

高效液相色谱-间接光度法同时检测己内酰胺副产物中 1-磺酸环己烷羧酸及硫酸根离子

颜志祥, 段正康*, 李立南, 李海涛, 陈秋云, 彭 叶

(湘潭大学化工学院 绿色催化与反应工程国家重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 提出了一种能够同时检测具有紫外吸收(UV) 的有机物和无紫外吸收的无机物含量的强阴离子交换色谱法(IEC)。以检测己内酰胺副产物中的 1-磺酸基环己烷羧酸(SCCA) 粗盐为具体实例开展研究。强阴离子色谱柱以及 UV 检测器被用于同时分析 SCCA 和硫酸根离子。本实验基于高效液相色谱-间接光度检测法(HPLC-IPD) 原理来测定 SCCA 和硫酸根离子, 选用具有强紫外吸收能力的邻苯二甲酸作为本底试剂加入到流动相中产生信号。硫酸根离子和 SCCA 分别在 0.10 ~ 10.0 g/L 和 0.50 ~ 40.0 g/L 范围内呈良好的线性关系, 相关系数分别为 0.999 14 和 0.999 97; 加标回收率分别为 98.50% ~ 101.00% 和 93.33% ~ 97.40%, 定量限均为 0.10 g/L, 符合色谱检测要求。该方法具有良好的分离选择性, 可用于 SCCA 和硫酸根离子的同时检测。

关键词: 阴离子交换色谱法; 高效液相色谱; 间接光度检测; 硫酸根离子; 1-磺酸基-环己烷羧酸; 己内酰胺副产物; 邻苯二甲酸; 本底试剂

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2013) 02-0174-05

Simultaneous determination of 1-sulfo-cyclohexane carboxylic acid and sulfate anion in the by-products of caprolactam by high performance liquid chromatography-indirect photometric analysis

YAN Zhixiang, DUAN Zhengkang*, LI Linan, LI Haitao, CHEN Qiuyun, PENG Ye

(State Key Laboratory of Green Catalysis and Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: An improved anion-exchange chromatographic method was developed for simultaneous quantification of 1-sulfo-cyclohexane carboxylic acid (SCCA) and sulfate anion in the by-products of caprolactam. A strong anion chromatographic column and an ultraviolet (UV) detector were chosen for the assay of SCCA and sulfate anion. Non-chromophore-containing sulfate anion is not directly adaptable to the commonly used ultraviolet detection of high performance liquid chromatography (HPLC). This paper reports the development and validation of an HPLC assay for SCCA and sulfate anion based on indirect ultraviolet detection. An ultraviolet-absorbing reagent (the probe), phthalic acid (PA), was added to the mobile phase to induce a signal for the compound. The proposed method was qualified based on the performance criteria of repeatability, intermediate precision and linearity. The limits of detection were 1.0 g/L for both the analytes. The linear ranges varied from 0.50 to 40.0 g/L for SCCA and from 0.10 to 10.0 g/L for sulfate anion, with the correlation coefficients of 0.999 97 and 0.999 14, and the recoveries of 93.33% - 97.40% and 98.50% - 101.00%, respectively. The established method can be used in practice to determine SCCA and sulfate anion simultaneously with perfect separation selectivity.

Key words: anion-exchange chromatography; high performance liquid chromatography (HPLC); indirect photometric detection; sulfate anion; 1-sulfo-cyclohexane carboxylic acid; by-products of caprolactam; phthalic acid; the probe reagent

* 通讯联系人. E-mail: dzk0607@163.com.

基金项目: 湖南省高校创新平台开放基金项目(11k062).

