

## 分析测试

# 生物基 1,3-丙二醇中微量杂质的气相色谱-质谱分析法

朱欢银, 张才亮, 冯连芳, 顾雪萍\*

(浙江大学化学工程联合国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:**建立了一种聚合级生物基丙二醇中微量杂质的定性、定量 GC-MS 分析方法。使用 HP-INNOWAX 极性色谱柱, 升温程序为 50℃ 保持 2 min、10℃/min 升温至 130℃ 并保持 3 min、5℃/min 升温至 190℃ 并保持 3 min、10℃/min 升温至 230℃ 并保持 5 min, 能有效分离杂质。结果表明, 聚合级生物基丙二醇中含有微量 3-甲氧基-1,2-丙二醇、二乙二醇、D-泛酸内酯, 其中 D-泛酸内酯含量  $2.14 \times 10^{-5}$ , 为以生物基丙二醇制备聚酯工艺提供指导。

**关键词:**生物基 1,3-丙二醇; 杂质分析; 气相色谱-质谱联用

**中图分类号:**TQ323.4+3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)01-0220-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.047

## Analytical method for trace impurity in bio-based 1,3-propanediol by gas chromatography-mass spectrometry

ZHU Huan-yin, ZHANG Cai-liang, FENG Lian-fang, GU Xue-ping\*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:**An analytical method by gas chromatography-mass spectrometry is developed for determining qualitatively and quantitatively trace impurity in bio-based 1,3-propanediol. HP-INNOWAX polar column is used to separate impurities effectively with a temperature program that the temperature is held at 50℃ for 2 minutes, then lifted at a speed of 10℃/min to 130℃, held at 130℃ for 3 minutes, lifted at a speed of 5℃/min to 190℃, held at 190℃ for 3 minutes, lifted at a speed of 10℃/min to 230℃ and held at 230℃ for 5 minutes. The results show that polymerization grade bio-based 1,3-propanediol contains trace impurities such as 3-methoxy-1,2-propanediol, diethylene glycol and D-pantolactone. The content of D-pantolactone is 21.4 ppm. It can provide guidance for the preparation of polyester from bio-1,3-propanediol.

**Key words:**bio-based 1,3-propanediol; trace impurity; gas chromatography-mass spectrometry

生物基 1,3-丙二醇 (Bio-PDO) 是高性能聚酯-聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 的原料<sup>[1-6]</sup>。聚合级生物基 PDO 含有某些微量杂质影响聚合过程<sup>[7-8]</sup>, 限制了生物基 PTT 的进一步工业化应用。聚合级生物基 PDO 中微量杂质检出是提高生物基 PTT 聚酯性能的前提。

目前生物基 PDO 杂质检测主要针对粗分离后发酵上清液, 分析方法采用气相色谱法 (GC)<sup>[9-13]</sup> 和高效液相色谱法 (HPLC)<sup>[14-18]</sup>, 通过标准物质定性和定量。一些研究人员使用气相色谱 (GC-FID) 分析发酵液中甘油、乙醇、2,3-丁二醇等多元醇, 杂质总质量分数大于 30%<sup>[9-13]</sup>; 王元好等<sup>[15-16]</sup> 使用高效液相色谱 (HPLC-UV) 同时测定发酵液中乳酸、琥珀酸、柠檬酸等 9 种有机酸, 总质量分数大于 30%, 通过配制的有机酸 (分析纯) 标准混合液定

性和定量。聚合级生物基 PDO 杂质色谱分析尚未见报导。

对于杂质含量低于 0.1% 的生物基 PDO 色谱分析, 液相色谱由于流动相杂质的引入而不如气相色谱准确, 而衍生气相色谱由于缺乏杂质官能团衍生针对性使分析趋于复杂<sup>[19-21]</sup>。使用气相色谱仪-质谱仪联用 (GC-MS) 可对生物基 PDO 中痕量杂质进行有效检出。针对聚合级生物基 PDO, 对气相色谱中色谱柱及升温程序进行优化, 获得最佳分离条件, 然后使用 GC-MS 对杂质定性分析, 通过外标法绘制标准曲线进行准确定量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

Agilent 6890N 型气相色谱仪, FID 检测器

收稿日期: 2019-04-08; 修回日期: 2019-10-29

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0309401)

