

-ying, Liu Qi-ia, Yang Zhen Sheng, Long Lian-ke & Zhang Yuan-gi, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica

A supercritical fluid chromatograph with CO₂ as the mobile Phase has been installed in our laboratory. At the supercritical condition, a column packed with 10μm YWG-C₁₈H₅₇, L=20cm, I. D. =5 mm, having an efficiency of 12,200 T.P. was obtained. Six aromatic hydrocarbons could be eluted within 80 sec. In this paper, the operating para-

eters, such as column temperature, average pressure and flow rate of mobile phase, were also examined. It shows that the column efficiency decrease with the increase of column temperature, especially for macromolecule compounds. As pressure increases, the chromatographic peaks of these compounds will move along. So it seems to be more advantageous to carry out a programming of pressure control for a faster chromatographic analysis.

链烷烃及其含氧化物在 Porapak—Q 上的吸附热力学参数及拓扑参数与色谱保留值 lnV_g^T 关系的研究

张述忠 赵国良 万世珍*

(大连工学院分析化学教研室)

分子的色谱行为主要来源于固定相和分子之间的作用力。很久以来,人们就已开始寻求通过物化和结构参数预测和解释气体的色谱保留值⁽¹⁻⁴⁾。

本试验的目的,在于通过链烷烃及其含氧化合物(醇、醛、酮)在固定相 Porapak—Q 上的吸附热力学研究和对它们的结构参数与 lnV_g^T 关系的考查,以实现在一定范围内的色谱保留值的初步预测。

实验在 102G 气相色谱仪上进行,用氢火焰离子化鉴定器。采用不锈钢蛇形色谱柱(2m × 3mm 内径)内装 Porapak—Q 50/80 目 5.53g,其比表面积为 390m²/g。柱温变化条件为 417.0°K, 447.0°K, 458.0°K 和 475.0°K。

实验测得 V_g^T 的对数与 $\frac{1}{T_0}$ 作图,由直线斜率算得 ΔH_a⁰,并经文献⁽³⁾的方法计算 ΔG_a⁰,_T 和 ΔS_a⁰。分子联通项 X 以文献⁽⁴⁾的方法计算。试样为国产分析纯或色谱纯。

1. 吸附热力学参数

实验证明了链烷烃及其含氧化合物在 Porapak—Q 上的吸附热 ΔH_a⁰ 具有基团加合

性。即化合物的吸附热可用下式推算⁽⁵⁾;

$$\Delta H_a^0 = \sum n_i h_i \quad (1)$$

n_i——i 基团的数目; h_i——基团 i 对 ΔH_a⁰ 的贡献。

表 1 于 Porapak—Q 上烃类基团对的贡献 ΔH_a⁰

基团	—CH ₃	—CH ₂	—CH		—C=O	—OH
—ΔH _a ⁰ (KJmo ⁻¹)	9.5	7.49	2.44	21.90	20.70	19.20

表 2 ΔH_a⁰ 推算值与实测值的比较

被测物	正丁烷	正庚烷	正丁醇	异丁醇	丙醛	正丁醛	丁酮	戊酮-3
推算值	33.98	56.45	51.17	48.13	38.89	46.38	47.19	54.63
实测值	33.94	55.73	51.82	49.93	38.80	45.95	45.82	54.02
相对误差 (%)	0.1	1.3	1.2	3.7	0.2	0.9	3.0	1.2

表 1 和 2 的数据表明,由基团加合推算的分子吸附热与实验测定值基本一致,误差小于 4%。

链烷烃及其含氧化物 ΔH_a⁰ 和标准吸附焓变 ΔS_a⁰ 之间的关系表示于图中。其线性相关系数 γ = 0.998。直线方程如下:

* 参加工作还有大连工学院分析教研室王刚和大连油脂化学厂王万珍。

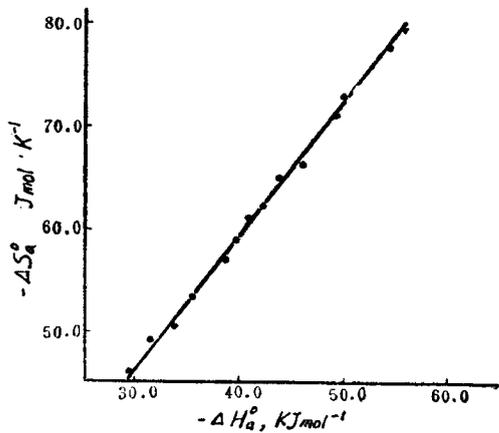


图2 脂肪烃 ΔS_a^0 与 ΔH_a^0 的关系

$$\Delta S_a^0 = b\Delta H_a^0 + a \quad (2)$$

在本实验条件下, $b = 1.3208 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, $a = -6.4746 \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. 由式 $\Delta G_{a,T}^0 = \Delta H_a^0 - T_c \Delta S_a^0$, 代式(1)和(2)得

