

高效液相色谱-间接光度检测法测定 己内酰胺酸团中的正己烷含量

李立南, 段正康*, 曾红艳, 贺玉平, 陈秋云

(湘潭大学化工学院 化工过程模拟与优化教育部工程研究中心, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 采用在流动相中添加有紫外吸收的本底试剂的方法, 利用高效液相色谱-间接光度检测法直接测定己内酰胺酸团中无紫外吸收的正己烷含量。考察了流动相组成、本底试剂的种类和浓度、波长梯度等对测定的影响。确定的高效液相色谱条件: 色谱柱为 Agilent HC-C18 柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相为含 1.17 mmol/L 1,5-萘二磺酸 (本底试剂) 的甲醇-水 (85:15 v/v) 溶液, 柱温为 35℃, 流速为 1.0 mL/min 并采用设定波长梯度的方法调整系统峰和被测峰的相对大小。该分析方法的线性范围为 0.5~20 mg/kg 相关系数为 0.999 93, 相对标准偏差为 2.53%, 检出限为 0.03 mg/kg 加标回收率为 98.45%~102.3%。方法简单, 选择性好, 灵敏度高, 抗干扰强, 可快速准确地测定实际样品中的正己烷。

关键词: 高效液相色谱; 间接光度检测; 紫外检测; 本底试剂; 正己烷; 己内酰胺酸团

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2011)01-0087-04

Determination of hexane in the acid cluster of caprolactam by high performance liquid chromatography with indirect photometric detection

LI Linan, DUAN Zhengkang*, ZENG Hongyan, HE Yuping, CHEN Qiuyun

(Engineering Research Center of Chemical Process Simulation and Optimization of Ministry of Education,
College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract An indirect photometric detection method for the determination of hexane in the acid cluster of caprolactam by high performance liquid chromatography was developed. Ultraviolet (UV) absorption background reagents were added in the mobile phase, and the hexane, non-absorption in ultraviolet region, was directly determined by a UV detector. The effects of the mobile phase composition, species and concentration of the background reagents etc. on the analyzed results were studied. The optimization of the separation was performed on an Agilent HC-C18 column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm). A solution of methanol-water (85:15 v/v) containing 1.17 mmol/L 1,5-naphthalene disulfonic acid was used as mobile phase at a flow rate of 1.0 mL/min and the column temperature was set at 35℃. The gradient of wavelength was adopted to adjust the relative size of systematic peaks and the target peaks. The linear relationship in the range of 0.5–20 mg/kg with a correlation coefficient of 0.999 93 in this method was obtained. The recoveries and relative standard deviation for the hexane in the acid cluster of caprolactam were 98.45%–102.3% and 2.53%, respectively. The detection limit was 0.03 mg/kg. The method is simple and has good selectivity, high sensitivity and strong anti-interference ability for the accurate determination of hexane in practical samples quickly.

Key words high performance liquid chromatography (HPLC); indirect photometric detection; ultraviolet detection; background reagents; hexane; acid cluster of caprolactam

* 通讯联系人: 段正康, 硕士, 教授, 主要研究方向为工业分析方法开发、精细化工产品合成及定性定量分析方法建立。E-mail: dzk0607@163.com.

基金项目: 湖南省科技厅项目 (No. 2009FJ3043).

己内酰胺是一种重要的石油化工产品,主要用于合成纤维、工程塑料等工业品生产。随着我国经济建设的发展,己内酰胺的市场需求快速增长。在甲苯法合成己内酰胺工艺中,对己内酰胺酸团中各成分的分析要求也不断提高^[1]。己内酰胺酸团是合成己内酰胺时酰胺化的反应产物,主要含有己内酰胺硫酸盐、硫酸、正己烷以及如环己烷羧酸、环己烷羧酸磺酸等副产物的混合物^[2],其中己内酰胺、环己烷羧酸、环己烷羧酸磺酸已被研究者进行了较为深入的分析研究^[3,4]。通常可采用气相色谱法分析正己烷^[5,6]。由于己内酰胺酸团中含有己内酰胺硫酸盐、硫酸及环己烷羧酸磺酸等腐蚀性和高沸点的成分,对气相色谱的进样口和色谱柱有不良影响,不适合气相色谱分析。而由于正己烷是一种无紫外吸收的非极性有机化合物,且不易与衍生试剂反应,因此难以采用柱前或柱后衍生-高效液相色谱-直接紫外检测法测定^[7]。目前工厂采用与水共沸蒸馏的方法对正己烷进行测定,但是该法除了存在分析结果不准确的不足外,更重要的是不能检出含量低的样品,而酸团中正己烷的含量不但影响正己烷的回收率,而且对后续己内酰胺的精制工序的工艺参数调整有重要的参考作用,因此,建立新的快速准确地测定己内酰胺酸团中正己烷含量的分析方法具有重大的意义。

