

# 定量结构-色谱保留关系在分析化学中的研究进展

王登菊<sup>1,2</sup>, 周如金<sup>1\*</sup>, 邱松山<sup>1</sup>, 张庆<sup>1</sup>, 郎春燕<sup>2</sup>

(1. 广东石油化工学院化工与环境工程学院, 广东 茂名 525000;

2. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

**摘要:** 定量结构-色谱保留关系能够有效揭示化合物的色谱保留值与其分子微观结构间的关系, 分析和预测未知化合物的色谱保留性质及分配机理, 备受研究者关注。从预测未知物的色谱保留值、揭示色谱的分配机理以及新型描述符的提取和应用等方面综述了定量结构-色谱保留关系在分析化学中的研究进展, 并展望了其应用前景。

**关键词:** 定量结构-色谱保留关系; 分析化学; 进展

**中图分类号:** O 150.25      **文献标志码:** A

**文章编号:** 0367-6358(2011)11-0692-04

## The Advance of Quantitative Structure-chromatography Retention Relationship in Analytical Chemistry

WANG Deng-ju<sup>1,2</sup>, ZHOU Ru-jin<sup>1\*</sup>, QIU Song-shan<sup>1</sup>, ZHANG Qing<sup>1</sup>, LANG Chun-yan<sup>2</sup>

(1. College of Chemical & Environmental Engineering, Guangdong University of Petrochemical

Technology, Guangdong, Maoming 525000, China; 2. College of Materials and Chemistry &

Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Sichuan, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** The quantitative structure-chromatography retention relationship (QSCRR) can reveal the relationship between the chromatographic retention values of compounds and their structures of molecules effectively, analyze and predict the unknown compounds' chromatographic retention properties and distribution mechanism, so researchers have paid much attention on it. The advance and applications of QSCRR in analytical chemistry were reviewed, and the prospect of QSCRR was also forecasted.

**Key words:** (quantitative structure-chromatography retention relationship) QSCRR; analytical chemistry; progress

定量结构-色谱保留关系(QSCRR, Quantitative structure-chromatography retention relationship)是 QSPR (Quantitative structure-property relationship)的一个重要分支,同时也是色谱科学中一个新的研究领域。通过计算物理化学、拓扑指数及量子化学等能够描述分子结构特征的各种结构及性质参数,提取化合物的结构信息,然后借助数理统计方法和分析软件建立化合物的色谱保留行为与溶质分子结构间的定量函数关系<sup>[1-4]</sup>。化合物的色谱

保留值是其分子微观结构的宏观反映,也是色谱分析中进行定性分析最有利用价值的数,只要这种定量函数方程稳定、可靠,就能分析和预测未知化合物的色谱保留性质及分配机理<sup>[58]</sup>,因而,有关 QSCRR 的研究和应用备受研究者关注。本文从预测未知物的色谱保留值、揭示色谱的分配机理以及新型描述符的提取和应用等方面综述了定量结构-色谱保留关系在分析化学中的研究进展。

### 1 预测未知物的色谱保留值

收稿日期: 2011-04-18; 修回日期: 2011-06-27

基金项目: 广东省科技厅产学研项目(2009B090300134)

作者简介: 王登菊(1986~),女,硕士生,研究方向: 分析化学。\* 联系人: E-mail: rujinzhou@126.com

要预测一个未知物的物理化学性质及其生物特性,必须在其化学结构和所期望得到的性质间建立一个可靠的定量关系。而色谱法是一种独一无二的,能够产生大量具有可比性、精确度高、重现性好的色谱保留值的方法。由于这些色谱保留数据都是在同样的实验条件下进行测定的,它们之间具有较好的相关性。因此,用已知物的色谱保留值与物质的结构参数所建的模型来预测未知物的色谱保留值,从而了解其化学及生物特性有相当的意义。施介华等<sup>[9]</sup>采用分子折射率(MR)、最低分子空轨道的能量( $E_{\text{LUMO}}$ )、最高分子占有轨道的能量( $E_{\text{HOMO}}$ )和电子能量( $E_{\text{IE}}$ )作为分子描述符,构建了烃类化合物(包括饱和烷烃、烯烃和二烯烃)在各种固定相上色谱保留值的 QSCRR 模型,得到了满意的预测结果。纪永升等<sup>[10]</sup>用 HM 建立了包括烷烃、烯烃、酮、酯等在内的 130 个有机化合物的 QSCRR 模型,所建模型的相关系数均大于 0.88,误差均小于 0.105,预测能力较好。