收稿日期: 2012-09-17

1-磺酸基环己烷羧酸(SCCA)是意大利SINA公司甲苯法生产己内酰胺(CPL)的主要副产物。它可以作为紫外光固化吸收剂 α -羟基环己基苯基甲酮的合成原料^[1]。SCCA的存在将会使甲苯法生产CPL的收率和选择性降低。直接焚烧或者外排副产物将对环境产生很大的污染。在年产至少50 000吨的己内酰胺生产中,每年都有3 000~4 000吨的SCCA产生。因此,生产以及纯化分析得到高纯度的SCCA,特别是检测、提纯SCCA中的 SO_4^{2-} 有非常重大的意义^[2]。为了提高CPL产率,建立一种能够同时检测SCCA和 SO_4^{2-} 的方法将起到至关重要的作用。对SCCA的分析,企业原来采用两个等当点的化学中和滴定法。该分析方法不仅浪费时间,重复性不好,而且结果偏差也大。离子对色谱法是唯一报道的直接检测SCCA的方法^[2,3]。尽管离子对色谱法具有稳定性高、可重复性好、平衡快以及分析时间短等特点,但是不能够同时检测SCCA纯化工艺过程中 SO_4^{2-} 或者其他物质。 SO_4^{2-} 的检测一般使用离子色谱配合电导检测器^[4,5]。采用紫外(UV)检测器检测 SO_4^{2-} 的报道较少^[6,7]。目前还未见同时检测SCCA和 SO_4^{2-} 的报道。

高效液相色谱-间接光度检测法(high performance liquid chromatography-indirect photometric detection, HPLC-IPD)是在流动相中添加具有强检测响应的化合物,对响应低或无响应化合物使用光度检测器(主要是紫外检测器,少数是荧光检测器)进行分离检测的一种有效方法^[8]。此种方法与液相色谱-衍生化技术相比,优势在于前者具有操作简便、灵敏度高和线性关系好等特点。HPLC-IPD主要应用于反相HPLC-紫外检测,其基本原理为在液相色谱流动相中加入一种在检测波长范围内具有较强紫外吸收(高摩尔吸光系数),且与固定相有一定亲和力的物质(本底试剂),待其在流动相和固定相间达到分配平衡后,基线信号将呈现较高的紫外吸光值,即背景吸收。进样后,被测组分与该本底作用(形成离子对、配合等)或与本底竞争固定相有限的结合容量,从而影响本底在两相间的分配平衡,使流动相中本底浓度在色谱柱内随供试物分子及流动相迁移而改变,最终导致检测器背景信号发生变化,产生色谱峰;这一色谱峰是检测器对被分离物质的间接响应信号^[9-11]。

基于上述考虑,本实验设计和开发了一种能够同时检测有紫外吸收的有机物和无紫外吸收的无机物含量的强阴离子交换色谱法(IEC),并以检测SCCA和 SO_4^{2-} 为具体实例。该方法使用了强阴离子

交换色谱柱和UV检测器。本项研究中,三羟甲基氨基甲烷(THAM)缓冲液被选择作为流动相,同时添加了含有发色基团的邻苯二甲酸(PA)作为本底试剂。通过UV检测器,含有发色基团的SCCA以及不含发色基团的 SO_4^{2-} 被同时检测。本实验同时考察了本底试剂的种类、浓度以及在不同波长下的检测结果,针对保留时间和分离度做了深入研究。该方法的目的是能够快速高效地同时检测SCCA纯化过程中SCCA和 SO_4^{2-} 的浓度。所建立的检测方法符合色谱分析中对重复性、精密度以及线性相关性的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1200型高效液相色谱仪,配UV检测器;仪器控制以及数据处理通过安捷伦工作站实现。色谱柱为Shimadzu公司的Shim-pack IC-A1不锈钢阴离子交换色谱柱(100 mm×4.6 mm, 12.5 μm)。三羟甲基氨基甲烷(分析纯,南京信泰化学试剂公司);邻苯二甲酸(分析纯,沈阳新光化工厂);硫酸钠(分析纯,广东西陇化工股份有限公司);发烟硫酸(含量>98%,株洲化工集团有限公司);环己烷(分析纯,广东瑞鑫化工技术有限公司);二(2-乙基己基)磷酸酯(分析纯,天津精细化学品开发股份有限公司);活性炭(承德冀北燕山活性炭有限公司)。SCCA(纯度99%,本实验室制备)。实验用水为实验室自制的超纯水。

