

若干极性有机物在 D4 脱活 SCOT 柱上的分离

施梅儿 陈明芳 朱秀月 胡振元

(中国科学院上海有机化学研究所, 200032)

高质量毛细柱制备的一个关键技术是柱内表层的去活化(脱活)。前面^[1]报道了用八甲基环四硅氧烷(D4)对玻璃 SCOT 柱的最佳脱活条件。D4 脱活 SCOT 柱适于涂渍非极性或弱极性固定液,在弱极性 SE-54 柱上可直接分离氯酚和苯胺类化合物,毋须衍生化,而且大大减少了对后者的吸附程度。

实验部分

(一)仪器和柱的制备 同文献^[1]。

(二)试剂 氯酚、苯胺类化合物均系试剂纯,氯酚乙酸酯的制备参见文献^[2]。

结果与讨论

(一)D4 脱活柱的基本性能

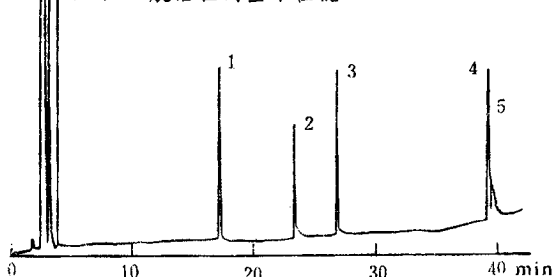


图1 Grob 混合物在未脱活 SE-54 SCOT 柱上的色谱图

柱: 24.3m × 0.31mm i. d.; 柱温: 50—170°C, 3°C/min; 载气: 13.6cm/sec, 分流: 1 : 70; 峰: 1. 正十烷, 2. DMP, 3. DMA, 4. E₁₁, 5. DCA.

经 D4 脱活和未脱活的 SCOT 柱用同样方法涂渍 SE-54 固定液,用 Grob 混合物^[3]检验其色谱行为。未脱活柱的结果示于图 1,脱活柱的结果见文献^[1]。虽两者的柱效率和涂渍效果比较接近,但在未脱活柱上,醇、醛、酸和胺等极性物都有严重的吸附,经 D4 脱活后,吸附情况大有改善。

从等量二甲基苯酚(DMP)和二甲基苯胺(DMA)以及等量对氯苯酚(PCP)和对氯苯胺(PCA)的峰面积比(表 1),可以看到 D₄ 脱活能基本上“掩蔽”载体和玻璃内表面的吸附中心。由于 SCOT 柱里存在玻璃和硅藻土两种不同的材料,兼有酸性吸附中心及碱性吸附中心,因此对苯胺和氯酚的色谱行为有所不同。在未脱活柱上,PCP(b. p. 219. 7°C)比

PCA(b. p. 232°C)先流出,但在 D4 脱活柱上,流出次序颠倒,前者的保留时间比是 0.9,后者为 1.1^{*}。这表明经脱活后,酸性中心有较大程度的掩盖。

表 1 DMP, DMA, PCP 和 PCA 在 D4 脱活和未脱活柱上的峰面积比

| 柱 | 峰面积比 | |
|-------|---------|---------|
| | DMP/DMA | PCP/PCA |
| D4 脱活 | 0.98 | 0.98 |
| 未脱活 | 0.81 | 1.12 |

(二)应用

图 2 和图 3 分别是氯酚类化合物在 D4 脱活 SE-54 SCOT 柱上和相应的未脱活柱上的色谱分离结果。在图 3 中,对氯苯酚和 2,4-二氯苯酚以及 2,4,6-三氯苯酚和 2,4,5-三氯苯酚两对物质不能分离,同时各氯酚异构体均明显拖尾。在脱活柱上,七个常见氯酚均获得分离,峰形也符合定量分析的要求。氯酚类化合物在脱活和未脱活柱上容量比和峰面积相差不大(表 2),说明未脱活 SE-54 柱上的碱性中心并不很强,经 D4 脱活后,碱性中心基本被“掩蔽”。

对于弱极性的氯酚乙酸酯化合物,在未脱活柱上,色谱效果也很好,脱活与否无明显差别。脂肪酸甲酯也有类似的情况。

表 2 氯酚化合物在 D4 脱活和未脱活柱上的相对峰面积和比值

| 化合物 | 相对峰面积 | | 峰面积比 |
|--------------|-------|------|------|
| | 脱活 | 未脱活 | |
| 对氯苯酚 | 1.0 | 1.0 | — |
| 2,4-二氯苯酚 | 1.45 | 1.50 | 0.97 |
| 2,4,6-三氯苯酚 | 3.80 | 3.50 | 1.08 |
| 2,3,4,6-四氯苯酚 | 2.80 | 2.65 | 1.60 |
| 五氯苯酚 | 7.35 | 7.05 | 1.04 |