王亚伟等<sup>[11]</sup>结合结构参数、拓扑参数、几何参数和电子/量化参数,推导了 209 个多溴联苯醚(PBDEs)同类物在 7 种固定相上的定量结构保留时间模型。随后, Zhang 等<sup>[12]</sup>采用分子电性矩(MEDV)作为分子描述符,同样构建了 83 种 PBDEs 在 7 种固定相上的色谱保留关系模型,其标准回归系数表明, MEDV 描述符  $x_{91}$  是影响 PBDEs 保留特性的最重要的参数。XU 等<sup>[13]</sup>对 75 个多氯萘(PCNs)分子进行了 HF/6-31G\* 水平上的结构优化,应用多元逐步回归方法构建了 62 个 PCNs 分子在非极性柱(DB-5)上的色谱保留指数相关性模型。Morsali 等<sup>[14]</sup>应用 MLR 方法,构建了苯系物 BTEX(苯,甲苯,二甲苯和乙苯)及其它取代苯在 DB-624、DB-wax 及 DB-1 固定相上的 QSCRR 模型。此经验方程有很高的拟合度,能很好地预测苯系物及同类化合物的色谱保留时间。

另外, Albaugh 等<sup>[15]</sup>用反相人工神经网络法(BP-ANN)创建了 498 种药物类的高效液相色谱保留指数(HPLG-RI)的相关性模型。Casoni 等<sup>[16]</sup>用反相高效液相薄层色谱法(RP-HPTLC)研究了系列防腐剂的色谱保留行为,并测定了其亲脂性。Fragkaki 等<sup>[17]</sup>应用多元线性回归和偏最小二乘方法,研究了同化性雄性类固醇三甲基硅烷的气相色谱定量结构保留关系。Gupta 等<sup>[18]</sup>分别用 MLR、PLS 及 BP-ANN 建立了人体血液中的脂肪酸甲基的 QSCRR 模型,成功预测了其毛细管气相色谱保留时间。

可以看出,在模型的建立过程中,根据物质不同的性质,人们应用了气相色谱、液相色谱、反相高效液相色谱等多种重要的分析方法来测定了物质的色谱保留值。在研究对象方面,从同系物到非同系的化合物均有所涉及,如饱和烷烃、烯烃、多环芳烃、苯系物、药物类、防腐剂、酮、酯、醚、胺等,其研究领域涉及化学、环境科学及生物学等。所建立的模型均具有良好的稳定性,且预测能力高,对于那些较难分离的色谱峰,通过预测值可以进行定性或定量分析,在很多方面已经得到了实际应用。

## 2 揭示色谱的分配机理

色谱理论认为,气相色谱保留值主要是由溶质和固定相之间的作用力所决定的,主要包括定向力、诱导力、色散力和氢键作用力等<sup>[7]</sup>;而对于液相色谱,当流动相和固定相均一定时,溶质的保留行为可以用相应的结构参数进行描述。不同的色谱保留行为是溶质分子结构和色谱柱固定相性质的宏观体现。因此,应用 QSCRR 方法,对色谱过程中各种分子结构特征的作用进行研究,所提供的信息反过来也可以成为建立色谱理论的基础。近年来,研究者们在这方面做了大量的工作。

