



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4380—2015

辛醇-水分配系数 缓慢搅动法

Partition coefficient of 1-octanol/water—Slow-stirring method

2015-12-04 发布

2016-07-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

技术内容采用 OECD 123《Partition coefficient(1-Octanol/Water);Slow-stirring Method》。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位:中华人民共和国上海出入境检验检疫局、沈阳化工研究院测试评价中心。

本标准主要起草人:王海婷、姚丽芳、李蔚、侯松崐、李璇、朱洪坤、蔡晓峰、缪文彬。

辛醇-水分配系数 缓慢搅动法

1 范围

本标准规定了化学品的辛醇/水分配系数的缓慢搅动测定方法。

本标准适用于辛醇/水分配系数 P_{ow} 值的对数预估值为 5~8.2 之间的化学品的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 21852—2008 化学品 分配系数(正辛醇-水) 高效液相色谱法试验

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

分配系数 partition coefficient

受试物在互不相溶的两相介质中达到平衡时的浓度之比。

3.2

辛醇/水分配系数 1-octanol/water partition coefficient

P_{ow}

受试物在正辛醇-水两相介质中达到平衡时的浓度之比,以 P_{ow} 表示。 $P_{ow} = C_o/C_w$,无量纲。通常用以 10 为底的对数($\lg P_{ow}$)表示。

4 原理

通过一定时间连续的缓慢搅动,使受试物在有机溶剂(正辛醇相)和水相中的分配达到平衡,使用适用于受试物的特定分析方法测定平衡时两相中化学品的浓度,可确定化学品的分配系数。

5 试剂和材料

除另有说明外,所有试剂均为分析纯或更高纯度。

5.1 正辛醇

纯度 $\geq 99\%$

5.2 水

使用 GB/T 6682 规定的一级水。蒸馏水应经过 0.22 μm 过滤器过滤。如果使用玻璃纤维过滤器

过滤,玻璃纤维过滤器应在 400 °C 下至少烘干 3 h 放置至室温后使用。

5.3 受试物

对于无标签的受试物,或者对于放射性同位素示踪的受试物,其已知的化学组分和已含放射性同位素的化学物质,其推荐适宜的纯度至少为 99%。测定分配系数之前,应获知受试物的下述信息:

- a) 结构式;
- b) 确定受试物在水相和正辛醇相中浓度的适当的分析方法;
- c) 离子物质的离解常数;
- d) 水溶性;
- e) 非生物水解;
- f) 稳定的生物降解能力;
- g) 蒸汽压;
- h) $\lg P_{ow}$ 预估值(如可得,可以通过使用商业购买的软件和其他适宜的方法预测而得)。

6 仪器和装置

- 6.1 恒温振荡器。
- 6.2 磁力搅动器。
- 6.3 Teflon 涂层磁性搅动棒。
- 6.4 玻璃夹套搅动测试容器:容器应由惰性物质制成,推荐使用的玻璃夹套搅动器示意图参见附录 A。

基于本方法分配系数的评估和检出限的要求,不同 $\lg P_{ow}$ 下所需水相的最小体积,LOD 值, $\lg P_{ow}$ 值和水中溶解度等参数相互影响(见式(1)和式(2)),参见附录 B,其中表 B.2 是根据 $\lg P_{ow}$ 值和正辛醇/水中溶解度的比率之间的关系建立:

$$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.41 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$SR = S_{oct}/S_w \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\lg P_{ow}$ ——正辛醇/水分配系数以 10 为底的对数值;

SR ——受试物在正辛醇相和水相中的溶解度比率;

S_{oct} ——受试物在正辛醇相中的溶解度,单位为毫克每升(mg/L);

S_w ——受试物在水相中的溶解度,单位为毫克每升(mg/L)。

7 分析步骤

7.1 受试物溶液的准备

7.1.1 在两个试剂瓶中分别装入正辛醇和水,在装有正辛醇的试剂瓶中放入少量水,在装有水中的试剂瓶中放入少量的正辛醇,将两个试剂瓶在恒温振荡器中震荡 24 h,静置 12 h 分层后备用。

7.1.2 将受试物溶解于经水饱和的正辛醇。受试物的浓度不应超过其溶解度的 70%,在任意一相中的最大浓度为 0.1 mol/L。如果 $\lg P_{ow}$ 预估值超过 5,实验使用的正辛醇溶液需避免有悬浮固体。