作者简介: 朱欢银 (1995-), 男, 硕士生; 顾雪萍 (1972-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向为高聚物工程, 通讯联系人, 0571-87951307, guxueping@

zju.edu.cn。

(Agilent 公司, 美国); Agilent 7890A 型气相色谱-5975C 型质谱联用仪, EI 源检测器 (Agilent 公司, 美国)。

生物基 1,3-丙二醇样品 (Bio-PDO): 聚合级, 来自江苏某企业, 塔顶馏出液, 取自 Bio-PDO 精馏塔塔顶; 3-甲氧基-1,2-丙二醇: GC 级, 98.0%, 购自梯希爱; *D*-泛酸内酯: GC 级, 98.0%, 购自百灵威; 乙醇: GC 级, 99.9%, 购自阿拉丁; 乙醇: HPLC 级, 99.8%, 购自麦克林。

### 1.2 一般样品制备

使用分析天平称取一定量的 1,3-丙二醇样品置于烧杯中, 加入 GC 级乙醇搅拌均匀, 样品质量分数约 50%。使用注射器抽取样品装入自动进样瓶, 供 GC 和 GC-MS 测定。另取 GC 级乙醇作为空白对照。

定量用 1,3-丙二醇样品的配制: 准确称取生物基 1,3-丙二醇 7.120 g (精确至 0.000 1 g, 下同), 加入 HPLC 级乙醇稀释至 10.082 g, PDO 质量分数 70.62%, 使用注射器抽取样品装入自动进样瓶, 另取 HPLC 级乙醇作为空白对照。

### 1.3 *D*-泛酸内酯标样配制

根据生物基 1,3-丙二醇前期色谱分析结果, PDO 含量大于 99.99%, 杂质含量在  $10^{-5}$  级别, 按照此假设配制 *D*-泛酸内酯的系列标准样品, 同时为保证精准度采用逐级稀释的方法。准确称取 *D*-泛酸内酯 0.500 g (精确至 0.000 1 g, 下同) 于烧杯, 加入 HPLC 级乙醇稀释至 100.000 g, 搅拌均匀得到标准样 C1; 准确称取 C1 标样 1.000 g 于烧杯, 加入 HPLC 级乙醇稀释至 10.000 g, 得到质量分数为 0.5% 的标样 C2, 然后通过 C2 依次配制质量分数为  $10^{-5}$  级的 D 系列标准样品, 使用注射器抽取样品装入自动进样瓶。D 系列标样配制如表 1 所示。

表 1 *D*-泛酸内酯标样的配制

标样	D1	D2	D3	D4	D5
<i>D</i> -泛酸内酯质量分数/ $10^{-5}$	9.799	7.847	4.899	2.451	0.982

注: *D*-泛酸内酯质量分数计算已将样品 *D*-泛酸内酯含量 98% 考虑在内。

## 2 色谱分析条件

使用 3 种毛细管气相色谱柱, 具体参数及仪器如表 2 所示。

表 2 气相色谱柱规格

分析设备	Agilent 6890N (GC)	Agilent 6890N (GC)	Agilent 7890A- 5975C (GC-MS)
色谱柱类型	Agilent HP-5	Agilent HP- INNOWAX	Agilent HP- INNOWAX
极性	非极性	强极性	强极性
固定相	(5%-苯基)- 甲基聚硅氧烷	聚乙二醇	聚乙二醇
柱长/m	30	30	30
柱内径/mm	0.32	0.53	0.25
膜厚/ $\mu\text{m}$	0.25	1.00	0.50

### 2.1 色谱柱类型

生物基 PDO 样品中可能含有多元醇、有机酸等微量杂质<sup>[18]</sup>, 为测试毛细管气相色谱柱极性对分离效果的影响, 使用非极性柱 (HP-5) 和强极性柱 (HP-INNOWAX) 分别对 Bio-PDO 进行测试。气化温度 240℃, 检测器温度 250℃, 柱温升温程序: 50℃ 保留 2 min, 以 10℃/min 的升温速率升至 230℃, 保留 10 min; 载气: 氮气, 流速 2.0 mL/min; 无分流进样, 进样量 1  $\mu\text{L}$ 。气相色谱结果如图 1 所示。