朱秀华等<sup>[19]</sup>通过逐步回归分析方法建立了苯乙酮衍生物在 OV 系列固定相上的气相色谱 QSCRR 方程,并由各自变量的偏相关系数分析了苯乙酮衍生物在不同固定相上的色谱保留机理。结果表明,在 OV-3、OV-7、OV-11 和 OV-17 四种固定相上保留机理相同,其保留行为均由分子间的定向力、诱导力、色散力和氢键所决定;而在极性较小的 OV-101 固定相和极性较大的 OV-25 固定相上,  $x_{\text{诱导}}$ 、 $x_{\text{色}}$  均为零,其作用力主要是定向力与氢键。陈艳<sup>[20]</sup>构建了多氯代二苯并呋喃(PCDFs)在不同色谱柱上(DB-5, SE-54, OV-101)的 QSCRR 相关性模型。该研究中的三个固定相均是非极性或弱极性的,因此分子间的作用力以色散力为主。通过这一研究表明,对于结构相似的化合物,色散力主要取决于该化合物的相对分子质量,在同一个固定相上, PCDFs 化合物的保留数据随着氯原子的增加而依次递增。

Casoni 等<sup>[21]</sup>构建了系列防腐剂在不同的 RP-HPLC 上的色谱保留行为,利用主成分分析表明色谱保留数据可用于解释流动相和固定相之间的相互作用,及其在不同极性上的分子机制。Dong 等人<sup>[22]</sup>对有相似结构但不同保留行为的紫杉烷类代谢物进行了快速液相色谱(UFLC)的 QSCRR 研究。研究结果显示,疏水作用是影响 UFLC 保留最

主要的因素,此外,分子的极化率和极性性能也与保留行为密切相关。Wang 等<sup>[23]</sup>提出了一种新的分子全息 QSCRR 方法,研究了有机磷化合物甲酯化后气相色谱保留指数与分子全息结构之间的关系。作者结合 HQSCRR 模型中的色码技术探讨此类有机磷化合物的色谱保留机理,结果显示,色码可以直观而简便地指示有机磷化合物分子结构中每个部分对其色谱保留性质的贡献。赵劲松等<sup>[24]</sup>以分子拓扑指数为描述符,构建了有机磷酸酯类化合物在三种不同极性固定相上的 QSCRR 模型。所得的 QSCRR 模型在弱极性固定相上具有良好的相关性 & 预测能力,而在极性固定相上则相对较弱。这主要是由于拓扑指数描述符通常不具有表征化合物电子结构的能力,而化合物在固定相中的分离又不仅仅与立体效应相关造成的<sup>[5]</sup>。由该研究得出,拓扑指数的非极性化合物的 QSCRR 模型通常具有较高的拟合和预测能力,而对于极性化合物,要想改善模型的质量,可加入表征化合物电子结构或表征与固定相相互作用的描述符。

De Matteis 等<sup>[25]</sup>研究了烷基苯和戊基苯的同系列异构体及苯分别在多孔石墨碳(PGC)和十八烷基键合硅胶(ODS)固定相上的色谱保留行为。结果表明,虽然 ODS 固定相的选择性较强,但短链  $n$ -烷基苯( $n=6$ )和苯及所有的戊基苯异构体在 ODS 上的保留性更强。对于戊基苯分析物,烷基支链在芳香环烷基上的位置会影响它在 PGC 上的停留,支链较少的分子在上面的保留时间会更长。Molliková 等<sup>[26]</sup>确定了吡啶和咪唑离子液体的阳离子在两个 C8 柱和两个 C18 柱上,以乙腈-磷酸盐作缓冲液,进行等度洗脱时的保留因子,阐明了高效液相色谱法分离离子液体的分子机制。

从色谱基本理论出发来选取分子描述符建立 QSCRR 方程,并用所建模型来解释色谱分配机理是目前研究的一个热点。上述研究表明,影响色谱保留行为的结构参数有:相对分子质量、疏水作用、分子的极化率和极性性能等,支链的位置和数量对色谱保留值也有相当的作用;另外,药物的疏水性参数( $C \log P$ )、分子平均净电荷  $\delta$  以及总表面积对药物的保留行为也具有显著性影响。所建立的 QSCRR 模型,在不同极性的固定相上的相关性 & 预测能力有所差异。

