

氨酸饱和柱,一般还结合着少量其它氨基酸,但这些氨基酸交换能力比目的氨基酸弱,洗脱时易于较早被洗脱下来.因而只要通过纸色谱检测,弃去前部分含其它氨基酸的洗脱液,后部分洗脱液则是目的氨基酸的单组分溶液.

(三)离子交换“过滤色谱”相对于其它柱色谱分离手段而言,其色谱操作以及色谱过程的检测均较为简单,适宜于工业化生产中某些氨基酸的分离和精制.废羊毛水解液中含有精氨酸等十六种氨基酸,我们采用001×7树脂,利用“过滤色谱”原理.通过精氨酸特征反应——坂口反应检测色谱柱是否饱和,最后用氨水洗脱,成功地从中分离出了精氨酸.

参考文献

(1) 牟世芬、刘开录,《离子色谱》,科学出版社,北京,P.

310,1986.

(2) S. M. Partridge, Brit. Med. Bull., 10,241(1954).

(收稿日期:1991年11月15日,修回日期:1992年4月8日)

Ion-Exchange-Filter Chromatography of Amino Acids Shi Yuefeng, Institute of Microbiology, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou, 310021

The basic principles of ion-exchange-filter chromatography were described in this paper. In this chromatographic process, the amino acid with greatest affinity in sample solution was separated, utilizing the exchange effect of the above amino acid with others on the resin. This method was especially effective for the separation of single base or acidic amino acid from mixtures.

高效液相色谱法分析六硝基芪(HNS)*

李佩芳 徐 艳

(南京华东工学院306教研室,210014)

六硝基芪(HNS)是一种性能优良的新型高能耐热炸药,广泛用于宇航、TNT熔铸炸药改性添加剂和各种军、民用耐热爆破器材中.近年来,虽然国内对其合成工艺进行了不断研究,但尚无有力分析手段检验,其原因是HNS在大多数溶剂中的相对不溶解性,而且HNS的吸收光谱是非特征的,采用光谱法及一般分析方法无法解决.本文采用反相高效液相色谱法分析检验了HNS的纯度.我们制备的精制标样和纯化乙腈溶剂达到了色谱分析要求,取得了较好的结果.而且还能同时分离、定量测定产品中可能存在的杂质TNT和HNBB.国外已有报道^[1],国内尚未见到这方面工作的报道.

实验部分

(一)仪器与试剂

日立-635型高压液相色谱仪(日本),834微处理

机(日本),甲醇(南京化学试剂厂),乙腈(色谱纯,南通县三余科医服务部),精制品TNT和六硝基联苯(HNBB)(均由华工302室提供),2,6-DNT(精制品,北京理工大学),HNS(自制精制品,经红外光谱及液相色谱鉴定达到色谱纯),ODS2(美国进口SPHERIS).

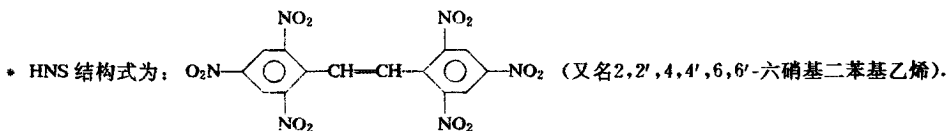
(二)色谱分析条件

采用φ4mm×150mm不锈钢柱,柱内填充ODS2(5μm),流动相为56%甲醇水溶液(按体积配比),流速为0.8ml/min,检测器为紫外可见光检测器,波长为230nm,量程选择为0.08,室温下进样量为8μl.

(三)标准曲线的制作及内标法定量

分别准确称取一定量的HNS和HNBB或内标物2,6-DNT,用乙腈溶解并稀释配成标准储备液,然后再配成五个不同浓度的混合标准溶液.

在上述实验条件下重复进样三次,求出各组分的峰高与内标物峰高比值的平均值为纵坐标,标准



物与内标物质量之比为横坐标做标准曲线,实验数据列于表1.由结果得知线性良好。

用经过纯化后的乙腈作溶剂配制样品,按上述方法测定其峰高与内标峰高之比值,用内标法计算样品中HNS的纯度.标准曲线色谱图见图1.HNS粗制品色谱图见图2.样品的精密密度及回收率见表2、3. HNS粗制品纯度见表4.