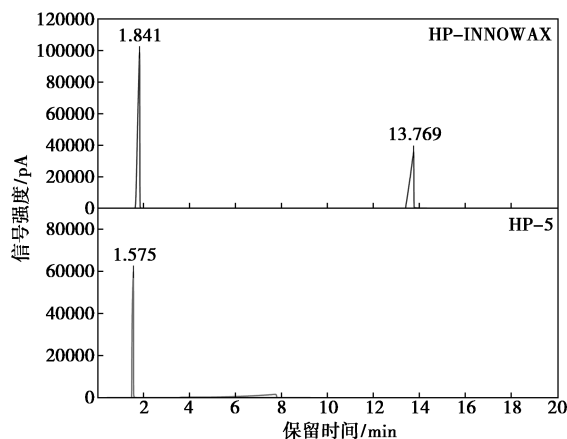


图 1 不同极性色谱柱分离效果对比

由图 1 可知, 使用 HP-5 色谱柱,  $t = 1.575$  min 流出组分为乙醇, 组分 PDO 峰拖尾严重, 未能有效分离; 使用 HP-INNOWAX 色谱柱,  $t = 1.841$  min 流出组分为乙醇,  $t = 13.769$  min 流出组分为 PDO, 能够完全分离且峰型较好。因此采用气相色谱作为生物基 PDO 的分离方法, 强极性毛细管色谱柱能够获得较好分离效果, 色谱柱 HP-INNOWAX 用于 GC-MS 进一步分析。

### 2.2 升温程序

使用 6890N 型气相色谱仪 (FID 检测器) 优化

柱升温程序(programmed temperature, PT)。色谱柱 HP-INNOWAX;载气氮气,流速 2.0 mL/min;无分流进样,进样量 1  $\mu$ L。不同升温程序下 Bio-PDO 的 GC 结果如图 2 所示。由图可知,不同的升温速率对峰的分度几乎没有影响,极性色谱柱的出峰顺序和保留时间主要取决于样品中组分的极性;升温速率对基线漂移有一定影响,在较快的升温速率下(PT-1),色谱峰末端基线漂移严重,影响积分及杂质峰保留时间判断;在较慢升温速率下(PT-2),色谱峰末端基线漂移缓解,但相应的测试时间也增加到 50 min。另一方面,可能杂质的出峰温度在 140~180 $^{\circ}$ C。为保持杂质出峰位置基线平稳,同时缩短样品测试时间,采用升温程序 PT-3,在 130~190 $^{\circ}$ C 范围内使用较小升温速率 5 $^{\circ}$ C/min,其余温度段仍采用 10 $^{\circ}$ C/min。升温程序 PT-3 能够将可能杂质峰保留在稳定基线段,同时测试时间缩短至 35 min,可用于 GC-MS 进一步分析。

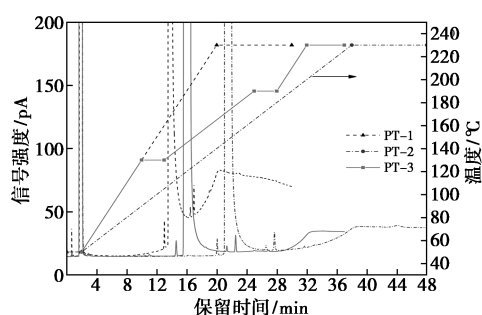


图 2 不同升温程序下 Bio-PDO 气相色谱图

### 3 GC-MS 定性分析

质谱检测条件:电子倍增管电压 1482.329 V, EI 离子源温度 230 $^{\circ}$ C,四级杆温度 150 $^{\circ}$ C,电离能量 70 eV,扫描模式为离子扫描。电子倍增器、离子聚焦和入口透镜参数均通过自动调谐设定。

根据气相色谱优化的测试条件,使用 Agilent 7890A 型气相色谱-5975C 型质谱联用仪测试样品 Bio-PDO、塔顶馏出液以及溶剂空白对照样(GC 乙醇),气相色谱仪对样品进行分离后使用质谱仪进行检测分析。使用自动质谱图解卷积和鉴定系统软件(automatic mass spectral deconvolution and identification system, AMDIS)进行峰检索,质谱库 NIST05,谱库检索质荷比下限  $m/z=20$ ,与 GC-MS 仪器检测下限保持一致。

#### 3.1 溶剂

GC 级乙醇空白样品的质谱检索结果如表 3 所示。表中没有给出乙醇主峰的信息,可以发现 GC 级乙醇中含有乙醚、乙醛、2-丙烯醛、正丙醇、2-丙烯醇等杂质,但保留时间均靠前,不影响生物基 1,3-丙二醇的杂质检出。为避免重复,在以下质谱结果分析中忽略溶剂所含杂质的检索结果。