### 3 新型描述符的提取和应用

前人的研究中已经包含了大量的描述符,但目前的 QSCRR 研究不仅停留在早期的注重模型预测能力,而是向着更加注重从本质上揭示和描述化合

物性质的作用机理方面发展。因此,提取和找出最能够表征化合物结构特征的描述符是 QSCRR 研究的关键,也是一个亟待解决的问题。

聂长明等<sup>[27]</sup>计算了一组新的拓扑指数  $NP_m$  ( $m=1, 2, 3$ ),建立起单硫醚在 4 种极性固定相上的 QSCRR 模型。成功地预测了单硫醚的气相色谱保留指数,所得相关指数均大于 0.996,优于余训民等<sup>[28]</sup>以价连接矩阵为基础所构建的新型结构信息价连接性指数<sup>m</sup> $Y$ 与单硫醚所建立的 QSCRR 模型。D'Archivio 等<sup>[29]</sup>应用整体加权不变分子(WHIM)、几何、拓扑和原子电荷集合四个与分子结构有关的描述符,研究了农药在反相高效液相色谱上的色谱保留行为。结果显示,在这些情况下所建立的保留模型的精确度与过去结合量子化学参数、常用的物理化学溶质特性( $\log k_{ow}$ 、 $pK_a$ )及流动相属性描述符所建立的模型相当。

陈艳等<sup>[30]</sup>在研究烃、醇、醛、酮、酯、胺等多种有机污染物气相色谱保留指数的构效关系时,提出了一个新的调和指数  $T_c = (N / \sum S_i^{-1})^{0.5}$ 。对所建模型进行分析表明, $T_c$ 具有明确的物理意义,能较全面地反映含重键、杂原子化合物的大小和拓扑结构信息,与烃及其衍生物的气相色谱保留指数均具有良好的线性关系,且计算简便,是预测不同有机污染物分子保留指数的理想参数。此外,陈艳等<sup>[31]</sup>还构建了新的连接性指数<sup>m</sup> $J$ ,用其中的<sup>0</sup> $J$ 、<sup>1</sup> $J$ 和电性拓扑状态指数作为描述符,研究了天然山楂挥发性油的 51 种组分气相色谱保留时间( $t_R$ )的定量构效关系。该研究中所构建的价连接性指数<sup>m</sup> $J$ 包含了分子多方面的信息,包括分子的大小、空间构型,分子中各非氢原子所处的化学环境及状态,原子与原子间的连接情况,同时还考虑了多重键和杂原子的影响,使<sup>m</sup> $J$ 对不同分子的结构差异具有较强的区分能力。

最近,研究者们还通过改变计算描述符的理论条件来优化各结构参数的性能。Liu 等<sup>[32]</sup>采用 DFT 方法,计算了 20 个取代苯酚在 6-31G\* 水平下的量子化学参数。用这些参数作为理论描述符,基于理论线性溶解能理论,构建色谱保留指数(RI)相关性方程。这种条件下的量子化参数所构建的色谱保留方程,其相关性 & 预测能力均优于由定位基指数、连接性指数和拓扑指数构建的模型。Xu 等<sup>[33]</sup>对报道过的 114 种多环芳香硫化合物(PASHs)进行了 HF/6-31G\* 理论水平上的几何优化和静电势计算,提取了 25 组满意的结构参数,建立了

QSCRR 方程。结果表明, 由分子表面静电势导出的两个变量: 分子表面静电势的平均值( $\overline{V_s}$ )和正静电势分散趋势( $\sigma_s^2$ ), 与分子体积( $V_{mc}$ )和  $E_{HOMO}$  所建的 QSCRR 模型稳健性高, 且预测能力强, 此模型为预测芳香有机硫化物色谱性能提供了一个有效的新方法。之后, 李正华等<sup>[34]</sup>又通过多元线性回归建立了 114 个 PAHs 的气相色谱保留指数与分子电性距离矢量(MEDV)参数之间的 QSCRR 模型, 表明用 MEDV 参数所建立的模型同样具有良好的相关性和稳定性。Drosos 等<sup>[35]</sup>基于 B3LYP/6-31G\* 理论水平上的几何优化和量子力学的相关变量, 构建了 209 个多环芳烃的 QSCRR 方程。在此条件下, 一个描述符就足以建立一个稳定可靠的方程, 相比前人用量子力学和其它方法所得的分子描述符所构建的 QSCRR 方程, 有一定的优越性。

