

液相色谱法测定环氧氯丙烷工业中间体中的己二酸

LC-317

摘要： 本文建立了一种使用液相色谱仪测定环氧氯丙烷工业中间体中己二酸含量的方法。样品前处理采用甲醇-10 mmol/L 磷酸缓冲液 (V/V 5 : 95) 溶液提取，C18 固相萃取柱净化，紫外检测器检测，外标法定量。结果显示，己二酸在 0.1~2.0 mg/mL 范围内线性良好，相关系数大于 0.9999；精密度考察相对标准偏差为 1.4% (n=6)；添加回收率为 102.8%~109.3%。该方法简单快速，回收率高，重现性好，满足工业分析要求。

关键词： 己二酸 环氧氯丙烷工业中间体 液相色谱法

在有机酸催化剂存在下，甘油和无水氯化氢气体反应生成二氯丙醇，二氯丙醇和碱液皂化反应生成环氧氯丙烷。工业生产过程中反应温度、反应时间、催化剂选择及其用量等都会对甘油法制备环氧氯丙烷中间体二氯丙醇产生影响，其中尤以催化剂对反应性能影响最大。己二酸催化性和选择性较佳，是工业制备环氧氯丙烷常用的酸催化剂。因此工业生产中监测己二酸含量对保证二氯丙醇产率及产品性能具有重要意义。

己二酸（化学名为 1, 4- 丁烷二羧酸）具有强极

性和离子性，是石油化工、生理生化、食品、医药等领域的重要有机化合物。有机羧酸的分析可采用酶法、分光光度法、气相色谱法及液相色谱法等方法。其中，气相色谱法和液相色谱法是目前最常用的方法，但由于己二酸极性大、沸点高，不易气化，一般需经衍生后进行气相色谱或气相色谱-质谱联用检测，其前处理方法十分繁琐，不仅耗时，且衍生试剂毒性大，故该方法的使用受到了限制。

本实验采用 C18 固相萃取柱净化，无需衍生化处理，建立了简单快速、安全的己二酸液相色谱检测方法。

■ 实验部分

1.1 主要仪器

液相色谱仪：LC-16 二元高压梯度系统，配置信息如下：

系统控制器：CBM-20Alite	自动进样器：SIL-16
柱温箱：CTO-16	输液泵：LC-16
脱气机：DGU-20A	检测器：SPD-16
色谱工作站：LabSolutions LC Version 5.99	

1.2 色谱条件

色谱柱：Shim-pack VP-ODS (150 mm×4.6 mm, 5 μm,)

228-34937-91-SC, 岛津 (上海) 实验室器材有限公司

流动相 A: 10 mmol/L 磷酸缓冲液, pH 2.6 流动相 B: 甲醇

流速: 1.2 mL/min 进样量: 20 μL

洗脱方式: 5%B 起始梯度洗脱, 详见表 1 波长: 203 nm

流动相梯度洗脱条件见表 1

表 1 梯度洗脱条件

Time(min)	Module	Command	Value
22.50	Pump	B.Conc	5
27.50	Pump	B.Conc	80
32.50	Pump	B.Conc	80
32.51	Pump	B.Conc	5
47.00	Controller	Stop	