#### 3.2 塔顶馏出液样品

塔顶馏出液取自 PDO 精馏塔塔顶,对其进行定性分析能够得到关于生物基 PDO 中杂质组成的信息,质谱检索结果如表 4 所示。由表可知,塔顶馏出液中成分较为复杂,包括了多元醇、有机羧酸、醇醚、

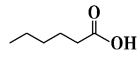
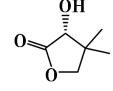
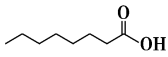
表 3 溶剂样品(GC 乙醇)质谱结果

保留时间/min	名称	分子式	分子质量	CAS 号	结构式	Match 值	Probe 值/%
1.656	乙醚	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	60-29-7	<chem>CCOC</chem>	924	79.6
1.905	乙醛	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44	75-07-0	<chem>CC=O</chem>	953	94.5
3.010	2-丙烯醛	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	56	107-02-8	<chem>CC=CC=O</chem>	800	97.1
6.072	1-丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60	71-23-8	<chem>CCCO</chem>	931	96.2
6.963	2-丙烯醇	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58	107-18-6	<chem>CC(O)C=C</chem>	906	79.7

表 4 塔顶馏出液样品质谱结果

保留时间/min	名称	分子式	分子质量	CAS 号	结构式	Match 值	Probe 值/%
15.288	2,3-丁二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	513-85-9	<chem>CC(O)C(O)C</chem>	916	60.2
17.692	1,2-丙二醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	76	57-55-6	<chem>CC(O)CO</chem>	954	77.5
17.924	乙二醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62	107-21-1	<chem>OCCO</chem>	857	98.1
22.337	3-甲氧基-1,2-丙二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	106	623-39-2	<chem>COCC(O)CO</chem>	890	97.2

续表

保留时间/min	名称	分子式	分子量	CAS号	结构式	Match值	Probe值/%
22.590	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	142-62-1		922	90.3
26.139	<i>D</i> -泛酸内酯	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	130	599-04-2		907	63.4
26.598	辛酸	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	124-07-2		910	90.4

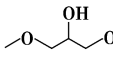
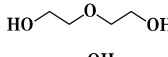
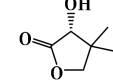
酯等多类物质,这与文献提供的 PDO 发酵上清液中的杂质类型相符合。

### 3.3 生物基 Bio-PDO 样品

生物基 Bio-PDO 样品质谱检索结果如表 5 所示。质谱结果显示 Bio-PDO 中含有 3-甲氧基-

1,2-丙二醇、二乙二醇、*D*-泛酸内酯 3 种杂质。3-甲氧基-1,2-丙二醇可能来源于发酵原料甘油;文献[22]研究了葡萄酒发酵过程中 *D*-泛酸内酯含量的变化,这为 PDO 发酵液中存在 *D*-泛酸内酯提供了理论上的依据。

表 5 Bio-PDO 样品质谱结果

保留时间/min	名称	分子式	分子量	CAS号	结构式	Match值	Probe值/%
23.760	3-甲氧基-1,2-丙二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	106	623-39-2		932	97.0
25.346	二乙二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	106	111-46-6		893	96.7
26.680	<i>D</i> -泛酸内酯	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	130	599-04-2		958	71.1

通过与塔顶馏出液样品的质谱结果对比,发现 2 种样品均含有 3-甲氧基-1,2-丙二醇和 *D*-泛酸内酯 2 种杂质,且保留时间接近,这从侧面印证了 Bio-PDO 质谱结果的可靠性。

同时从表中也观察到 *D*-泛酸内酯在 2 个样品中 Probe 值均不到 80%,但谱图匹配结果十分吻合,如图 3 所示。通过分析 NIST05 计算 Probe 值的机理,发现导致 Probe 值偏低而 Match 值正常的原因是 *D*-泛酸内酯存在立体异构体,且质谱行为十分相似。

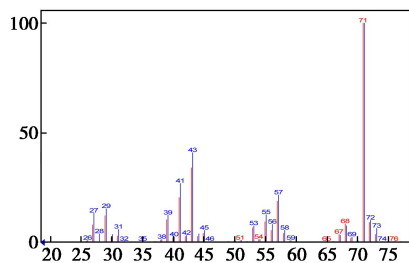
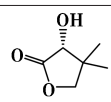
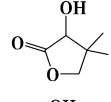
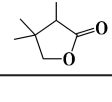


