

结 论

(一)采用新开发的 PNA 软件,不仅可以在 HP 专用机上,而且可以在通用的 GC 仪上用国产的毛细管柱分析各种石脑油中的 PNA 值。

(二)采用新开发的优化软件,可以针对不同柱子和不同来源的石脑油,推荐最佳的 PNA 族分离条件,使测定的 PNA 值的准确度优于目前国际最先进水平的 HP 公司的 5880A HP(85)专用机。

(三)本分析方法可以把 PNA 分析时间从 HP 的 73 分钟缩短到 43 分钟(柱 1)或 33 分钟(柱 2),在技术上和经济上都达到目前国际先进水平。

参考文献

[1] "PONA Analysis with the HP85 Personal Computer and HP5880 A Gas Chromatograph", Application Note AN228-33, Hewlett-Packard Co.

[2] Louis E. Green, Zou Naizhong, "A New Approach to PNA Analysis", Gas Chromatography Application

Note 228-44, 1985.

[3] 张祥民、叶芬、邸凌、罗春荣、张玉奎、卢佩章, 色谱, 9(5), 296(1991).

(收稿日期:199(年)10月28日,修回日期:1992年5月3日)

The Optimization for Separation of PNA in Naphtha Ye Fen, Zhang Xiangmin, Di Ling, Luo Chunrong and Zhang Yukai, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, National Chromatographic Research & Analysis Center, Dalian, 116012

A software has been developed to select the optimal operation conditions for separation of PNA in naphtha based on the prediction of retention indices. By using an ordinary GC instrument and a domestic capillary column better results were obtained from this software than from HP 5880A HP (85) in determining PNA in naphtha. The software was testified in practical application of naphtha analysis.

八种拟除虫菊酯立体异构体的气相色谱分离

毕富春 王文丽 黄润秋 魏云亭

(南开大学元素有机化学研究所,天津,300071)

Ogierman、戴玉文等^[1,2]曾研究过氯菊酯、氰戊菊酯等菊酯的立体异构体的分离分析。PY116等4个化合物是作者新合成的拟菊酯化合物,其异构体的分离分析,尚未见到报道。为此作者用气相色谱法对8种拟菊酯化合物进行了异构体的分析研究,并讨论了有关文献中的一些问题。

实 验

(一)仪器

HP5890A 气相色谱仪, FID 检测器, HP3392A 积分仪, 均为美国 HP 公司产品。

色谱柱 1: 柱长 1.83m, 内径 2mm, 载体为 Chromosorb W-HP100-120目, 固定液为 Silar-10C, 含量 10%, 载气为氮气, 40ml/min, 氢气 50ml/min, 空气 300ml/min。进样口和检测器温度为 250℃, 柱温 240℃。积分仪条件: 衰减 4, 纸速 0.1cm/min。

色谱柱 2: 固定液为 1.5%OV-17 和 1.95%OV-210。载气为氮气, 40ml/min, 柱温: 氯菊酯, 210℃; 氰戊菊酯, 230℃; PY116, 140℃; PY115 和 PY125, 150℃; PY126, 170℃

色谱柱 3: 柱长 2m, 内径 3mm, 载体为 Gas Chrom Q80-100目, 固定液为 5%QF-1。柱温: 甲醚菊酯, 150℃; 苯醚菊酯, 180℃。后两柱其余条件均同柱 1。

(二)供试化合物及其配制

PY116-2-甲基戊-2-烯基-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙烯基)-环丙烷羧酸酯。PY115- α 氰基-2-甲基戊-2-烯基-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙烯基)-环丙烷羧酸酯。PY125-2-甲基戊-2-烯基-2,2-二甲基-3-(2,2-二溴乙烯基)-环丙烷羧酸酯。PY126- α 氰基-2-甲基戊-2-烯基-2,2-二甲基-3-(2,2-二溴乙烯基)-环丙烷羧酸酯。氯菊酯、氰戊菊酯、甲醚菊酯等的不同异构体均为本所合成。