* DMP 和 DMA 的保留时间比是 0.89(未脱活)和 0.9(脱活)。

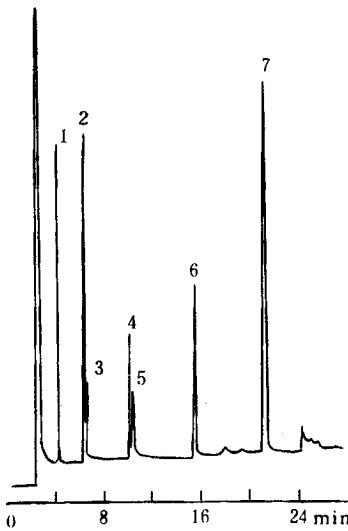


图2 氯酚化合物在D4脱活SE-54 SCOT柱上的色谱图
柱: 24m × 0.32mm i. d.; 柱温: 142°C (2min) → 260°C, 4°C/min; 载气: N₂, 15.4cm/sec.

峰: 1. 邻氯酚, 2. 2,4-二氯酚, 3. 对氯酚, 4. 2,4,6-三氯酚, 5. 2,4,5-三氯酚, 6. 2,3,4,6-四氯酚, 7. 五氯酚.

邻甲基苯胺、对氯苯胺和2,5-二氯苯胺在脱活或未脱活柱(SE-54)上的相对保留值比较接近,峰面积有明显变化(表3),这与Grob混合物中胺和色谱情况相类似,说明柱上能吸附碱性物质的作用中心是较强的,经D4脱活,大有改善,但色谱峰仍有些拖尾,说明柱上仍残留酸性中心(如硅醇基).

D4脱活柱对含—CF₃或—CCl₃极性官能团化合物的色谱行为也有与苯胺类化合物类似的情况(表4).

氯酚和氯苯胺是水中的主要污染物质,美国

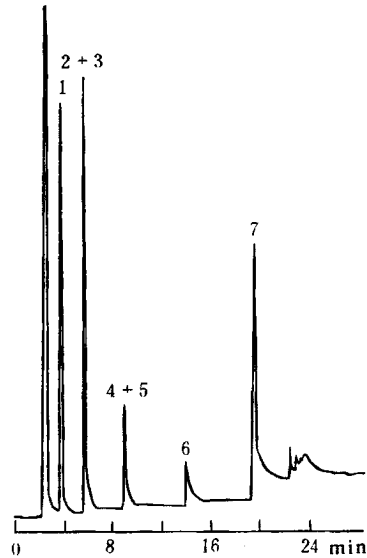


图3 氯酚化合物在未脱活SE-54 SCOT柱上的色谱图
柱: 24m × 0.31mm i. d. 余同图2.

EPA 和我国环保局均列为优先监测物质。用D4脱活的SCOT柱进行分析,可省去乙酰(或氯酰化)步骤,有利于提高分析的准确度,并节省分析时间。

表3 若干苯胺化合物在D4脱活和未脱活柱上的相对保留值比和相对峰面积比

| 化合物 | 相对保留值 | | 容量因子比 | 相对峰面积比 A _{脱活} /A _{未脱活} |
|----------|-------|-------|-------|---|
| | 脱活 | 未脱活 | | |
| 邻甲基苯胺 | 4.37 | 4.61 | 0.95 | 2.2 |
| 对氯苯胺 | 8.24 | 7.93 | 1.01 | 3.1 |
| 2,5-二氯苯胺 | 11.16 | 10.46 | 1.07 | 3.6 |

色谱条件: 柱温 80°C (4min) → 200°C, 12°C/min, 其他同图2.

表4 若干含—CF₃和—CCl₃化合物在D4脱活和未脱活柱上的相对保留值和相对峰面积比*

| 化合物 | 相对保留值 | | 容量因子比 | 相对峰面积比 A _{脱活} /A _{未脱活} |
|-------------------|-------|------|-------|---|
| | 脱活 | 未脱活 | | |
| 甲苯 | 1.0 | 1.0 | — | — |
| 1-氯-4-氟代甲基苯 | 1.43 | 1.32 | 1.08 | 1.25 |
| 1-氯-4-甲基苯 | 2.55 | 2.40 | 1.06 | 1.07 |
| 1-氯-4-氟代甲基-5-亚硝基苯 | 5.87 | 4.41 | 1.33 | 1.25 |
| 1-氯-4-氯代甲基苯 | 8.07 | 5.96 | 1.35 | 1.85 |

* 色谱条件同表3.

