

2. 浓缩后进样测定法 在25ml标准溶液中滴加稀NaOH至pH约为9。在通N₂, <45℃时, 减压蒸馏浓缩溶液至约1ml(7)。50ppb NO₂⁻的回收试验是扣除水的空白后测得的。取浓缩液20μl注入柱内, 回收率如表3所列。

表3 标准NO₃⁻、NO₂⁻溶液的回收试验

阴离子	加入量 (ppb)	测 得 量 (ppb)			平均值 (ppb)	回收率 (%)
		1	2	3		
NO ₃ ⁻	500	507	466	507	493±18	98.6±3
NO ₂ ⁻	500	525	468	525	506±25	101±5
NO ₂ ⁻	50	52.3	46.1	/	49.2±3	98.9±6

表4 庐山某地水中NO₃⁻、NO₂⁻的测定

水 样		本 方 法				Dionex 离子色 谱仪*
		1	2	3	平均值	
1号	NO ₃ ⁻ (ppm)	2.6	2.6	2.7	2.6±0.03	2.0
	NO ₂ ⁻ (ppb)	70.0	72.7	65.1	69.3±3	—
2号	NO ₃ ⁻ (ppm)	2.6	2.7	—	2.7±0.05	2.9
	NO ₂ ⁻ (ppb)	6.69	79.0	—	73.0±5	—

* 柱: HPI C AS4; 流动相: NaHCO₃+Na₂CO₃; 直接进样测定。

取25ml庐山某地水样用上法测得结果列于表4。

参 考 文 献

- (1) R.M.Cassidy, S.Elchuk, J.Chromatogr., 262, 311 (1983).
- (2) Z.Iskandaranl, D.J.Pietrzyk, Anal. Chem., 54, 2427 (1982).
- (3) N.E.Skelly, Anal. Chem., 54, 712 (1982).
- (4) F.G.R. Mullins, Analyst (London), 109, 1217(1984).
- (5) R.N.Reeve, J.Chromatogr., 177, 393 (1979).
- (6) 中国预防医学中心环境卫生研究所, 生活饮用水水质检验方法, 第2版, 第1集, 人民卫生出版社, 1983年。
- (7) M.A.Alawi, Fresenius Z. Anal. Chem., 317, 372(1984).

(收稿日期: 1987年7月27日)

Dynamically Coated Reversed-Phase Column for Determination of Some Inorganic Anions *Du Henglu, Wu Qiaozhen & Li Baolong, Nanjing University, Wang Biufeng, Tianjing Normal University Zhao Hounin, Analysis and Testing Centre of Jiangsu, Nanjing*

The hydrophobic surfactant tetrabutylammonium chloride (TBACl) was dynamically coated on a YWG-CH column forming anion exchanger sites. [O₃⁻, BrO₃⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻ and I⁻ were separated with 10mmol/L Na₂HPO₄ + 10mmol/L KH₂PO₄ solution containing 0.1% TBACl as mobile phase and a UV detector of λ 210nm was used. The NO₃⁻ and NO₂⁻ in water sample were preconcentrated and determined in ppm and ppb level.

碳苷 α, β 端基异构体的中压液相色谱分离

贾 琦 邱东旭 王 邠 程铁明 蔡孟深

(北京医科大学药学院)

碳苷是一类苷元和糖以碳碳键相连的化合物, 广泛存在于自然界(1)。其中许多具有生理活性, 如黄酮碳苷(2), 对心血管疾病有效。我们在合成碳苷时发现(3), 格氏试剂和取代的卤代糖反应, 多数情况下给出碳苷的 α, β 体混合物。因此 α, β 异构体的分离就成了碳苷研究的关键步骤, 传统的常压和低压柱层析方法很难将 α, β 异构体完全分开(4), 通常要重复进行柱层析, 不但耗费大量时间和溶剂, 而且还损失掉很多样品。我们采用

