

[10] E. Mentasti, J. Chromatogr., 323,177(1985).
 [11] 朱梅、李文庵、郭其昌,《葡萄酒工艺学》,修订版,轻工业出版社,北京,P. 56,1983.
 (收稿日期:1992年4月17日,修回日期:10月4日)

High Performance Liquid Chromatographic Analysis of Phenacyl Esters of Carboxylic Acids Directly Esterified in Wines Guan Jiarui, Deng Congrui, Wang Jishun and Wang Shuren, Experimental Center, Shandong University, Jinan, 250100

Six main carboxylic acids, acetic, lactic, tar-

taric, malic, succinic and citric acids, in wines were directly converted to their phenacyl esters in aqueous solution using 18-crown-6 ether as phase transfer catalyst. The esters were analyzed on a C₁₈ column with UV detector. The detection limits for most acids were 1.11—16.7×10⁻⁸ml/L, the coefficients of variation were from 1.4% to 4.6%. The recoveries of carboxylic acids in wine samples were 90.8—103.1%.

三乙磷酸铝及其与代森锰锌混剂的顶空气相色谱分析方法

范志先 宋述尧 马凡如 龙自强

(吉林农业大学,长春,130118)

三乙磷酸铝(phosethyl-Al)是一种防治果蔬作物疫病和霜霉病的内吸性杀菌剂。它与代森锰锌混合后具有增效作用。关于混剂中三乙磷酸铝的分析方法,仅见消化-比色定磷法的报道^[1]。本文参考乙醇顶空气相色谱分析方法^[2,3],对三乙磷酸铝及其混剂(ND-901)中三乙磷酸铝的顶空气相色谱法进行了系统研究。本方法在国内外尚未见报道。

实验部分

(一)试剂与溶液

三乙磷酸铝:原粉,98%标准品;代森锰锌原粉:88.62%;无水乙醇、亚磷酸氢二钠、氢氧化铝、叔丁醇(用前重蒸馏两次),分析纯;氢氧化钠溶液:分析纯(NaOH=2mol/L)。

(二)仪器

气相色谱仪 SP-501, FID, C-R3A, 配顶空进样器;色谱条件:3m×4mm 不锈钢柱,内装10%PEG-20M+上试101白色硅烷化担体(60--80目);汽化室、检测室120℃,柱室95℃;氮气25ml/min,氢气70ml/min,空气450ml/min;保留时间:叔丁醇(内标物)4.90min,乙醇5.75min;分离度:R=1.2(图1)。

(三)方法原理

三乙磷酸铝在密闭的反应瓶中完全碱解,生成定量的乙醇。乙醇在反应瓶内建立气液平衡,利用内标法,测定汽相中乙醇的浓度,从而计算出样品中三

乙磷酸铝的含量。三乙磷酸铝纯品碱解生成乙醇的理论值为39.03%。

(四)实验步骤

1. 内标溶液的制备 称取0.150g叔丁醇于1000ml容量瓶中,用氢氧化钠溶液稀释至刻度,摇匀。

2. 标样和试样溶液的制备 称取0.1g(精确至0.2mg)三乙磷酸铝标准品和约含0.1g(精确至0.2mg)三乙磷酸铝的试样于各自的反应瓶中,用移液管准确加入40ml内标液,密封摇匀。



图1 气相色谱分离图

1. 乙醇, 2. 叔丁醇。

3. 碱解和测定 将标样、试样反应瓶放入80±1℃超级恒温水浴中,碱解1.5小时。在选定的色谱条件下,超压采样按常规分析测定,并计算结果。

(五)实验方法建立的依据

1. 盐析效应的测定 反应瓶内混合液体积为40ml,气液比为15:1。混合液中乙醇、叔丁醇的浓度分别为1000×10⁻⁶和150×10⁻⁶(V/V)。分别考察氢氧化钠溶液、三乙磷酸铝碱解产物的盐析效应。

2. 三乙磷酸铝碱解率及代森锰锌影响的测定
按实验步骤,称取已知准确含量的三乙磷酸铝,乙醇
实测量和理论量之比为三乙磷酸铝碱解率;另称取
三乙磷酸铝试样各加入0.1g代森锰锌,评价代森锰
锌对三乙磷酸铝碱解率的影响。利用上述试验结果,
计算顶空气相色谱法测定三乙磷酸铝及其混剂的准
确度和精密度。