表1 标准曲线数据

名称	直线方程	相关系数	线性范围
TNT	$Y = 1.795X + 0.03008$	0.9992	3—14 $\mu\text{g/ml}$
HNS	$Y = 1.393X + 0.04778$	0.9995	4—21 $\mu\text{g/ml}$
HNBB	$Y = 0.8310X - 0.04268$	0.9990	5—25 $\mu\text{g/ml}$

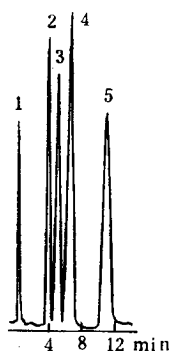


图1 标准曲线色谱图

- 1. 乙腈,
- 2. TNT,
- 3. 2,6-DNT,
- 4. HNS,
- 5. HNBB.

表2 HNS 标样精密密度数据

	平均值 $\bar{X}(n=9)$	标准偏差 S	变异系数 $CV\%$
TNT	22.76	0.72	3.2
HNS	34.95	0.36	1.0
HNBB	41.55	0.91	2.2

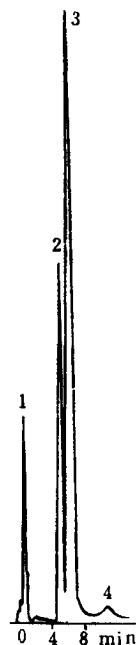


图2 HNS 粗品色谱图

- 1. 乙腈,
- 2. 2,6-DNT,
- 3. HNS,
- 4. HNBB.

表3 HNS 标样回收率数据

序号						平均值 (\bar{X})	标准偏差 (S)	变异系数 ($CV\%$)
	1	2	3	4	5			
TNT	测得值(mg/10ml)	0.04782	0.04754	0.04761	0.04802	0.04845		
	原加值(mg/10ml)	0.04910	0.04910	0.04910	0.04910	0.04910		
	回收率(%)	97.4	96.8	97.0	97.8	98.7	97.5	0.77
HNS	测得值(mg/10ml)	0.07463	0.07443	0.07543	0.07493	0.07523		
	原加值(mg/10ml)	0.07565	0.07565	0.07565	0.07565	0.07565		
	回收率(%)	98.6	98.4	99.7	99.0	99.4	99.0	0.54
HNBB	测得值(mg/10ml)	0.08545	0.08745	0.08875	0.08805	0.08665		
	原加值(mg/10ml)	0.09023	0.09023	0.09023	0.09023	0.09023		
	回收率(%)	94.7	96.9	98.4	97.6	96.0	96.7	1.4

表4 HNS 粗制产品纯度测定数据

	平均值 $\bar{X}(n=5)$	标准偏差 S	变异系数 $CV\%$	置信区域 u^*
HNS	96.37	0.52	0.54	96.37 ± 0.64
HNBB	3.16	0.34	10.70	3.16 ± 0.42

* 置信度95%, $n=5, t=2.776, S_m = S \cdot t / \sqrt{n}$,
 $u = \bar{X} \pm S_m$. 本HNS粗制产品中无TNT杂质(未检出).

讨 论

(一)考虑粗制产品中除了主要成分HNS外,可能含有极少量TNT和HNBB,故制定标准曲线时,也做了TNT和HNBB的标准曲线.粗制产品HNS经过丙酮重结晶过一次,从图2可以看出,在此产品中除HNS外还含有少量的HNBB.