本研究采用高效液相色谱-间接光度检测法对己内酰胺酸团中的正己烷进行定量分析。该法的分析原理是:在流动相中加入适量的具有强紫外吸收响应并和固定相具有一定亲和力的本底试剂,注入的被分离样品对可检测的本底试剂的二相分配过程产生影响,以本底试剂为背景信号,通过背景信号的改变,间接检测被分析组分^[8-10]。选用高摩尔吸收系数的本底试剂并把被测组分的相对保留值(被测组分与本底试剂的保留因子之比)调节到1附近是间接检测法获得高检测灵敏度和高响应值的主要手段^[10]。目前采用高效液相色谱-间接光度检测法测定离子型极性化合物的报道比较多^[11,12],但对于测定正己烷这一类无紫外吸收的非极性化合物尚未见文献报道。本文以1,5-萘二磺酸为本底试剂,采用高效液相色谱-间接光度检测法直接测定己内酰胺酸团中正己烷的含量,得到了满意的分析结果,可用于生产的分析控制。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Agilent 公司 1200 系列高效液相色谱仪

包括在线真空脱气四元泵、可变波长紫外检测器、柱温箱、Agilent 1200 色谱工作站。KQ2200DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

正己烷(优级纯,上海晶纯试剂有限公司);甲醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),甲醇使用前经 0.45 μm 有机滤膜过滤;实验室用水为超纯水,使用前经 0.45 μm 水滤膜过滤。

己内酰胺酸团样品(石家庄化纤有限责任公司)。

1.2 HPLC 条件

色谱柱: Agilent HC-C18 柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-水 (85: 15 v/v) 溶液; 本底试剂: 用甲醇-水 (85: 15 v/v) 溶液配制 1.17 mmol/L 的 1,5-萘二磺酸溶液; 流速: 1 mL/min; 进样量: 20 μL ; 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 采用设定波长梯度的方法, 先将波长设定在 400 nm, 5 min 后调节为 254 nm。由于流动相中含有一定浓度的高紫外吸收本底试剂, 因此要冲洗色谱柱至本底试剂在色谱柱上达到吸附平衡后再进样进行分析。

用甲醇配成 0.5~20 mg/L 的正己烷标准溶液。样品用二次蒸馏水稀释至所需浓度。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

2.1.1 流动相组成的选择

C18 柱经本底试剂改性后, 正己烷与本底试剂竞争固定相有限的结合容量, 使流动相中本底试剂浓度在色谱柱内随正己烷分子和流动相的迁移而改变。正己烷在甲醇中的溶解度大于在水中的溶解度, 因而高浓度的甲醇浓度更有利于正己烷的检测。但随着甲醇浓度的增加, 本底试剂和正己烷的保留因子都会减少, 其中本底试剂更为明显, 这使正己烷的相对保留值远离 1, 因而使间接检测的响应降低。另一方面, 随着甲醇浓度的增加, 正己烷在色谱柱上的吸附量减少, 溶质对其平衡扰动减弱, 故正己烷的间接响应值减小(见图 1)。由图 1 可知, 检测正己烷的最佳流动相为甲醇-水 (85: 15 v/v) 溶液。

2.1.2 本底试剂的选择

在没有添加本底试剂的色谱条件下, 正己烷在紫外检测器波长范围内无响应。本法采用在流动相中加入在紫外可见区有响应的本底试剂作为背景信号, 通过背景信号的改变达到间接检测正己烷的目的。实验考察了邻苯二甲酸 (phthalic acid)、磺基水杨酸 (sulfosalicylic acid)、甲萘酚 (1-naphthol)、烟酰胺 (niacinamide) 和 1,5-萘二磺酸 (1,5-naph-