瑞士Buchi公司的中压液相色谱系统以青岛产薄层用硅胶H作吸附剂, 成功地分离了七对碳苷的 α, β 端基异构体。

实 验 部 分

(一) 装柱: 内径23mm, 长230mm层析玻璃柱一根, 用装柱器在10⁶Pa氮气压力下或用墩击法装入硅胶H(10—40μm)50g, 柱高200mm, 用展开剂将柱饱和, 样品用500mg硅胶H拌样, 干法上样。

(二) 层析条件: B-682 型泵, 频率 1.0, 冲程 10.0 工作压力 1.5×10^6 Pa, B-683 型 UV 检测器, 波长 254nm, 灵敏度 $\times 0.5$, KNAUER 型记录仪, 纸速 60mm/hr, 相应值 25mV, 流动相流速 18ml/min。FRAC-100 型自动收集器以峰阈 5%, 每分钟收集一份。

(三) t_0 值的测定 5mg 联苯, 氮仿: 甲醇 (9:1) 展开, 样品的分离结果见表 1。测得保留时间 $t_0 = 11.5$ min。

结果与讨论

(一) 溶剂系统的选择 我们用已分纯的 α, β 端基异构体混合后, 在中压柱上分离了五对异构体。发现 α, β 异构体在薄层硅胶 GF254/CMC0.5% 板上, R_f 值在 0.15—0.30 范围, $\Delta R_f \geq 0.04$, 其溶剂条件可直接用于中压液相色谱中。样品的容量因子在 4.5~9.0 范围内, 分离度大于 1.5 (见图 1, 2), 分离后

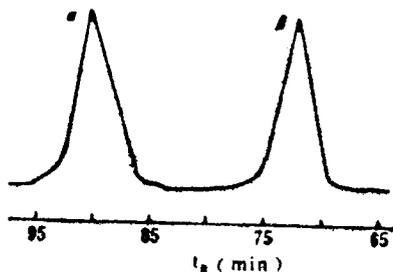


图 1 化合物 4 的色谱图
化合物 4 的名称见表 1

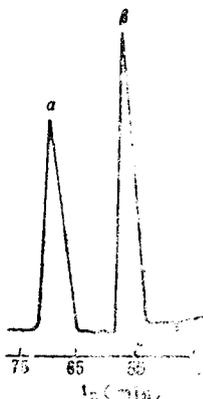


图 2 化合物 5 的色谱图
化合物 5 的名称见表 1。

的 α, β 异构体经 ^{13}C -NMR。证明纯度合格。

(二) 反应混合物的分离 用上述方法找到的溶剂系统分离反应混合物也能得到纯的 α, β 端基异构体 (经 ^{13}C -NMR 证明)。(见图 3, 4)。在图 3, 4 中除已标明 α, β 外, 其它

