

图2 样品在Si柱上的色谱图  
 色谱条件见上述, 序号意义同表1。

mg级样品, 将其溶于一定体积的甲醇:水=75:25溶液中, 使其含样品量为 $10^2 \sim 10^3 \text{ ng}/\mu\text{l}$ , 然后用微量注射器准确吸取一定体积溶液进样, 如此求得校正直线, 并对每一个化合物用线性回归法求得相应方程式及其相关系数 $r$ 值( $r > 0.99$ )。

致谢 本文承蒙胡振元教授审阅, 谨致谢意。

### 参 考 文 献

- (1) T.J.Kealy, P.J.Pauson, Nature, 168, 1039 (1951).
- (2) G.Wilkinson et al., J. Am. Chem. Soc., 74, 2125 (1952).
- (3) G.Wilkinson et al., "Comprehensive Organometallic Chemistry—The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds" Vol. 4, Pergamon Press Oxford, P.475, 1982.
- (4) F.D.Popp, E.B. Moynahan, J. Org. Chem., 454, 34(1969).
- (5) J.M. Greenwood, H. Veening and B. R. Willeford, J. Organometal. Chem., 38, 345 (1972).
- (6) B.R.Willeford and H.Veening, J.Chromatogr., 251, 61(1982).

(收稿日期: 1987年7月20日)

Study on High Performance Liquid Chromatography of Aryl Ferrocenyl Methanol Compounds He Baoyi & Wu Jianping, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica

In this work the separation of 8 aryl (alkyl) ferrocenyl methanol compounds on  $C_{18}$  bonded phases and silica column has been investigated. The results show that the chromatographic behaviour of these compounds in the reversed phase HPLC is better than that in the normal-phase. A linear relation is obtained from the quantitative analysis of 6 complexes mentioned above (Correlation coefficient:  $r > 0.99$ ).

## 反相高效液相色谱法测定1-萘磺酸和2-萘磺酸的研究

林长山 张孝松 何天敬 和 玲 尹 方

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥)

1-萘磺酸和2-萘磺酸是用作生产染料、农药和药物的重要中间体, 二者常以萘为原料经磺化而制得。用这种方法生产的萘磺酸常常是其各种异构体的混和物。而某些农药和药物的生产则需要高纯度的1-萘磺酸。为此需要有一精确、简单、快速而灵敏的检测此二萘磺酸的生产控制及其工艺产品的分析方法。

已用纸色谱法<sup>(1)</sup>和薄层色谱法<sup>(2)</sup>作1-和2-萘磺酸的定性分离; 其定量测定, 有用光度法<sup>(3,4)</sup>气-液色谱法<sup>(5)</sup>和核磁共振法<sup>(6)</sup>。

借离子交换或以含水的流动相于硅胶柱上分离此二萘磺酸难于定量<sup>(7-9)</sup>。于化学键合固定相上的反相高效液相色谱法(RPHPLC)的测定更为便利<sup>(10)</sup>。其中有于流动相中加入离子对试剂, 如磷酸四丁基铵和硫酸四丁基铵<sup>(11,12)</sup>的方法; 但加入无机盐, 如硫酸钠、硫酸铵和磷酸二氢钾等<sup>(7,8,13,14)</sup>的方法似乎更佳。

本文在于借 RPHPLC 研究一种同时测定1-和2-萘磺酸的经济、可靠而灵敏的分析方法。

### 实验部分

(一) 仪器 LC-4A HPLC 色谱仪, SPD-1 型紫外-可见分光光度检测器、R-122T 型记录仪和 C-R2A 型积分仪均为日本岛津公司产品; 粒径为 5-6 $\mu\text{m}$  的 Zorbax ODS 色谱柱 (250mm $\times$ 4.6mm 内径) 为美国杜邦公司产品。

