

出, 随 pH 的减小, 最长分离时间增长, 分离情况也逐步变好, 但在最好值以后, 减小 pH 值使分离时间进一步延长而分离情况却变坏。当只要把色谱峰分开而不追求更好的分离程度时, 可以缩短分离时间(图 2 中 2、3)。所得的模拟色谱图与 Deming 等人实验得到的色谱图十分接近^[13]。

参 考 文 献

[1] R. J. Laub and J. H. Purnell, *J. Chromatogr.*, 112, 71(1975).
 [2] S. G. A. H. All et al., *J. Chromatogr.*, 302, 119(1984).
 [3] 王琴孙、陈端美, 色谱, 5(3), 171(1987).
 [4] J. L. Glajch et al., *J. Chromatogr.*, 199, 57(1980).
 [5] J. L. Glajch et al., *J. Chromatogr.*, 255, 47(1983).
 [6] S. N. Deming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.*, 45, 278A(1973).
 [7] 卢全杰等, 色谱, 5(2), 98(1987).
 [8] 薛娥娥, 全国化学工程青年学术研讨会论文集

P.3—40, 华东化工学院, 上海, 1933.
 [9] 薛娥娥, 中国化学会华北四省市第二届化学年会论文集, 第二册, 河北省化学会, 1933.
 [10] 李浩春、卢佩章等, 色谱, 6(2), 65(1988).
 [11] 卢佩章、戴朝政, 《色谱理论基础》, 华东化工学院, 上海, 1986.
 [12] 林彬生、卢佩章等, 色谱, 4(4), 193(1986).
 [13] S. N. Deming, M. L. H. Turoff, *Anal. Chem.*, 50, 546(1978).
 [14] W. P. Price, S. N. Deming et al., *Anal. Biochem.*, 93, 233(1979).

(收稿日期: 1988年9月9日)

Optimize Chromatographic Operating Conditions by Direct Search Method of Optimization Xue Ee and Chen Songying, Institute of Coal Chemistry, Academia Sinica, Taiyuan

In this paper, the direct search method of optimization, a new method for optimizing chromatographic operating conditions reported in our previous papers, has successfully been used for predicting the optimum pH value of mobile phase in the reversed-phase high performance liquid chromatographic separation of organic acids, and three modes are suggested for optimizing the separation conditions and the analysis time simultaneously.

常用溶剂的 Fuzzy 聚类分析

张敬宝 班允东 孙毓庆

(沈阳药学院)

本文报道了应用 Fuzzy 聚类分析方法, 以计算机为工具, 对常用的 81 种溶剂按选择性的五个参数进行分类。分类结果较 L. R. Snyder 等人的分类有较大的改进。同时, 本文还优选出 21 种色谱分析常用溶剂。

一、问题的提出

色谱工作者经常遇到溶剂选择问题, 如溶剂萃取、液相色谱流动相的选择等。若事先知道常用溶剂的分类情况, 则有可能从众多的溶剂中选择出性能较好、价格较低或毒性较小的溶剂, 以满足实际工作的需要。

在过去的三十多年中, 色谱工作者曾提出过几种分类方案^[1-6]。其中以 L. R. Snyder 的工作最为出色^[5, 6], 他是以溶剂选择

性参数 (Xe——对质子给予体化合物的选择性, e 即乙醇; Xd——对质子受体化合物的选择性, d 即二氧六环; Xn——对电子受体化合物的选择性, n 即硝基甲烷; Xt——对电子给予体化合物的选择性, t 即甲苯; Xm——对定向作用力化合物的选择性, m 即丁酮) 为指标对溶剂进行分类的。但其分类方法不够完善。只能以 Xe、Xd 及 Xn 中的某两个参数为指标进行分类, 而不能兼顾全部五个参数, 此乃三角图分类法的局限性。

本文从原始数据^[4]出发, 重新计算了 81 种溶剂的选择性参数, 并对全部五个参数进行了规格化处理, 数据见表 1。其算法如下^[5, 6]:

