

2003(1983).

[6] 吉林化学工业公司研究院,《气相色谱实用手册》,化学工业出版社,北京,P. 496,1980.

[7] 丛浦珠,《质谱学在天然有机化学中的应用》,科学出版社,北京,P. 875, 1987.

(收稿日期:1990年8月16日)

Determination of Unsaponifiables in Hippophae Rhamnoides Oil Xu Shuying and Zhang Shuyin, Institute of

Coal Chemistry, Academia Sinica, Taiyuan, 030001

The unsaponifiables from Hippophae Rhamnoides oil, were separated and identified with high performance capillary chromatography and GC/MS. The major components in the oil were γ - and α -tocopherols, β -sitosterol, fucosterol, α - and β -amyrins, cycloartenol and 24-methylene cycloartanol.

反相高效液相色谱法测定某些有机化合物的分配系数

胡菊华 冷欣夫

(中国科学院动物研究所,北京,100080)

有机化合物的分配系数(K_{ow})是表示有机物质疏水性或亲脂性的程度,是评价农药和工业化合物对环境潜在性危害的重要物理化学参数。用 K_{ow} 还可推测有机化合物的水的溶解度,土壤吸附系数、生物浓缩趋势以及在自然环境中的降解速率等^(1,2)。所以 K_{ow} 无论是在对有机物对环境潜在性危害的评价,还是在总结化学结构与生物活性关系中都是重要的指标之一^(3,4)。

测定 K_{ow} 的经典方法是摇瓶法,但此方法操作过程繁琐、费时,计算时要考虑化合物在正辛醇、水中的解离度和缔合度,而且它只适用于 $\log K_{ow}$ 值在 -2.5~4.5 范围的化合物, K_{ow} 的测定是难以进行的。两项电位滴定法则要求试验的溶液具有一定的酸性和碱性。

采用反相高效液相色谱测定有机化合物的 K_{ow} , 其色谱的过程同摇瓶法的原理相同。当一个化合物进入色谱的反相柱进行分离时,也是这个化合物在非极性物质(固定相)和极性物质(流动相)之间的分配过程。化合物在液相色谱中的保留时间 T_R 与化合物的 K_{ow} 具有密切的相关性。因此,可以通过 T_R 的测定来预测化合物的 K_{ow} 。

实验部分

(一)仪器

Hewlett Packard (HP) 1090A 型高效液相色谱仪。附有 85B 型计算机和 3392A 积分仪及自动进样器。

(二)色谱条件

反相色谱柱 Hypersil MOS (C_8) 5 μ 100mm \times

2.1mm i. d. 保护柱: 50mm \times 2.1mm i. d. ODS-Hypersil (5 μ m)。流动相: 75:25 的甲醇-水,流速: 0.5ml/min。紫外检测波长: 254nm。

(三)标样及预测样品的选择及处理

1. 标样的选择 以已知分配系数为不同梯度的化合物。

2. 被测样品 未曾测过分配系数的除虫菊酯有机磷酸酯、氨基甲酸酯及增效剂等化合物。

3. 试剂 环己烷(AR级,北京化学试剂厂),甲醇(AR级,北京化学试剂厂),双蒸水(玻璃蒸馏器)。

所用溶剂均经6G沙芯漏斗过滤。样品中除氟乐灵、涕灭威用甲醇配制外,其它化合物均用重蒸环己烷配制。标样及被测样品浓度约为1mg/ml。

(四)实验步骤

将配制好的各标样和被测样品,分别放在进样的小瓶中,放入自动进样盘,由自动进样器自动进样,进样量为1 μ l,积分仪自动记录图谱和保留时间。

结果与讨论

通过所测得的各标样化合物在高效液相色谱上的保留时间(T_R)和已知的分配系数(K_{ow})值⁽⁵⁾(表1),进行线性回归分析,可得线性回归方程式。

$$\log K_{ow} = 4.6144 \log T_R + 3.0691 \quad (1)$$
$$(n = 16, r = 0.9629).$$

由表1中所测得的各标样化合物的 $\log T_R$ 和已知的 $\log K_{ow}$,用回归方程计算出它们之间的相关系数为 0.9629,说明两项之间有明显的线性关系(见图1)。

