

液相色谱测定有机二酸

No.LC-034

摘要： 本文采用离子排阻和紫外检测对五种水溶性有机二酸进行测定。经色谱条件优化，5种有机二酸的相关系数在0.999以上，最低检测限在3.37 ~ 7.89 $\mu\text{g/mL}$ 之间，保留时间相对标准偏差为0.482% ~ 0.556%，峰面积相对标准偏差为0.880% ~ 1.414%之间。

关键词： HPLC分析 有机二酸

利用硝酸氧化环己醇生产己二酸的过程中,存在大量的副产物,主要有戊二酸、丁二酸等,工艺脱出这些副产物需及时测定其含量,传统的测定方法是利用电位滴定法,但其只能测定有机二元酸的总含量,低含量的二元酸产品测定不准确,且不能对样品中各种二元酸分别进行测定。

本文尝试用液相色谱法对这些副产物进行分离和测定。有机酸的液相分离可以采用离子交换法、反相色谱法和离子排阻法。因为欲检测的几种有机二酸有较好的水溶性,所以本次试验选择离子排阻法进行分离。有机酸的检测方法有紫外检测和电导检测。电导检测与柱后缓冲结合,可减少背景干扰,提高检测灵敏度,但操作较复杂,不适合生产流程的监控。本次根据实验的具体应用目标,选择了简便的紫外检测法进行检测。

■ 实验部分

1、仪器与试剂

LC-20ADvp \times 1 (流动相输液泵), SIL-20AC (自动进样器), CTO-20AC (柱温箱), SPD-20AV (紫外可见检测器), CBM-20A (系统控制器), LCsolution (色谱工作站), 丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸为和光公司一级品。

高氯酸为优级纯试剂

2、分析条件

流动相: 5mM HClO₄水溶液

流 速: 1.5ml/min

进样体积: 10 μL

色 谱 柱: Shim-pack SCR-102H

(8.0mmL.D. \times 300mmL.) 2根

柱 温: 60 $^{\circ}\text{C}$

检测波长: 205nm

3、标准品溶液的配制及样品前处理

分别称取丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸10mg,用水定容至10mL,配置成1000 $\mu\text{g/mL}$ 的混标溶液,再用水稀释成100 $\mu\text{g/mL}$ 、50 $\mu\text{g/mL}$ 的混标溶液。

称取20mg的样品,用水定容于10mL的容量瓶中,超声5min,0.45 μm 膜过滤后,直接进样。

■ 结果与讨论

1、线性范围及检出限

分别配置浓度为50 $\mu\text{g/mL}$, 100 $\mu\text{g/mL}$, 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的5种有机二酸的混合标准溶液,按1.2中的分析条件进行测定(标准谱图见图1),以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制工作曲线,回归方程及相关系数见表1.以信噪比S/N=3计算5种有机二酸的检测限见表1.结果表明:在此范围内,线性关系良好,相关系数均达到了0.999以上。