■ 样品制备

样品前处理方法见图 1。

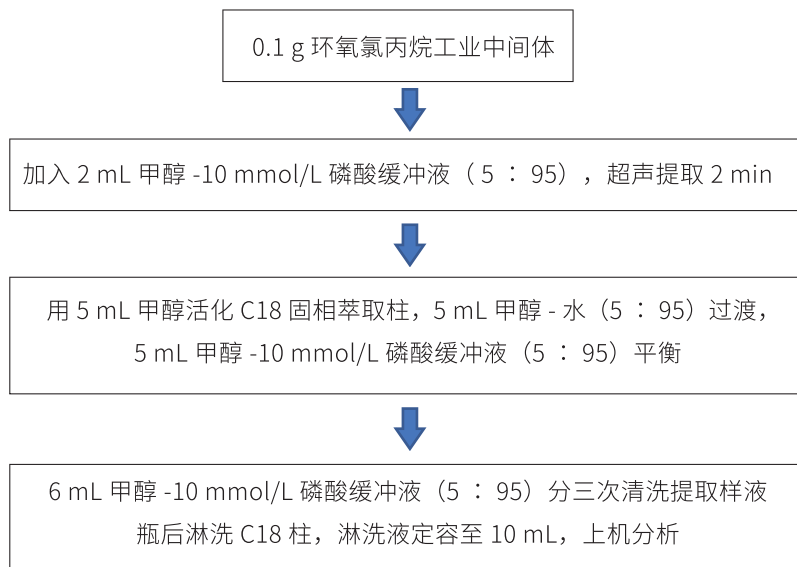


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 己二酸标准溶液色谱图

标准样品的色谱如图 2 所示, 己二酸保留时间为 19.0 min, 己二酸的最大吸收波长为 203 nm。

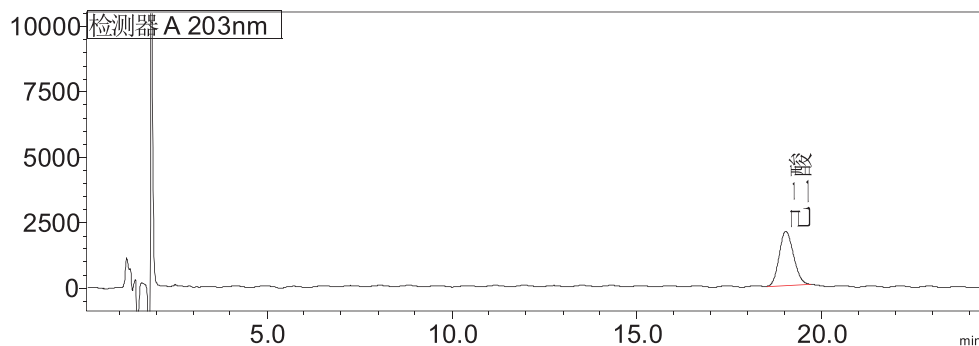


图 2 0.1 mg/mL 己二酸标准溶液的色谱图

3.2 标准曲线和检出限

标准溶液配制: 用甲醇配制 10.0 mg/mL 的己二酸标准储备液。用甲醇 - 水 (V/V 5 : 95) 稀释成 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mg/mL 的标准工作液。将 5 个不同浓度的标准工作液, 按 1.2 中的分析条件进行测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 外标法制作校准曲线, 如图 3 所示。

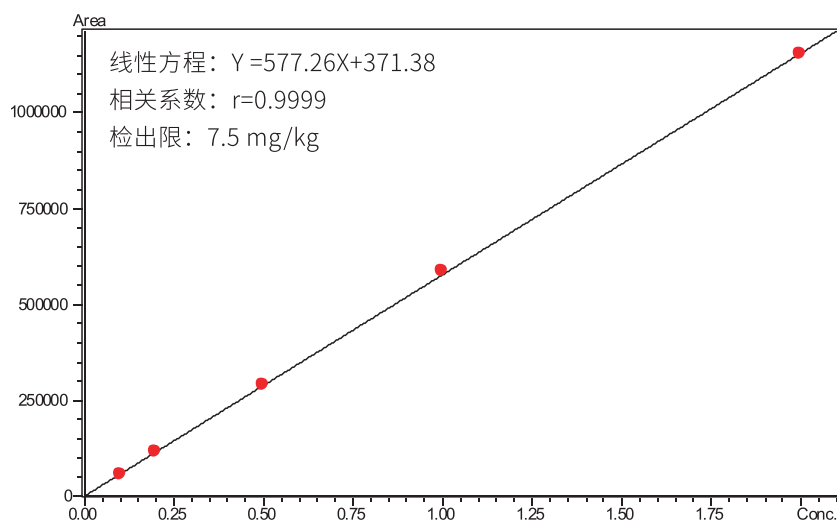


图 3 己二酸的标准工作曲线

3.3 精密度试验

取 0.2 mg/mL 的标准溶液上机连续重复进样 6 次，计算己二酸的峰面积相对标准偏差（RSD），以评价系统检测结果的精密度，结果见表 2。

表 2 精密度试验结果 (n=6)

化合物	峰面积						RSD%
	1	2	3	4	5	6	
己二酸	113654	115637	113362	117224	114628	116538	1.4

3.4 回收率试验

以未检出己二酸的空白样品作基质进行添加回收率实验。按照上述前处理方法处理后上机，平行 3 份样品考察回收率和 RSD，具体结果如下：添加量为 10.0 mg/g（上机浓度为 0.1 mg/mL）环氧氯丙烷工业中间体加标样品的色谱图如图 4 所示（黑色为空白样品，红色为加标样品），该浓度水平加标实验的回收率数据见表 3，由表可知，己二酸的回收率为 102.8%~109.3%，相对标准偏差为 3.2%，表明该方法回收率高，重现性好。

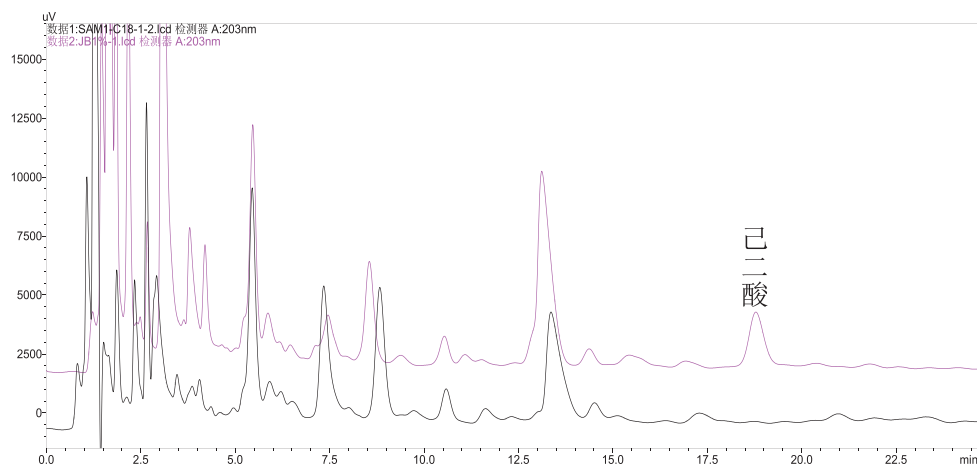


图 4 环氧氯丙烷工业中间体空白及加标样品的色谱图

表 3 添加回收率和方法重现性结果 (n=3)

组分	加标量 mg/g	测定值 %			平均回收率 %	RSD%
		1	2	3		
己二酸	10.0	104.3	102.8	109.3	105.5	3.2

■ 结论

本实验通过对样品前处理方法和色谱条件进行优化，建立了液相色谱法测定环氧氯丙烷工业中间体中己二酸的检测方法，该方法提取溶剂、固相萃取淋洗液及色谱分析流动相均为甲醇-10 mmol/L 磷酸缓冲液 (V/V 5 : 95)，实验溶剂单一，操作简便，节约成本，并且保证了数据分析良好的灵敏度、重现性和稳定性，可为相关行业己二酸的定性定量检测提供参考。

岛津应用云