(二)由于HNS在大多数溶剂中的相对溶解度

小,因此选择何种溶剂溶解 HNS 就很重要,HNS 在 现有的溶剂中的溶解度(30℃,g/100ml)见表5。

表5 HNS 在溶剂中的溶解度

乙腈	环己酮	甲醇	DMF	硝基苯	甲乙酮	丙酮
0.043	0.118	0.003	1.312	0.059	0.035	0.064

二甲基甲酰胺(DMF)、甲乙酮和丙酮溶剂对 HNS 的溶解性较好,但 DMF 的截止波长为260nm,甲乙酮和丙酮的截止波长为330nm,均不适宜作 HNS 的溶剂。而乙腈的截止波长为220nm,HNS 在乙腈中的溶解度相对来说也较大些,故选乙腈作溶剂。只是在市场上购得的乙腈经紫外吸收扫描发现在230—240nm 处有不饱和吸收峰,故需进一步纯化乙腈,即在乙腈中加入少量氢氧化钾水溶液,然后蒸馏除去不饱和和乙腈。将纯化后的乙腈作紫外扫描,在230—240nm 处含有的不饱和乙腈吸收峰消失,透过率100%,达到了纯化的目的。

(三)由于 HNS 在溶剂中易产生光解和降解现象,因此在做此实验时,最好用新鲜溶剂现配溶剂现分析为好(一般控制在一周以内分析即可)。

参考文献

[1] C. L. Schaffer, Assay of HNS by Liquid Chromatography

with the Use of an Internal Standard, MHSMP-81-07, 1981,7.

[2] 孙永康、任特生、高怀琳,《猛炸药的化学与工业学》,上册,国防工业出版社,北京,1981,7.

[3] 程纯林、胡声闻,《溶剂手册》,下册,化学出版社,北京,1987,10.

(收稿日期:1991年11月18日,修回日期:1992年2月28日)

Analysis of HNS (2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitros-tillbene) by High Performance Liquid Chromatography Li Peifang and Xu Yan, East China Institute of Technology, Nanjing, 210014

This paper describes the assay of HNS by reversed-phase high performance liquid chromatography with 4mm ×150mm 5μm ODS2 column and methanol-water (56:44) mobile phase, detected at 230nm UV wavelength. 2,6-DNT is used as an internal standard. The average recovery is 99.0%.

(上接143页)

[15] P. Edman, Acta Chem. Scand., 10,761(1956).
 [16] D. R. Koop, E. T. Morgan, G. E. Tarr and M. T. Coon, J. Biol. Chem., 257,8472(1982).
 [17] R. L. Heinrikon, S. C. Meredith, Anal. Biochem., 136,65 (1984).
 [18] B. A. Bidlingmeyer, S. A. Cohen, T. L. Tarvin, J. Chromatogr., 336,93(1984).
 [19] S. A. Cohen, B. A. Bidlingmeyer, T. L. Tarvin, Nature, 320,769(1986).
 [20] S. R. Hagen, B. Y. Frost, J. August, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 72(6),912(1989).
 [21] M. Calcull, J. Fabrega, R. M. Marce, F. Borrull, Chromatographia, 31,272(1991).
 [22] A. Negro, S. Garbisa, L. Gotte, M. Spina, Anal. Biochem., 160,39(1987).
 [23] C. Benedito de Barber, J. A. Prieto, C. Collar, Cereal Chem., 66(4),283(1989).
 [24] Y. Tapuhi, D. E. Schmidt, W. Lindner, B. L. Karger, Anal. Biochem., 115,123(1981).
 [25] U. Butikofer, D. Fuchs, J. O. Bossert, W. Gmur, Chromatographia, 31,441(1991).

[26] N. Kaneda, M. Stato, K. Yagi, Anal. Biochem., 127, 49 (1982).

(收稿日期:1992年1月3日,修回日期:5月24日)

Pre-column Derivatization Methods for the High Performance Liquid Chromatographic Determination of Amino Acids Liang Dongsheng, Chang Bijing, China National Center for Quality Supervision and Test of Feed, Beijing, 100081

Reversed-phase high performance liquid chromatography has become a powerful method for assaying amino acids in biological material, food and feed. Four pre-column derivatization methods with O-phthalaldehyde (OPA), 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC), phenylisothiocyanate (PITC) and 1-dimethylaminonaphthalene-5-sulphonyl chloride (dansyl-Cl), were compared and evaluated.

Special attention is paid to the comparison of accuracy, sensitivity, reproducibility and resolution with ion-exchange chromatography method. In this paper we also give some typically chromatogram and summarize characteristics of each methods.