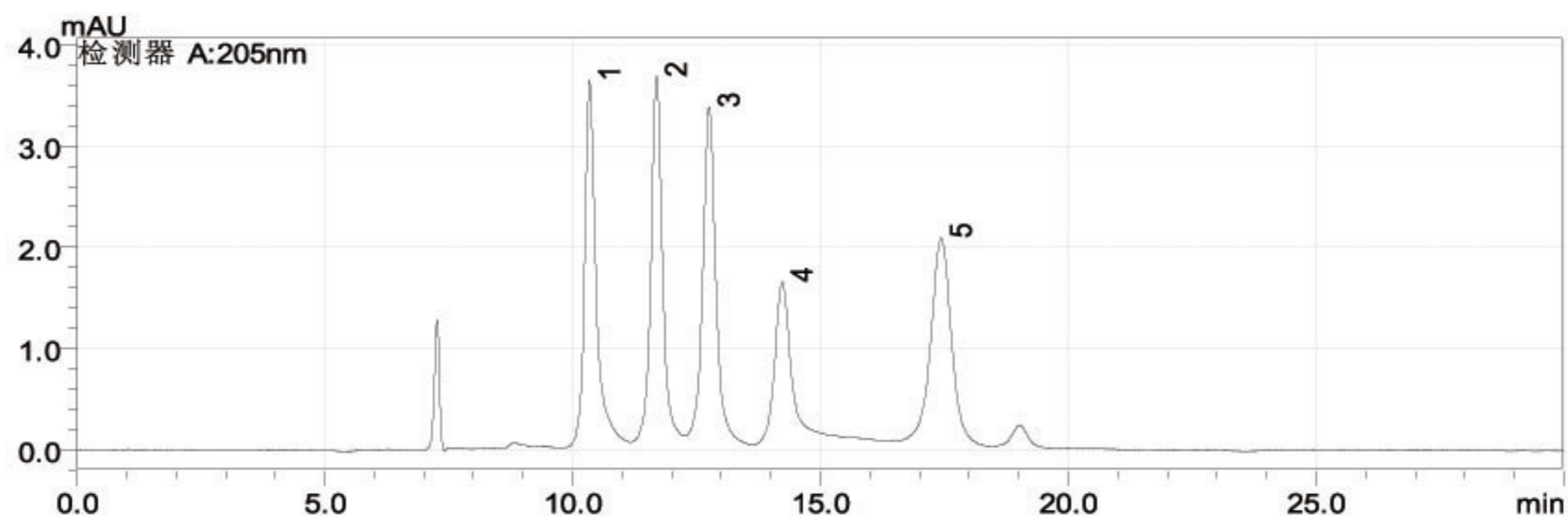


图1 100 µg/mL的标准品色谱图

表1 五种有机二酸的工作曲线与检测限

序号	化合物名称	保留时间	回归方程	相关系数	检测限 (µg/mL)
1	丙二酸	10.336	$Y=586.37X+1012.59$	0.9997	3.41
2	丁二酸	11.687	$Y=560.13X+2229.50$	0.9996	3.37
3	戊二酸	12.749	$Y=624.87X+1951.16$	0.9998	3.70
4	己二酸	14.223	$Y=615.84X+1231.76$	0.9996	7.89
5	庚二酸	17.430	$Y=503.44X+751.67$	0.9999	6.12

2、精密度试验

100 µg/mL的混合标样连续测定6次，考察方法的精密度。保留时间和峰面积的RSD%结果如表2所示。

表2 五种有机二酸的重现性

组分名	保留时间 RSD(%)	峰面积 RSD(%)
丙二酸	0.556	1.156
丁二酸	0.541	1.414
戊二酸	0.532	1.360
己二酸	0.511	0.910
庚二酸	0.482	0.880

3、实际样品分析结果

按照本方法测定工业产品己二酸，得到的谱图如图2，分析结果见表3；

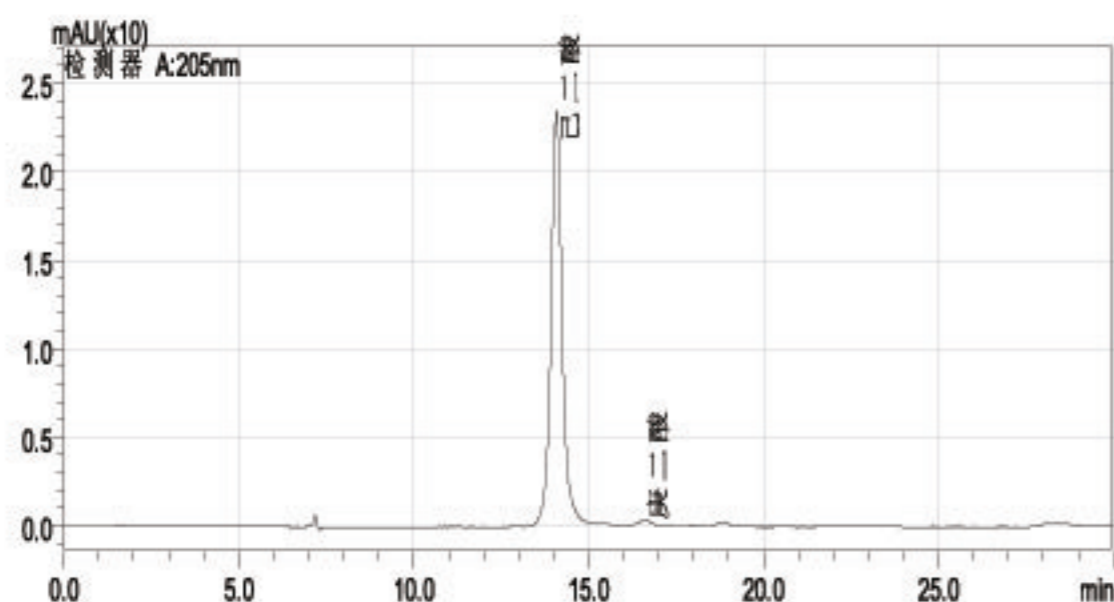


图2 实际样品的色谱图

表3 实际样品的定量结果

组分名	保留时间	浓度 (µg/mL)
己二酸	14.078	1344.66
庚二酸	16.601	20.18

结论

本文使用离子排阻法和紫外检测测定工业产品中有机二酸的含量，标准曲线线性良好，重现性良好，能够准确地进行定性定量分析。