件下，记录精油的色谱图及内标(4.5)的色谱图。检查色谱图待测成分和精油的其他成分应分开，内标不与精油的任何成分相干扰。

10.2.1 响应因子的测定

为了定量测定，如果一个成分相对于内标的响应因子必须测定，称取适量内标(4.5)和参比物质(4.4)，使相应的峰面积大致相等。

如果必须用溶剂，将在有关产品标准中规定。

柱温稳定后，注入适量此混合物，按10.1.1规定条件进行分析。

这样得到色谱图“F”。

用式(9)计算该成分相对于内标的响应因子 K。

$$K = \frac{A_E \times m_R}{A_R \times m_E} \qquad \cdots\cdots(9)$$

式中：

A_R——待计算其响应因子的参比物质的峰面积积分单位；

A_E——内标峰面积的积分单位；

m_R——参比物质的质量，单位为毫克(mg)；

m_E——内标的质量，单位为毫克(mg)。

10.2.2 测定

如果有关产品标准规定用一内标，称取适量精油和内标（精确至0.001 g），制备成一混合物。内标量的选择应使待测成分的峰面积与内标的峰面积大致相等。

柱温稳定后，注入适量的此混合物(10^{-6} g数量级)，按10.1.1规定的条件进行分析。

这样得到色谱图“C”。

10.3 叠加法

如果一个特殊的测定中，不能用内标法，则用叠加法。

为此，注入适量精油，其中 x 是待测成分，y 是所得色谱图“D”上出峰位置靠近 x 的成分。

然后称取 m 克精油和 m_R 克相当于待测成分 x 的参比物质(4.4)（精确至0.001 g），制备成一混合物。注入此混合物。

这样得到色谱图“E”。

10.4 面积归一化法

此法不是一个正确的测定方法，仅用比较其峰面积的方法对从一个混合物中流出的不同成分的相对浓度作粗略的估计，而不是测定这些成分的质量百分率。

11 结果的表示

11.1 内标法

用式(10)计算待测成分的含量 C_X，以质量分数表示。

$$C_X = \frac{A_X \times m_E \times K}{A_E \times m} \times 100 \qquad \cdots\cdots(10)$$

式中：

A_X——待测成分的峰面积积分单位(见 10.2.2)；

A_E——内标的峰面积积分单位(见 10.2.2)；

m——精油的质量，单位为毫克(mg)；

m_E——内标的质量，单位为毫克(mg)；

K——待测成分相对于内标的响应因子(见 10.2.1)。

11.2 叠加法

用式(11)计算待测成分的含量 C_X，以质量分数表示。

$$C_X = \frac{m_R}{m} \times \frac{r}{r' - r} \times 100 \qquad \cdots\cdots(11)$$

式中：

m_R——参比物质(4.4)的质量，单位为克(g)；

m——精油的质量，单位为克(g)；

以及

$$r = \frac{A_X}{A_Y}$$

A_X——色谱图“D”上(见 10.3)成分 x 的峰面积；

A_Y——色谱图“D”上靠近 x 的成分 y 的峰面积；

以及

$$r' = \frac{A'_X}{A'_Y}$$

A'_X——色谱图“E”上(见 10.3)相当于成分 x 的峰面积；

A'_Y——色谱图“E”上靠近 x 的相当于成分 y 的峰面积。

注：$r' > r$。

11.3 面积归一化法

当试样在试验条件下能全部挥发(精油无残渣)，且所得色谱图上无过多的小峰，用式(12)计算待测成分的含量 C_X，以%表示。

$$C_X = \frac{A_X}{\sum A} \times 100 \qquad \cdots\cdots(12)$$

式中：

A_X——待测成分的峰面积积分单位；

$\sum A$——所有峰面积积分单位之和。

11.4 结果和重复性

以同一样品几次(至少三次)测定所得结果的平均值作为响应因子 K 和待测成分的含量 C_X 的结果。计算所用数值偏离平均值不应大于某一百分率(一般为±2.5%)。此百分率和测定次数将在不同方法中或有关产品标准中规定。

12 试验报告

试验报告应包括下列内容：

a) 所用仪器型号；

b) 柱的特性(材料、长度、内径、固定相和担体、固定相与担体之比、担体颗粒度、柱温或程序升温)；

c) 进样系统的特性(类型和温度)；

d) 检测器的特性(类型和温度)；

e) 载气和流速；

f) 记录仪的特性(最大信号高度、纸速、满刻度响应时间)；

g) 样品的鉴定。