结果与讨论

(一)盐析效应对乙醇定量的影响

1. 氢氧化钠溶液 水为对照(100),碱液对乙醇
的盐析效应为184.48,叔丁醇为240.99,可见盐析效
应十分明显。因此,制备三乙磷酸铝标准溶液和试样
溶液一定要用同一次配制的碱液。由于叔丁醇盐析
效应大于乙醇,因此使氢氧化钠溶液中乙醇峰高与
叔丁醇峰高之比相对下降了23.44%。

2. 亚磷酸氢二钠的盐析效应 无论在水中还是
在碱液中,随着亚磷酸氢二钠浓度的提高,盐析效应
也增大(表1)。同在氢氧化钠溶液中一样,叔丁醇的
盐析效应略大于乙醇,因此,它们峰高比值也随着亚
磷酸氢二钠浓度的升高而下降。碱液的盐析效应大
于亚磷酸氢二钠的盐析效应,它们之间不是掩盖而
是一种叠加关系。用顶空法测定三乙磷酸铝,应当考
虑碱解产物的盐析效应。标准样品溶液中必须用三
乙磷酸铝标准品,而不能用乙醇。只有这样,碱解产
物的盐析效应才能得到校正。

表1 亚磷酸二钠的盐析效应

处理	Na ₂ HPO ₃ (%)	乙醇峰高		叔丁醇峰高		S _x	CV%
		乙醇峰高(mm)	叔丁醇峰高(mm)	乙醇峰高	叔丁醇峰高		
水	0	76.7	84.4	0.9088	0.03	2.83	
	0.25	77.0	86.3	0.8920	0.03	3.66	
	2.5	78.04	96.2	0.8112	0.03	3.38	
	10	113.8	149.2	0.7627	0.03	3.52	
	25	209.5	287.3	0.7292	0.03	4.22	
氢氧化钠溶液	0	88.4	124.5	0.7100	0.01	2.07	
	0.25	93.2	135.0	0.6904	0.03	3.82	
	2.5	95.4	139.4	0.6844	0.03	3.99	
	10	136.8	205.3	0.6663	0.02	3.00	

(二)三乙磷酸铝的测定

三乙磷酸铝碱解以后,乙醇的释放量平均为
100.38%。顶空法测定的准确度:回收率为99.53—
101.56%,精密性:S_x为0.65, CV为0.73%;平均含

量为89.84%(表2)。该样品用国标法⁽⁴⁾测定时含量
为89.50%, S_x为0.50, CV为0.56%。

表2 三乙磷酸铝碱解率及定量的测定结果

No.	称样量 (g)	乙醇实测 值(mg)	乙醇理论 值(mg)	碱解释放 率(%)	三乙磷酸铝 (顶空法)(%)
1	0.0907	31.68	31.53	99.53	89.08
2	0.0922	32.21	32.21	100.00	89.50
3	0.0927	32.38	32.52	100.43	89.88
4	0.0902	31.51	32.00	101.56	90.90
5	0.0969	33.85	34.10	100.74	90.16
6	0.0940	32.84	32.88	100.12	89.61
7	0.0922	32.21	32.06	99.53	89.10
8	0.0907	31.68	32.04	101.14	90.51

(三)三乙磷酸铝混剂的测定

1. 代森锰锌的校正因子 因为代森锰锌不易溶
于碱液中,所以表现出微弱的盐析效应。三种添加水
平(0.1g、0.2g、0.4g),三次重复试验结果均在
1.12%以内。基于混剂的实际分析情况,该校正因子
可忽略不计。

2. 混入代森锰锌后三乙磷酸铝的测定 加入代
森锰锌并不影响三乙磷酸铝的碱解,释放率平均为
100.79%(表3),平均含量为90.21%,方法回收率为
99.79—102.35%, S_x为0.92, CV为1.02%。

表3 三乙磷酸铝的碱解释放率和定量测定结果

No	称样量(g)	碱解释放率(%)	三乙磷酸铝含量(%)
1	0.0971	102.31	91.57
2	0.0979	100.93	90.33
3	0.0957	99.97	89.47
4	0.0965	100.36	89.82
5	0.0909	99.89	89.40
6	0.0938	99.79	89.31
7	0.0916	100.78	90.20
8	0.0954	102.35	91.60

(四)线性关系及吻合程度

乙醇和叔丁醇质量比在1.3—12之间与相对应
的峰高比呈线性关系。三乙磷酸铝和乙醇的直线方
程分别为 $Y = -0.0400 + 0.1084X$, $\gamma = 0.9997$ 和 $Y = -0.0188 + 0.0986X$, $\gamma = 0.9996$ 。三乙磷酸铝直
线方程的斜率大于乙醇的,这是三乙磷酸铝碱解产
物亚磷酸氢二钠的盐析效应所致,与上述各自盐析
效应测定结果相符。