参考文献

[1] 陈明芳、施梅儿、胡振元等, 色谱, 6, 342 (1988).
[2] 施梅儿、朱秀月、陶凤群等, 环境科学, 8(6), 67 (1987).
[3] K. Grob, G. Grob, K. Grob Jr, J. Chromatogr., 219, 13 (1981).

Deactivated SCOT Column Shi Mei'er, Chen Mingfang, Zhu Xiuyue and Hu Zhenyuan, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, 200032

(收稿日期: 1990年10月28日)

chlorophenol/p-chloroaniline pairs, it can be observed that both the acidic and basic reactive sites on the SCOT column can be masked after D₄ deactivation. Chlorophenols and some chloroanilines can be

separated on this deactivated SE-54 SCOT column by direct injection without any pre-column derivatization.

大口径毛细管柱测定斑蝥中斑蝥素含量

王蓉华 吴烈钧 王易宾 胥戈

(山东省化学研究所, 济南, 250014)

(山东省中医药研究所, 济南, 250011)

斑蝥素具有抗癌等重要的临床应用。用气相色谱法测定斑蝥中斑蝥素的含量, 已有文献报道^[1-3], 但均为填充柱分离、外标法定量。本文用自制的大口径非极性厚液膜交联毛细管柱(下简称大口径柱)分离, 内标法定量, 可使分离效能高, 检出极限低, 定量准确和重复性好。

实验部分

(一) 仪器及试剂 气相色谱仪: 日本岛津 GC-5A 型(FID); 斑蝥素纯样品系自己提纯, 含量 > 99%。

(二) 色谱条件 大口径柱: 29m × 0.53mm, 1μm 交联二甲基聚硅氧烷固定相^[4]; 柱前直接与瞬间汽化进样器相连, 柱温: 210℃, 汽化温度: 230℃; 氮载

气: \bar{u} = 24cm/s, 尾吹流速: 46ml/min, 氢流速: 43ml/min, 空气: 800ml/min; 灵敏度: 10²; 衰减: ×4 或 ×8; 纸速: 5mm/min。

(三) 样品提取及分析 称取斑蝥粗粉 0.25g, 精确至 0.1mg, 置于具塞锥形瓶中, 加入氯仿 3ml, 振摇 0.5 小时后放置 12 小时, 过滤至 5ml 容量瓶中, 用氯仿洗涤残渣及滤纸, 洗液滤入同一容量瓶中, 加入内标 3.91mg, 稀释至刻度摇匀, 用 1μl 微量注射器取 0.3μl, 不分流直接进样分析。

结果与讨论

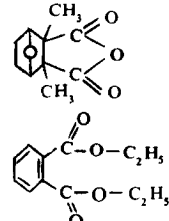
(一) 色谱柱及内标物的选择

表 1 大口径柱与填充柱性能比较

| 柱类型 | 总柱效(理论板数) | 进样量(μl) | 斑蝥素最小检出量(μg) |
|-------------------------|-----------|---------|--------------|
| 大口径柱 | 25000 | 0.3 | 0.002 |
| 填充柱(文献 ^[2]) | 2500 | 0.5-1.5 | 0.01 |

由表 1 可见, 该大口径柱柱效比填充柱高 10 倍。在进样量稍小的情况下, 对斑蝥素的最小检出量仍优于填充柱。

表 2 斑蝥素及内标(邻苯二甲酸二乙酯)有关参数的比较

| 化合物名称 | 分子式 |  | 流出时间 (min) | 二者分离度 (R) | 实测峰高相对重量校正因子 |
|------------|--|---|------------|-----------|--------------|
| 斑蝥素 | C ₁₀ H ₁₂ O ₄ | | 5.44 | 1.9 | 0.855 |
| 邻苯二甲酸二乙酯内标 | C ₁₂ H ₁₄ O ₄ | | 5.80 | | 1.000 |

由表 2 可看出, 虽然斑蝥素和内标的组成及结构相似, 保留值亦相差不大, 但在本文条件下, 彼此仍能完全分离, 在 FID 上二者之相对重量响应值相当。

(二) 进样量对定量的影响

为了考察大口径柱不分流直接进样定量的重复性, 实测了斑蝥素和内标含量分别为 680 和 780μg/ml 的样品在不同进样量时斑蝥素对内标之峰高比(hi/hs)和标准偏差(S), 结果见表 3。