

文章编号: 1006-6144(2008)02-0145-04

# 1-萘甲膦酸改性氧化锆固定相分离芳胺类化合物的色谱性能研究

张淑琼<sup>1,2</sup>, 李 焯<sup>2</sup>, 邹凤平<sup>3</sup>, 余琼卫<sup>\*2</sup>, 冯钰琦<sup>2</sup>

(1. 长江师范学院化学与环境科学系, 重庆涪陵 408003; 2. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072; 3. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉 430074)

**摘 要:** 研究了一些芳胺类化合物在 1-萘甲膦酸改性氧化锆固定相上的色谱行为。分别考察了流动相中甲醇含量、缓冲液 pH 值和离子强度等对芳胺类化合物色谱保留的影响, 并对这类化合物在该固定相上的保留机理进行了探讨。研究结果表明, 芳胺类化合物在该固定相上表现出反相和阳离子交换的混合保留模式。以 pH 10.1 的 Tris-甲醇(60/40, V/V) 溶液为流动相, 在 1-萘甲膦酸改性氧化锆固定相上成功分离了间苯二胺、邻甲苯胺、N-甲苯胺、对硝基苯胺、邻硝基苯胺和 -甲萘胺 6 种芳胺类化合物。

**关键词:** 芳胺类化合物; 1-萘甲膦酸; 氧化锆

**中图分类号:** O657.7      **文献标识码:** A

芳胺类化合物是常用的化工原料或中间体, 也是常用的化学试剂和染发剂中的主要成分, 属常见的环境污染物, 并具有致癌作用, 因此对该类化合物的分离分析研究具有重要的现实意义。芳胺类化合物的分析方法主要有气相色谱法<sup>[1-4]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[5]</sup>、毛细管电泳<sup>[6]</sup>、电色谱<sup>[7]</sup>和高效液相色谱法等。其中高效液相色谱法主要采用硅胶基质的色谱填料<sup>[8-12]</sup>。

近年来, 氧化锆因其具有机械强度高、耐高温、化学稳定性好及 pH 适用范围宽(pH 1~14) 等特点, 具有分离碱性化合物的潜力。因此, 本文以自制的 1-萘甲膦酸改性氧化锆(NMPA-Z) 固定相为色谱填料, 在高 pH 值流动相条件下, 较好地实现了间苯二胺、邻甲苯胺、N-甲苯胺、对硝基苯胺、邻硝基苯胺和 -甲萘胺 6 种芳胺类化合物的分离。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

高效液相色谱系统由大连依利特 P200 型高压恒流泵、依利特 2000 型紫外可变波长检测器、Rheodyne7125 高压进样阀(美国)和依利特 Echrom98 色谱工作站组成。Delta320-S pH 计(梅特勒仪器公司, 上海), 使用前用标准缓冲溶液校正。

间苯二胺(中国医药集团上海化学试剂公司), 邻甲苯胺(北京双环化学试剂厂), N-甲苯胺(上海试剂一厂), -甲萘胺(上海泗联化工厂), 对硝基苯胺和邻硝基苯胺(上海化学试剂总厂所属上海试剂三厂)。试剂皆为分析纯, 水为二次蒸馏水。

### 1.2 1-萘甲膦酸改性氧化锆固定相(NMPA-Z)的制备

取 2.2 g 1-萘甲膦酸二乙酯于 100 mL 于圆底烧瓶中, 加入 40 mL 浓盐酸, 搅拌回流反应 12 h, 冷却, 抽滤, 用二次水充分洗涤, 70 °C 烘箱干燥 12 h 后得产物 1-萘甲膦酸(1-naphthylmethylphosphonic Acid,

收稿日期: 2007-06-27      修回日期: 2007-10-08

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(NCET-05-0616); 国家自然科学基金(No. 20475040)