表 1

81种溶剂的选择性参数及类别

No.	溶 剂	P'	Xt	Xc	Xm	Xd	Xn	类别
1	二硫化碳	0.59	0.3950	0.0453	0.1230	0.3445	0.0917	VI
2	环己烷	-0.27	0.0738	0.2043	0.2635	0.1171	0.3363	VI
3	三乙胺	2.04	0.0385	0.4673	0.1290	0.0966	0.2681	IV
4	乙醚	3.16	0.0693	0.4310	0.1200	0.1039	0.2753	IV
5	溴乙烷	4.36	0.1054	0.2060	0.2559	0.1905	0.2421	I
6	正己烷	0.2	0.2537	0.2853	0.2041	0.0571	0.1993	VI
7	异辛烷	0.07	-0.4540	-0.0780	0.4530	0.3106	0.7684	VI
8	四氢呋喃	4.87	0.1021	0.2801	0.1548	0.1514	0.3116	I
9	异丙醚	2.74	0.0564	0.3806	0.1572	0.1108	0.2949	IV
10	甲苯	3.07	0.0924	0.1766	0.1980	0.1376	0.3354	I
11	苯	3.62	0.1093	0.1571	0.2021	0.2216	0.3099	I
12	对二甲苯	3.16	0.0835	0.1890	0.2037	0.1999	0.3189	I
13	氯仿	5.74	0.0948	0.1654	0.2537	0.2695	0.2165	V
14	四氯化碳	2.24	0.1369	0.1280	0.2292	0.3023	0.2036	VI
15	正丁醚	2.54	0.0863	0.3296	0.1572	0.1410	0.2859	IV
16	二氯甲烷	4.54	0.1253	0.1799	0.2599	0.1115	0.3223	V
17	正癸烷	0.59	0.1743	0.1995	0.1695	0.2067	0.2500	VI
18	氯苯	3.71	0.1093	0.1554	0.2272	0.2173	0.2903	I
19	溴苯	3.75	0.1166	0.1574	0.2201	0.2199	0.2860	I
20	氟苯	4.47	0.1198	0.1566	0.2197	0.2093	0.2946	I
21	2,6-二甲基吡啶	5.4	0.0826	0.3379	0.1624	0.1488	0.2683	I
22	异三十烷	1.58	0.1620	0.1938	0.1731	0.2221	0.2440	VI
23	六氟苯	4.24	0.1632	0.1487	0.2075	0.2050	0.2756	I
24	乙氧基苯	4.43	0.1125	0.1910	0.2041	0.1923	0.2997	I
25	2-甲基吡啶	5.96	0.0870	0.3223	0.1733	0.1523	0.2643	I
26	1,2-二氯乙烷	5.18	0.1263	0.1822	0.2581	0.1234	0.3050	V
27	乙酸乙酯	5.66	0.0911	0.2412	0.1975	0.1664	0.3038	I
28	碘苯	3.91	0.1262	0.1605	0.2161	0.2276	0.2696	I
29	丁酮	6.04	0.0901	0.2525	0.1976	0.1552	0.3046	I
30	二(2-乙氧基乙基)醚	5.71	0.0970	0.2712	0.1622	0.1548	0.3149	I
31	甲氧基苯	4.98	0.0998	0.1895	0.2036	0.2024	0.2997	I
32	正辛醇	4.01	0.0549	0.4330	0.1691	0.1424	0.1956	I
33	环己酮	5.91	0.1003	0.2603	0.1769	0.1595	0.3024	I
34	叔丁醇	4.75	0.0167	0.4356	0.2032	0.1595	0.1850	I
35	四甲基胍	7.05	0.0831	0.3391	0.1442	0.1318	0.2719	IV
36	异戊醇	4.34	0.0336	0.4353	0.1837	0.1473	0.1996	I
37	吡啶	6.53	0.0950	0.3014	0.1737	0.1615	0.2655	I
38	二氧六环	6.03	0.1019	0.2533	0.1727	0.1733	0.2937	I
39	正丁醇	4.66	0.0506	0.4253	0.1803	0.1438	0.1991	I
40	异丙醇	4.6	0.0264	0.4235	0.2024	0.1429	0.2048	I
41	正丙醇	4.65	0.0447	0.4173	0.1819	0.1497	0.2064	I
42	二苯醚	4.72	0.1284	0.1783	0.2020	0.2153	0.2752	I
43	丙酮	6.43	0.0858	0.2520	0.1974	0.1616	0.3032	I
44	苯脂	3.62	0.0734	0.1920	0.2229	0.1923	0.3139	I
45	四甲基脲	7.51	0.1024	0.3070	0.1606	0.1420	0.2830	I
46	二苯醚	5.45	0.1151	0.2049	0.1935	0.1966	0.2899	I
47	苯乙酮	6.23	0.1058	0.2334	0.1885	0.1861	0.2863	I
48	六甲基磷酸三酰胺	3.79	0.0333	0.3532	0.1459	0.1234	0.2327	IV
49	乙醇	5.25	0.0600	0.3368	0.1906	0.1441	0.2185	I

