

用LC测定果糖催化反应生成5-羟甲基糠醛的含量

No.LC-048

摘要：5-羟甲基糠醛是重要的平台化合物和合成化学品的基本构成单元，本文是果糖经过脱水反应后生成5-羟甲基糠醛等一系列的水解产物，测定其反应体系中糠醛的含量，5-羟甲基糠醛在100~1200mg/L浓度范围内线性良好，相关系数大于0.999。

关键词：果糖 催化 液相色谱 5-羟甲基糠醛

随着石化能源的枯竭及人们对全球变暖的持续关注和担忧，充分利用可持续能源和大力研发非石油来源化学品势在必行。生物质是可持续燃料和化学品的最直接来源，最有可能替代石化能源及其合成化学品的能源之一。与石化工业中的平台化合物-乙烯类似，高效利用生物质能源的核心问题是找到作用类似于乙烯的物质。

5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl furfural, HMF)正是一个可以利用的物质。以HMF为中间平台物质，利用其分子上活泼的醛基和羟甲基，可以合成众多的化学品和化工产品，如应用与塑料，药物，精细化工品等，HMF也是美国能源部推荐的12个生物能源化工中间体之一。

作为重要的平台化合物和合成化学品的基元构筑单位(building block)，HMF通过果糖脱水合成的研究较为广泛。其常见的催化反应体系有水、有机溶剂如DMSO、有机物与水的混合物、离子液体、有机/水两相体系、以及超临界/次临界水中等等。但由于果糖的催化分解产物较为复杂，糖类及相关产物的检测需要专门的糖柱和折光率检测器检测，所以探究一步检测分离果糖及其分解产物如糠醛检测方法和步骤是非常重要的。

本文参相关文献，对果糖催化分解产物进行分析，结果重现性和线性关系良好，对生物质及其分解产物的分析检测提供了有效的方法。

■ 实验部分

1、仪器

LC-20AD(输液泵)，DGU-20A₃(在线脱气机)，SIL-20AC(自动进样器)，CTO-20AC(柱温箱)，RID-10A(示差检测器)，CBM-20A(系统控制器)，和LCsolution(色谱工作站)