QSCRR 研究中, 常见的表示分子结构特征的参数有物理化学参数、拓扑参数及量子化学参数等。目前应用最广泛的是拓扑参数, 它包含 Wiener 指数、Balaban 指数、Randic 指数及分子连接性指数等。在量子化学参数中, 应用最多的有 4 类: 原子电荷、轨道参数、极化率和偶极矩。研究者们除了单纯通过分子结构来提取新的描述符外, 还提出了一些新的理论基础如: B3LYP/6-31G\*、6-31G\* 及 HF/6-31G\* 等理论水平条件, 在这些理论水平条件下计算的分子描述符对模型的建立有很大贡献。上述的很多新型描述符计算简便, 所表达的分子结构信息对色谱保留值有较大的贡献, 所构建的 QSCRR 模型相比以前有了明显的优越性, 很多理想的特征参数在其他化合物色谱保留值的建模与预测过程中可以推广应用。

#### 4 小结

QSCRR 方法近年来取得了长足的发展, 在各个领域均颇有成效。QSCRR 研究不仅具有理论价值, 同时也具有实用价值。它可以有效地预测各类化合物的色谱保留值, 为选择物质的最佳分离条件提供理论依据, 从而减少了繁琐的条件优化过程。近年来, 对 QSCRR 模型的建立提出了更高的要求, 不仅要求所建模型能成功地预测色谱保留值, 而且要从本质上揭示和描述化合物的作用机理, 让人们从微观上来充分理解化合物的分子结构性能及化学过程; 同时, 在模型建立方面, 引入了不少新的方法, 其中最成功、最有成效的人工神经网络法(ANN)和支持向量机方法得到了极大地推广和应用。随着研究的深入, 不断寻找和提取一些新的、物理意义明确的描述符, 能更好地表达结构与性能之间的相关关

系, 使所建立的模型具有更高的稳定性和预测能力。QSCRR 研究发展迅速, 但仍有一些问题急需解决, 在色谱保留值方面, 有必要建立一个相对完整、权威、具有一定可比性的色谱保留值数据库, 以便于 QSCRR 模型的建立; 另外, 由于所建立的 QSCRR 模型通常用于预测未知物的色谱保留值和指导新物质的合成, 模型的预测能力和稳定性显得尤为重要, 因此, 在对模型进行稳健性检验时, 应该给出详细的验证说明及其适用范围, 以确保所建立的模型能得到更好的应用。

#### 参考文献:

- [1] Katritzky A R, Kuanar M, Slavov S, *et al.* Chem Rev[J], 2010, 110(10): 5714-5789.
- [2] 胡之德, 刘焕香. 分析测试技术与仪器[J], 2005, 11(4): 243-249.
- [3] Liu P, Wei L. Inter J of Molecu Sci[J], 2009, 10(5): 1978-1998.
- [4] Hemant Kumar S. Bulletin of the Korean Chem Soc[J], 2008, 29(11): 67-76.
- [5] Kaliszan R. Chem Rev[J], 2007, 107(7): 3212-3246.
- [6] Pourbasheer E, Riahi S, Ganjali M R, *et al.* Acta Chromatogra[J], 2010, 22(3): 357-373.
- [7] Zheng J, Polyakova Y, Row K H. Chromatogra[J], 2006, 64(3/4): 129-137.
- [8] Bodzioch K, Durand A, Kaliszan R, *et al.* Talanta[J], 2010, 81(4/5): 1711-1718.
- [9] Shi J H, Jiang F, Yan W, *et al.* Chinese J of Anal Chem[J], 2005, 33(2): 181-186.
- [10] 纪永升, 夏彬彬, 栾锋, 等. 色谱[J], 2010, 28(9): 826-832.
- [11] Wang Y W, Li A, Liu H X, *et al.* J of Chromatogra A[J], 2006, 1103(2): 314-328.
- [12] Zhang Y H, Liu S S, Liu H Y. Chromatogra[J], 2007, 65(3): 319-324.
- [13] Xu H Y, Cheng X S, Li C P, *et al.* Chinese J of Structure Chem[J], 2009, 28(10): 1242-1250.
- [14] Morsali A, Beyramabadi S A, Bozorgmehr M R, *et al.* Sci Res and Essays[J], 2010, 5(3): 349-351.
- [15] Albaugh D R, Mark Hall L, Hill D W, *et al.* J of Chem Information and Modeling[J], 2009, 49(4): 788-799.
- [16] Casoni D, Sarbu C. Chromatogra[J], 2009, 70(7/8): 1277-1282.
- [17] Fragkaki A G, Tsantili-Kakoulidou A, Koupparis M, *et al.* J of Chromatogra A[J], 2009, 1216(47): 8404-8420.

