

表 3 五批“商品鬼臼脂素”分析结果

样品编号	A	B	C	D	E
样品取量(mg)	5.15	5.29	5.43	5.66	5.14
鬼臼脂素%	89.14	89.50	89.70	89.00	93.00

参 考 文 献

(1) 江苏中医学院编,《中药大辞典》(下册),上海人民出版社,1791页,1977。
 (2) 刘发等,药学学报,14(4),141(1979)。
 (3) C.Trempe et al, Phase 1 Trial of the Podophyllotoxin derivative, VM26, Proc. Am. Assoc. Cancer Res., 11,79(1970)。
 (4) N.I. Nissen et al., Cancer Chether Rep., 56, 769(1972)。
 (5) 北京制药工业研究所情报组,北京医药工业,(3),46(1977)。
 (6) B. Beroza, Anal. Chem., 26,1970(1954)。
 (7) 陈毓亨,药学学报,14(2),101(1979)。

(8) C.K. Lim et al., J. Chromatogr., 225, 247 (1983)。
 (9) T. Svend et al., J. Chromatogr., 189, 276 (1980)。
 (10) A.C. David et al., Journal of Natural Products, 44(1),35(1981)。

(收稿日期:1985年11月10日)

Analysis of Podophyllotoxin and Related Lignins by High Performance Liquid Chromatography Duan Zhixing, Li Jingxin, Tian Xuan & Che Yaoru, Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou

The nine compounds in lignins have been separated by high performance liquid chromatography. Analytical conditions of HPLC are as follows: column, Partisil-5; mobile phase, n-hexane-dichloromethane-methanol (90:10:6). The effects of methanol and dichloromethane on the retention value have been discussed in the paper. The content of the commodity podophyllotoxin has also been determined.

薄层色谱测定钆、铽、镝、钬

林辉祥 易双全

(湖南大学化学化工系,长沙)

稀土元素的薄层色谱分析,已有综述⁽¹⁾,文献报道多是轻稀土的测定。最近,罗焕光等⁽²⁾用 P₆₃₈/乙酸乙酯/HNO₃ 为展开剂,对于重稀土元素只有铽和钬获得满意分离。我们在前文⁽³⁾的基础上,研究了分离重稀土元素的展开剂体系。用正交试验设计法确定了乙醚/四氢呋喃/磷酸二(2-乙基己基)酯/硝酸四元展开剂体系的最佳配比,有效地分离了 Gd-Ho 四个重稀土元素, R_f 值适中,用偶氮胂Ⅲ溶液喷雾显色后,用岛津 GS-910 薄层扫描仪扫描,定量获得较好结果。

实 验 部 分

(一) 主要试剂与仪器

1. 钆、钆、铽、镝、钬标准溶液用 99.99% 的氧化物配制为硝酸盐溶液。
2. 硅胶 H (青岛海洋化工厂)。

3. 无水乙醚 (Et₂O)、四氢呋喃 (C₄H₈O)、偶氮胂Ⅲ水溶液 (0.15%), 以上试剂均为分析纯。磷酸二(2-乙基己基)酯 (HDEHP) 为化学纯。

4. 日本岛津 CS-910 薄层扫描仪。

(二) 层析板的制备

按文献⁽³⁾处理硅胶、制板和活化。

(三) 展开和显色

展开剂体积比为 Et₂O(100):C₄H₈O (8.0):HDEHP(1.6):HNO₃(2.0), 用上行法展开后, 烤干, 用偶氮胂Ⅲ溶液喷雾显色。

(四) 定量测定方法

用日本岛津 CS-910 薄层扫描仪扫描, 操作条件: 吸收反射锯齿扫描, 测定波长 667nm, 参比波长 426nm, 狭缝宽度 1.25 × 1.25 毫米, 扫描速度 20 毫米/分, 纸速 20 毫米/分, 用峰面积积分值定量。