1.2 色谱条件

流动相：5mmol/L H₂SO₄水溶液

流速：1.0mL/min

色谱柱：shodex SH1011体积排阻色谱和离子排阻色谱柱

进样体积：10 μL

柱温：50°C

洗脱方式：等度洗脱

2、样品制备

将果糖溶解在DMSO中，经过催化反应生成5-羟甲基糠醛等一系列产物，将产物稀释20倍进行检测。

结果与讨论

1、果糖、DMSO和HMF的标样色谱图

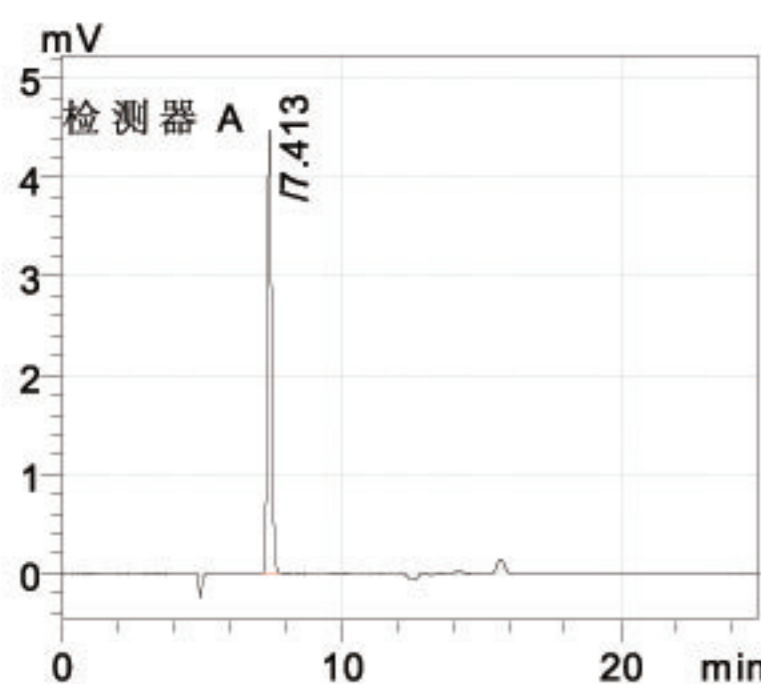


图1 浓度为1000mg/L果糖标样色谱图

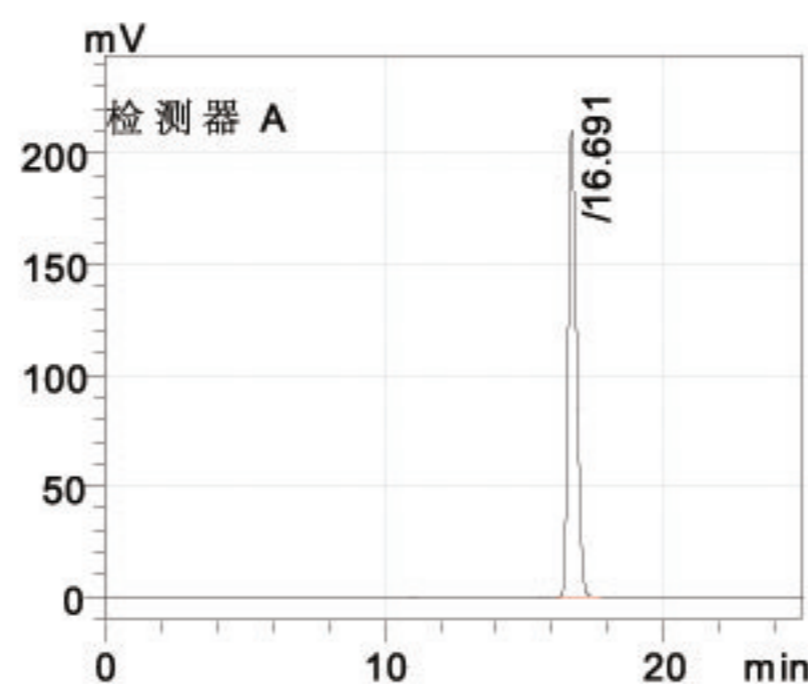


图2 浓度为1000mg/L DMSO标样色谱图

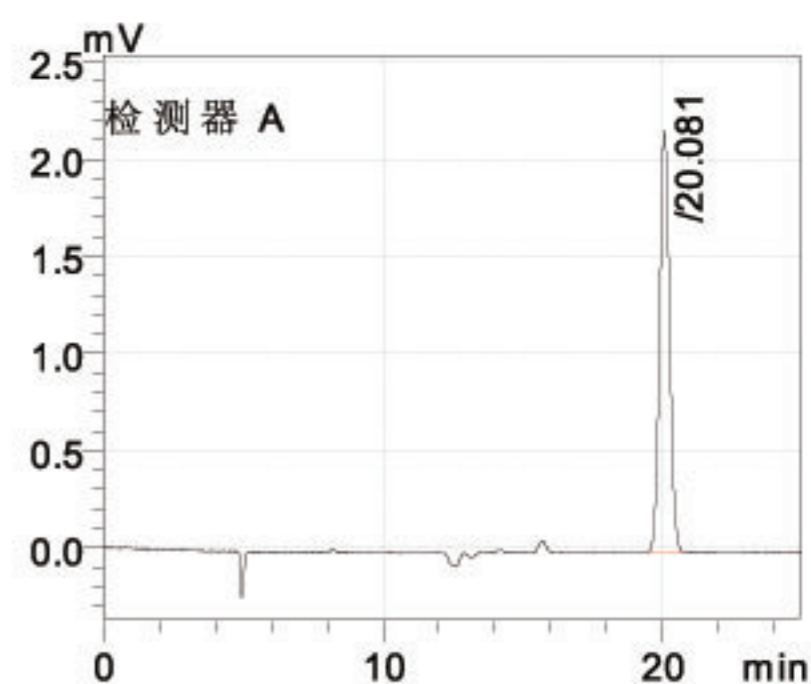


图3 浓度为1000mg/L HMF标样色谱图

2、5-羟甲基糠醛的标准曲线及检测限

配制100mg/L、300mg/L、500mg/L、800mg/L、1200mg/L标准溶液浓度系列，得到标准工作曲线如图4所示，标准图谱如图5所示，相关系数为0.9999；将1000mg/L的标样稀释计算HMF的最低检测限，如图6所示，HMF的最低检测限为20mg/L；结果表明在100~1200mg/L范围内，浓度与峰面积有良好的线性关系。