(二) 试剂与溶液 1-萘磺酸 (化学纯, 上海试剂三厂) 经酸碱滴定法间接标定后, 按下述操作步骤, 用 Zorbax ODS 制备柱 (250mm $\times$ 9.4mm 内径) 经多次进样, 每次于此化合物保留处的峰宽范围内收集经纯化的 1-萘磺酸并配制成浓度为 250 $\mu\text{g/ml}$  的 50% 甲醇水溶液。2-萘磺酸 (分析纯, E. Merck) 配制成浓度为 2.50mg/ml 的甲醇溶液, 用 50% 甲醇水溶液适当稀释成浓度为 250 $\mu\text{g/ml}$  的工作溶液。苯甲醇 (分析纯, 上海试剂一厂) 先配制成 1.00mg/ml 甲醇溶液, 继用 50% 甲醇水溶液稀释成 200 $\mu\text{g/mL}$  工作溶液。其它所用试剂均为分析纯级。

流动相为含 0.125mol/L 硫酸锂之 38% 甲醇—62% 水 (体积比) 溶液。

(三) 实验步骤 吸取经 0.45 $\mu\text{m}$  孔径之滤膜过滤过的含 1-和 2-萘磺酸及苯甲醇 (内标) 之试样溶液 20 $\mu\text{l}$ , 经进样口注入色谱柱上, 流动相流速为 0.50ml/min, 淋出液中的各组分借分光光度检测器于 220nm 处检测。试样中的此二萘磺酸的量以苯甲醇为内标用峰面积法来测定。

### 结果与讨论

#### (一) 流动相中甲醇浓度的影响

仅借甲醇-水之简单的二元流动相体系, 欲从 Zorbax ODS 柱中将 1-与 2-萘磺酸分离是困难的, 因为任何改变流动相中的甲醇浓度, 乃至将其流速降到 0.1ml/min, 此二化合物的保留也几乎完全相同。于此二元流动相体系中, 加入 0.125mol/L 硫酸锂,

研究了甲醇浓度对此二萘磺酸保留的影响 (见图 1)。当着流动相中的甲醇浓度在 30—45% 范围, 其流速为 0.5ml/min 时, 此二组分可完全分离开。

#### (二) 流动相中硫酸锂浓度的影响

选用 38% 甲醇水溶液作流动相, 分别研究了其中含不同浓度的硫酸锂、硫酸钠、磷酸二氢钾和溴化四丁基铵对 1-和 2-萘磺酸保留的影响。发现在此流动相体系中, 加入硫酸锂为佳。随着流动相中硫酸锂浓度的增

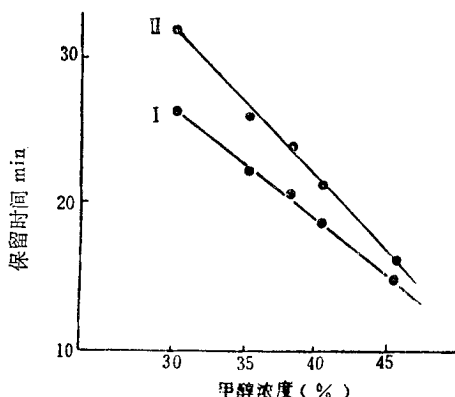
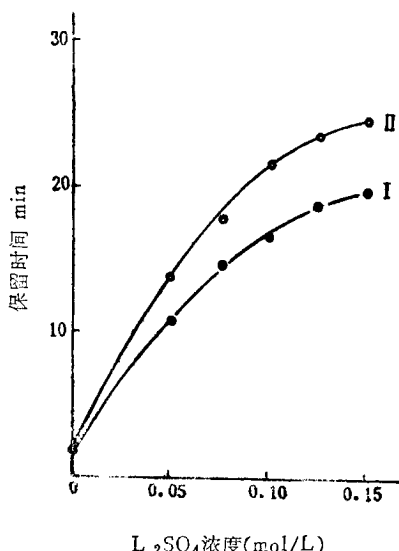


图 1 流动相中甲醇浓度的影响  
色谱柱: Zorbax ODS; 流动相: 含 0.125mol/L  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ; 流速: 0.50ml/min; 检测波长: 220nm。  
曲线: I: 1-萘磺酸, II: 2-萘磺酸。



$\text{Li}_2\text{SO}_4$  浓度 (mol/L)  
图 2 流动相中硫酸锂浓度的影响  
流动相: 38% 甲醇—62% 水溶液, 其它条件同图 1。