7.2 受试物的提取与分析

7.2.1 使用合理的分析方法检测受试物。需采用萃取法测定水相和辛醇相中受试物浓度时,应测定萃取前后的回收率。

7.2.2 使用适宜的溶剂将受试物从水相中萃取出来并浓缩。

7.2.3 受试物的分配系数参考 GB/T 21852—2008 中附录 B 的计算方法或通过纯溶剂中的溶解度估算。

7.2.4 使用公认的方法确定受试物在正辛醇和水中的检出限(LOD)(信噪比为 3:1)。

7.2.5 获取分析方法的优化条件后,需从水相中移取一定体积的水样用于精确测定受试物浓度。水样的体积参见附录 B 确定,与容器容量、受试物的检出限(LOD)及溶解度相关。

7.2.6 用校准曲线定量测定受试物浓度。

7.2.7 若受试物 $\lg P_{ow}$ 的预估值超过 6,在水样萃取前,应加入一个示踪物质来确定水样萃取和预浓缩过程中受试物的损失。示踪物质的性质应与受试物的性质一致或接近。推荐使用稳定的同位素标记的同族物质,例如,全氘化的或 ^{13}C 标记的物质。

7.3 正辛醇/水体积比

1 L 的容器中使用 20 mL~50 mL 正辛醇和 950 mL~980 mL 水。容器中正辛醇层的厚度 >0.5 cm。

7.4 平衡时间

在单个反应容器中重复取样确定平衡时间。体系最少平衡 24 h 后开始取样,取样的最小时间间隔为 5 h,每次取样后,测定受试物在正辛醇和水中的浓度。以正辛醇/水的浓度比对时间做回归曲线,当回归曲线上连续四个坐标点的斜率 p 在 0~0.05 范围内,则体系达到平衡。例如,十氯双苯的 $\lg P_{ow}$ 值为 8.23,平衡时间为 144 h。

7.5 试验条件

7.5.1 反应容器为恒温装置。试验温度: $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

7.5.2 试验体系应避免光照。可在暗房进行,或者在反应容器上覆盖铝箔。

7.5.3 实验应尽可能在无灰尘环境中进行。

7.5.4 对正辛醇-水体系进行搅动直到达到平衡。

7.5.5 需至少进行 3 次试验,以获取准确的分配系数。

7.6 受试物 $\lg P_{ow}$ 的测定

7.6.1 在搅动器中加入经正辛醇饱和的水,使用移液管沿玻璃夹套搅动器的器壁将配置好的受试物的饱和醇溶液仔细缓慢加入搅动器中。需避免在两相间出现紊流混合现象。

7.6.2 打开搅动装置,缓慢增加搅动速率,控制搅动速率使正辛醇和水两相界面上产生 0.5 cm~2.5 cm 厚的漩涡。

7.6.3 体系平衡后,关闭搅动装置,待搅动装置停止后取样。正辛醇相使用 100 μL 全玻璃-金属注射针取样,记录取样体积。水相使用已知体积的分液漏斗收集,取样的最少体积参见附录 B。

7.6.4 根据受试物的性质,采用公认的方法测定两相中受试物的浓度。合适的测定方法有:分光光度法、气相色谱法和高效液相色谱法等。

8 结果计算

正辛醇/水分配系数 $\lg P_{ow}$ 按照式(3)计算:

$$\lg P_{ow} = \lg(C_o/C_w) \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C_o ——受试物在正辛醇相中的平衡浓度,单位为毫克每升(mg/L);

C_w ——受试物在水相中的平衡浓度,单位为毫克每升(mg/L)。

3 次测试结果的 $\Delta \lg P_{ow}$ 应在 ± 0.3 范围内。

9 试验报告

试验报告应包括如下内容：

a) 受试物确认信息

- 受试物本体,包括相关物理-化学性质(例:疏水性、解离常数,水溶性等);
- $\lg P_{ow}$ 估算结果(如可得);
- 与受试物的物理状态和杂质相关的其他解释信息。

b) 试验条件

- 试验温度;
- 试验开始时,两相溶剂的体积;
- 废弃两相溶剂的体积;
- 测试容器中剩余正辛醇和水的体积;
- 测试容器和搅拌条件的描述(搅拌棒和试验容器的外观,以 mm 表示的形成漩涡的高度,搅拌速率);
- 使用分析方法和分析步骤的描述;
- 取样次数;
- 水相 pH 值;
- 遇到可能发生解离的受试物所使用的缓冲溶液的叙述(缓冲溶液的组成成分、浓度和 pH);
- 重复试验的次数。

c) 结果

- 使用分析方法的重复性和灵敏度;
- 3 次 P_{ow} 测定值,标准偏差;
- 以 10 为底的对数来表示的 $\lg P_{ow}$ 的总平均值。

附 录 A
(资料性附录)