(续表 1)

No.	溶 剂	P'	Xt	Xe	Xm	Xd	Xn	类别
50	喹啉	6.32	0.0969	0.3013	0.1770	0.1651	0.2597	I
51	硝基苯	5.82	0.1127	0.1734	0.2055	0.2052	0.2982	I
52	间甲苯酚	9.66	0.0530	0.2640	0.2493	0.2612	0.1725	II
53	N,N-二甲基乙酰胺	8.04	0.0987	0.2996	0.1669	0.1495	0.2153	I
54	乙酸	7.37	0.0533	0.2937	0.1994	0.2293	0.2192	II
55	硝基乙烷	6.91	0.1067	0.1889	0.2126	0.1977	0.2940	I
56	甲醇	6.23	0.0471	0.3569	0.2060	0.1613	0.2287	I
57	苯甲醇	7.23	0.0759	0.2861	0.2041	0.2172	0.2967	II
58	二甲基甲酰胺	8.06	0.1014	0.2819	0.1742	0.1558	0.2866	I
59	磷酸三甲苯酯	5.92	0.1046	0.2527	0.1900	0.1599	0.2927	I
60	甲氧基乙醇	6.73	0.0314	0.2322	0.1818	0.1746	0.2800	I
61	壬基酚羟基乙醇盐	6.10	0.0922	0.2863	0.1667	0.1566	0.2982	I
62	N-甲基- α -吡咯烷酮	8.38	0.1103	0.2870	0.1656	0.1548	0.2318	I
63	乙腈	7.55	0.0917	0.2160	0.2039	0.1939	0.2945	I
64	苯胺	8.23	0.0906	0.2220	0.2167	0.2240	0.2465	II
65	甲基甲酰胺	7.39	0.0791	0.3035	0.1863	0.1674	0.2638	I
66	氰基吗啉	7.03	0.1078	0.2431	0.1884	0.1764	0.2844	I
67	丁内酯	8.32	0.1163	0.2351	0.1912	0.1801	0.2773	I
68	硝基甲烷	7.94	0.0985	0.1955	0.2149	0.2163	0.2748	I
69	十二氟代庚醇	11.48	0.0522	0.2283	0.2541	0.2784	0.1865	II
70	甲酰吗啉	8.12	0.1090	0.2605	0.1791	0.1718	0.2796	I
71	丙烯酸酯	7.98	0.1059	0.2182	0.1970	0.1893	0.2895	I
72	二甲基亚砜	8.94	0.1012	0.2307	0.1711	0.1663	0.2806	I
73	四氟代丙醇	11.16	0.0553	0.2333	0.2539	0.2475	0.2050	II
74	四氢噻吩-1,1-二氧化物	8.89	0.1143	0.2284	0.1877	0.1944	0.2753	I
75	三氟基乙氧基丙烷	8.68	0.1117	0.2244	0.1927	0.1877	0.2835	I
76	氧联二丙醇	8.9	0.1137	0.2101	0.1994	0.1990	0.2777	I
77	二甘醇	6.22	0.0659	0.3325	0.1769	0.1710	0.2537	II
78	三甘醇	6.96	0.0906	0.3079	0.1774	0.1778	0.2463	I
79	乙二醇	9.09	0.0971	0.2965	0.2037	0.2061	0.1966	II
80	甲酰胺	13.29	0.1281	0.2362	0.2199	0.2176	0.1982	II
81	水	12.73	0.0510	0.2694	0.2336	0.2661	0.1799	II

$$\lg K'_{gi} = \lg K_{gi} + \lg V_s$$

$$\lg K_{vi} = (V_{xi}/163) \cdot \lg(K_o \cdot V_s)$$

$$\lg K''_{gi} = \lg K'_{gi} - \lg K_{vi} - V_{gi}$$

$$P' = \sum_{i=1}^5 \lg K''_{gi}$$

$$X_i = \lg K''_{gi} / P'$$

其中, $i = 1, 2, 3, 4, 5$ 即 e, d, n, t, m; K_{gi} 为 5 种标准物质在各种溶剂中的气液分配系数; V_s 为各种溶剂的摩尔体积; K'_{gi} 为摩尔分数分配系数; V_{xi} 为 5 种标准物质的摩尔体积; 163 为正辛烷的摩尔体积; K_o 为正辛烷在各