$$\Delta G_{a,T}^0 = \sum n_i h_i (1 - bT_c) - aT_c \quad (3)$$

因此, 根据表1数据和式(3)可推算不同温度下直链烷烃及其含氧化物醇、醛、酮在Porapak-Q上的标准吸附自由焓变 $\Delta G_{a,T}^0$. 在本色谱试验条件下, $\Delta G_{a,T}^0$ 是柱温的函数, 这样利用推算的(或已知的 $\Delta G_{a,T}^0$)值, 经式

$$\Delta G_{a,T}^0 = RT \frac{\pi^A}{V_T P^0} \quad (5)$$

可预测相应的 $\ln V_g^T$

值。结果列表3。

2. 拓扑参数分子联通项

为证明描述分子总尺寸和总体积的拓扑参数分子联通项 χ 在本试验条件下与色谱保留值的关系, 进行了脂肪醇的正构物和异

表3 $\ln V_g^T$ 推算值与实测值的比较(475.0°K)

被测物	正丁烷	正庚烷	正丁醇	异丁醇	丙醛	正丁醛	丁酮	戊酮-3	
	$\ln V_g^T$	推算值	0.99	3.10	2.59	2.31	1.44	2.15	2.22
	实测值	1.07	3.11	2.56	2.40	1.48	2.18	2.21	2.86
相对误差(%)		7.5	0.3	1.2	3.8	2.7	1.4	0.5	2.1

构物同时存在下的相关性研究。并与碳数(n)观律进行了比较。表5中的相关系数数据证明, χ 和n与 $\ln V_g^T$ 均保持较好的线性关系。 $^0\chi$ 和 $^2\chi$ 发生偏离, $^2\chi$ 偏离最严重。

表4 正构和异构脂肪醇的 χ 和n及对应的 $\ln V_g^T$ 值

被测物	$^0\chi$	$^1\chi$	$^2\chi$	n	$\ln V_g^T$			
					417.0°K	447.0°K	458.0°K	475.0°K
甲 醇	1.447	0.447	—	1	1.52	1.00	0.78	0.48
乙 醇	2.154	1.023	0.316	2	2.35	1.70	1.47	1.09
正丙醇	2.861	1.523	0.724	3	3.39	2.52	2.25	1.84
正丁醇	3.568	2.023	1.078	4	4.39	3.33	3.06	2.56
异丙醇	3.024	1.413	0.835	3	3.02	2.21	1.95	1.53
异丁醇	3.731	1.979	1.168	4	4.19	3.14	2.86	2.40
异戊醇	4.433	2.416	1.407	5	5.20	4.03	3.74	3.15

表5 正构和异构脂肪醇的 χ 、n与 $\ln V_g^T$ 的相关系数 γ

相关参数	相关系数 γ			
	417.0°K	447.0°K	458.0°K	475.0°K
$^0\chi - \ln V_g^T$	0.985	0.983	0.983	0.985
$^1\chi - \ln V_g^T$	0.996	0.995	0.995	0.996
$^2\chi - \ln V_g^T$	0.958	0.954	0.951	0.953
n - $\ln V_g^T$	0.994	0.993	0.992	0.994

对于不同系的含氧化物其 $\ln V_g^T$ 与 χ 、n的相关性如表6所示。

表6 正构脂肪烃的分子联通项 χ 和分子碳数n与 $\ln V_g^T$ 的相关系数 γ

被测物相关组分	$^0\chi$		$^1\chi$		$^2\chi$		n	
	417.0°K	475.0°K	417.0°K	475.0°K	417.0°K	475.0°K	417.0°K	475.0°K
醇(C_1-C_4)	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999
醛(C_2-C_4)	0.998	0.999	0.999	0.999	0.997	0.998	0.998	0.999
酮(C_3-C_5)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
酸(C_2-C_5)	0.996	0.999	0.999	1.000	0.995	0.996	0.993	0.999
酯(C_3-C_6)*	0.997	0.994	0.995	0.995	0.991	0.993	0.993	0.998
烷烃(C_4-C_7)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
醇-醛	0.980	0.986	0.990	0.990	0.985	0.990	0.973	0.977
醇-醛-酮	0.976	0.979	0.990	0.990	0.940	0.941	0.973	0.977
醇-醛-酮-酯	0.970	0.977	0.991	0.993	0.965	0.968	0.983	0.985
醇-醛-酮-酯-酸	0.866	0.860	0.949	0.933	0.860	0.868	0.851	0.859
醇-醛-酮-酯-酸-烷烃	0.792	0.778	0.814	0.794	0.643	0.633	0.722	0.727

