

胶束流动相获得的数值均小于表中的正辛醇/水的数值,同时,苯甲醛和苯乙酮的分配系数对数之间没有明显的不同。然而,它们相对于硝基苯的分配系数对数则有较大差异。对于苯甲醛和苯乙酮,它们在模拟生理流体HPLC上的分配系数对数是相同的,而正辛醇/水体系中则不同。关于这点目前尚没有较好解释,因为根据正辛醇/水的数据,苯甲醛比苯乙酮更具亲脂性。

致谢 本研究是在美国Johns Hopkins大学的Prof. Risby研究室中进行的,得到Drs. T. H. Risby和S. S. Sehnert的具体指导和帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- (1) E. Overton, Phys. Chem., 22, 189 (1897).
- (2) C. Hansch et al., J. Med. Chem., 16, 1207 (1973).
- (3) J. M. McCall, J. Med. Chem., 18, 549 (1975).
- (4) B. K. Chen et al., J. Chromatogr., 171, 15 (1979).
- (5) A. Nahum et al., J. Chromatogr., 192, 315 (1980).

- (6) M. Th. M. Tulp et al., Atmosphere, 10, 849 (1978).
- (7) D. W. Armstrong et al., Anal. Chem., 53, 1662 (1981).
- (8) V. P. Skipski, "Blood Lipids and Lipoproteins", Wiley, New York, p. 471 (1972).
- (9) A. M. Scanu et al., "The Plasma Proteins", Academic Press, New York, Vol. 1, P. 317, (1975).
- (10) J. C. Osborne et al., Adv. Protein Chem., 31, 253 (1977)

(收稿日期: 1987年6月20日)

High Performance Liquid Chromatography for Limiting Physiological Fluid Jiang Long, Shanghai Medical University, School of Public Health

A new approach to quantify the partition coefficients of xenobiotics between physiological fluids or tissues and hydrophilic phase is proposed. This approach uses micellar mobile phases and pellicular reverse phase high performance liquid chromatographic columns. The partition coefficients are measured directly from the retention of solute molecules by sorbed lipophilic components in mobile phases. The opaque mobile phases are clarified in a post-column by mixing with organic solvents so that separation can be monitored by using UV detection system.

液相色谱法光电二极管阵列检测器

对双基药中硝化甘油和中定剂定性定量方法的研究

毕汝麒 高峰

(沈阳化工学院)

刘向文

(中国人民解放军某部队)

中定剂(二甲基二苯基脲, C_2)是胶质火药的安定剂,准确测定胶质火药中中定剂含量,不仅是火药成分分析的问题,而且是判断长贮火药质量及安定性好坏的依据。本文采用了高效液相色谱法⁽¹⁾反相Zorbax ODS柱,以甲醇/水为流动相,用光电二极管阵列检测器绘出主要组分的光谱-色谱三维图进行定性,用SPD-2AS紫外分光光度检测器和C-R2AX微处理机外标法定量,结果表明,高效液相色谱法能排除各种硝基衍生物的干扰,是分离分析长贮双基火药中中定剂的有效方法。

实 验 部 分

(一) 仪器 高效液相色谱仪,日本岛津LC-4A;紫外分光光度检测器,SPD-2AS;二极管阵列,可见-紫外分光光度检测器;数据微处理机,C-R2AX;真空脱气装置,ERC-3520;色谱柱Zorbax ODS 25cm × 4.6mm。

(二) 试剂 甲醇,分析纯(北京化工厂);水,二次蒸馏(自制)。标准火药,双基100高标准火药组分含量(%):硝化棉,NC,56.2; NG, 26.4; C_2 , 2.9; 二硝基

甲苯DNT, 8.2; 邻苯二甲酸二丁脂DBP, 4.5; 水, 0.95; 凡士林, 0.85。60方标组分含量(%) : NC, 58.0, NG, 39.5, C₂, 1.3, 凡士林, 0.60, 水0.60。

中定剂: 优级纯, 经过再结晶法提纯[于室温将中定剂溶于无水乙醇(分析纯)至饱和, 然后于冰箱中冷至4℃, 至结晶析出, 过滤, 重复操作一次, 最后在真空干燥器内干燥]。其标准溶液的配制: 准确称取中定剂0.4960g溶于二氯甲烷中稀释至100ml。