1.2 实验方法

本课题组之前已做了己内酰胺副产物的分离纯化研究工作。SCCA粗盐的获得和分离纯化过程操作参照文献^[12]的方法。在文献^[12]的基础上,本文对SCCA的精制过程做了改进,从而获得了更高纯度的SCCA。具体精制过程如下:取10.0 g SCCA粗盐和0.7 g活性炭于烧杯中,加入80 mL的蒸馏水,于76℃水浴下加热1 h,真空抽滤。将环己烷-二(2-乙基己基)磷酸酯混合溶液(9:1, v/v)作为萃取剂加到滤液(滤液与萃取剂的体积比为4:1)中,并磁力搅拌40 min,置于分液漏斗中静置4 h进行分液;混合物被分成两层,上层为有机相,下层为水相。取水相,并用稀硫酸调节pH=2.0;加热浓缩后重结晶,减压抽滤后得到的晶体用甲醇清洗。将最终得到的晶体干燥后,通过化学滴定法测得纯度大于99%;将其作为标准品。分别将0.400 0 g SCCA标准品和0.200 0 g硫酸钠用超纯水溶于100 mL容量瓶中,得到SCCA以及硫酸钠的标准储备液;将配好

的标准储备液稀释,得到标准储备液 1/2、1/4、1/6 等其他成倍数浓度关系的标准溶液。

1.3 色谱条件

以 THMA 溶液 (1.4 mmol/L) 为流动相,加入邻苯二甲酸 (0.4 mmol/L) 作本底试剂;流速 1.5 mL/min;流动相经 0.2 μm 醋酸纤维过滤薄膜处理后再超声处理。检测波长 254 nm;检测温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 本底试剂的选择

对于 HPLC-IPD 检测,本底试剂的吸收性能是影响检测灵敏度的关键因素。当本底试剂与分析物对固定相的吸附相似时,得到最佳的信号强度。选择本底试剂的原则为:①作为本底试剂的化合物具有较大的固有紫外吸收。芳香化合物和杂环化合物具有这些特性^[13]。②该化合物对流动相中的其他惰性组分以及流动相 pH 值不产生明显的干扰,否则需加入缓冲盐进行调整。③由于负峰测定是基于样品与本底在固定相上的竞争吸附过程,所以该化合物必须具有一定的疏水性。

根据本底试剂的选择原则,结合所测定化合物的结构性质进行选择。本文要检测的化合物为 SC-CA 和 SO_4^{2-} ,二者均为负二价,所以试验选取邻苯二甲酸、磺基水杨酸、1,5-萘二磺酸以及烟酰胺作为考察对象。上述 4 种化合物在紫外区都具有相对高的摩尔吸光系数。实验在课题组前期研究^[14]的基础上,对本底试剂种类以及检测波长做深入的研究,在同样的检测条件下同时分析 4 种本底试剂的色谱行为。在 254 nm 波长处,邻苯二甲酸的间接检测响应信号最大(见表 1)。因此,选择邻苯二甲酸作为本实验的本底试剂。

表 1 不同本底试剂对响应信号的影响
Table 1 Effects of probe reagents on detector response

Probe reagent	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	Detector response (peak area)
Phthalic acid	254	68.32
1,5-Naphthalenedisulfonic acid	254	51.25
Sulfosalicylic acid	230	34.18
Niacinamide	268	28.26

2.2 本底试剂浓度的影响

流动相中邻苯二甲酸浓度对待测物保留行为的影响与阴离子交换色谱的基本原理相符^[9]。本底试剂的浓度能够改变待测物质在固定相中的分布,进而影响到检测灵敏度。我们同时考察了在同一操作条件下,不同种类本底试剂对硫酸根离子最大响