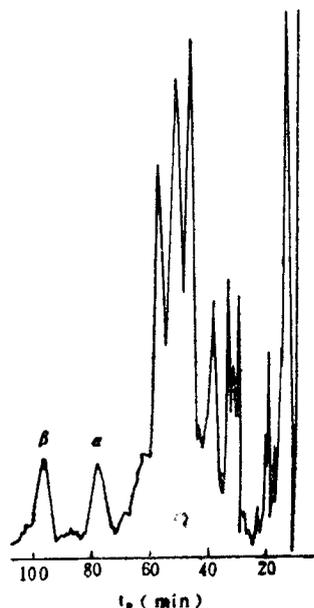


图 3 化合物 6 的色谱图
化合物 6 的名称见表 1。其余峰为未知的反应副产物。

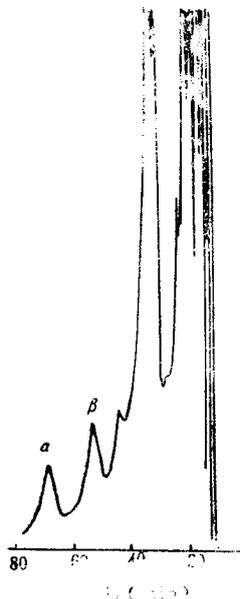


图 4 化合物 7 的色谱图
化合物 7 的名称见表 1。其余峰为未知的反应副产物。

表 1 七对碳苷的 α 、 β 端基异构体的分离

编号	化 合 物	结 构 式	色谱条件	薄 层		上样量 (mg)	柱保留时间 t_R (min)	分离度 R	回收率* %
				R _f 值	α				
1	2-(2',3',4',6'-四-O-乙酰基-D-吡喃葡萄糖基)苯甲醚		环己烷:乙 酸乙酯=7 :3	$\alpha=0.28$ $\beta=0.22$	$\alpha=15$ $\beta=30$	$\alpha=62.4$ $\beta=78.0$	4.37	78	
2	4-(2',3',4',6'-四-O-苄基-D-吡喃葡萄糖基)苯甲醚		环己烷:乙 醚=7:3	$\alpha=0.28$ $\beta=0.19$	$\alpha=20$ $\beta=30$	$\alpha=51.6$ $\beta=53.8$	1.50	92	
3	D-吡喃葡萄糖基苯		氯仿:甲醇 =9:1	$\alpha=0.16$ $\beta=0.26$	$\alpha=50$ $\beta=40$	$\alpha=102.0$ $\beta=84.0$	1.52	78	
4	2-(D-吡喃葡萄糖基)苯甲醚		氯仿:甲醇 =9:1	$\alpha=0.15$ $\beta=0.23$	$\alpha=30$ $\beta=35$	$\alpha=67.2$ $\beta=51.6$	2.22	85	
5	4-(D-吡喃葡萄糖基)苯甲醚		氯仿:甲醇 =9:1	$\alpha=0.18$ $\beta=0.23$	$\alpha=60$ $\beta=50$	$\alpha=90.0$ $\beta=72.0$	2.77	91	
6	4-(2',3',4',6'-四-O-乙酰基-D-吡喃葡萄糖基)苯甲醚		环己烷:乙 酸乙酯=7 :3	$\alpha=0.22$ $\beta=0.16$		$\alpha=73.0$ $\beta=93.4$	2.03	$W_\alpha=80\text{mg}$ $W_\beta=70\text{mg}$	
7	3-(D-吡喃半乳糖基)苯甲醚		氯仿:甲醇 =10:1	$\alpha=0.14$ $\beta=0.20$		$\alpha=63.5$ $\beta=53.0$	1.44	$W_\alpha=30\text{mg}$ $W_\beta=30\text{mg}$	

* 为一次回收率

峰都是未知物。

(三) 其它 糖上无保护基的碳苷用氯仿/甲醇(9:1)层析时, β 异构体保留时间较短, 而糖的羟基保护后, 碳苷用环己烷/乙酸乙酯(或乙醚)展开时, α 异构体保留时间较短。

参 考 文 献

- (1) J.Chopin et al., "The Flavonoids", Chapman and Hall Ed. New York, P.449, 1932.
- (2) 范礼理等, 药学报, 19, 801(1984).
- (3) 蔡孟深等, 高等学校化学学报, 8,511(1967).

(4) R.A.Eade et al., Aust. J. Chem., 31,2699 (1978).

(5) 陈素明等, 波谱学杂志, 待发表。
(收稿日期: 1987年5月29日)

Separation of α , β -anomers of C-Glycosides by Medium Pressure Liquid Chromatography (MPLC) Jia Qi, Qiu Dengxu, Wang Bin, Cheng Tianming & Cai Mengshen, School of Pharmacy, Beijing Medical University

Seven pairs of α , β -anomers of C-glycosides have been separated by silica gel (10-40 μm) MPLC with the same eluants as in TLC. MPLC gave much better separation and higher recovery than normal and low pressure column chromatography.

· 学术活动预告 ·

第三届北京分析测试学术报告会及展览会1989年10月下旬于北京举行

报告会定于1989年10月27日至30日召开, 展览会定于10月26日至11月1日举行。如愿参加会议, 请向该会秘书处索取简章。信函请寄北京市西直门外大街北京展览馆饭店北京分析测试学术报告会及展览会收, 务写明邮政编码100044。