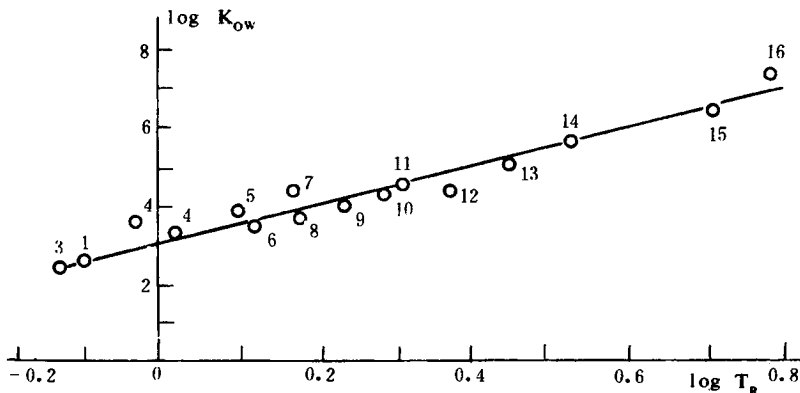


图1 十六种有机化合物的 $\log T_R$ 和 $\log K_{ow}$ 相关曲线(图中编号见表1)

表1 标样化合物的分配系数的实验值与预测值的比较

| No | 标样化合物 | $\log T_R$ | $\log K_{ow}$ 实验值 | $\log K_{ow}$ 预测值 | $\Delta \log K_{ow}$ |
|----|----------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 西维因 | -0.10 | 2.63 | 2.60 | -0.03 |
| 2 | 三氯苯酚 | -0.03 | 3.62 | 2.93 | -0.69 |
| 3 | 苯 | -0.13 | 2.48 | 3.01 | 0.53 |
| 4 | 二溴苯酚 | 0.02 | 3.22 | 3.16 | -0.06 |
| 5 | 对硫磷 | 0.10 | 3.81 | 3.53 | -0.28 |
| 6 | 萘 | 0.12 | 3.43 | 3.62 | 0.19 |
| 7 | 伏杀灵 | 0.17 | 4.30 | 3.85 | -0.45 |
| 8 | 二氯苯 | 0.18 | 3.65 | 3.89 | 0.24 |
| 9 | 联苯 | 0.23 | 4.01 | 4.13 | 0.12 |
| 10 | 三氯苯 | 0.29 | 4.21 | 4.40 | 0.19 |
| 11 | 邻苯二甲酸二乙酯 | 0.31 | 4.57 | 4.50 | -0.07 |
| 12 | 甲氧 DDT | 0.37 | 4.30 | 4.77 | 0.47 |
| 13 | 艾氏剂 | 0.45 | 5.01 | 5.14 | 0.13 |
| 14 | 氟乐灵 | 0.53 | 5.50 | 5.51 | 0.01 |
| 15 | DDT | 0.71 | 6.21 | 6.34 | 0.13 |
| 16 | DDE | 0.79 | 7.20 | 6.71 | -0.49 |

$\epsilon = 0.61$

表2 20种农药的 $\log T_R$ 和 $\log K_{ow}$ 值

| No | 被测化合物 | $\log T_R$ | $\log K_{ow}$ |
|----|---------------|------------|---------------|
| 1 | 溴氧菊酯 | 0.68 | 6.21 |
| 2 | 顺式氯氧菊酯 | 0.66 | 6.11 |
| 3 | 二氯苯醚菊酯 | 0.78 | 6.67 |
| 4 | 甲氧菊酯 | 0.58 | 5.75 |
| 5 | 右旋丙烯菊酯 | 0.43 | 5.05 |
| 6 | 速灭杀丁 | 0.69 | 6.25 |
| 7 | 胺菊酯 | 0.36 | 4.73 |
| 8 | 氟胺氰菊酯 | 0.23 | 4.13 |
| 9 | 硫茚苄呋菊酯 | 0.27 | 4.31 |
| 10 | 右旋胺菊酯 | 0.36 | 4.73 |
| 11 | 右旋反式丙烯菊酯 | 0.43 | 5.05 |
| 12 | 功夫菊酯 | 0.64 | 6.02 |
| 13 | 呋喃菊酯 | 0.78 | 6.67 |
| 14 | 甲苄菊酯 | 0.31 | 4.50 |
| 15 | 水胺硫磷 | -0.08 | 2.70 |
| 16 | 涕灭威 | -0.13 | 2.47 |
| 17 | 久效威 | -0.07 | 2.75 |
| 18 | 三氯杀虫酯 | 0.40 | 4.92 |
| 19 | 甲氧杀虫酯 | 0.14 | 3.72 |
| 20 | 增效磷(Sv_1) | 0.10 | 3.53 |