\*通讯联系人: 余琼卫, 女, 讲师, 从事分离介质的研究。

NMPA)。将 1-萘甲膦酸转入 250 mL 圆底烧瓶中,加入 100 mL 异丙醇,超声至固体全部溶解,加入 8.1 g 氧化锆(Z)微球,搅拌回流反应 12 h,冷却,在室温下静置 12 h 后抽气过滤,依次用二次水、甲醇、丙酮多次洗涤,于 80 °C 下真空干燥过夜,最后得产物 1-萘甲膦酸改性氧化锆固定相(NMPA-Z)。然后将 NMPA-Z 以异丙醇匀浆,甲醇做顶替剂,在 6 000 psi 下装入不锈钢柱(150 ×4.6 mm i. d.)。

### 1.3 色谱分析条件

色谱柱为自制的 1-萘甲膦酸改性氧化锆(NMPA-Z)柱(150 ×4.6 mm i. d.);流动相为甲醇-水或甲醇-缓冲溶液,使用前用 G4 砂芯漏斗过滤,超声脱气 5 min;流速为 1.0 mL ·min<sup>-1</sup>;试样用甲醇溶解,浓度约为 0.5 ~ 5 mmol L<sup>-1</sup>;检测波长为 254 nm;死时间用甲醇测定;进样体积通常为 2.0 μL。所有的色谱测定在 13 ±3 °C 下进行,样品至少重复测定两次。缓冲溶液用 HAc(pH < 7.0)和 Tris(pH > 7.0)配制,如果未经特别说明,文中所指的浓度和 pH 值均对缓冲溶液而言。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲醇含量对芳胺类化合物保留值的影响

以不同体积比的甲醇-水为流动相,考察了甲醇含量对芳胺类化合物保留值的影响,结果如图 1 所示。由图可见,6 种芳胺类化合物的保留值均随甲醇含量增加而下降,并且容量因子的对数值 logk 与流动相的组成均呈良好的线性关系,相关系数几乎都在 0.99 以上,说明芳胺类化合物在 NMPA-Z 固定相上的保留行为以疏水作用为主。间苯二胺的相关系数偏离 1 稍远,说明芳胺类化合物在 NMPA-Z 柱子上还存在其他保留机理。

### 2.2 离子强度对芳胺类化合物保留值的影响

以甲醇-缓冲溶液(70/30, V/V)作流动相,在缓冲溶液中分别加入 15、25、35、65 mmol L<sup>-1</sup> 氯化钠,考察了离子强度对芳胺类化合物在 NMPA-Z 上保留的影响,结果如图 2 所示。芳胺类化合物的保留随缓冲液中盐浓度的增加略有降低,但所得直线的斜率却远远偏离理论值-1。由此说明,芳胺类化合物在 NMPA-Z 柱子上存在强的疏水作用和弱的离子交换作用混合模式保留机理。

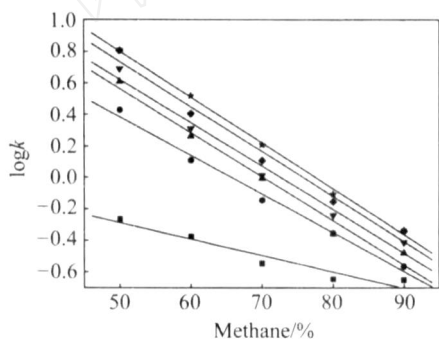


图 1 甲醇的体积分数对芳胺类化合物保留值的影响

Fig.1 Effect of methanol volume fraction in mobile phase on the retention of aromatic amines on NMPA-Z

· *m*-phenylene diamine; · *o*-toluidine; · *N*-toluidine; · *p*-nitroaniline; · *o*-nitroaniline; · *m*-nitroaniline.

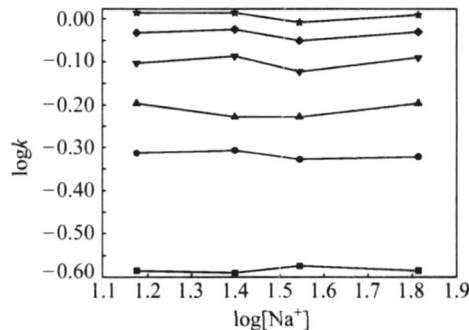


图 2 流动相的离子浓度对芳胺类化合物保留值的影响

Fig.2 Effect of mobile phase ionic strength on the retention of basic compounds

Mobile phase: methanol-5 mmol ·L<sup>-1</sup> acetate buffer (70/30, V/V), containing 15, 25, 35, 65 mmol ·L<sup>-1</sup> NaCl, pH 4.1; the solutes are the same as in Fig. 1.