将上述拟菊酯及其异构体用丙酮配成5或10mg/ml的溶液,进样1 μ l。

结果和讨论

(一)Silar-10C 固定液对拟菊酯等异构体的分离

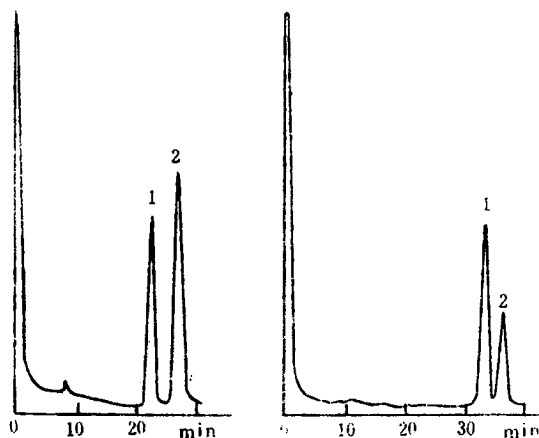


图1 氯菊酯色谱图
1. 顺体, 2. 反体。

图2 氰戊菊酯色谱图
1. α 体, 2. β 体。

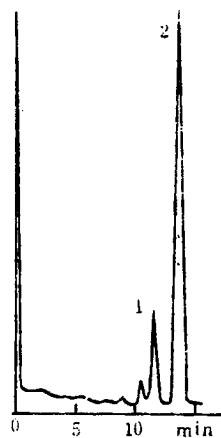


图3 PY116色谱图
1. 顺体, 2. 反体。

(二)OV-17和 OV-210混合固定液对6种拟菊酯的异构体分离

由图2—5看出, 氰戊菊酯 PY116, PY125和氯菊酯的顺反异构体在本色谱柱上能完全分离, 分离度(R)可达1.5。

图6、7给出 PY115和 PY126的不同异构体的分离图。用本柱分离氯氰菊酯也可得到3个峰^[4], 胺菊酯的异构体也可分离^[5]。

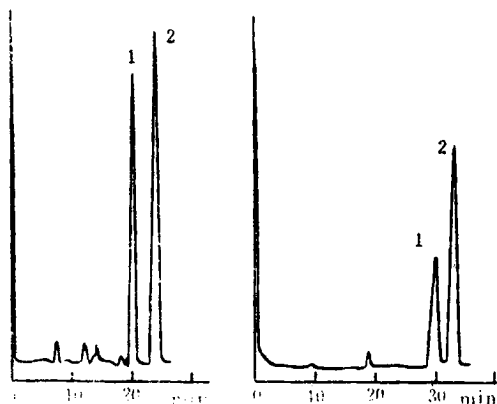


图4 PY125色谱图
1. 顺体, 2. 反体。

图5 氯菊酯色谱图
1. 顺体, 2. 反体。

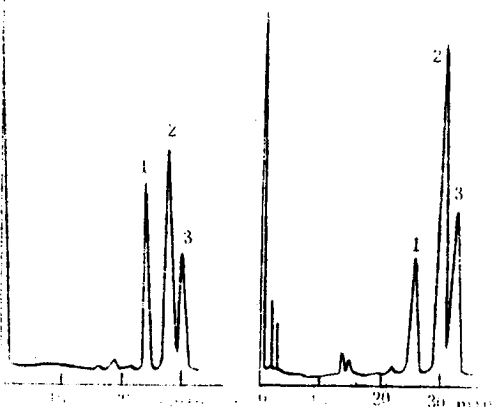


图6 PY126色谱图

图7 PY115色谱图

1. 非对映体顺体 A, 2. 非对映体顺体 B 和非对映体反体 C, 3. 非对映体反体 D。

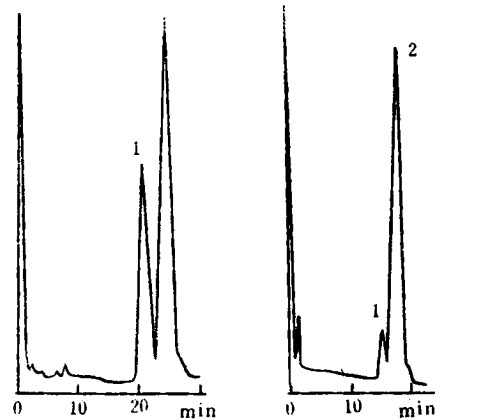


图8 甲醚菊酯色谱图
1. 顺体, 2. 反体。

图9 苯醚菊酯色谱图
1. 顺体, 2. 反体。

(三)QF-1固定液对甲醚菊酯等的异构体分离

甲醚菊酯和苯醚菊酯的异构体分离方法很少有人报道。用 QF-1 固定液基本上可以把上述两种菊酯的异构体分开(图8、9)。用本柱还分离了胺菊酯、丙烯菊酯和苯醚菊酯的立体异构体^[6、7]。