* 为乙酸甲酯-乙酸正丁酯

表6中的相关系数数据证明, ${}^0\chi$, ${}^1\chi$, ${}^2\chi$ 和 n 在同系物中与 $\ln V_R^T$ 存在着极好的相关性。对于不同系物的组合, ${}^1\chi$ 可以与醇-醛-酮-酯的 $\ln V_R^T$ 保持了良好的线性关系。而 ${}^0\chi$, ${}^2\chi$ 和 n 均发生程度不同的偏离, 偏离度 ${}^2\chi > {}^0\chi > n$ 。由上可知, 利用 ${}^1\chi$ 的计算值对于链烷烃及其含氧化物进行一定范围色谱保留值的预测是可行的。

参 考 文 献

(1) 卢枫章、王俊德, 《气相色谱法讲义》, 大连市化学化工学会, 1964。
 (2) Lutgarde Buydens and Deslre L. Massart, Anal. Chem., 55, 733(1983)。
 (3) E.F.Meyer, J. Chem. Educ., 57, 20(1980)。
 (4) Lutgarde Buydens and D.L. Massart, Anal. Chem., 53, 1990(1981)。

(5) 赵国良、何献峻, 大连工学院学报, 22(3), 97 (1983)。

(收稿日期: 1984年8月30日)

Study of the Relationships between Thermodynamic Properties of Adsorption, Topological Parameters and Retention Volumes for Some Alkanes and Their Oxygenated Products on Porapak-Q Zhang Shuzhong, Zhao Guo-liang, & Wan Shi-zhen, Chem. Eng. Department, Dalian Institute of Technology

Thermodynamic properties of adsorption ΔH_a° , ΔS_a° and ΔG_a° for some alkanes and their oxygenated products on Porapak-Q were determined chromatographically in this work. Based on the experimental data obtained, it has been found that ΔH_a° may be estimated by using group additivity method. Linear relationships between ΔS_a° and ΔH_a° as well as $\lg V_R$ and connectivity index χ are also observed for these systems. Thus, the values of $\lg V_R$ can be predicted from these relations.

高效液相色谱法测定血液中冬凌草甲素的含量

孙定一 韩正涛* 陈新民

(河南化学研究所, 郑州)

冬凌草甲素(Rubescensin A, 以下简称甲素), 是从植物冬凌草中经提取分离出的一种抗癌有效成分。它具有多方面的药理作用, 目前临床上用于治疗食管癌、肝癌和胰腺癌等。为给临床合理用药提供理论依据, 研究甲素的动力学特性, 准确测出服药后血液中甲素浓度随时间变化的规律显得十分重要。对药物和生理体液中微量成分的分离和测定, 目前大部分都采用高效液相色谱法。但血液中甲素的高效液相色谱测定, 国内外尚未见报导。我们研究出一种快速、准确、回收率高的样品预处理方法和甲素的高效液相色谱测定方法, 现介绍如下。

实验方法

(一) 血液预处理方法的选择

测定治疗药物的浓度时, 注意生理体液的预处理方法常常是重要的⁽¹⁾。关于血液

预处理的方法常用的有: 直接进样, 除蛋白质后进样, 溶剂萃取和新颖的 Sep-pak 制柱法等数种。直接进样很少使用, 一般都在分析柱前加一支数厘米长的预柱, 以除去杂质改善样品中组分的分离, 但预柱寿命短经常需要更新, 因而影响工作的连续进行。除去蛋白质后进样, 虽然可以排除蛋白质对检测组分的干扰, 但样品中的某些其它杂质若影响检测, 则无法排除。通常, 也可采取溶剂萃取法, 有选择性地除去某些干扰物质, 并可浓缩样品中所测组分。但本实验表明 Sep-pak C₁₈ (以下简称 C₁₈) 预处理样品具有简便、快速、耗用溶剂少、样品回收率高和重现性好等特点。

(二) Sep-pak C₁₈ Cartridge 使用方法研究⁽²⁾

Sep-pak 具有富集被测组分的作用, 特

* 河南医学院研究生