### 2.3 pH 值对芳胺类化合物保留值的影响

以不同 pH 值的甲醇-缓冲溶液(70/30, V/V)作流动相,考察了缓冲溶液的 pH 值对芳胺类化合物保留值的影响,结果如图 3 所示。由图可知, pH 值对芳胺类化合物的保留影响很大,在 pH 2 时,间苯二胺、邻甲苯胺、*N*-甲苯胺和 *m*-甲苯胺几乎被完全质子化,与固定相之间疏水作用弱导致保留值低;对硝基苯胺和邻硝基苯胺与 NMPA-Z 固定相之间存在电荷转移作用,保留值较高。在 pH 4.1 时,间苯二胺、邻甲苯胺、*N*-甲苯胺以正离子和分子状态共存,与固定相之间既有离子交换作用又有疏水作用,因而保留达到最大。间苯二胺、邻甲苯胺、*N*-甲苯胺在 pH 4 ~ 12 时,对硝基苯胺、邻硝基苯胺、*m*-甲苯胺在 pH 8 ~ 12 时,

溶质去质子化导致离子交换作用迅速减弱,虽然疏水作用增强,但不能弥补离子交换作用的减弱,导致溶质的保留稍有减弱。

#### 2.4 芳胺类化合物在 NMPA-Z 固定相的分离

在高 pH 值流动相下,芳胺类化合物在 NMPA-Z 固定相上的保留以疏水作用为主。图 4 为芳胺类化合物在 NMPA-Z 固定相上的色谱分离图,在 pH 10.1 条件下,间苯二胺、甲苯胺、N-甲苯胺、对硝基苯胺、邻硝基苯胺和 -甲苯胺呈分子状态相互分离。

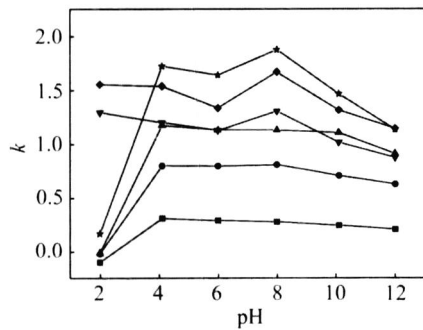


图3 流动相 pH 值对芳胺类化合物保留值的影响  
Fig.3 Effect of mobile phase pH on the retention of basic compounds  
the solutes are the same as in Fig.1.

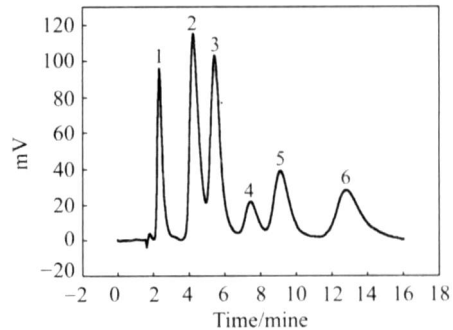


图4 芳胺类化合物在 NMPA-Z 固定相的分离图  
Fig.4 Separation of basic compounds on NMPA-Z  
1. *m*-phenylene; 2.  $\sigma$ -toluidine; 3. *N*-toluidine; 4. *p*-nitroaniline; 5.  $\sigma$ -nitroaniline; 6. -naphthylamine.

### 3 结论

1-萘甲膦酸改性氧化锆固定相是一种新的氧化锆色谱固定相,芳胺类化合物在该固定相上除了疏水作用外,还存在离子交换即双重保留机理。在大多数流动相条件下,离子交换作用对生物碱保留的贡献很小,疏水作用在溶质的保留中占主导地位。在高 pH 值流动相条件下,6 种芳胺类化合物在该固定相上实现了良好的分离。