图 3 Bio-PDO 样品中 *D*-泛酸内酯质谱匹配结果

取保留时间 26.680 min 匹配列表中前 3 种匹配结果分析,如表 6 所示。由表可知 3 种物质的 Match 值都达到了 900,通常 NIST 检索结果第一、二

匹配物质 Match 值相差较大则给出较高 Probe 值。

表 6 *D*-泛酸内酯及其立体异构体质谱结果

名称	CAS号	结构式	Match值	Probe值/%
<i>D</i> -泛酸内酯	599-04-2		958	71.1
<i>DL</i> -泛酸内酯	79-50-5		909	14.6
<i>DL</i> -泛酰内酯	52126-90-6		899	10.3

### 3.4 杂质保留时间定性

Bio-PDO 由生物发酵法制备,所含杂质种类较多,但并非所有杂质均会对缩聚反应造成重大影响。单官能团杂质,如单羟基醇、一元羧酸等易导致 PTT 聚酯端封,影响缩聚反应产物分子质量;支链多元醇类杂质,如 3-甲氧基-1,2-丙二醇等形成酯化产物后具有较大空间位阻,降低了缩聚反应活性,同时有些二醇会破坏“奇碳”效应的链结构影响产物性能;带醛基化合物将影响缩聚产物色度,导致 PTT 聚酯颜色明显偏黄。根据质谱结果,杂质 *D*-泛酸内酯影

响最大,本文中对其进行保留时间定性验证与外标法定量分析。

通过购买的 GC 级 *D*-泛酸内酯在相同实验条件下的保留时间对比,验证 3.3 节质谱结果中 Bio-PDO 保留时间 26.680 min 峰杂质为 *D*-泛酸内酯。取 *D*-泛酸内酯标样、Bio-PDO 样品、HPLC 乙醇空白对照样,进样量 1  $\mu$ L,分流比 200:1,保留时间如图 4 所示。由图可知 Bio-PDO 中杂质峰保留时间 25.84 min 与 *D*-泛酸内酯标样保留时间为 25.89 min 十分接近,在溶剂中没有检测到 *D*-泛酸内酯。同时注意到 Bio-PDO 样品中 *D*-泛酸内酯峰保留时间提前,造成这种现象的原因是分流进样减少了实际进样量从而减轻溶液的基体效应,这与 Egoburo 等<sup>[11]</sup>的研究一致。由此充分证实了生物基 1,3-丙二醇中杂质 *D*-泛酸内酯的存在。

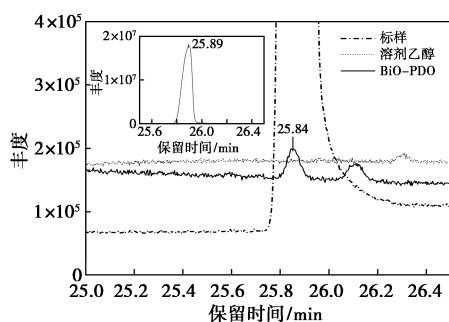


图 4 杂质 *D*-泛酸内酯保留时间定性验证

#### 4 GC-MS 定量分析

采用气相色谱外标法定量生物基 Bio-PDO 中杂质 *D*-泛酸内酯的含量。D 系标样采用工作站自动积分,标准曲线绘制如图 5 所示,定量用 Bio-PDO 样品积分面积标注于标准曲线上。由图可知标准曲线线性度较高, $R^2 = 0.99958$ ,待测点也落在线性范围内。计算得到定量用 Bio-PDO 样品(质量分数 70.62%)中 *D*-泛酸内酯含量  $n = 1.511 \times 10^{-5}$ ,故生