(五)注意事项

顶空气谱法的定量基础要求标样和试样混合液中的溶质、介质必须一致^[3],因此,为分析三乙膦酸铝及其混剂做了各种测定和校正。分析误差主要来源于采样,既要防止液化又要保持反应瓶内压力的恒定。同一温度下,压力降低,乙醇和叔丁醇的汽化率提高,峰高明显增加,从而影响定量的准确性。

(六)小结

本法简便、快速、经济可靠、灵敏度高、线性范围宽,除用于原药、制剂分析外;还可用于三乙膦酸铝的残留分析和作用机制、输导代谢等研究工作。

致谢 本文由刘伊玲教授审阅,在此深表谢意。

参 考 文 献

[1] 王 仪等,农药,30(6),22(1991).
 [2] T. A. Hollingworth et al., J. Food Sci., 48, 290 (1983).
 [3] 李世壮等译,《液上气相色谱分析》,上海科学技术出版社,上海,P. 1,1981.

[4] 化工部化工产品标准审查委员会编,《农药标准汇编(1990年)》,中国标准出版社,北京,P. 473,1991.

(收稿日期:1992年4月17日,修回日期:8月18日)

Quantitative Analysis of Phosethyl-Al and ND-901 (Phosethyl-Al + Mancozeb) by a Headspace Chromatography Fan Zhixian, Song Shuyao, Ma Fanru and Long Ziqiang, Jilin Agricultural University, Changchun, 130118

A new, simple, accurate and sensitive method for the determination of phosethyl-Al and ND-901 by headspace chromatography has been developed. The calibration factor of mancozeb in the mixture is close to 100. The internal standard (*tert*-butanol) is different from ethanol in salt effects. The recoveries of phosethyl-Al and ND-901 were 99.53—101.56% and 99.79—102.35%, respectively. The coefficients of variation were 0.56% and 1.02%, respectively.

大鼠肝细胞微粒体及线粒体的脂肪酸组成分析

满洪升 刘 晓 芳 仲 来 福 叶 建 新

(大连医学院,116023)

线粒体(mitochondria)是一种重要的细胞器,除成熟红细胞外,普遍存在于各种细胞中,肝细胞内尤为丰富。线粒体是细胞能量代谢的中心,是细胞有氧呼吸的基地和供能的场所,细胞生命活动中需要的能量,约有95%由线粒体供应。微粒体(microsome)主要是细胞质内一些微细的内质网多能性结构,它与肝脏的解毒功能有关。

脂肪酸是微粒体及线粒体中重要的化学组成之一,对维持其正常的生理功能有着重要的意义^[1]。有关肝细胞微粒体及线粒体的脂肪酸组成分析,目前国内尚未见报道。我们应用OV-275填充柱对大鼠肝细胞微粒体及线粒体中的脂肪酸组成进行了气相色谱分析,在20min之内各主要脂肪酸均得到比较满意的分离。

实验部分

(一)脂肪酸标准品

月桂酸(C_{12:0})、豆蔻酸(C_{14:0})、软脂酸(C_{16:0})、硬

脂酸(C_{18:0})、花生酸(C_{20:0})购自上海试剂一厂,软脂油酸(C_{16:1})、 γ -亚麻酸(C_{18:3 n-6})、花生四烯酸(C_{20:4 n-6})、二十碳五烯酸(C_{20:5 n-3})、芥子酸(C_{22:1})、二十二碳六烯酸(C_{22:6 n-3})购自 SIGMA 公司,油酸(C_{18:1})、亚油酸(C_{18:2})购自 E. Merck 公司,次亚麻油酸(C_{18:3 n-3})购自 Fluka 公司,所有标准品均为甲酯,纯度为90—99%。

(二)线粒体及微粒体的制备

将 Wistar 大鼠断头处死,取新鲜肝组织加入冰冷的0.15mol/L KCl-0.02mol/L Tris-HCl 缓冲液(pH 7.4)中制成1:6匀浆,然后采用差速离心法以600g 离心5min,去除结缔组织、完整细胞和胞核,12,000g 离心10min,将线粒体分离出来备用。再将上清液采用钙沉淀法^[2],25,000g 离心15min,制成微粒体备用。以上操作均在0—4℃下进行。以 Lowry 氏法^[3]测定线粒及微粒体的蛋白含量。

(三)脂质的提取

取含有4mg 蛋白的线粒体或微粒体,用3ml 氯