试样及其处理:

称取试样2~3g, 称准至0.2mg, 用二氯甲烷从火药中提取待测组分, 转移到100ml容量瓶中(提取温度60℃)再用二氯甲烷稀释至刻度。

实验结果

(一) 双基火药中主要组分的定性

将1μl处理好的试样注入进样器, 色谱出峰顺序如图1。

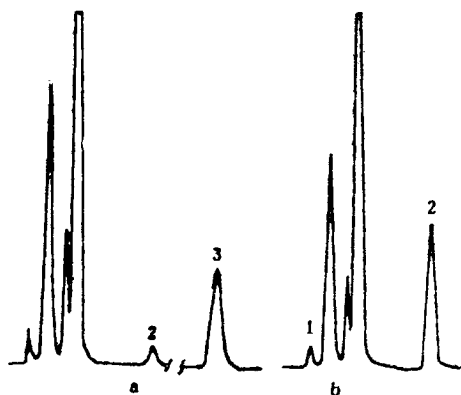


图1 双基火药中主要组分色谱图
a. 双基100高1959年色谱图, b. 双基100高1980年色谱图, 峰号:(a):1.NG(图内第一个峰, t_R4.767), 2.C₂(t_R8.958) 3. 分解产物峰(t_R15.44)
(b):1.NG(t_R4.753), 2.C₂(t_R9.933).
色谱条件: 柱为Zorbax ODS(25cm×4.6mm), 流动相: 甲醇/水=70/30(V/V); 流速: 0.8ml/min; 柱温: 30℃; 紫外检测器波长: 254nm; 纸速: 10mm/min.

利用SPD-MIA绘出火药中NG和C₂三维色谱图⁽²⁾和标准NG, 标准中定剂的三维色谱图可准确对NG和C₂峰定性, 通过把

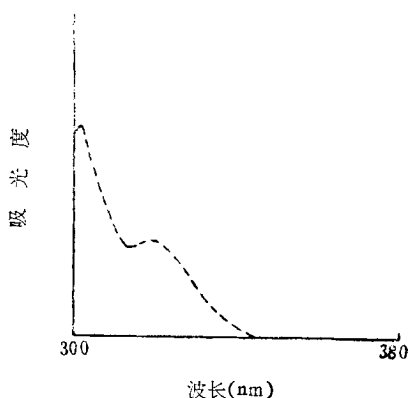


图2 标准中定剂(S₁)与双基火药中的中定剂(S₂)的吸收曲线
1. S₁, 2. S₂

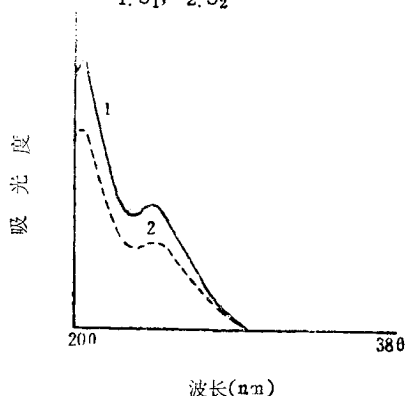


图3 标准中定剂与火药中中定剂的吸收曲线对比图(S₁/S₂)

火药各峰的吸收曲线与标准物的吸收曲线的对比证明了定性是可靠的⁽³⁾。

(二) 外标法定量

1. 标准曲线的制作

将制备好的标准样品按上面列出的色谱条件进样1~5μl, 可得NG和C₂的标准曲线, 由图可知在该范围内进样量与检测器

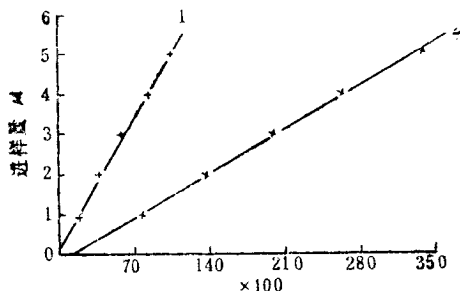


图4 NG和C₂的校正曲线
NG: $x = 369.299 + 2226.3y, r = 0.9992$; 1μl相当于2.7μg;
NG的响应值×3得NC标准曲线。
C₂: $x = 964.802 + 6551.4y, r = 0.9991$; 1μl相当于0.92μg.