种溶剂中的气液分配系数; K_{vi} 为与 5 种标准物质等摩尔体积的正构烷烃的气液分配系数 K'_{gi} 的估计值; V_{gi} 为与 5 种标准物质所对应的 $\lg K''_{gi}$ 的修正值; K''_{gi} 为已扣除溶质及溶剂分子量影响的气液分配系数, 即已扣除扩散作用的影响, 它是 5 种标准物质的 K'_{gi} 相当于等摩尔体积正构烷烃的 K'_{gi} 多少倍的一个量度; P' 为各种溶剂的极性指数。

然后, 采用 Fuzzy 聚类分析法⁽⁷⁻⁹⁾ 对 81 种溶剂进行分类。此法具有分类客观、科学性、不受指标数限制等优点。

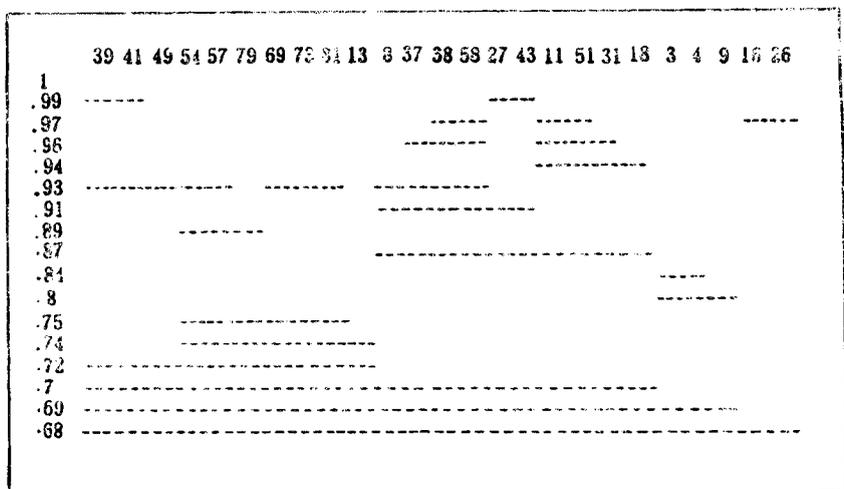


图 1 动态聚类图

类中所含溶剂的个数。

(5) 将其余溶剂归类

按下式逐一计算其余溶剂与各聚类中心

$$\text{的距离: } D_{h1} = \left(\sum_{k=1}^5 (X_{hk} - \bar{X}_{1k})^2 \right)^{1/2} \quad h = 1, 2,$$

..., 49, 其中, D_{h1} 表示第 h 个样本与第 1 类聚类中心的距离。以最近距离法判定各溶剂的类属, 即可依次将其余 49 种溶剂 (惰性溶剂除外) 分门别类地存入计算机中。81 种溶剂的分类结果见表 1。

三、讨 论

(一) 分类效果

1. 各类溶剂均能得到比较满意的解释: 第 I 类为电子授受体溶剂, 第 II 类为质子给予体溶剂, 第 III 类为强质子给予体溶剂, 第 IV 类为质子接受体溶剂, 第 V 类为诱导作用力溶剂, 第 VI 类为惰性溶剂。