应值的影响,并用峰面积以及色谱柱效两个因素同时考察其影响程度。邻苯二甲酸浓度与信号响应值(峰面积)以及柱效(理论塔板/m)的关系如图 1 所示。改变本底试剂浓度,待测物的保留时间变化不大,但对检测信号的影响很大。当本底试剂浓度在 0.1~0.5 mmol/L 之间变化时,待测物的峰面积先增加再降低,但是柱效一直增加。比较可以得到,邻苯二甲酸的最佳添加浓度为 0.4 mmol/L。

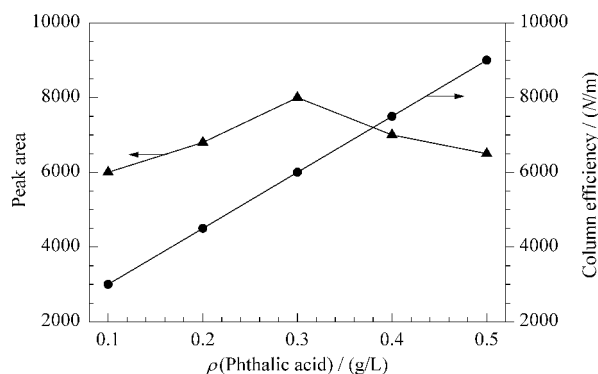


图 1 邻苯二甲酸浓度对硫酸根离子的峰面积及柱效的影响

Fig. 1 Effect of phthalic acid concentration on the peak area and column efficiency of sulfate anion

2.3 检测波长的选择

段正康等^[2]报道了对 SCCA 的检测,选择最佳吸收波长为 220 nm。但由于 SO_4^{2-} 缺乏发色基团,在 220 nm 波长下没有明显的吸收,只有 SCCA 出现正峰,因此在 220 nm 下不能同时检测 SCCA 和 SO_4^{2-} 。将邻苯二甲酸添加到流动相后,SCCA 和 SO_4^{2-} 都表现出清晰的负信号。这种现象产生的可能原因是,样品注入色谱系统后对固定相和流动相间已建立的平衡产生了干扰,这种干扰将影响所有与之相互作用的物质。Crommen 和 Schill^[8]对间接光度法检测离子型和中性化合物的保留值和响应模式进行了阐述。按 Langmuir 模型理论,被测组分与本底试剂竞争与固定相表面的结合,非离子型或带与本底试剂(k)同种电荷的被测组分(j)的间接响应信号 ΔC_k 可由公式(1)推算:

$$\Delta C_k = \theta \cdot \frac{\alpha_s}{1 - \alpha_s} \quad (1)$$

其中 θ 表示本底试剂 k 吸附在固定相表面所覆盖表面积的分率; $\alpha_s = k_j/k_k$,其中 k_j 和 k_k 分别表示被测组分 j 和本底试剂 k 的保留因子。

当被测组分与本底试剂带同种电荷或被测组分为非电解质时,较系统峰(即本底试剂等流动相中添加成分的色谱峰)先洗脱出来的组分($\alpha_s < 1$)为

正峰,后洗脱出来的组分($\alpha_s > 1$)为负峰;当被测组分与本底试剂所带电荷相反,出峰结果与上述相反。SCCA 以及 SO_4^{2-} 与本底试剂带同种电荷,按照上述原理,本实验所测定的组分较系统峰后洗脱出来,为负峰。在数据处理过程中,通过改变信号正负极可得到为正信号的待测物色谱峰(见图2)。