加, 此二组分在柱上的保留也增长(见图2), 且也使二者的峰拖尾得到有效的抑制。

(三) 色谱图与响应因子

图3是含1-和2-萘磺酸及苯甲醇的标准溶液按上述实验步骤所得的色谱分离图, 其保留时间分别是21.3, 24.9和27.2min。

用苯甲醇作内标, 以不同比例的1-萘磺酸与2-萘磺酸的混合标准溶液, 进行了二者的响应因子 ( $f'$ ) 的测定, 其结果列于表1。以二组分之保留处的信噪比(以峰高计)为2:1时, 此方法的检出限为0.4ng 1-萘磺酸和0.5ng 2-萘磺酸。

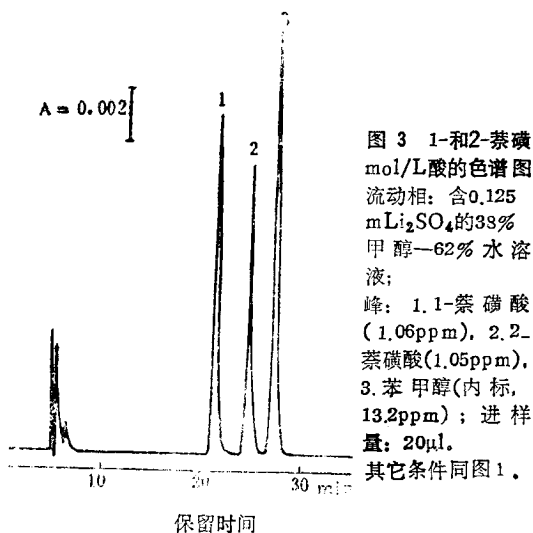


图3 1-和2-萘磺酸 mol/L 酸的色谱图  
 流动相: 含0.125 mL Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的33% 甲醇-62% 水溶液;  
 峰: 1. 1-萘磺酸 (1.06ppm), 2. 2-萘磺酸 (1.05ppm), 3. 苯甲醇 (内标, 13.2ppm); 进样量: 20μl。  
 其它条件同图1。

表1 响 应 因 子

溶液	苯 甲 醇		1- 萘 磺 酸			2- 萘 磺 酸		
	ppm	峰面积	ppm	峰面积	$f'^*$	ppm	峰面积	$f'^*$
1	13.2	52823	0.10	3411	0.1173	25.0	875591	0.1142
2	13.2	53466	0.50	17287	0.1171	25.0	892925	0.1134
3	13.2	51935	1.00	34267	0.1148	25.0	881689	0.1116
4	13.2	51515	5.00	166842	0.1170	25.0	884084	0.1104
5	13.2	54868	25.0	937030	0.1109	5.00	190000	0.1094
6	13.2	55567	25.0	924222	0.1189	1.00	37662	0.1118
7	13.2	49981	25.0	827260	0.1144	0.50	17215	0.1100
8	13.2	56609	25.0	909660	0.1117	0.10	3800	0.1069
平均值					0.115			0.111
标准偏差					0.0024			0.0023
相对标准偏差, %					2.2			2.1

\* 组分的响应因子  $f' = \frac{\text{组分量/组分峰面积}}{\text{内标量/内标峰面积}}$

表2 1-和2-萘磺酸的回收试验

溶液	1- 萘 磺 酸, %		误差* %	2- 萘 磺 酸, %		误差*, %
	加入量	测得量		加入量	测得量	
1	99.5	99.38	-0.12(2.4)	0.50	0.52	+4.0(4.0)
2	99.0	99.40	-0.40(1.2)	1.00	1.02	+2.0(3.7)
3	97.5	96.54	-0.98(0.9)	2.50	2.56	+2.4(2.2)
4	95.0	93.58	-1.5(1.0)	5.00	5.0	+1.0(1.6)
5	1.00	4.90	-2.0(1.4)	95.0	93.06	-2.0(0.8)
6	2.50	2.63	+5.2(1.7)	97.5	95.36	-2.2(1.3)
7	1.00	1.03	+3.0(2.2)	99.0	96.50	-0.5(0.6)
8	0.50	0.53	+6.0(3.1)	99.5	100.7	+0.7(0.9)

