

This paper reports the selection of the TLC solvent system for sulfa drugs by uniform design and simplex method. The optimal solvent system for 12 sulfa drugs is

toluene/methanol/dichloroethane/carbon tetrachloride (1.62 : 1.41 : 3.64 : 3.33). The method is satisfactory in practical applications.

Cu(II)、Al(III)、Cr(III)-乙酰丙酮螯合物的 超临界流体色谱特性研究

张先俊 刘锦耀

(云南省分析测试研究所,昆明,650011)

王常糯* 纪继红*

(云南大学化学系,昆明,650091)

乙酰丙酮(HAA)因其分子中的氧给予体原子容易与多种金属元素发生螯合反应,是一个已知能与六十多种元素成螯的广谱性螯合剂。但是这些螯合物的热稳定性和色谱柱上稳定性一般都较差,往往难以满足气相色谱分析过程中必须的柱温要求,所以,金属-乙酰丙酮螯合物可用气相色谱分析者寥寥无几。氟代β-二酮类螯合剂的引入,使金属螯合物的气相色谱分析取得了新的突破^[1-3]。但是,这类螯合剂的制备及保存都不大容易,限制了其推广使用。超临界流体色谱(SFC)技术,除一般物质外,尚可用于一些极性、吸附性强、热稳定性差的化合物的分析。已成功用于石油产品、药物、农药、聚合物及添加剂、天然植物原料、脂肪酸、对映异构体等方面的分析^[4,5],但对金属螯合物的分析,尚少见报道。

我们对 Cu(AA)₂、Al(AA)₃、Cr(AA)₃ 的 SFC 过程进行了考察,发现经 SFC 分离获得的上述螯合物色谱峰形极佳,在 Cu(AA)₂-Al(AA)₃-Cr(AA)₃ 溶剂体系中,各组分离谱峰分离度很好,可满足定量测定的要求。金属螯合物的 SFC 分离、测定是一个值得重视的方向。

实 验 部 分

(一) 仪器 622 型 GC/SFC 色谱仪(美国理氏科学仪器公司)。

(二) 主要试剂 1. 乙酰丙酮:化学纯,重蒸,杂质经 SFC 检验合格; 2. 二硫化碳:分析纯,杂质经 SFC 检验合格; 3. 金属铝、铜:光谱纯; 4. 三氯化铬:分析纯;其它试剂均为分析纯。

(三) 螯合物的制备 称取一定量的纯金属溶于硝酸或称取一定量的金属盐溶于水中,调节 pH 值,按相

应的摩尔比加入稍过量的乙酰丙酮,分别得到 Cu(AA)₂、Al(AA)₃、Cr(AA)₃ 的沉淀,将沉淀过滤→洗涤→自然干燥→重结晶→过滤→干燥后,制得灰蓝色的纯 Cu(AA)₂ 结晶,粉红色的纯 Al(AA)₃ 结晶和红紫色的纯 Cr(AA)₃ 结晶。

(四) SFC 条件 色谱柱:SB-Biphenyl-30 石英交联毛细管柱,10m×50μm(i. d.); 流动相:二氧化碳(纯度为 99.995%); 检测器及温度:FID,360℃; 压力及温度程序根据分离要求设定。

结 果 与 讨 论

(一) SFC 操作压力、温度与 M(AA)_n 保留值的关系

超临界流体是其温度在临界温度以上,压力在临界压力以上的流体,其对化合物的溶解性,与其密度的变化有极大的关系。当柱温不变时,改变操作压力,超临界流体密度将随之改变,从而增大了其对化合物的萃取能力,使化合物的保留值发生较大的变化;当压力不变时,改变柱温,超临界流体密度、粘度将随温度升高而降低,从而延长化合物的保留值。另一方面,柱温升高又将提高化合物在流体中的溶解度,而影响保留值的变化。

我们的研究中分别对 Al(AA)₃-Cr(AA)₃-Cu(AA)₂-CS₂、Al(AA)₃-Cr(AA)₃-CS₂、Cu(AA)₂-Al(AA)₃-CS₂ 体系在超临界流体分离过程中的流体压力及柱温作了多种程序设定,并将其对螯合物保留值的关系作图(见图 1)。由图 1 可看出,压力因素对 t_R 值的影响明显大于温度因素,而这两种因素的影响都是非线性的,且因金属元素(M)的不同而不同。利用这个双因素对保留值的函数关系图,我们可以较方便地在分析过程中,按照既定的分离度要求,