2.4 SCCA 和 SO_4^{2-} 的定量检测

测定质量浓度为 0.50 ~ 40.0 g/L SCCA 和 0.10 ~ 10.0 g/L SO_4^{2-} 的标准溶液,以被测组分峰面积(Y)对其质量浓度(X)进行线性回归。由表2可知,SCCA 在 0.50 ~ 40.0 g/L 范围、 SO_4^{2-} 在 0.10 ~ 10.0

g/L 范围的线性关系较好(相关系数均高于 0.999)符合色谱的检测要求。由于采用间接光度法,在同样的检测条件下检测不含有 SCCA 和 SO_4^{2-} 的空白溶剂,得到的噪声基线大小稳定,对检测影响不大。当添加水平为 0.10 g/L 时,目标物峰的信噪比均大于 10,故以此添加水平为方法的定量限。

为了验证方法的重复性,对 SCCA(2.0 g/L) 以及 SO_4^{2-} (1.0 g/L) 标准溶液分别在日内测定 6 次,连续测定 6 日,记录峰面积。结果表明 SCCA 和 SO_4^{2-} 日内及日间的定量检测的相对标准偏差(RSD)良好(见表2)。

表2 SCCA 及 SO_4^{2-} 的线性范围、线性方程、相关系数(R^2)及测定的重复性

Table 2 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients (R^2), repeatabilities (relative standard deviation, RSD) of SCCA and SO_4^{2-}

Analyte	Linear range/(g/L)	Regression equation	R^2	RSD (n=6) /%	
				Intraday	Interday
SCCA	0.50 ~ 40.0	$Y = 0.9941X + 12.08915$	0.99997	0.14	0.50
SO_4^{2-}	0.10 ~ 10.0	$Y = 0.9832X + 12.12576$	0.99914	0.29	0.60

Y: peak area; X: mass concentration, g/L.

通过在 SCCA 粗品中添加已知量的 SCCA 或者 SO_4^{2-} 标准样品测定加标回收率。将 SCCA 粗品分为 3 份,第 1 份中不添加任何物质,作为空白样品测试;第 2 份中分别添加 1.50、5.00、10.00 g/L 的 SCCA,第 3 份中分别添加 0.20、2.00、8.00 g/L 的硫酸钠,按实验方法分析。样品中 SCCA 以及硫酸根离子的加标回收率测定结果见表 3。结果显示,SCCA 和 SO_4^{2-} 的回收率分别为 93.33% ~ 97.40% 和 98.50% ~ 101.00%,符合色谱测定要求。

表3 SCCA 和硫酸根离子添加到 SCCA 粗品中的加标回收率(n=6)

Table 3 Recoveries of SCCA and SO_4^{2-} spiked in SCCA coarse (n=6)

Analyte	Added/(g/L)	Found/(g/L)	Recovery/%
SCCA	1.50	1.40	93.33
	5.00	4.81	96.20
	10.00	9.74	97.40
SO_4^{2-}	0.20	0.202	101.00
	2.00	1.97	98.50
	8.00	7.95	99.38

2.5 SCCA 粗盐的分析

取 0.2037 g SCCA 粗盐配成 100 mL 的溶液,在 1.3 节的色谱条件下测定,结果表明样品中 SCCA 的含量为 84.23% (质量分数), SO_4^{2-} 含量为 10.51% (质量分数)。图 2 分别为 SCCA 标准品、 SO_4^{2-} 标准品以及 SCCA 粗盐溶液的色谱图。