2. 选择性相似的溶剂基本上都属于同一类。

3. 分类方法比较科学。

因而, 此分类结果是较理想的。

(二) 与 L.R. Snyder 原文献^[6]分类结果的比较

1. 原文中第 III、VI、VII 类溶剂均具有一定的电子授受能力, 故本文中计算机将其归

为一类 (第 I 类)。

2. 原文中第 IV、VIII 类溶剂均为强质子给予体, 故本文中计算机将其归为一类 (第 III 类)。

3. 原文中第 III 类里的二甘醇与第 I 类里的溶剂选择性比较相似, 故本文中计算机将它归入第 II 类。

4. 按道理讲, 氯仿为诱导作用力溶剂, 但计算机却将其归入强质子给予体溶剂, 可能是气液分配系数 K_g 测定值的不准确造成的。

本文中给出的六类溶剂几乎囊括有机溶剂的各种类型, 而原文分类过细, 将会使人们在溶剂选择方面浪费较多时间。

(三) 色谱分析常用溶剂的选取

为满足色谱分析工作的需要, 本文根据最相邻原理, 从上述分类结果中优选出 21 种常用溶剂。第 I 类: 乙腈、硝基乙烷、氯苯、丙酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、甲苯, 其中, 乙腈和硝基乙烷为电子接受体溶剂, 其余为电子给予体溶剂; 第 II 类: 甲醇、无水乙醇、异丙醇、正丁醇; 第 III 类: 冰乙酸、水; 第 IV 类: 乙醚、二乙胺; 第 V 类: 氯仿、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷; 第 VI 类: 正己烷、环己烷、四氯化碳。

(四) 分类的意义

1. 针对所研究的实际问题, 可以极容易地从此分类结果中选择出适当的溶剂类型。

2. 若溶剂类型已经确定, 则可从同类溶剂中选择出性能较好、价格较低或毒性较小的溶剂, 而不选那些性能较差、价格较高或毒性较大的溶剂。

3. 可以对已知的色谱溶剂系统进行简化、改造或进一步优化。一般说来, 在一个溶剂系统中, 若同时存在两种或两种以上同类溶剂, 是没有意义的, 无益于分离度的改进。

笔者将此分类方案应用于薄层色谱溶剂系统的最优化设计中^[10], 取得了令人满意的结果。我们相信, 此分类方案会给色谱工作者带来极大的方便。

参 考 文 献

- (1) J.H.Hildebrand et al., "The Solubility of Non-Electrolytes". 3rd ed., Dover Publications, New York, 1964; "Regular Solutions", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.

- (2) C. Hansen, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 8, 2(1969).
 (3) R. A. Keller, et al., "Gas Chromatography 1970", Institute of Petroleum, London, P. 125, 1971.
 (4) L. Rohrschneider, Anal. Chem., 45, 1241 (1973).
 (5) L. R. Snyder, J. Chromatogr., 92, 223 (1974).
 (6) L. R. Snyder, J. Chromatogr. Sci., 16, 223 (1978).
 (7) 贺仲雄, "模糊数学及其应用", 天津科技出版社, 天津, F.152, 1985.
 (8) 汪培庄, "模糊集合论及其应用", 上海科技出版社, 上海, P. 54, 1986.
 (9) 张敬宝, 生物物理学报, 3(2), 141(1987).
 (10) 班允东等, 中国化学会第二届薄层色谱学术会议论文集, 沈阳, P. B-3, 1988.

(收稿日期: 1988年7月5日)

The Fuzzy Group Analysis of Common Solvents
 Zhang Jingbao, Ban Yundong and Sun Yuqing
 Shenyang College of Pharmacy

In this paper, 81 common solvents have been clustered with Fuzzy group analysis method by a computer, according to the five parameters of solvent selectivity. The results are satisfactory and the method has more improvement than that presented by L. R. Snyder. Meanwhile, 21 common, optimal chromatographic solvents are selected.

高效液相色谱流动相组成对常用炸药保留行为的影响

毛国平* 张国安 周崇群

(华东工学院 306, 南京)

[摘要] 本文对常用炸药在 ODS 柱上的保留行为进行了系统研究, 验证了方程 $\ln k' = b_0 + b_1 C_B + b \ln C_B$ 及方程 $\ln k' = a_0 + a_1 C_B + a_2 C_B^2$ 在反相系统中预测保留值的可靠性, 进而在实验的基础上提出了三元流动相组成与保留值的基本关系。

高效液相色谱(HPLC)在炸药分析中的应用, 在我国是最近几年发展起来的。由于液相色谱法不需要加热样品, 非常适用于炸药分析, 是一非常重要的分析手段。但是, 在炸药分析中, HPLC法大多停留在一些实际应用上, 很少有人去进行一些基础研究。本文在前人工作的基础上, 通过大量实验及计

算, 对常用炸药在 ODS 柱上的保留行为进行了系统研究, 说明方程 $\ln k' = b_0 + b_1 C_B + b_2 \ln C_B$ 和 $\ln k' = a_0 + a_1 C_B + a_2 C_B^2$ 在反相系统中能较好地用来描述一些常用炸药的保留值变化规律。并在实验的基础上得到了反相系

* 南京农业大学基础部工作