

3. 试样分析和氢化反应跟踪

作者用上述方法对不同厂家生产的 1, 5-萘二酚进行含量测定。美国 Serva 公司的产品的含量为 98.07%；英国 Koch-Light 公司产品的含量为 99.00%；同济医科大学产品含量为 96.77%，5-羟基萘满酮的含量为 97.29%。

为了使 DOP 尽可能转化完全，增加 HOT 的产率，控制氢化程度，尽量避免副产品产生，作者用 HPLC 方法对氢化反应进行跟踪。实验表明，随着反应的进行，在 HPLC 上  $S_{HOT}/S_{DOP}$  逐渐增大，当这个比值恒定或 DOP 的峰消失时，即可停止反应。二次跟踪反应得到的 1, 5-萘二酚的转化率均在 98% 以上。用 HPLC 法跟踪氢化反应，操作简便，样品不需预处理，只要将取出的样品酸化、定容、过滤，即可进样分析。因此，反相高效液相色谱法既是测定 DOP 和 HOT 的灵敏、快速、准确的分析方法又是跟踪 DOP 氢化反应的有效手段。

参 考 文 献

(1) Grace Kung-Jou Chao, Joseph C. Sutoni. *J.Chromatogr. Sci.*,20(9),436 (1982).  
 (2) C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared Spectra". Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis, (1),P.1113A, 1970.  
 (3) Ibid.[2],p.14D.  
 (4) C.J. Pouchert, "The Aldrich Library of NMR Spectra." Edition II. Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis,(1),P.911C.

(5) Ibid. [2],P16B.

(收稿日期: 1989年8月24日)

The Determination of 1, 5-Dihydroxynaphthalene and 5-Hydroxy-1-Tetralone by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography Tian Shixiong, Wang Tao, Wang Zheng, Song Hongping, Yu Fei. Department of Pharmacy, Tongji Medical University, Wuhan, 430030

A reversed phase high performance liquid chromatographic method was developed for the separation and simultaneous determination of 1,5-dihydroxynaphthalene (DOP) and 5-hydroxy-1-tetralone (HOT). The column (ODS 150 × 4mm, 5μ) was eluted with 1:1 of methanol and water solution (containing 1% acetic acid) at 0.5ml/min as mobile phase and acetophenone as internal standard. The fractions were monitored by UV-detector at 317nm. Good linearities were obtained in the range of 0.02-0.4 μg for DOP (γ=0.999) and 0.04-0.8 μg for HOT (γ=0.999). The detection limits of the two compounds were found to be 1 ng and 3 ng respectively. The average recoveries were 100.2% (DOP) and 98.38% (HOT) respectively. The results were satisfactory for the quantitative determination and the control of the catalytic hydrogenation of DOP.

金属螯合物薄层色谱法分离测定  
化探样品中的汞、铜、锌、镉、钴、镍

赵芳石 杨俊全 朱玉蝉

(长春地质学院, 130026)

目前，薄层色谱法 (TLC) 多用于有机物的分离、测定及制备，在无机分析中应用较

少<sup>(1)</sup>。将 TLC 推广到地质样品分析中，特别是野外找矿的分析工作，有较大的应用价值。

本文探讨了在不同 pH 条件下氯仿萃取 Hg、Cu、Zn、Cd、Co、Ni 混合离子与双硫脲的螯合物, 达到预分离富集的目的<sup>(2)</sup>。之后将不同 pH 时所萃取的螯合物, 在掺有不同离子试剂板上展开, 可获较大  $\Delta R_f$  值<sup>(3)</sup>, 从而建立了化探样品的 TLC 分析方法。方法具有灵敏、快速、易于普及等优点。

## 实验部分

(一) 试剂 标准储备液均为 1mg/ml; 工作液为 20 $\mu$ g/ml; 硅胶 G 化学纯 (青岛海洋化工厂); 甲苯、氯仿、无水 NaAc、NH<sub>4</sub>Ac 均为分析纯。

(二) 涂板 2g 硅胶 G 加 0.05g NaAc (或 NH<sub>4</sub>Ac) 加 6ml 水, 涂于 10 $\times$ 20cm<sup>2</sup> 玻璃板上, 晾干, 于 105-110 $^{\circ}$ C 活化 1 小时, 储于干燥器中。

(三) 薄层分离 取工作液 1.00ml (根据最低检测限, 点样体积中各离子分量不应小于 0.02 $\mu$ g), 于 pH 2.0 及 9.0 时分别用 1.00 ml 1% 双硫脲氯仿萃取之。分别取 pH 2.0 及 9.0 时萃取液 2.5  $\mu$ l, 点于掺有 NaAc 及 NH<sub>4</sub>Ac 板上, 以甲苯为展开剂, 上行展开 15 分钟, 前沿 10.5cm。在同一板上与标准进行目视比色, 确定各离子含量。

## 结果与讨论

### (一) 分离条件的选择

TLC 用于化探样品分析时, 当确定固定相为硅胶 G, 其分析结果优劣, 主要取决于展开剂、涂板厚度的掺入离子试剂的选择等。

结果应由斑点分离程度 (即  $\Delta R_f$  之大小)、

斑点集中程度、清晰程度、拖尾程度等判断。

1. 展开剂的选择 因为采用了硅胶 G 板, 又考虑金属双硫脲螯合物的溶解性, 通过实验选择甲苯作展开剂。

2. 薄层板硅胶 G 涂渍厚度的选择 涂层厚度直接影响分离效果、重现性、最低检测量和分析时间。鉴于涂层厚度测量的困难和不准确性, 我们采用在一定面积的板上改变涂渍硅胶 G 重量的方法。选择在 10 $\times$ 20cm<sup>2</sup> 板上涂 2g 硅胶 G 这一适宜厚度。