* 1989 年应届毕业生

选定 SFC 压力及温度条件。

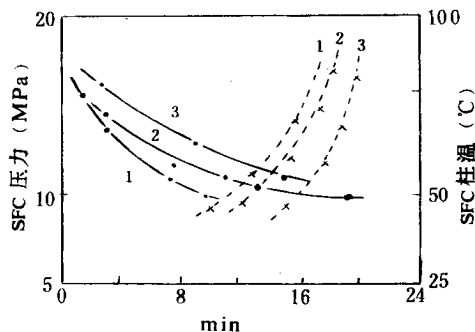


图1 M(AA)_n 的 SFC 保留值与压力、柱温的关系

1. Cu(AA)₂, 2. Al(AA)₃, 3. Cr(AA)₃.

(二) 螯合物异构化与色谱峰形

某些三价金属的氟代 β-二酮类螯合物常常存在如图 2 所示的异构化产物^[6]。

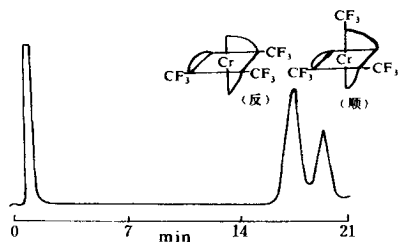


图2 某些三价金属元素氟代 β-二酮类螯合物几何异构体及色谱图

这种异构作用,在有机溶剂中即已存在,将导致双峰的出现,即使某些螯合物离析时只有一种稳定结构,但在一般的色谱柱温条件下,也会在气相内发生异构化作用,给定量工作带来误差。

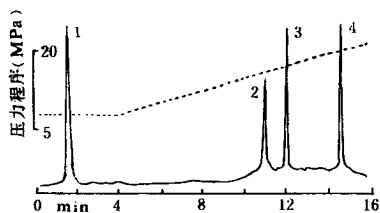


图3 Cu(AA)₂, Al(AA)₃, Cr(AA)₃ 的 SFC 分离图

1. CS₂, 2. Cu(AA)₂, 3. Al(AA)₃, 4. Cr(AA)₃.

色谱条件:柱温 50℃;压力:7.5MPa,以 0.3MPa/min 压力升至 18MPa;进样速度:0.8sec。

乙酰丙酮为对称结构,所生成的金属螯合物不产生几何异构体,在色谱条件选择适当时,可以得到对称性和重现性很好的色谱峰(见图 3)。

(三) 最小检出限及线性关系

我们在试验中测得 M(AA)_n 超临界色谱最小检测量为: Cr(AA)₃: 6.4 × 10⁻¹¹g, Al(AA)₃: 3.0 × 10⁻¹¹

g, Cu(AA)₂: 1.3 × 10⁻¹⁰g, 优于某些文献报道中由 ECD 为检测手段所获得的相应结果^[1,7]。这主要是由于现代化的 SFC 仪器其 FID 检测限已高达 10⁻¹³g 左右,与其配套的石英毛细管柱,可免除填充柱存在的对金属螯合物的柱上反应及吸附作用等弊病。试验中,对浓度为 0.3 至 8ppm 范围内的 M(AA)_n-CS₂ 溶液进行测定,获得较好的线性关系和重现性。

(四) M(AA)_n 螯合物的制取及稳定性

乙酰丙酮在水溶液中呈一元弱酸,其 pK_{HA} = 8.9,在碱性溶液中将分解为丙酮和乙酸。故 M(AA)_n 的成螯条件大多为弱酸或弱碱性环境。而 M(AA)_n 成螯后易为多种有机溶剂萃取,这为 M(AA)_n 类螯合物的 SFC 分离前的预处理提供了较有利的条件。我们试验了 M(AA)_n-CS₂-HAA, M(AA)_n-CHCl₃, M(AA)_n-C₆H₆, M(AA)_n-CS₂ 等多种体系,均可获得有效的色谱分离结果。试验中还发现,用以进行 SFC 分离的上述体系放置时间过长后,可能因降解作用而导致待测物信号减弱。

参 考 文 献

[1] P. C. Uden, et al., The Analyst, 102, No. 1221, 889 (1977).
 [2] G. Schwedt, "Chromatographic Methods in Inorganic Analysis", P. 56, 126, 140, 1981.
 [3] 胡继明、刘锦春,分析试验室,4(1),52(1985).
 [4] K. E. Markides, M. L. Lee, "SFC Applications", Park City, Utah., P. 311~335, 1988.
 [5] 刘锦耀、虹 岚、张先俊,全国第三届毛细管色谱报告会文集,兰州, P. 374, 1988.
 [6] R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris, R. W. Moshier, Inorg. Chem., 2(4), 693(1963).
 [7] Mukhtar Ahmad, et al., J. Chromatogr., 152, 542(1978).

(收稿日期:1990年3月26日)

Investigation on Supercritical Fluid Chromatography of Cu-, Al-, Cr-Acetylacetonates Zhang Xianjun, Liu Jinyao, Analysis and Testing Research Institute of Yunnan, Kunming, 650011; Wang Changniao and Ji Jihong, Department of Chemistry of Yunnan University, Kunming, 650091

In this paper, the supercritical fluid chromatographic behaviours of acetylacetonate chelates of Cu, Al and Cr were investigated. Cross-linked fused silica capillary column (SB-Biphenyl-30) and FID were used. The limit of detection for the chelates was 10⁻¹¹g and the separation of the chelates was satisfactory. The influences of pressure and temperature on retention times of the chelates are discussed.