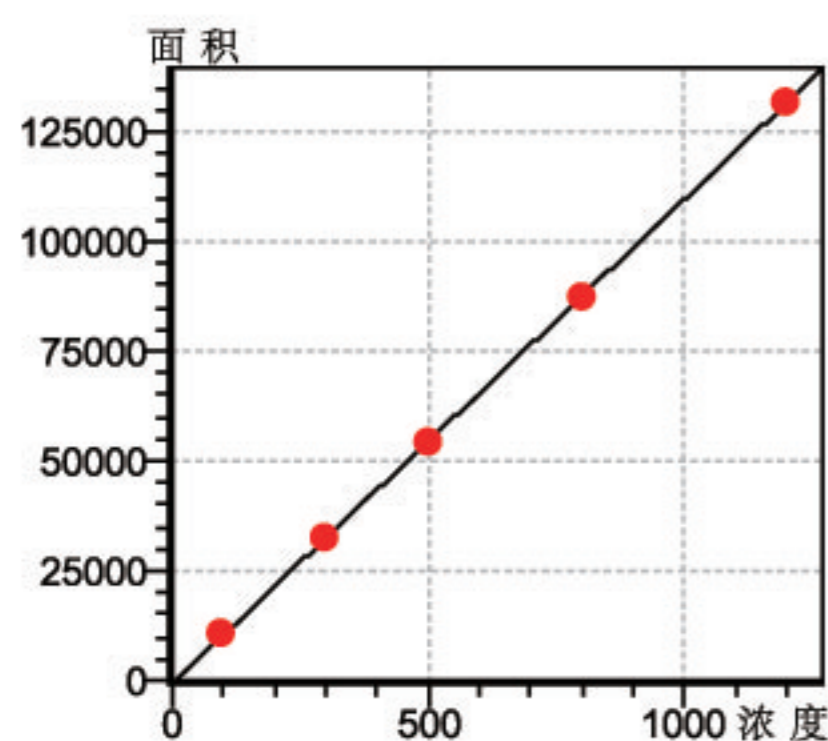


图4 HMF的标准曲线

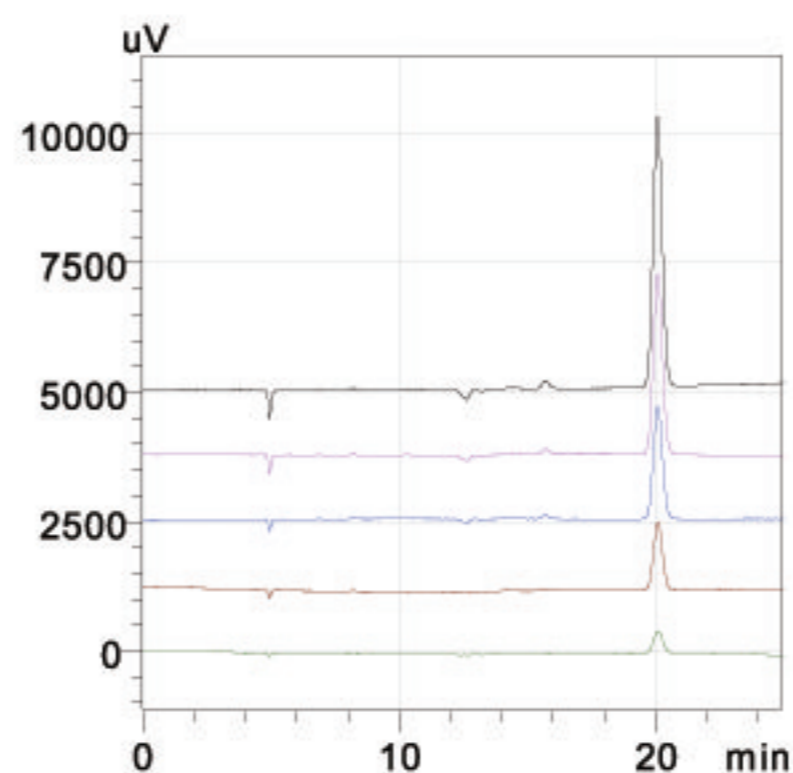


图5 五个不同浓度的HMF标准图谱

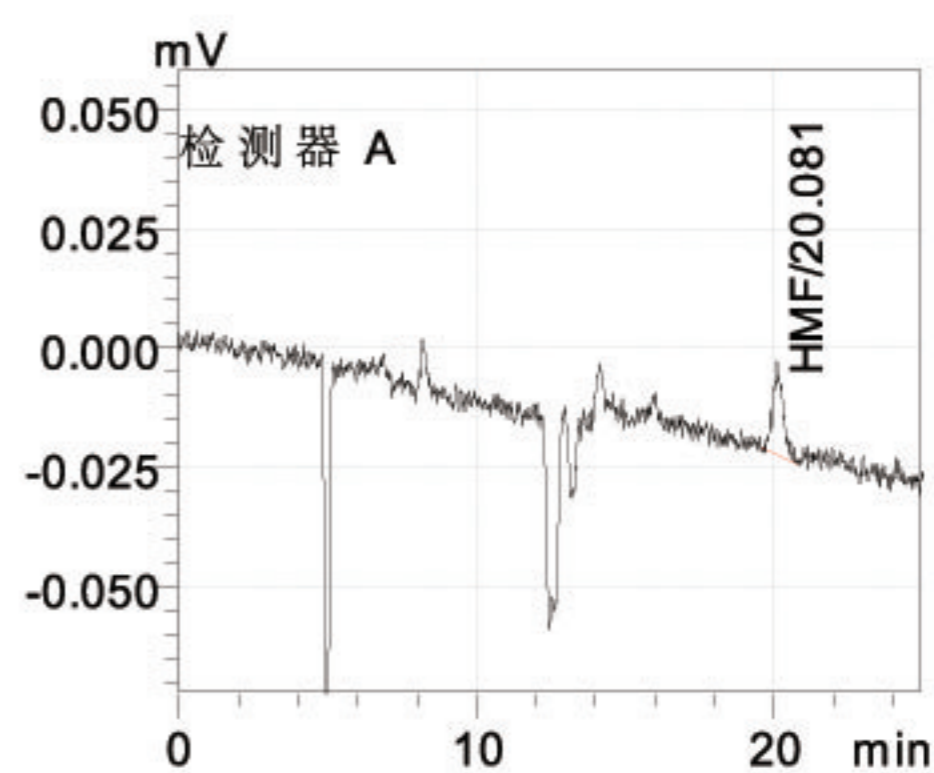


图6 通过稀释标样测得HMF的检测限图谱

3、精密度测试

500mg/L的标准溶液连续测定6次，考察仪器精密度。峰面积的RSD为0.48%，保留时间的RSD为0.02%，结果见表1。

表1 HMF的重现性数据

No.	峰面积	保留时间 (min)
1	54264	20.095
2	54369	20.095
3	54477	20.098
4	54467	20.096
5	54345	20.090
6	54997	20.088
RSD (%)	0.48	0.02