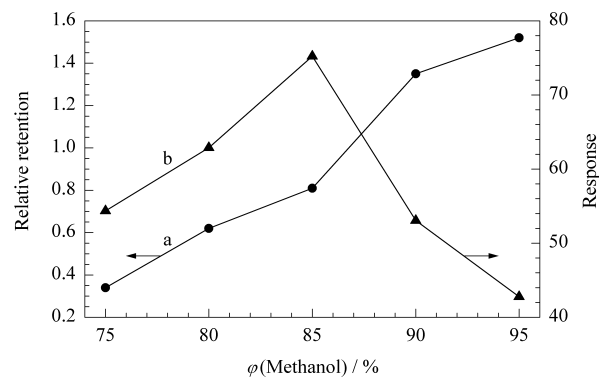


图 1 甲醇浓度对 (a) 正己烷相对保留值和 (b) 间接检测响应值的影响

Fig 1 Effect of methanol content on (a) relative retention and (b) indirect detection response of hexane

Chromatographic conditions: detection wavelength 254 nm; 1, 5-naphthalene disulfonic acid concentration 1.17 mmol/L

thalene disulfonic acid) 作为本底试剂对正己烷测定的影响。用高效液相色谱的停泵紫外光谱扫描功能, 确定上述本底试剂对紫外光的最大吸收波长。表 1 给出了采用上述本底试剂在各自最大吸收波长和其他色谱条件一致的情况下正己烷的相对保留值和间接检测响应值。由表 1 可知, 1, 5-萘二磺酸在检测波长 254 nm 时相对保留值最接近 1, 间接检测响应值最大, 因此分析己内酰胺酸团中正己烷的最佳本底试剂为 1, 5-萘二磺酸。

表 1 不同本底试剂对正己烷相对保留值和间接检测响应的影响

Table 1 Effects of different background reagents on relative retentions and indirect detection response of hexane

Background reagent	Maximum absorption wavelength /nm	Relative retention	Indirect detection response
Phthalic acid	255	1.35	47.10
Sulfosalicylic acid	297	1.43	34.26
1-Naphthol	230	0.73	58.25
Niacinamide	268	2.52	32.87
1, 5-Naphthalene disulfonic acid	254	1.19	75.23

Chromatographic conditions: mobile phase: methanol/water (85:15, v/v) containing 1.17 mmol/L background reagent; detection at the maximum absorption wavelength

流动相中加入的本底试剂 1, 5-萘二磺酸的浓度会直接影响正己烷的峰面积和噪声的大小。正己烷的表观摩尔吸光度和间接响应值随 1, 5-萘二磺酸浓度增加而增加, 但同时也会增加噪声, 因此应选择一个合适的信噪比来测定己内酰胺酸团中的正己烷, 以提高分析的准确性。由图 2 可知, 1, 5-萘二磺酸浓度在 0.47~1.17 mmol/L 范围内变化时, 正己烷的峰高显著升高, 噪声增加不明显; 随着浓度的继

续增加, 峰高变化不明显, 而噪声显著升高。综合 1, 5-萘二磺酸浓度对正己烷峰高和噪声的影响, 其浓度为 1.17 mmol/L 时, 信噪比高, 是分析正己烷的理想浓度。

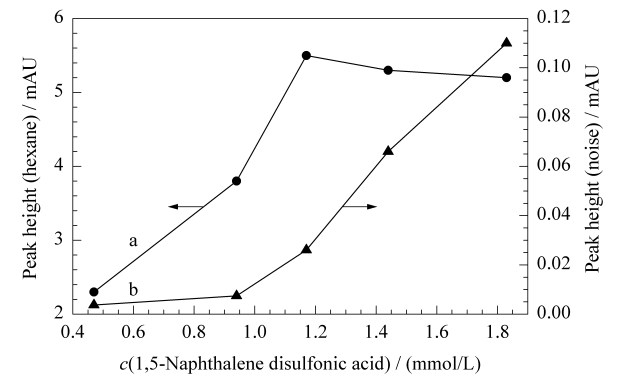


图 2 流动相中 1, 5-萘二磺酸浓度对 (a) 正己烷峰高和 (b) 噪声峰高的影响

Fig 2 Effect of the concentration of 1, 5-naphthalene disulfonic acid in mobile phase on (a) peak height of hexane and (b) noise peak height

Chromatographic conditions: methanol/water (85:15, v/v), containing different concentrations of 1, 5-naphthalene disulfonic acid as background reagent; detection wavelength 254 nm.