(下转第 698 页)

主导地位,不论是高压氧化、细菌氧化都将继续进行工业实践性研究。难选冶矿炼金设备将日趋大型化,工艺日趋自动化。

暂时预处理矿中金的浸出提取工艺中氰化法的主体地位无法取代,其它浸出药剂硫脲、卤化剂、硫代硫酸盐等的研究有待于进一步工业实践证明。

我国矿产资源的特点为多金属伴生矿多,难选冶资源多,因此加强多金属综合回收的研究很有意义。

随着易选冶矿资源的开采殆尽,各国环保要求日趋严格、经济社会的发展,各国单位研发机构科研投入力度将继续加大,难处理矿中金的回收研究将更加活跃、新材料、新工艺、新设备开发将迎来新一轮变革。

#### 参考文献:

- [ 1 ] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学[ M ]. 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [ 2 ] Kappes D W. Develop in Miner Proce[ J ], 2005, 15: 456-478.
- [ 3 ] 黄礼煌. 金银提取技术[ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [ 4 ] 薛 光, 任文生. 中国有色冶金[ J ], 2007, (3): 44-49.
- [ 5 ] 梅光贵, 王德润, 周敬元, 等. 湿法炼锌学[ M ]. 长沙: 中南大学出版社, 2001.
- [ 6 ] 卢加诺夫 V A, 等. 国外金属矿选矿[ J ], 2004, (11): 14-18.
- [ 7 ] 杨显万, 邱定藩. 湿法冶金学[ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [ 8 ] 杨松荣. 含砷难处理金矿石生物氧化提金基础与工程

化研究[ D ]. 中南大学博士论文, 长沙: 2004.

- [ 9 ] 范艳丽. 生物-化学两级循环反应器中难浸金矿的细菌氧化预处理研究[ D ]. 兰州: 兰州大学硕士论文, 2009.
- [ 10 ] Yang S R, Xie J Y, Qiu G Z, *et al.* Miner Engin[ J ], 2002, 15(5): 361-363.
- [ 11 ] 邱竹贤. 有色金属冶金学[ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [ 12 ] 张 卿. 矿产综合利用[ J ], 2010, (4): 12-15.
- [ 13 ] Chanturiga V A. Gorn Zh[ J ], 1997, (10): 51-55.
- [ 14 ] 祁传宏. 黄金[ J ], 1998, 19(9): 41-44.
- [ 15 ] 邢志军. 黄金[ J ], 2010, 31(9): 63.
- [ 16 ] 海光宝. 云南冶金[ J ], 2000, 29(4): 2-7.
- [ 17 ] 刘 勇, 阳振球, 杨天足. 黄金[ J ], 2007, 28(6): 42-45.
- [ 18 ] 刘振升. 黄金[ J ], 2004, 25(1): 35-39.
- [ 19 ] 韩英东, 陈丰, 张箭. 有色金属冶炼部分[ J ], 1997(5): 20-22.
- [ 20 ] 石嵩高. CN: 200 810 050 257[ P ].
- [ 21 ] Баўмереб H A; 方国梁. 新疆有色金属[ J ], 1992, (1): 71-72.
- [ 22 ] 毕振明, 高忠爱. 固体废物的处理与处置[ M ]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [ 23 ] Li J S, Miller J D. Hydrometallurgy[ J ], 2007, 89(3-4): 279-288.
- [ 24 ] Örgül S, Atalay ü. Develop in Mineral Proce[ J ], 2000, (13): 622-628.
- [ 25 ] Zipperian D, Raghavan S, Wilson J P. Hydrometallurgy[ J ], 1988, 19(3): 361-375.
- [ 26 ] 周 军, 兰新哲, 张秋利. 有色金属: 冶炼部分[ J ], 2008, (4): 26-29.