需要指出的是,用 QF-1 固定液(或 OV-210)和 OV-17 配成混合固定液时,对甲醚菊酯异构体的分离能力有所降低,而对丙烯菊酯和苄呋菊酯的异构体很难分离。

参考文献

[1] L. Ogierman et al. ,*Chromatographia*, 14, 459(1981).
 [2] 戴玉文等,全国农药分析研究报告会论文汇编, P. 156, 沈阳, 1984.
 [3] P. Zweig et al. "Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators", Academic Press, Orland, VIII, P. 103, 1984.
 [4] P. D. Bland et al. ,*Pestic. Chem.* , 4, 329(1983).
 [5] 李益圩等, *农药*, 3, 24(1986).
 [6] 村野敦等, *分析化学*, 20, 789(1971).
 [7] G. Zweig et al. , "Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators", Academic Press, Orland, VI, P. 345, 441, 1973.

(收稿日期:1991年10月26日,修回日期:12月17日)

Gas Chromatographic Separation of the Stereoisomers of 8 Synthetic Pyrethroids *Bi Fuchun, Wang Wenti, Huang Runqiu & Wei Yunting, Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University,*

Tianjin, 300071

The separation of stereoisomers of eight synthetic pyrethroids has been studied on a gas chromatograph equipped with a hydrogen flame ionization detector. Four of them were newly synthesized pyrethroids, namely, PY116, 2-methyl-2-pentenyl-2, 2-dimethyl-3-(2, 2-dichlorovinyl)-cyclopropane carboxylic ester; PY115, α -cyano-2-methyl-2-pentenyl-2, 2-dimethyl-3-(2, 2-dichlorovinyl)-cyclopropane carboxylic ester; PY125, 2-methyl-2-pentenyl-2, 2-dimethyl-3-(2, 2-dibromovinyl)-cyclopropane carboxylic ester and PY126, α -cyano-2-methyl-2-pentenyl-2, 2-dimethyl-3-(2, 2-dibromovinyl)-cyclopropane carboxylic ester. The cis-trans ratios of the six pyrethroids could be determined exactly by their peak area ratios. The stereoisomers of permethrin, pydrin, PY116, and PY125 were completely separated under the gas chromatographic conditions of this work.

The problem associated with the use of Silar-10C for analysing permethrin isomers has been discussed. A comparison between the results in this paper and those of Ogierman's has been made.

填充柱超临界流体色谱法分离单糖

向智敏

(杭州商学院食品系, 310012)

在食品和医药卫生方面对糖的分析很重要,液相色谱法是广泛采用的方法^[1-5],因糖本身缺乏紫外吸收基团,不适于直接用紫外检测仪来分析。经离子交换柱或氨基柱分离后,糖可直接用折光检测仪测定,虽方法简便,但灵敏度不高。为改善检测限,可以对糖进行柱前或柱后衍生反应而产生紫外或荧光官能团,并用灵敏度较高的紫外或荧光检测仪进行测定。通用型和高灵敏度的火焰离子化检测仪(FID)是气相色谱中广泛采用的检测器,适于在超临界流体色谱(SFC)中分析无紫外吸收基团的有机物。目前关于 SFC 的报道已越来越多,其应用范围正日益扩大,已能用于分析某些具有较大极性的物质,如用毛细管柱 SFC 分析低聚糖和多糖^[6-8]。与毛细管柱

SFC 相比,填充柱 SFC 仪器结构简单,易由液相色谱仪改装,价廉,样品进样量大,分析时间短,适于单糖的常规分析。由于 FID 的灵敏度优于折光检测仪,所以具有 FID 的填充柱 SFC 是分析测定糖的又一灵敏方法。本文介绍具有 FID 的填充柱 SFC 分离单糖,并对此法与液相色谱紫外检测法和液相色谱折光检测法的检测限进行比较。

实验部分

以低极性的二氧化碳作为流动相时,糖本身极性较大,难以直接用 SFC 进行分离。为降低其极性,常采用三甲基氯硅烷(TMCS)和六甲基二硅氮烷(HMDS)进行甲硅烷基化反应。三甲基硅烷基化的糖