结果与讨论

(一) 展开剂配比的确定

在前文⁽³⁾研究的体系中,知道了HDEHP量的减少或HNO₃量的增加都使轻稀土的R_f值减小。实验发现,减少HDEHP量却使重稀土出现“双斑点”现象,增加HNO₃量使斑点严重拖尾,都无法分离重稀土元素。但加入四氢呋喃能清除“双斑”现象,且能把重稀土元素的R_f值调到适中,斑点也较集中。为了获得最佳分离,我们用正交试验设计法确定展开剂的最佳配比,选用L₉(3⁴)正交表作实验,固定乙醚为25毫升。HDEHP、HNO₃和C₄H₈O三个因素所取的水平列于表1。用R_s值评价分离效果:

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{\frac{1}{2}(\Delta t_2 + \Delta t_1)}$$

t: 斑点中心至原点的距离;

Δt: 斑点的长度。

因素	水平 (毫升)		
	1	2	3
(A) HDEHP	0.4	0.5	0.6
(B) HNO ₃	0.5	0.6	0.7
(C) C ₄ H ₈ O	1.5	2.0	2.5

试验结果及分析情况列于表2。从表2看出试验号3的ΣR_s值最大。即: A₃B₁C₂的配比最好,但对正交试验全部结果作直观分析,得到因素与指标关系图(见图1),看出最佳配比为 A₁B₁C₂。为了更可靠确定最佳配比,我们对A₃B₁C₂和A₁B₁C₂两种配比作了重复试验,得出 A₁B₁C₂ 为最佳条件。其体积比 Et₂O:HDEHP:HNO₃:C₄H₈O = 25:0.4:0.5:2.0即100:1.6:2.0:8.0。

按以上确定最佳条件,作人工混合试样的展层、显色,用CS-910薄层扫描仪作线性扫描,结果见图2,看出Cd~Ho完全分离,斑点集中。其R_f值分别为Gd(0.50)、Tb(0.64)、Dy(0.72)、Ho(0.77)。

表 2 L₉(3⁴)试验结果

因素 水平 试验号	HDEHP (A)	HNO ₃ (B)	C ₄ H ₈ O (C)	R _s 值			ΣR _s
				Gd	Tb	Dy	
				Tb	Dy	Ho	
1	1	1	3	2.1	1.4	1.7	5.2
2	2	1	1	2.0	1.7	1.0	4.7
3	3	1	2	3.2	1.6	1.4	6.2
4	1	2	2	2.7	1.4	1.5	5.6
5	2	2	3	2.3	1.4	1.0	4.7
6	3	2	1	1.7	1.2	2.0	4.9
7	1	3	1	2.0	1.9	1.2	5.1
8	2	3	2	1.8	1.7	1.0	4.5
9	3	3	3	2.1	1.1	1.1	4.3
K ₁ =水平1的ΣR _s	15.9	16.1	14.7				
K ₂ =水平2的ΣR _s	13.9	15.2	16.3				
K ₃ =水平3的ΣR _s	15.2	13.9	14.2				

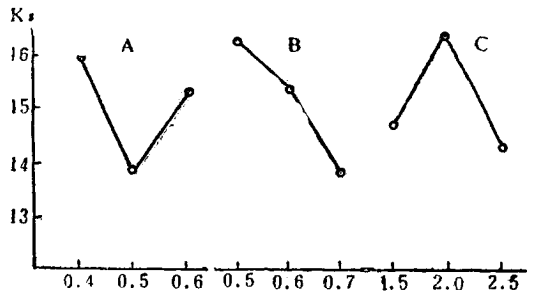


图 1 因素与指标关系图
A:HDEHP B:HNO₃ C:C₄H₈O

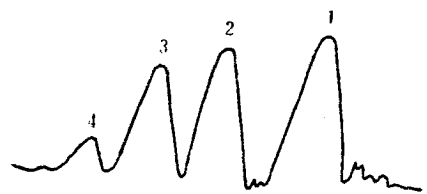


图 2 混合稀土薄层扫描图
1. Gd 2. Tb 3. Dy 4. Ho

(二) 薄层扫描定量测定

以不同量 Gd 和人工混合样在同一块板上点样、展层、显色,扫描得峰积分值。用最小二乘法回归,从回归方程求得试样中 Gd 量。六次层析结果列于表3,可看出不同层析板的积分值不同,但样品与标准在同一块板上展层能得到较好的准确度和重现性。