推荐的玻璃-夹套测试容器的试图

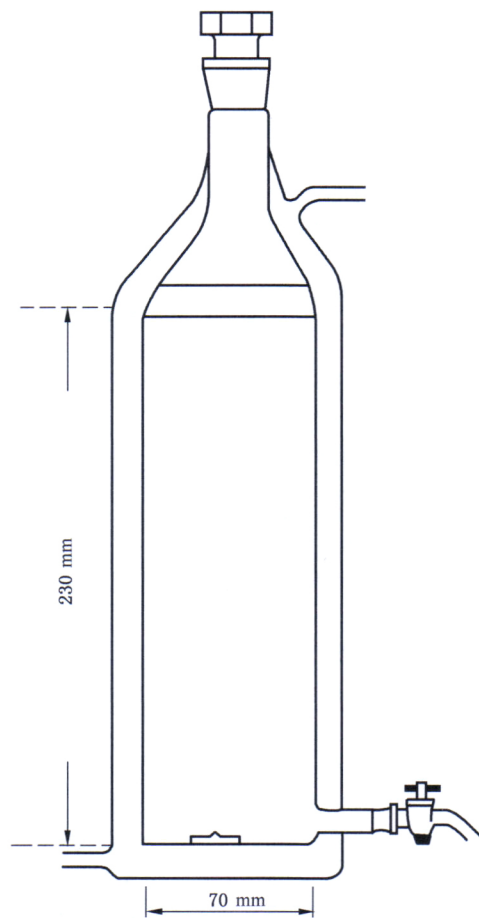


图 A.1 玻璃-夹套测试容器样图

附 录 B
(资料性附录)

不同 lg P_{ow} 值下所需水量的最小体积的表

- 假设：
- a) 单次移取水样的最大体积为水相总体积的 10%；5 次移取水样的最大体积为水相总体积的 50%；
 - b) 受试物的浓度等于 0.7 乘以溶解度。受试物的浓度越低，单次移取水样的体积越大；
 - c) 检出限测试所需的水样体积为 100 mL；
 - d) $\lg P_{ow}$ 与 $\lg S_w$ 、 $\lg P_{ow}$ 与 $SR(S_{oct}/S_w)$ 存在一定的对应关系。

表 B.1 S_w 的估算值

$\lg P_{ow}$	等式	$\lg S_w$	$S_w/(mg/L)$
4	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	0.496	3.133E+00
4.5	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	0.035	1.084E+00
5	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	-0.426	3.750E-01
5.5	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	-0.887	1.297E-01
6	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	-1.348	4.487E-02
6.5	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	-1.809	1.552E-02
7	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	-2.27	5.370E-03
7.5	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	-2.731	1.858E-03
8	$\lg S_w = -0.922 \lg P_{ow} + 4.184$	-3.192	6.427E-04

表 B.2 S_{oct} 的估算值

$\lg P_{ow}$	等式	$S_{oct}/(mg/L)$
4	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.41$	3.763E+04
4.5	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.42$	4.816E+04
5	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.43$	6.165E+04
5.5	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.44$	7.890E+04
6	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.45$	1.101E+05
6.5	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.46$	1.293E+05
7	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.47$	1.654E+05
7.5	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.48$	2.117E+05
8	$\lg P_{ow} = 0.88 \lg SR + 0.49$	2.710E+05

表 B.3 每个相质量比下水相与正辛醇相对应的质量和浓度关系

测试物质的总质量/ mg	正辛醇相质量/ 水相质量	水相质量/ mg	水相浓度/ (mg/L)	正辛醇相质量/ mg	正辛醇相浓度/ (mg/L)
1 319	526	2.501 7	2.633 3	1 317	26 333
1 686	1 664	1.012 7	1.066	1 685	33 709
2 158	5 263	0.409 9	0.431 5	2 157	43 149
2 762	16 644	0.165 9	0.174 7	2 762	55 230
3 535	52 632	0.067 2	0.070 7	3 535	70 691
4 524	166 436	0.027 2	0.028 6	4 524	90 480
5 790	526 316	0.011	0.011 6	5 790	115 807
7 411	1 664 357	0.004 5	0.004 7	7 411	148 223
9 486	5 263 158	0.001 8	0.001 9	9 486	189 713