(上接第 695 页)

- [ 18 ] Gupta V K, Khani H, Ahmad-Roudi B, *et al.* Talanta[ J ], 2011, 83(3): 1014-1022.
- [ 19 ] 朱秀华, 王 炜, 牛 娃. 分析测试学报[ J ], 2007, 26(1): 85-89.
- [ 20 ] 陈 艳. 计算机与应用化学[ J ], 2007, 24(7): 968-972.
- [ 21 ] Casoni D, Kot-Wasikb A, Namie? nikb J, *et al.* J of Chromatogra A[ J ], 2009, 1216(12/20): 2456-2465.
- [ 22 ] Dong P P, Ge G B, Zhang Y Y, *et al.* J of Chromatogra A[ J ], 2009, 1216(42): 7055-7062.
- [ 23 ] Wang H Y, Zhang A Q, Wang L S, *et al.* Chinese Sci Bulletin[ J ], 2009, 54(4): 635-641.
- [ 24 ] 赵劲松, 于书霞. 华中农业大学学报[ J ], 2010, 29(2): 164-168.
- [ 25 ] De Matteis C I, Simpson D A, Doughty S W, *et al.* J

of Chromatogra A[ J ], 2010, 1217(44): 6987-6993.

- [ 26 ] Molková M, Markuszewski M J, Kaliszan R, *et al.* J of Chromatogra A[ J ], 2010, 1217(8): 1305-1312.
- [ 27 ] 聂长明, 彭国文, 肖方竹, 等. 分析化学[ J ], 2006, 34(11): 1560-1564.
- [ 28 ] 余训民, 杨道武. 分析化学[ J ], 2005, 33(1): 101-105.
- [ 29 ] D' Archivio A A, Maggi M A, Mazzeo P, *et al.* Anal Chim Acta[ J ], 2008, 628(2): 162-172.
- [ 30 ] 陈 艳, 冯长君. 计算机与应用化学[ J ], 2007, 24(10): 1404-1408.
- [ 31 ] 陈 艳, 堵锡华. 食品科学[ J ], 2009, 30(18): 270-273.
- [ 32 ] Liu H X, Zeng X L, Liu H Y. Chinese J of Structure Chem[ J ], 2006, 26(7): 855-859. (下转第 671 页)

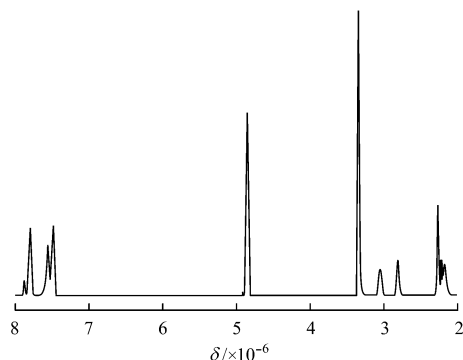


图 2 酰乙基苯基次膦酰肼核磁共振图谱

#### 2.4.4 酰乙基苯基次膦酰肼铝盐热分析曲线

酰乙基苯基次膦酰肼铝盐在 251.0℃ 时失重 6.28%, 353.7℃ 时开始分解, 382.0℃ 时失重 11.74%, 482.3℃ 时开始分解迅速, 失重较明显, 549.0℃ 时失重 43.20%, 说明该化合物具有较好的热稳定性。