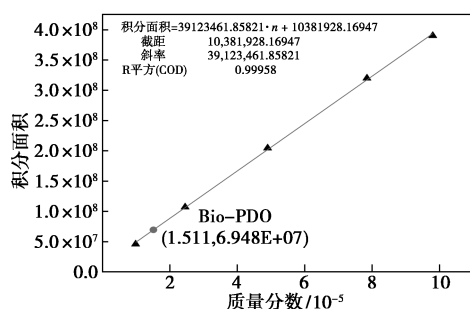


图 5 *D*-泛酸内酯外标法标准曲线

物基 1,3-丙二醇样品中 *D*-泛酸内酯质量分数为  $2.140 \times 10^{-5}$ 。

#### 5 结论

建立了气相色谱-质谱测定聚合级生物基 1,3-丙二醇微量杂质的定性、定量分析方法。使用强极性毛细管色谱柱 HP-INNOWAX、分段程序升温、质谱检测,升温程序为 50 $^{\circ}$ C 保持 2 min、10 $^{\circ}$ C/min 升温至 130 $^{\circ}$ C、保持 3 min、5 $^{\circ}$ C/min 升温至 190 $^{\circ}$ C、保持 3 min、10 $^{\circ}$ C/min 升温至 230 $^{\circ}$ C、保持 5 min。通过保留时间定性确定了聚合级生物基 1,3-丙二醇中杂质 *D*-泛酸内酯的存在,含量为  $2.140 \times 10^{-5}$ ,为生物基 1,3-丙二醇下游分离纯化工艺改进、杂质对生物基 PTT 聚酯性能影响研究提供指导。

#### 参考文献

- [1] Gungormusler-Yilmaz M, Cicek N, Levin D B, et al. Cell immobilization for microbial production of 1,3-propanediol [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2016, 36(3): 482-494.
- [2] Gomez-Jimenez-Aberasturi O, Ochoa-Gomez J R. New approaches to producing polyols from biomass [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2017, 92(4): 705-711.
- [3] Li X, Zhang L, Gao D, et al. Progress on the production of 1,3-propanediol by fermentation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(4): 1395-1403.
- [4] 余晓兰, 汤建凯. 生物基聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 纤维研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2018, 26(2): 13-17.
- [5] Sivasankaran C, Govindaraj K, Mani J. Bio-conversion of glycerol into commercial production of 1,3-propanediol-A review [J]. Journal of Environmental Biology, 2016, 37(6): 1539-1543.
- [6] Mitrea L, Trif M, Ctoi A F, et al. Utilization of biodiesel derived-glycerol for 1,3-PD and citric acid production [J]. Microbial Cell Factories, 2017, 16(1): 190-206.
- [7] 张俊. 1,3-丙二醇中残留羰基对 PTT 切片色相的影响 [J]. 合成纤维工业, 2001, 24(4): 19-21.
- [8] 陈恩庆, 陈克权, 马雪琳, 等. PTA 酯化缩聚法合成 PTT 的研究 [J]. 合成纤维工业, 2002, 25(5): 11-14.
- [9] 董晓宇, 刘婷婷, 窦少华, 等. 大气压介质阻挡放电等离子体强化克雷伯氏菌发酵的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(4): 881-889.
- [10] 张辉. 从预处理后的甘油发酵液中精制 1,3-丙二醇的实验与模拟研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [11] Egoburo D E, Diaz Pena R, Kolender A, et al. Optimization and validation of a GC-FID method for quantitative determination of 1,3-propanediol in bacterial culture aqueous supernatants containing glycerol [J]. Chromatographia, 2017, 80(7): 1121-1127.

(下转第 229 页)

复合材料,并将其修饰到电极表面,构建了用于对苯二酚异构体测定的研究,结果表明,该复合材料修饰电极能够有效地提高电催化活性,3种苯二酚异构体在一定浓度范围内,检测所得氧化峰电流值与浓度均呈明显的线性关系,且3种同分异构体氧化峰电位差异明显,表明所制备的修饰电极可实现3种苯二酚异构体的同时检测,为苯二酚异构体的同时测定方法的建立提供了新的思路。