\* 括号中的值为 n=5 时相对标准偏差

### (四) 回收试验与试样分析

取不同比例的1-与2-萘磺酸并加有苯甲醇作内标的混合溶液,进行了回收试验,所得结果列于表2。在同时测定此二萘磺酸时,主成分的回收率在98.8—100.7%之间,而次成分的回收率在98—106%之间。

用本方法对某工厂所生产的分别用作农药和染料中间体的1-萘磺酸和2-萘磺酸的工艺产品进行了5次分析(试样溶液按其标准溶液的配制方法配制)。其平均值是66.9% 1-萘磺酸和2.27% 2-萘磺酸,相对标准偏差分别为0.63%和3.4%;另一为63.9% 2-萘磺酸和4.91% 1-萘磺酸,其相对标准偏差分别为0.59%和3.6%。

### 参 考 文 献

(1) C.Prandi, Int. Symp. Chromatogr. Electrophoresis, 5th, 1963 (Pub., 1969), 565; C.A., 72, 74527p (1970).

(2) J.Franc et al., J. Chromatogr., 119, 616 (1976).

(3) G.Wirizing, Z. Anal. Chem., 216, 323 (1966).

(4) D. Hamibalova et al., J. Chromatogr., 320, 185 (1985).

(5) В.А.Козлов и др., Изв. Высш. Учб. Эавед., Хим. и Хим. Технол., 15(1), 81 (1972); С. А., 76, 161998r (1972).

(6) 真下清, 和井内彻, 分析化学(日), 23, 750 (1974).

(7) P. Jandera et al., Chromatographia, 13,

485 (1980).

(8) P.Jandera and J. Churacek, J. Chromatogr., 197, 181 (1983).

(9) U.Streule and A.V.Wattenwyl, Chromatographia, 12, 25 (1979).

(10) D.M.Marmion, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 61, 668 (1978).

(11) C.Prandi and T.Venturini, J. Chromatogr. Sci., 19, 308 (1981).

(12) P.Jandera, et al., J. Chromatogr., 262, 121 (1983).

(13) S.Husain et al., J. Chromatogr., 354, 498 (1986).

(14) H.Grossenbacher, et al., J. Chromatogr., 360, 219 (1986).

(收稿日期: 1987年7月13日)

**On the Determination of 1-Naphthalenesulphonic Acid and 2-Naphthalenesulphonic Acid by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography** Liu Changshan, Zhang Xiaosong, He Tianjing He Ling & Yin Fang, Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui

The conditions for the separation and simultaneous determination of 1-naphthalenesulphonic acid and 2-naphthalenesulphonic acid from a Zorbax ODS column (250mm×4.6mm bore) using methanol-water solutions containing inorganic salts as mobile phases were studied. These two compounds can be separated by elution with a 38% methanol-62% water (V/V) solution containing 0.125mol/L lithium sulphate and detected by spectrophotometer at 220nm. Benzyl alcohol was used as internal standard. The absolute detection limits were 0.4 and 0.5ng for 1- and 2-naphthalenesulphonic acids, respectively.

(上接 282 页)

渍于经含氢硅油去活的毛细管柱。静态涂渍后柱子经100℃左右加热1小时进行交链。图6是交链OV-1色谱柱分离180—500℃烷烃馏分的色谱图。交链固定液也常用于制备厚液膜的色谱柱,图7是交链OV-1厚液膜色谱柱用于轻质气态烃的分离。

### 参 考 文 献

(1) C.L. Woolley, J.HRC&CC, 6, 329 (1984).

(2) V.Pretorius and D.H.Desty, J.HRC&CC,

4, 122 (1981).

(3) 孙加和、林瑞芳, 色谱, 2, 65 (1985).

(4) P.Sandra et al., J.HRC&CC, 4, 411 (1981).

(5) W.Bertsch et al., J.HRC&CC, 5, 432 (1982).

(6) J.Buijten et al., J.Chromatogr., 283, 341 (1984).

(7) B.W.Wright, P.A.Peaden et al., J.Chromatogr., 243, 17 (1982).

(8) 孙加和等, 全国第二届毛细管色谱报告会文集, P. 59, 193

(9) 顾佩英、王昌时、陆婉珍, 分析化学, 2, 85 (1985).

(收稿日期: 1987年2月2日)