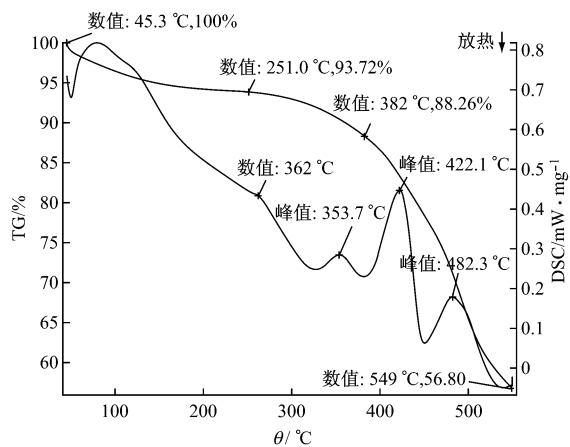


图 3 酰乙基苯基次膦酰肼铝盐的热分析曲线

#### 2.5 酰乙基苯基次膦酰肼铝盐在 PBT 树脂中的应用

将酰乙基苯基次膦酰肼铝盐 120℃ 真空干燥 2 h, 并粉碎成 300 目以上的粉末, 取不同质量份数加入 PBT 树脂中, 240℃ 下挤出成型, 制成长 150 mm, 直径 4 mm 的样条, 所测极限氧指数见表 3。

表 3 应用于 PBT 的极限氧指数

| 添加量/ % | 0    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| LOI/ % | 20.4 | 22.0 | 23.1 | 23.6 | 24.0 | 25.1 |

由表 3 可知, 将该阻燃剂添加到 PBT 树脂中, 所测得的氧指数提高不显著, 依据其 DSC 热分析图谱, 认为阻燃剂分解温度过高, 在 PBT 分解燃烧时未充分分解, 阻燃元素不能发挥作用所致。

### 3 结论

(1) 酰乙基苯基次膦酰肼铝盐的最佳工艺条件: 羧乙基苯基次膦酸与水合肼的摩尔比为 1: 1, 140℃ 下回流反应 6 h 再与铝离子成盐, 其产品得率 93.1%。

(2) 经过红外, 核磁, 元素分析等表征结果符合目标产物特征。

(3) 经 DSC 分析可知酰乙基苯基次膦酰肼铝盐分解温度大于 350℃, 具有很好的热稳定性。

(4) 由于产品的分解温度较高, 在 PBT 树脂中阻燃效果并不理想, 有望加入合适的阻燃成炭剂, 更好的发挥其阻燃性, 或能适应于更高加工温度的高分子材料阻燃改性。

### 参考文献:

- [1] Kunihik T. Polymer[J], 2000, (4): 242-247.
- [2] 李健秀, 文福姬, 王文涛. 化学世界[J], 2009, 50(6): 367-369.
- [3] 欧育湘. 中国化工信息[J], 2004(38): 2-3.
- [4] 汪朝阳, 赵耀明. 塑料[J], 2003, 32(3): 1-5.
- [5] 王新龙, 韩平. 精细石油化工进展[J], 2002, 3(6): 33-39.
- [6] 崔丽丽, 李巧玲, 韩红丽. 当代化工[J], 2007, 36(5): 512-515.
- [7] Schmitt E. Plastics Additives and Compounding[J], 2007, 9(3): 26-30.
- [8] 王彦林, 王冬军, 王玉霞. CN, 200910 180 559. 6[P], 2009.
- [9] 王冬军, 王彦林, 刁建高, 等. 化学世界[J], 2010, 51(8): 494-496.

(上接第 698 页)

- [33] Xu H Y, Zou J W, Jiang Y J, et al. J of Chromatogra A[J], 2008, 1198-1199(11): 202-207.
- [34] 李正华, 程凡圣, 夏之宁. 色谱[J], 2011, 29(1): 63-

69.

- [35] Drosos J C, Viola-Rhenals M, Vivas-Reyes R. J of Chromatogra A[J], 2010, 1217(26): 4411-4421.