

含碘氟碳同系物的气相色谱分析

胡金宝 施新娣*

(上海市有机氟材料研究所)

固定相的选择在很大程度上决定了化合物的分离效果,我们曾分别用 Squalane、SE-30、SE-54、PEG-20M等不同极性的固定液对试样进行分离。实验结果表明,甲基苯基硅油 OV-7有较好的分离结果。

实验部分

色谱仪:上分 102-G 型气相色谱仪(TCD和FID),SP-501型气相色谱仪(ECD)

色谱柱: 20% OV-7/Chromosorb P AW DMCS, 80-100目,柱长2米,柱内径3毫米(不锈钢管),以苯为基准测得理论塔板数约为1500。

色谱分离条件:热导检测时,汽化温度180-200℃,柱温110-160℃,检测温度110-160℃,载气(H₂)流量25-30ml/min。氢焰检测时,汽化温度200℃,柱温100℃,检测温度110℃,载气(N₂)流量18ml/min,氢气流量25ml/min,空气流量300-400ml/min,灵敏度 S = 1000。电子捕获检测时,汽化温度200℃,载气(N₂)流量 20ml/min,

灵敏度 S = 1000 × 1/4, 脉冲75微秒。

结果与讨论

(一) (CF₃)₂CF(CF₂CF₂)_nI和I(CF₂CF₂)_nI的分离

以 OV-7作色谱固定液,在选定的操作条件下,成功地分离了 (CF₃)₂CF(CF₂CF₂)_nI和I(CF₂CF₂)_nI 这两组全氟碘烷类同系物,测定了各组分的保留值。分析结果见图1和图2。

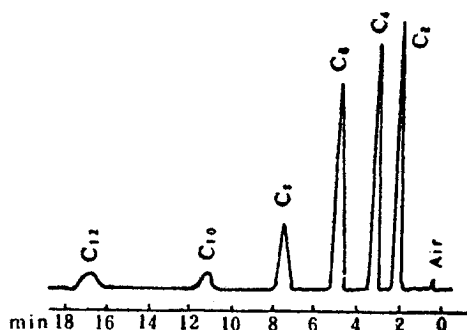


图2 I(CF₂CF₂)_nI色谱分离图
T_V200℃, T_C160℃, T_D160℃, H₂30ml/min, 桥电流200mA

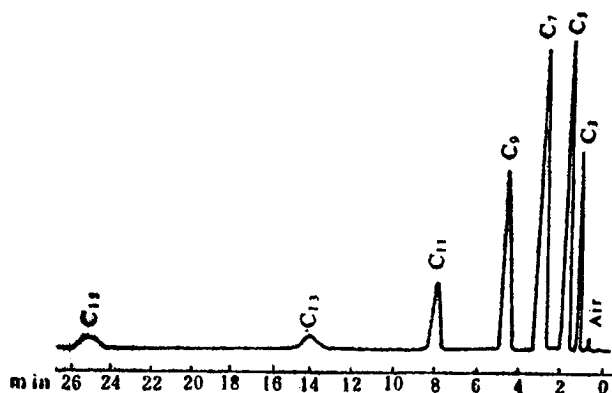


图1 (CF₃)₂CF(CF₂CF₂)_nI色谱分离图
T_V180℃, T_C110℃, T_D110℃, H₂25ml/min, 桥电流200mA。

以上分离结果表明,同系物的流出是按沸点顺序排列的,并且以一定的指数关系有规律地分布在谱图上。如每增加一个-(CF₂CF₂)-链节,图1中各相邻两峰之间的距离后者大约是前者的1.8倍,图2中各相邻两峰之间的距离后者大约是前者的1.5倍。这种规律对判别同系物的组分是有用的。

(二) (CF₃)₂CF(CF₂CF₂)_nI

* 该同志现在上海港环保中心工作

和 $I(CF_2CF_2)_nI$ 的保留特性

同系物在一定的温度下,校正保留值对数与分子中的碳原子数成线性关系。对 $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$ 和 $I(CF_2CF_2)_nI$ 两组同系物的分析表明,其组分的校正保留时间的对数与分子中的碳原子数成正比,以校正保留时间对数对碳原子数作图,可以得到一条直线,结果见图3。

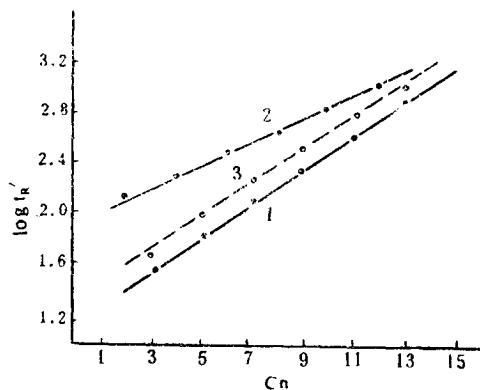


图3 $\log t'_R - C_n$ 关系图

图3中: 1. $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$
 2. $I(CF_2CF_2)_nI$
 3. $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_n SO_2Cl$
 系: 经磺酰化反应生成的产物

直线1和直线3有相同的斜率,因为它们都是支链化合物,直线1和直线2斜率不同,因为前者是带支链的化合物,后者是直链化合物,它们的分子结构不同,所以斜率也不同。

(三) 不同检测器检测结果的比较

$(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$ 全氟碘烷同系物在OV-7固定液上分离后,分别以热导检测器(TCD)、氢火焰离子检测器(FID),和电子捕获检测器(ECD)进行检测,考察被分析组分的组成情况,并以 $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_1I$ 为例,测定了在上述三种检测器上的最小检出浓度,结果见表1。

从表1可以清楚地看到,电子捕获检测器特别适用于电负性强的化合物。由于全氟碘烷的电负性较强,所以热导检测器、氢焰检测器检测不出的微量组分,电子捕获检测器均能检出。正是由于电子捕获检测器的高