### 参考文献

- [1] 王清云,佟永纯,徐新建,等.  $\text{Sn}^{4+}/\text{TiO}_2$  光催化降解邻硝基苯酚的试验与理论研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 21-24.
- [2] 尚永辉,王黛琳,彭怡婷,等. 苯酚及3种苯二酚异构体在多壁碳纳米管修饰玻碳电极上的电化学行为研究及循环伏安法测定水样中总酚含量[J]. 理化检验:化学分册, 2018, 54(9): 1020-1024.
- [3] 何勇. 水环境监测中色谱-质谱技术的运用[J]. 科技视界, 2019, (11): 39-40.
- [4] 赵小辉,周邦智,杨季冬,等. 荧光光度法测定水体中痕量邻苯二酚[J]. 理化检验:化学分册, 2013, 49(5): 600-601, 613.
- [5] 李淮芬,谢成根. 化学发光法测定废水中对苯二酚[J]. 分析仪器, 2006, (1): 34-36.
- [6] 韩长秀,唐雪娇,智建辉,等. 分光光度法测定废水中的间苯二酚[J]. 南开大学学报:自然科学版, 2006, (2): 100-102.
- [7] 李玉杰,李圣芳. 毛细管电泳技术的应用[J]. 化工管理, 2019, (13): 84-85.
- [8] 覃炎玉. 应用流动注射分析法测定水中的硫化物和挥发酚[J]. 广东化工, 2019, 46(6): 224-225.
- [9] 王卫星,朱宇,崔艳萍,等. 碳纳米管修饰电极对苯二酚3种异构体的研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(4): 74-78.
- [10] Feng Shuqing, Zhang Yayun, Zhong Yanmei, et al. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol using covalent layer-by-layer self-assembly of carboxylated-MWNTs[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 733: 1-5.
- [11] 张颖,李澳,张琴,等. 改性石墨烯修饰电极同时测定苯二酚异构体[J]. 广州化工, 2017, 45(11): 125-128.
- [12] 刘小花,白海鑫. 石墨烯-Nafion 修饰电极同时测定邻苯二酚、对苯二酚[J]. 河南科学, 2014, 32(1): 20-23.
- [13] 张祥琼,刘波,张凌云. 电化学分析法在水质分析与监测中的应用综述[J]. 城镇供水, 2018, (1): 31-35.
- [14] 秦洪伟,宋相孟,尤国红,等. 基于多壁碳纳米管修饰电极的磺胺的电化学检测[J]. 应用化工, 2017, 46(10): 2048-2052.
- [15] 李春晓,刘优成. 石墨烯的检测和分析方法详述[J]. 新材料产业, 2018, (8): 57-63.
- [16] 郑龙珍,叶丹,熊乐艳,等. 石墨烯-铁卟啉复合材料的制备及其  $\text{H}_2\text{O}_2$  传感器应用研究[J]. 分析科学学报, 2013, 29(3): 361-366.
- [17] 牛丽娟. 石墨烯-卟啉复合材料制备及其氧还原性能的研究[D]. 开封: 河南大学, 2018.
- [18] 朱娇,关毅. 卟啉复合石墨烯的制备及其可见光催化研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(2): 16-18, 21.
- [19] 叶丹. 石墨烯-金属卟啉复合材料的制备及其在电化学领域的应用[D]. 南昌: 华东交通大学, 2013.
- [20] 罗宿星,伍远辉,代小容,等. 苏丹红 I 在锰卟啉/氧化石墨烯-多壁碳纳米管修饰电极上的电化学行为及测定[J]. 化学通报, 2012, 75(11): 1031-1035. ■
- [12] 郭亚丽. 厌氧生产 1,3-丙二醇菌株的分离鉴定及发酵特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [13] Dong X Y, Xiu Z L, Li S, et al. Dielectric barrier discharge plasma as a novel approach for improving 1,3-propanediol production in *Klebsiella pneumoniae* [J]. Biotechnology Letters, 2010, 32(9): 1245-1250.
- [14] 牟英,王元好,修志龙,等. 高效液相色谱法测定 1,3-丙二醇发酵液中的有机酸[J]. 分析化学, 2006, 34(S1): 183-186.
- [15] 王元好,董悦生,修志龙. 梯度洗脱高效液相色谱法快速测定 1,3-丙二醇发酵液中有有机酸[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(1): 126-130.
- [16] 王元好. 微氧发酵制备 1,3-丙二醇及其代谢流量分析[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [17] 陈成翔. 1,3-丙二醇的下游分离及中试研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [18] 绳傲楠. 生物基 1,3-丙二醇的萃取分离及萃取器设计[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [19] 随婧,卢志刚,孙丰文,等. 羰基化合物的检测方法及其在生物质液化产业中的应用分析[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(2): 47-52.
- [20] 刘国琴,尹诗琴,汪学德. 气相色谱-质谱联用法测定食用油脂中的缩水甘油酯[J]. 现代食品科技, 2016, 32(5): 289-294.
- [21] 王伟岗,唐双双,陆源. 气相色谱法测定食品中 12 种有机酸[J]. 理化检验, 2017, 53(11): 1313-1317.
- [22] Zea L, Moreno J, Ortega J M, et al. Comparative study of the  $\gamma$ -butyrolactone and pantolactone contents in cells and musts during vinification by *threesaccharomyces cerevisiae* races [J]. Biotechnology Letters, 1995, 17(12): 1351-1356. ■

(上接第 224 页)