表 1 双基 100 高标准试样测定结果

组分	标准值 (%)	测定值 (%)	平均值 (%)	标准偏差	相对误差 (%)	变异系数 (%)
NG,	23.40	26.8092	26.5292	0.4048	0.4694	1.53
		25.9523				
		27.0040				
		23.3979				
		26.4823				
C ₂	2.90	2.8872	2.9074	0.019	0.1862	0.655
		2.9187				
		2.9275				
		2.9092				
		2.8846				

的应答值成线性关系。

2. 双基 100 高标准试样定量分析结果如表 1 所示。

3. 回收率的测定

在标准含量的样品溶液中, 准确加入一定量的 NG 和 C₂, 在相同的测定条件下, 再行测定, 求出增量, 计算回收率, 结果见表 2。与化学法测定 C₂ 结果对比见表 3。

表 2 回收率的试验结果

组 分	加入量 (g/100ml)	测 得 增 量 (g/100ml)	平均值 (g/100ml)	回收率 (%)
NG	1.2848	1.2914, 1.2848	1.2691	98.78
		1.2420, 1.2582		
C ₂	0.0496	0.0490, 0.0500	0.0491	99.0
		0.0483		
C ₂	0.0456	0.0467, 0.0463	0.0459	100.7
		0.0446		

表 3 液相色谱法和化学法对不同年代 C₂ 测定结果的比较

样品名称	液相色谱法 (%)	溴化容量法 (%)	备 注
8/59-100高	0.2765	2.72	59年 C ₂ 峰明显变小有新的分解产物峰出现见图 1
4/69-100高	2.4506	2.86	
24/73-100高	2.4642	3.09	

讨 论

(一) 本法由于使用了三维色谱和吸收曲线对比提高了定性的可靠性, 并且对各组

分变化情况如 C₂ 的减少和新组分的出现, 火药变化规律的研究, 提供了有效的新技术。

(二) 定量分析结果表明, 本法的准确度和精密度均优于化学法, 详见表 1—3。

(三) 流动相中甲醇与水的比例, 如测 60 方标样品时, 组分简单且分离度较大, 故甲醇/水可用 80/20, 流速为 1ml/min, 如测 100 高时, NG 附近有干扰峰, 为了提高分离度, 消除峰的重叠, 改用甲醇/水为 70/30 (V/V) 流速为 0.8ml/min, 定量可以测得较满意的结果。

参 考 文 献

- (1) R.A.Sjoberg and H.G. Oresten, «Propellants and Explosives», 5,105(1930).
- (2) 岛津液体クロマトグラフ用フォトダイオードアレイ UV-VIS 分光光度検出, PD-MIA 说明书。
- (3) 于绍芬、赵汝娟, 色谱, 1(2),77,(1984).

(收稿日期: 1987年5月11日)

Qualitative and Quantitative Analysis of Nitroglycerin and Centralite in the Double-Base Powder by High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector *Bi Ruqi & Gao Feng, Shenyang Institute of Chemical Technology; Liu Xiangwen, A Certain Unit of The Chinese People's Liberation Army*

In this paper method of determination of nitroglycerin and centralite by HPLC is described. The chromatographic conditions were: the stationary phase: reversed phase Zorbax ODS; the mobile phase: CH₃OH/H₂O; the detector: photodiode array detector. The main composition was detected from the three-dimensional spectrochromatogram. The quantitative analysis was performed by the external standardization with SPD-2AS UV spectrophotometric detector and C-R 2A(x) microprocessor. The standard deviation was NG, 0.4648, C₂ 0.019, the relative error was NG, 0.4394%, C₂ 0.1862% the coefficient of variation was NG, 1.53%, C₂ 0.685%, the recoveries were 98.78% and 99.0% for NG and C₂ respectively. It may be seen from the chromatogram that the centralite decreased and the decomposition products of the powder increased gradually during storage.