表 B.4 对应每个受试物质 LOD 所需的水样的最小体积

单位为毫升

lg P_{ow}	水样的最小体积				
	LOD=0.001 mg/L	LOD=0.01 mg/L	LOD=0.1 mg/L	LOD=1 mg/L	LOD=10 mg/L
4	0.04 ^a	0.38 ^a	3.8 ^a	38 ^a	380 ^c
4.5	0.09 ^a	0.94 ^a	9.38 ^a	94 ^a	938 ^d
5	0.23 ^a	2.32 ^a	23.18 ^a	232 ^c	2 318 ^c
5.5	0.57 ^a	5.73 ^a	57.26 ^a	573 ^d	5 726 ^c
6	1.41 ^a	14.15 ^a	141 ^b	1 415 ^e	14 146 ^e
6.5	3.5 ^a	34.95 ^a	350 ^c	3 495 ^e	34 950 ^e
7	8.64 ^a	86.35 ^a	864 ^d	8 635 ^e	86 351 ^e
7.5	21.33 ^a	213 ^d	2 133 ^c	21 335 ^e	213 346 ^e
8	52.71 ^a	527 ^d	5 271 ^c	52 711 ^e	527 111 ^e
检出限测试所需的水样体积	100				

^a 以 1 L 玻璃夹套容器平衡时, 单次移取水样的最大体积小于水相总体积的 10%。

^b 以 2 L 玻璃夹套容器平衡时, 单次移取水样的最大体积小于水相总体积的 10%。

^c 以 5 L 玻璃夹套容器平衡时, 单次移取水样的最大体积小于水相总体积的 10%。

^d 以 10 L 玻璃夹套容器平衡时, 单次移取水样的最大体积小于水相总体积的 10%。

^e 以 10 L 玻璃夹套容器平衡时, 单次移取水样的最大体积超过水相总体积的 10%。

表 B.5 对应每组 $\lg P_{ow}$ 、 S_w 、LOD 所需的水样的最小体积

单位为毫升

$\lg P_{ow}$	S_w (mg/L)	水样的最小体积				
		LOD=0.001(mg/L)	LOD=0.01(mg/L)	LOD=0.1(mg/L)	LOD=1(mg/L)	LOD=10(mg/L)
4	10	0.01	0.12	1.19	11.9	118.99
	5	0.02	0.24	2.38	23.8	237.97
	3	0.04	0.4	3.97	39.66	396.62
	1	0.12	1.19	11.9	118.99	1 189.86
4.5	5	0.02	0.2	2.03	20.34	203.37
	2	0.05	0.51	5.08	50.84	508.37
	1	0.1	1.02	10.17	101.68	1 016.83
	0.5	0.2	2.03	20.34	203.37	2 033.67
5	1	0.09	0.87	8.69	86.9	869.01
	0.5	0.17	1.74	17.38	173.8	1 738.02
	0.375	0.23	2.32	23.18	231.75	2 317.53
	0.2	0.43	4.35	43.45	434.51	4 345.05
5.5	0.4	0.19	1.86	18.57	185.68	1 856.79
	0.2	0.37	3.71	37.14	371.36	3 713.59
	0.1	0.74	7.43	74.27	742.72	7 427.17
	0.05	1.49	14.85	148.54	1 485.43	14 854.35
6	0.1	0.63	6.35	63.48	634.8	6 347.95
	0.05	1.27	12.7	126.96	1 269.59	12 695.91
	0.025	2.54	25.39	253.92	2 539.18	25 391.82
	0.012 5	5.08	50.78	507.84	5 078.36	50 783.64
6.5	0.025	2.17	21.7	217.02	2 170.25	21 702.46
	0.012 5	4.34	43.4	434.05	4 340.49	43 404.93
	0.006	9.04	90.43	904.27	9 042.69	90 426.93
	0.003	18.09	180.85	808.54	18 085.39	180 853.86
7	0.006	7.73	77.29	772.89	7 728.85	77 288.5
	0.003	15.46	154.58	1 545.77	15 457.7	154 577.01
	0.001 5	23.19	231.87	2 318.66	23 186.55	231 865.51
	0.001	46.37	463.73	4 637.31	46 373.1	463 731.03
7.5	0.002	19.82	198.18	1 981.77	19 817.73	198 177.33
	0.001	39.64	396.35	3 963.55	39 635.47	396 354.66
	0.000 5	79.27	792.71	7 927.09	79 270.93	792 709.32
	0.000 25	158.54	1 585.42	15 854.19	158 541.86	1 585 418.63

表 B.5 (续)

单位为毫升

$\lg P_{ow}$	S_w (mg/L)	水样的最小体积				
		LOD=0.001(mg/L)	LOD=0.01(mg/L)	LOD=0.1(mg/L)	LOD=1(mg/L)	LOD=10(mg/L)
8	0.001	33.88	338.77	3 387.68	33 876.77	338 767.72
	0.000 5	67.75	677.54	6 775.35	67 753.54	677 535.44
	0.000 25	135.51	1 355.07	13 550.71	135 507.09	1 355 070.89