#### 参考文献:

- [1] Dalane M, Skaping G. *Chromatogr. [J]*, 1985, **331** (2) :321.
- [2] PENG Chao-pan (彭超盼), DENG Sui-xing (邓穗兴), WU Yu-luan (吴玉奎). *Journal of Instrumental Analysis (分析测试学报) [J]*, 2000, (19) :79.
- [3] JIANG Hong (蒋 闯), WANG Hua-ding (王华鼎). *Anhui Chemical Industry (安徽化工) [J]*, 2002, **1** :45.
- [4] ZUO Ping (左 萍), WANG Xi-r-yu (王新豫). *Inspection and Quarantine Science (检验检疫科学) [J]*, 2003, **13** (5) :45.
- [5] BO Yan-gang (卜延刚), WEN Zhi-hai (温志海), ZHAN Chun-rui (占春瑞), WANG Shu-Fen (王淑芬), LI Yan-xia (李艳霞). *Jianxi Chemical Industry (江西化工) [J]*, 2004, **4** :151.
- [6] JIAN Hong-li (蒋红丽), GOU Gai-xian (苟改先), LIU Hong-li (刘红丽). *Chin. J. Public Health (中国公共卫生) [J]*, 1999, **15** (3) :232.
- [7] WANG Yuan-chao (王园朝), ZENG Zhao-rui (曾昭睿), GUAN Na (管 娜), FU En-qing (傅恩琴), CHENG Jie-ke (程介克). *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学) [J]*, 2002, **30** (2) :227.
- [8] LI Jin-chang (李金昶), ZHOU Ji-zhou (周济舟), XIN Ji-hua (辛暨华), CHU Ying (褚 莹), YU Yan-chun (于艳春), SHENG You-shan (盛有山). *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学) [J]*, 2003, **31** (2) :167.
- [9] YANG Yan-hong (杨燕红), LIANG Miao-ling (梁妙玲), XIAO Qian (肖 前). *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学) [J]*, 2000, **28** (1) :77.
- [10] Fijalek Z, Baczynski E, Piwonska A. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis [J]*, 2005, **37** (5) :913.
- [11] CAI Yure (蔡玉娥), CAI Yar-qi (蔡亚岐), MOU Shi-fen (牟世芬), LU Yi-qiang (鲁毅强). *Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析实验室) [J]*, 2005, **24** (9) :55.
- [12] Li L S, Da S L, Feng Y Q. *Analytical Letters [J]*, 2004, **37** (13) :2805.

# Retention Behavior of Some Aromatic Amines on 1-naphthylmethylphosphonic Acid Modified Zirconia Composite Stationary Phase for Liquid Chromatography

ZHANG Shu-qiong<sup>1,2</sup>, LI Ting<sup>2</sup>, ZOU Feng-ping<sup>3</sup>, YU Qiong-wei<sup>\*2</sup>, FENG Yu-qi<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Environment Science, Yangtze Normal University, Fuling, Chongqing 408003;

2. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072;

3. Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

**Abstract :** The high performance liquid chromatographic behavior of some aromatic amines was studied on zirconia stationary phase modified by 1-naphthylmethylphosphonic acid. The effect of methanol content, ionic strength and pH in mobile phase on their chromatographic behavior was investigated. The retention mechanism of aromatic amines on the stationary phase was elucidated. The results indicate that both hydrophobic and cation-exchange interactions contribute to the retentions of aromatic amines under most chromatographic conditions. The better separation selectivity on the new stationary phase may be contributed from the Lewis acid-base interaction between the solutes and the residual Lewis acid sites on the stationary phase.

**Keywords :** Aromatic amines; 1-naphthylmethylphosphonic acid; Zirconia

## 欢迎购买《邮票上的杰出科学家》等论著

- 1.《邮票上的光谱学和化学史》,周开亿等编,《科学出版社》1991年出版,16开,158页,每册10元。
- 2.《邮票上的化学、光学和光谱学史》,周开亿主编,《光谱实验室》2006年第1期彩色抽印本(收藏本),16开,64页,每册30元。买3送1。
- 3.《邮票上的科学家——佼佼者之路》,周开亿主编,《光谱实验室》2007年第1期彩色抽印本(珍藏本),16开,196页,每册70元。买3送1。
- 4.《邮票上的杰出科学家》,周开亿主编,《光谱实验室》2008年第1期彩色抽印本(珍藏本),16开,240页,每册90元。买5送1。

以上各书售价中均含邮资费。

联系地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,邮编:100095