实验测定的 T_R , 根据式(1)预测各化合物的 $\log K_{ow}$, 统计分析表明 $\log K_{ow}$ 的预测值与实验值基本上是一致的(表1)。

通过对标样化合物的统计分析, 可以看出, 利用反相高效液相色谱法, 对预测有机化合物的 $\log K_{ow}$ 有一定的可靠性, 因此对20种农药的 $\log K_{ow}$ 进行了预测, 结果见表2。

从表1和表2中的 $\log K_{ow}$ 值的综合分析可以看出化学结构类似的化合物的 $\log K_{ow}$ 值是相近的。如已知化合物对硫磷与被测化合物增效磷(Sv_1), 它们在结构中仅是在苯环上一个 NO_2 基之差, 前者已知 $\log K_{ow}$ 为 3.81, 增效磷的 $\log K_{ow}$ 为 3.53。又如溴氧菊酯和氯氧菊酯, 它们在结构上仅是在相同的碳原子上溴和氯原子的取代不同, 因此它们的 $\log K_{ow}$ 也极为相近。

溴氰菊酯的分配系数为6.21, 氯氰菊酯的分配系数为6.11。顺、反或光学的两个异构体, 其分配系数则完全相同。因此用高效液相色谱测定有机化合物的分配系数, 其结果比较准确、可靠、简便、快速, 是值得采用的方法。

参 考 文 献

[1] C. T. Chiou et al., *Environmental Science & Toxicology*, 11(6), 475(1977).
 [2] C. V. Eadsforth, *Pesticide Science*, 17, 311(1986).
 [3] T. W. Schultz et al., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 13, 76(1987).
 [4] T. W. Schultz, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 38, 994(1987).
 [5] C. Hansch et al., "Substituent Constant for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", John Wiley & Sons Inc., New York, P. 171, 1979.

(收稿日期:1990年12月4日)

Determination of Partition Coefficients for Some Pesticides by Using Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Hu Juhua & Leng Xiafu, Institute of Zoology, Academia Sinica, Beijing, 100080

Reversed-phase HPLC has been applied to estimate the n-octanol/water partition coefficient of pesticides. The logarithms of retention time ($\log T_R$) of 16 organic compounds of random structure on a reversed-phase HPLC system were shown to be linearly related to the logarithms of n-octanol/water partition coefficient ($\log K_{ow}$). Partition coefficients were predicted for 20 pesticides, including pyrethroids, organophosphates and carbamates. The liquid chromatograph was equipped with a Hypersil MOS (C_8) column, with 75% methanol + 25% water as mobile phase.

重叠分辨率图(ORM)法在反相液相色谱分离紫外光稳定剂的四元流动相组分最优化中的应用

周心如 柯以侃 刘立 沈力阳

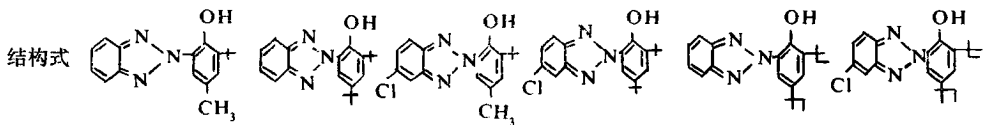
(北京化工学院应用化学系, 100029)

苯并三唑类紫外光稳定剂由于其优良的性能已广泛用作聚烯烃和聚胺酯材料的光稳定剂⁽¹⁾。因而, 对于未知材料中这类光稳定剂的鉴定及生产过程中

质量控制变得更为重要。我们选择了六种较常用的苯并三唑类紫外光稳定剂作为研究对象, 见表1。

表1 苯并三唑类光稳定剂

| 编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 商品名 | Tinuvin 282 | Tinuvin 320 | Tinuvin 326 | Tinuvin 327 | Tinuvin 328 | Tinuvin 386 |



苯并三唑类光稳定剂的反相液相色谱的研究已有报道, 从 Munteanu⁽²⁾提供的色谱图来看, Tinuvin 327和 Tinuvin 328未被分开, Tinuvin 326和 Tinuvin 320没有达到基线分离。本文采用 ORM 法确定了分

离以上六种光稳定剂的四元流动相组成的最佳配比。自1980年 Glajch⁽³⁾等人提出 ORM 法以来, 该法已得到广泛应用。该法的基本步骤见文献⁽⁴⁾。