表1 不同检测器检测结果

检测器	$(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$ 检出组分数	$(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$ 最小检出浓度
TCD	12	100ppm
FID	14	0.5ppm
ECD	22	0.004ppm

灵敏度,对痕量物质的检出是十分有利的。

在分析混合组分的组成时,热导检测和氢焰检测是直接进样分析的。电子捕获检测时,则用环己烷稀释试样,浓度约为500ppm,测定最小检出浓度以热导和氢焰检测时,试样用苯稀释,浓度10—100ppm。电子捕获检测时,试样用环己烷稀释,浓度为0.02ppm,最小检出浓度均以相当于进样1 μl 样品为标准。

(四) $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$ 的定量分析

析

$(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$ 全氟碘烷同系物主要由 C_3 、 C_5 、 C_7 、 C_9 、 C_{11} 、 C_{13} 组成,它们的量约占总量的98%。此外还有极少的 C_{15} 以及其它几个微量的未知组分。

我们以 $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_1I$ 为标准物,测定了其组分的重量校正因子,并对已知含量的试样进行定量分析,色谱定量分析结果与理论计算值基本相符。结果见表2。

表2 已知含量试样的定量分析

校正因子		色谱分析结果(%)					
化合物	fw	C_3	C_5	C_7	C_9	C_{11}	C_{13}
C_3	0.89	10.85	21.46	33.21	22.66	7.15	4.66
C_5	1.00	10.89	21.32	33.18	22.72	7.13	4.76
C_7	1.02	10.88	21.52	33.47	22.69	6.91	4.53
C_9	1.06	10.90	21.51	33.23	22.53	7.03	4.80
C_{11}	1.20	10.83	21.42	33.31	22.58	7.05	4.81
C_{13}	1.23	10.85	21.51	33.44	22.59	7.01	4.59
C_{15}	未测	10.90	21.47	33.23	22.62	7.03	4.80
GC平均值%		10.87	21.47	33.30	22.62	7.04	4.70
计算值	重量(g)	0.3761	0.7363	1.1364	0.8056	0.2416	0.1564
	Wt(%)	10.89	21.33	32.92	23.33	7.00	4.53
相对误差(%)		0.18	0.66	1.28	3.04	0.57	3.31

结 语

以 20% OV-7/Chromosorb P AW-DMCS 色谱固定相分析含碘氟碳同系物有较好的分离效果, 用碳数规律可以对反应产物中的组分进行定性, 其相对误差一般小于 4%, 能基本满足定量分析的要求。

参 考 文 献

- (1) V. C. R. McLoughlin. et al., Tetrahedron., 25(24), 5921(1969).
- (2) Yoshihiro Makide. et al., Bull. Chem. Soc.

Japan, 48(8), 2387(1975).

- (3) D. S. Ashton. et al., J.Chromatogr., 90(2), 315(1974).

(收稿日期: 1986年5月20日)

Gas Chromatographic Analysis of Fluorocarbon Homologue Containing Iodine Hu Jinbao and Shi Xindi, Shanghai Institute of Organo-Fluorine Materials

The organosilicon elastomer or silicon oil stationary phase is usually used for separation of halocarbon compounds in GC. This paper discussed the separation and chromatographic retention behavior of the fluorocarbon homologue containing iodine on stationary phases OV-7. The general formulas of the homologue are $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_nI$ and $I(CF_2CF_2)_nI$.

高效液相色谱法测定人体血液中RU486含量

叶智厚 张国庆 白秀梅

(上海市计划生育科学研究所)

前 言

RU486 (又名RU38486, Mifepristone) 是新型的催经止孕药, 化学名: 11β-[4-(N,N二甲基)-苯基]-17α-(丙炔-1)-Δ^{4,9}-雌甾二烯-17β-羟基-3酮, 化学结构如图1。该药在国外已进入临床试用阶段⁽¹⁾,

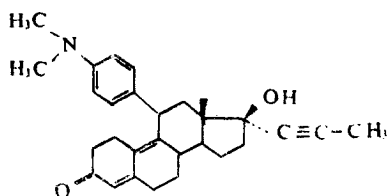


图 1 RU486化学结构式

其单独给药后完全流产率76%。与前列腺素合并用药则高达94%⁽²⁾, 由于它的抗孕激素较为专一, 因此, 很有希望成为一种有效、安全、简便的新型甾体抗生育药物而得到广泛应用^(3,4),

RU486在法国Roussel—Uclaf公司首先合成并成功地用于临床试验⁽³⁾, 国内尚处于研制阶段。本所于1985年10月已合成了该药, 关于该药的药理、毒理乃至临床前及临

床药代动力学等研究工作正在进行中。在这些工作中, 测定血液中该药含量的方法是必不可少的, 有关HPLC法测定RU486的研究报道目前不多, Heikinheimo⁽⁵⁾和Baulieu⁽³⁾等虽用HPLC来测定RU486的含量, 但均无详细报道。

本文叙述了人体血液中RU486含量用HPLC测定的研究和方法的建立, 并用于临床药代动力学的研究中取得满意的结果。

实 验 方 法

(一) 仪器与试剂 仪器: Perkin—Elmer Series—10泵, Du—Pont 830 可变波长紫外检测器, 岛津C—R 1B色谱数据处理机。

试剂: 甲醇: A. R. (上海试剂一厂), 经5μm滤膜过滤; 水: 经Millipore—Q型超纯水制备仪制取; RU486 法国 Roussel—Uclaf药厂; 乙醚: A. R. (上海试剂一厂), 经Al₂O₃层析柱吸脱。

(二) 方法

1. 经大量试验, 筛选后确定下列参数