2.1.3 波长梯度的影响

在分析过程中采用设定波长梯度的方法对调整系统峰和被测峰的相对大小和排除干扰有重要的作用^[13]。图 3 是以 1, 5-萘二磺酸为本底试剂测定正己烷的典型色谱图。其中图 3a 为 254 nm 单一波长下进行分析的图谱, 此时系统峰信号大, 被测组分正己烷的色谱峰几乎被淹没, 若被测样品的浓度很小, 将被完全淹没, 因此研究采用设定波长梯度的方法克服这一不足。先将波长设定在 400 nm 以减小系统峰和杂质峰, 在 5 min 后将检测波长变为 1, 5-萘二磺酸的最大吸收波长 254 nm, 此时就能明显看到正己烷的峰 (见图 3b)。通过设置波长梯度的方法, 提高了被测组分正己烷的灵敏度, 使分析结果更准确。由于己内酰胺酸团中成分复杂, 所以在检测样品时采用波长梯度进行检测显得尤为重要 (见图 3c)。实验中可根据图谱中系统峰和正己烷的出峰时间来设置改变波长的时间。综合考虑各因素对正己烷相对保留值和间接检测响应的影响, 确定采用图 3b 中的波长梯度方法对己内酰胺酸团样品中的正己烷进行测定。

2.2 线性范围

在上述选定的色谱条件下, 配制 0.5~20 mg/kg 正己烷甲醇溶液, 以 20 μ L 进样, 得峰面积 Y 和正己烷含量 X (mg/kg) 的工作曲线 $Y = 2.42700608X - 0.0613602$ 线性相关系数 $r = 0.9999$ 。

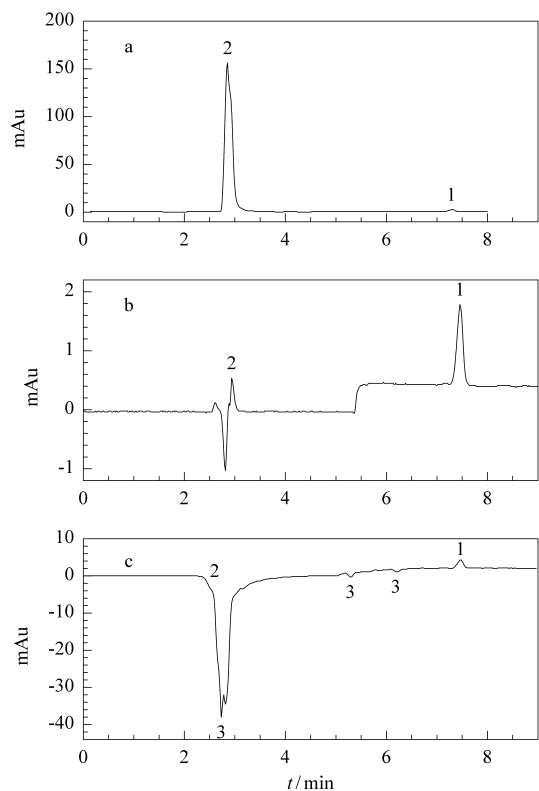


图 3 采用波长梯度方法测定正己烷的色谱图
Fig 3 Chromatograms of hexane by detection with wavelength gradients

Chromatographic conditions: methanol/water (85:15 v/v) containing 1.17 mmol/L 1, 5-naphthalene disulfonic acid
a sample: 5 mg/kg hexane in methanol; detection at 254 nm. b sample: same as in a; detection with gradient of wavelength: detection at 400 nm in 0–5 min, then detection at 254 nm. c sample: 3.57 mg/kg hexane in acid cluster of caprolactam; detection: same as in b
1 hexane; 2 systematic peaks; 3 impurity peaks