3 结论

建立了一种基于 HPLC-IPD 检测原理的强阴离

子交换色谱同时定性、定量分析 SCCA 和 SO_4^{2-} 的方

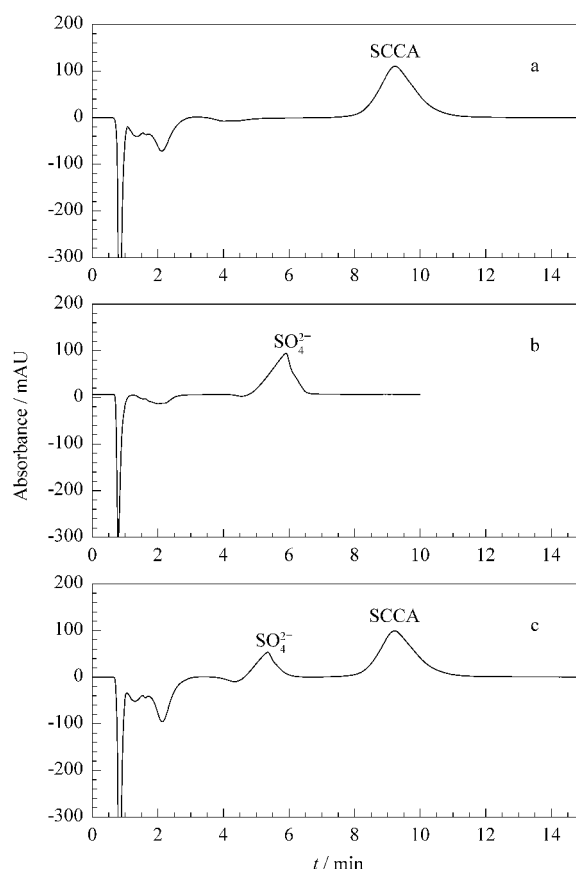


图2 (a) SCCA 标准溶液(2.0 g/L)、(b) SO_4^{2-} 标准溶液(1.0 g/L)及(c) SCCA 粗盐的色谱图

Fig. 2 Chromatograms of (a) SCCA standard (2.0 g/L), (b) SO_4^{2-} standard (1.0 g/L) and (c) SCCA coarse

法。采用强阴离子色谱柱配合 UV 检测器,并且使用邻苯二甲酸作为本底试剂,同时检测有紫外吸收的有机物 SCCA 以及无紫外吸收的无机物 SO_4^{2-} 。检测结果符合色谱定性、定量标准要求,且能够很好地分析 CPL 中 SCCA 粗盐成分。预期将此实验原理进一步推广,能够应用于其他工业过程中,为其他类似的有机物和无机物的同时检测起到指导性作用。

参考文献:

- [1] Yan Z Q, Chen S Z, Liu Z L, et al. Journal of Guangzhou University: Natural Science Edition (晏志强,陈胜洲,刘自力,等. 广州大学学报: 自然科学版), 2009, 18(4): 42
- [2] Duan Z K, Yu J, Wu J, et al. China Patent (段正康,余剑,吴剑,等. 中国专利), CN 1936575 A. 2007-03-28
- [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(S1): 61
- [4] Kaniansky D, Zelensky L, Hybenova A, et al. Anal Chem, 1994, 66(1): 4258
- [5] Bodor R, Madajova V, Kaniansky D, et al. J Chromatogr A, 2001, 916(1): 155
- [6] Geiser L, Varesio E, Veuthey J L. J Pharm Biomed Anal, 2003, 31(1): 1059
- [7] Duan Z K, Chen Y F, Hao J H, et al. China Patent (段正康,陈艳芬,郝建辉,等. 中国专利), CN 101776652 A. 2010-07-14
- [8] Schill G, Crommen J. Trends Anal Chem, 1987, 6(5): 111
- [9] Forssen P, Fornstedt T. J Chromatogr A, 2006, 1126(1): 268
- [10] Koike R, Kitagawa F, Otsuk K. J Chromatogr A, 2007, 1139(1): 136
- [11] Rizk M S, Toubar S S, Shallan A I. Eurasian J Anal Chem, 2008, 3(2): 223
- [12] Duan Z K, Peng H, Li Y C, et al. Fine Chem (段正康,彭欢,李彦春,等. 精细化工), 2010, 27(1): 74
- [13] Yun Z H, Ouyang J, Zhang X T. Liquid Chromatographic Method. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press (云自厚,欧阳津,张晓彤. 液相色谱检测法. 2 版. 北京: 化学工业出版社), 2005
- [14] Li L N, Duan Z K, Zeng H Y, et al. Chinese Journal of Chromatography (李立南,段正康,曾红艳,等. 色谱), 2011, 29(1): 87