3. 掺入离子试剂及最佳量的选择 在 2g 硅胶 G 中分别加入 0.025 及 0.05g NaAc (或 NH<sub>4</sub>Ac), 可能因为盐析效应而改变了  $\Delta R_f$  值; 加入 0.05g 时可完全消除拖尾现象。故选择离子试剂加入量为 0.05g。

4. 不同 pH 条件下萃取液中各离子的分离结果见表 1 由表 1 可见, pH 为 9.0 的萃取液在掺有 NH<sub>4</sub>Ac 的板上分离效果较好。对于 pH 为 2.0 的萃取液, 其中有少部分 Zn<sup>2+</sup> 被萃取, 在掺有 NH<sub>4</sub>Ac 的板上,  $R_{f_{Zn}}$  和  $R_{f_{Hg}}$  比较接近, 相互干扰。而在掺有 NaAc 的板上  $R_{f_{Zn}}$  和  $R_{f_{Hg}}$  相差较大; 因此, pH 为 2.0 的萃取液选用掺有 NaAc 板, 有利消除 Zn 对 Hg 的影响。

5. 最低检出量 对于同一混合离子的萃取液 (各离子浓度均为 40 $\mu$ g/ml), 以不同体积点板, 当点样量小于 0.5  $\mu$ l 时, 难以准确判断含量, 故最低检测量定为 0.02 $\mu$ g。

6. 共存离子干扰及消除 实验证明同一数量级 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 与双硫脲显色灵敏度极低。Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup> 等可先沉淀分离, 故无干扰。

表 1 不同酸度萃取液在不同离子试剂板上的  $R_f$  值表 (20 $^{\circ}$ C, 展开剂为甲苯)

2g 硅胶 G 加入 0.05g 离子试剂	$R_f$ 离子 萃取 pH	Hg	Cu	Zn	Cd	Co	Ni	极差 R	$R_f$ 值的标准 偏差 s
		NaAc	2.0	0.73	0.60				
	9.0			0.51	0.12	0.36	0.55	0.43	0.19
NH <sub>4</sub> Ac	2.0	0.67	0.51					0.16	0.11
	9.0			0.62	0.15	0.30	0.48	0.57	0.21

(二) 分析应用及分离测定的重现性 结果见表2。

采用以上选择的最佳条件, 对化探样品分析

表2 化探样品分析标准偏差及变异系数

组分浓度 ppm	测定序号											$\bar{x}$	s	CV%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11			
Zn	10	10	9	9	12	10	10	10	12	10	12	10.4	1.1	10.6%
Cu	15	15	17	13	14	13	15	15	17	15	11	14.5	2.0	13.8%
Co	0.5	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.53	0.047	8.9%
Ni	1.0	0.8	0.9	0.8	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	0.8	1.0	0.92	0.087	9.4%

条件: 20℃, 展开剂为甲苯, pH=2.0 萃取液, 用掺有 NaAc 的板; pH=9.0 萃取液, 用掺有 NH<sub>4</sub>Ac 的板。

参 考 文 献

- (1) A. 茨拉脱坎斯, R.E. 卡爱塞等, 《高效薄层色谱》, 上海科学技术出版社, P.1-7, 1984.
- (2) 张国莹等, 第四次全国色谱学术报告会文集, 中国化学会, P.430, 1983.
- (3) 奥.米克斯, 《色谱及有关方法的实验手册》, 机械工业出版社, 北京, P.423-448, 1986.

(收稿日期: 1989年7月6日)

The Determination of Cu, Hg, Zn, Cd, Co and Ni in Samples from Chemical Exploration by Means of Thin-Layer Chromatography of the

Chelates Zhao Fangshi, Yang Junquan and Zhu Yuchan, *Rock-Mineral Analysis & Geochemistry Department, Changchun University of Earth Science, 130026*

The application of thin-layer chromatography for chelates of samples from chemical exploration is discussed. Sample solutions were extracted with diphenyl thiocarbazon at both pH 2 and 9. The extracts were analyzed on 10 × 20 cm glass plate coated with silica gel containing NaAc or NH<sub>4</sub>Ac with toluene as developer. The optimum condition was determined. The interference and its elimination has been investigated. The detection limit was 0.02μg. Coefficients of variation for Cu, Zn, Co and Ni were 13.8%, 10.6%, 8.9% and 9.4% respectively.

应用等速电泳测定人血清唾液酸的含量

朱冠梅 马孔阜

(浙江省中医院肺功能研究室, 杭州, 310006)

唾液酸 (Sialic acid) 即 N-乙酰神经氨酸 (NANA) 是多种多糖粘蛋白及糖蛋白与某些脂类的组分之一, 是这些物质发挥生物效应的重要功能部分, 与细胞间的接触抑制、细胞的癌变及肿瘤的消长情况有密切的关系。可作为癌症的标

志物之一, 受到临床的重视。本文用等速电泳 (ITP) 测定了健康人及多种恶性肿瘤患者血清 NANA 的含量, 临床评价较好。