2 3 准确度、精密度和检出限

在已知含量的己内酰胺酸团样品中添加正己烷进行加标回收实验,用加标回收率表示方法的准确度。精确称取所需正己烷加入到已称量的己内酰胺酸团中,实验结果如表 2 所示。

取石家庄化纤有限责任公司生产的己内酰胺酸团,用二次蒸馏水配制成含正己烷 5 mg/kg 的样品溶液,连续进样 6 次,含量的相对标准偏差 (RSD) 为 2.53%。

以信噪比 (S/N) 为 2 计,正己烷的最低检出量为 0.03 mg/kg

表 2 己内酰胺酸团样品中正己烷的加标回收率 (n = 7)
Table 2 Recovery of hexane spiked in acid cluster of caprolactam samples (n = 7)

Background/mg	Added/mg	Found/mg	Recovery/%
3.631	1.980	5.580	98.45
3.672	3.300	7.049	102.3
3.607	5.280	8.826	98.84

2 4 实际样品测定

精密称取石家庄化纤责任有限公司己内酰胺酸团样品,按照所建立的方法进行测定,测得其中正己烷的含量为 0.112%。

3 结论

建立了一种在流动相中添加有紫外吸收的本底试剂的方法,采用高效液相色谱-间接光度检测法检测己内酰胺酸团中正己烷的含量。该方法简单,选择性好,灵敏度高,抗干扰强,适于己内酰胺酸团中微量正己烷的检测。采用波长梯度的方法不仅可以分析因系统峰很大而难检测的物质,更可以同时检测几种紫外吸收相差较大的物质,使它们都有适中的检测响应信号。

参考文献:

[1] Zhao X J, Chen M, Gao L X, et al. Hebei Chemical Engineering (赵晓君, 陈淼, 高立新, 等. 河北化工), 2007, 30 (11): 72
[2] Li B G. Modern Industrial Water Treatment Technology and Application. Beijing: China Petrochemical Press (李本高. 现代工业水处理技术与应用. 北京: 中国石化出版社), 2004: 428
[3] Zhang A Y, Duan Z K, Li Y C, et al. Chinese Journal of Analysis Laboratory (张爱元, 段正康, 李彦春, 等. 分析试验室), 2009, 28(Suppl): 61
[4] Duan Z K, Yu J, Wu J, et al. China Patent (段正康, 余剑, 吴剑, 等. 中国专利), CN 200610031894, 2007-03-28
[5] Zhang Z P. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (张志鹏. 光谱实验室), 2007, 24(3): 323
[6] Li Y F, Wei N N, Su M. Chinese Journal of Analysis Laboratory (李治飞, 魏农农, 苏敏. 分析试验室), 2008, 27(8): 45
[7] He H, Ni K Y. Modern Chromatographic Analysis. Beijing: Chemical Industry Press (何华, 倪坤仪. 现代色谱分析. 北京: 化学工业出版社), 2004: 428
[8] Guo Z A, Zhao J C, Yan W Z, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry (郭治安, 赵景婵, 闫维洲, 等. 分析化学), 2004, 32(3): 356
[9] Forsén P, Fomstedt T. J Chromatogr A, 2006, 1126: 268
[10] Zou H F, Zhang Y K, Lu P Z. Ion Pair High Performance Liquid Chromatography. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press (邹汉法, 张玉奎, 卢佩章. 离子对高效液相色谱法. 郑州: 河南科学技术出版社), 1994: 197
[11] Yuan C, Wang J X, Liang Z, et al. Chinese Journal of Chromatography (袁成, 王景祥, 梁竹, 等. 色谱), 1998, 16(5): 445
[12] Hu Y L, Da S L, Feng Y Q, et al. Chinese Journal of Chromatography (胡玉玲, 达世禄, 冯钰铮, 等. 色谱), 1999, 17(3): 271
[13] Yun Z H, Ouyang J, Zhang X T. Liquid Chromatography Detection Method. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press (云自厚, 欧阳津, 张晓彤. 液相色谱检测方法. 2版. 北京: 化学工业出版社), 2005: 36