表 3 重复实验结果

实验号	标准物 (微克)			人工样 1.043	测定值 (微克)
	0.470	0.940	1.410		
1	0.021	0.052	0.084	0.062	1.084
2	0.021	0.087	0.113	0.080	1.005
3	0.020	0.076	0.102	0.080	1.096
4	0.026	0.049	0.076	0.054	0.992
5	0.038	0.175	0.254	0.178	1.035
6	0.093	0.159	0.242	0.190	1.101
平均值	1.052	标准偏差	±0.007	相对误差	4.5%

同法测定人工样中其他重稀土元素的结果见表 4。本法能在轻稀土存在下测定 Gd~

表 4 人工样中重稀土元素结果

元 素	Tb	Dy	Ho
点样量 (微克)	1.294	3.196	3.035
测定值	1.314	3.293	3.122

Ho四个重稀土元素。

致谢: 许宏祺、李琦作薄层扫描, 特此致谢。

参 考 文 献

- (1) 丁文英, 分析化学, 11(12),945(1983).
 - (2) 罗焕光、刘旭, 分析化学, 12(12),1077(1984).
 - (3) 林辉祥、孙君谋、陈晓宁, 色谱, 3,188(1985).
- (收稿日期: 1985年11月25日)

Determination of Gd, Tb, Dy and Ho by Thin-Layer Chromatography Lin Huixiang and Yi Shuangquan, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha

This paper deals with the separation of Gd, Tb, Dy and Ho on a TLC plate by silica gel/sodium carboxymethyl cellulose/ammonium nitrate with diethyl ether/tetrahydrofuran/bis(2-ethylhexyl) phosphate/nitric acid as a developer. The optimal constituents of the developer have been established by orthogonal design. After development, color will be displayed by spraying Arsenazo III on the plate. Then the individual heavy rare earth can be determined quantitatively in situ by scanning the plate with CS-910 thin-layer chromatographic scanner.

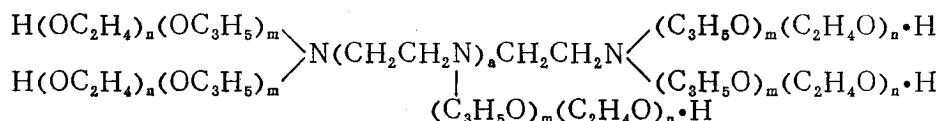
用凝胶色谱法测定AE型原油破乳剂的分子量及其分布

陈德茂 贾鹤年 马玉关

(胜利油田设计规划研究院化学室, 山东东营)

原油破乳剂, 通常是一些低分子量共聚物, 这些共聚物的分子量和分子量分布对原油破乳剂的质量有一定的影响。用凝胶色谱渐近法校正, 直接测定 AE 型原油破乳剂分子量及其分布, 国外有关这方面的工作报道尚不曾多见, 国内的研究与应用刚刚在开始⁽¹⁾。本文采用凝胶色谱法, 用宽分布标样

渐近法校正, 并用已编好的程序计算标定曲线。该法优点是使用宽分布的待测共聚物试样为标样。测试速度快, 重现性好, 满足了科研的需要。但这个方法仅能在标样和试样的分子量及分布相似时才能使用。AE 型原油破乳剂系聚氧丙烯-聚氧乙烯嵌段共聚物*, 其分子式如下:



由于原油破乳剂的种类较多, 共聚物的分子量分布与其聚合反应条件、单体组成有关, 当聚合物的单体组成变化时, 就不能用一条固定的校正曲线去测定单体组成多变的共聚物的分子量分布。

实 验 部 分

(一) 仪器和试剂

1. SP8100 HPLC仪, SP6040型示差

* 本室宋乃忍、康永勤等合成