4、样品测试

按照上述方法测定反应液中HMF的浓度，测试三个样品，色谱图如图7、8、9和结果如表2。

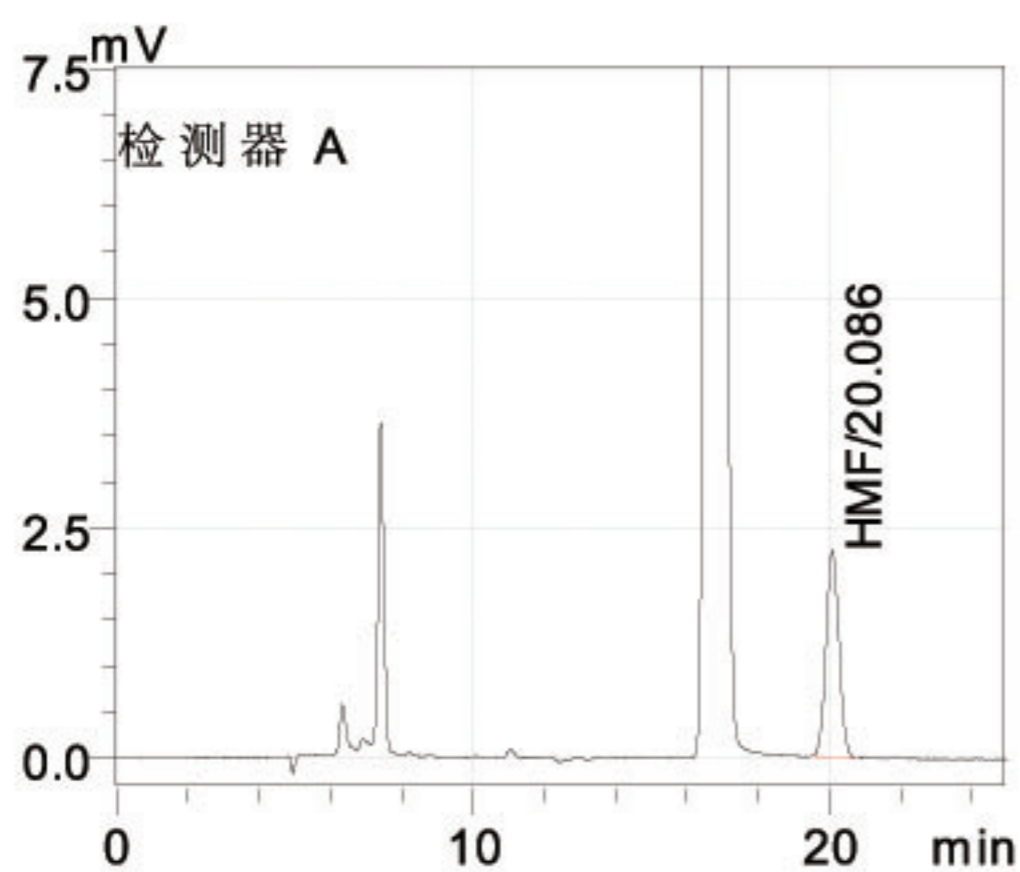


图7 样品1的色谱图

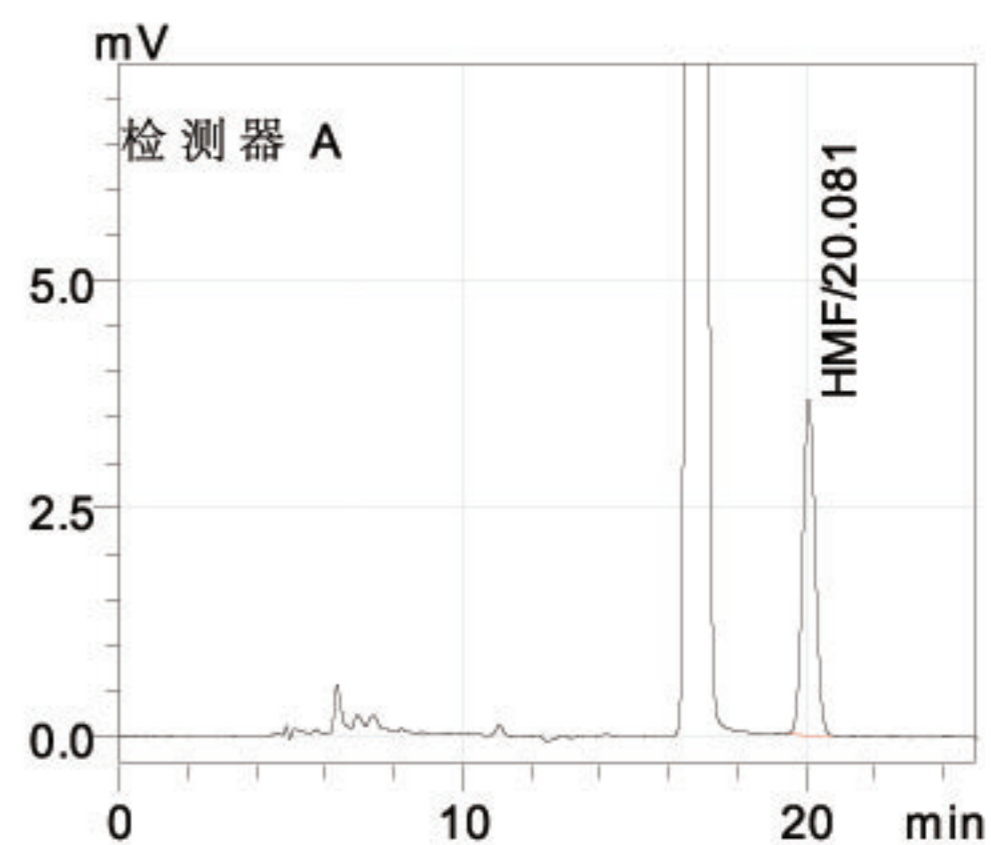


图8 样品2的色谱图

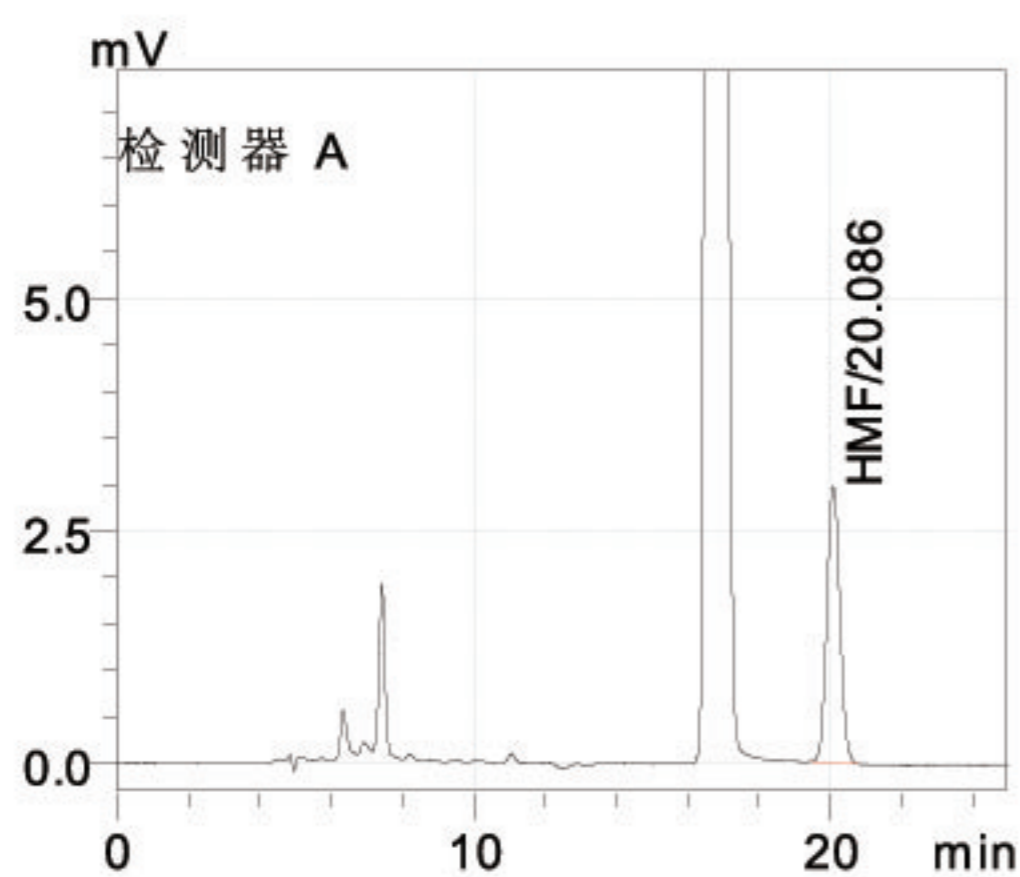


图9 样品3的色谱图

表2 三个样品中HMF的含量

样品名称	HMF 含量 (mg/L)
样品 1	524
样品 2	860
样品 3	691

■ 结论

本方法使用LC测定果糖水解脱的产物HMF，方法准确可靠，重现性好，在100~1200mg/L浓度范围内线性良好，相关系数为0.9999，本方法可以准确可靠的检测HMF的含量。