

# 乙醛酸和草酸的高效液相色谱分析

刘树彬, 陆敏, 张星辰, 张萍, 牟微

(石家庄学院 化工学院, 河北 石家庄 050035)

**摘 要:**采用高效液相色谱法测定了草酸电合成乙醛酸中乙醛酸和草酸的含量,方法简便,成本低廉,效果良好。色谱柱为 VP-ODS(150 mm  $\times$  4.6 mm),流动相为稀磷酸水溶液 (pH = 2.7),流速为 0.5 mL/min,柱温 40  $^{\circ}$ C,检测波长为 212 nm。探讨了 pH 值及其它条件对色谱分离的影响。乙醛酸的线性方程为:  $Y = 1.226 \times 10^2 X - 7.053 \times 10^2$ , 线性相关系数  $R = 0.9996$ ,相对标准偏差为 1.5%,检出限为  $3.0 \times 10^{-9}$  g;草酸的线性方程为:  $Y = 1.670 \times 10^3 X - 5.563 \times 10^4$ ,线性相关系数  $R = 0.9999$ ,相对标准偏差为 0.8%,检出限为  $2.3 \times 10^{-10}$  g。

**关键词:**乙醛酸;草酸;高效液相色谱

中图分类号: O 657.7<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1671-3206(2007)10-1027-03

## Determination of glyoxalic acid and oxalic acid by high performance liquid chromatography

LIU Shu-bin, LU Min, ZHANG Xing-chen, ZHANG Ping, MU Wei

(Shijiazhuang College, School of Chemical Engineering, Shijiazhuang 050035, China)

**Abstract:** The glyoxalic acid and oxalic acid in electrosynthesis of glyoxalic acid from oxalic acid was determined by reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC), this method is simple, low cost and high performance. A VP-ODS 150  $\times$  4.6 mm column, an ultraviolet length at 212 nm, and phosphoric acid aqueous solution (pH = 2.7) as the mobile phase were employed and the flow velocity is 0.5 mL/min and the column oven temperature is 40  $^{\circ}$ C, pH and other conditions affected to the separation of chromatography was investigated. The liner equation of glyoxalic acid is  $Y = 1.226 \times 10^2 X - 7.053 \times 10^2$ , the liner correlation coefficient is  $R = 0.9996$ , the relative standard deviation is 1.5%, and the detection limit is  $3.0 \times 10^{-9}$  g. The liner equation of oxalic acid is  $Y = 1.670 \times 10^3 X - 5.563 \times 10^4$ , the liner correlation coefficient is  $R = 0.9999$ , the relative standard deviation is 0.8%, and the detection limit is  $2.3 \times 10^{-10}$  g, respectively.

**Key words:** glyoxalic acid; oxalic acid; HPLC

乙醛酸作为重要的化工原料和化学试剂,在香料、医药、造纸、食品添加剂、生物化学、光谱学研究等领域有着广泛的用处。在诸多合成乙醛酸的方法中,草酸电解合成乙醛酸具有节能、引入杂质少、副产物少、产品易于提纯<sup>[1-4]</sup>等优点。在草酸电解合成乙醛酸的过程中需要随时监测其反应进度,也需要对最终产物的纯度进行分析。由于乙醛酸和草酸结构相似,极性相近,分离比较困难。所以,选择合适的方法定量分析乙醛酸和草酸显得尤为重要。乙醛酸和草酸含量的分析方法已有多种介绍<sup>[5-11]</sup>,但在所介绍的方法中,有的方法需要对样品进行多步处理,操作比较繁琐;有的方法需要使用多种试剂,成

本较高,并且所介绍的方法均是乙醛酸或草酸的单独测定。本文采用高效液相色谱法,流动相只用稀磷酸水溶液 (pH = 2.7)就可同时测定乙醛酸和草酸的含量,操作简便,成本低廉,效果良好。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

乙醛酸、草酸、磷酸均为分析纯;纯水(二次蒸馏),自制;草酸电解液。

高效液相色谱仪;UV/VIS916紫外-可见分光光度计;pHS-25型酸度计;FA1604电子天平;AL-01P溶剂过滤器;AS3120SA超声波清洗器;SYZ-550

收稿日期: 2007-08-21

基金项目: 河北省科学技术厅博士基金资助项目 (05547002D-4)

作者简介: 刘树彬 (1962 - ),男,河北石家庄人,石家庄学院副教授,主要从事物理化学教学和色谱分析工作。电话: 0311-85962334, E-mail: liushubin80@sohu.com

石英亚沸高纯水蒸馏器; RE52 旋转蒸发器; ZK-82A 真空干燥箱。

## 1.2 色谱条件

色谱柱为 VP-ODS (150 mm  $\times$  4.6 mm), 流动相为稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ), 流速为 0.5 mL/min, 柱温为 40  $^{\circ}\text{C}$ , 进样量为 1  $\mu\text{L}$ , 检测波长为 212 nm。

## 1.3 实验方法

配制储备液: 取乙醛酸 162.3 mg 移入 50 mL 容量瓶中, 用稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ) 定容至 50 mL, 配成乙醛酸储备液, 浓度为 2.532 mg/L; 取草酸 207.7 mg 移入 50 mL 容量瓶中, 用稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ) 定容至 50 mL, 配成草酸储备液, 浓度为 2.953 mg/L。

以稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ) 作溶剂, 用乙醛酸储备液和草酸储备液配制成系列标准混合溶液, 见表 1。在上述色谱条件下, 对 5 份标准混合溶液进行色谱分析, 数据备用。

表 1 标准溶液的质量浓度

Table 1 Mass concentration of standard solutions

溶液编号	1	2	3	4	5
乙醛酸 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1 000	800	600	400	200
草酸 / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1 000	800	600	400	200

将电解液过滤, 滤去不溶物。将过滤后的电解液用旋转蒸发器减压蒸馏, 蒸去部分溶剂, 使溶液浓缩。将经浓缩的溶液移入烧杯中, 在真空干燥箱中抽真空, 45  $^{\circ}\text{C}$  下干燥至恒重, 得到固体样品。称取固体样品, 用稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ) 溶解, 在上述色谱条件下对样品进行色谱分析, 采用外标法对数据进行处理, 即可获得电解样品中乙醛酸和草酸的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的确定

2.1.1 检测波长的确定 以稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ) 作溶剂, 分别对乙醛酸和草酸在 190 ~ 500 nm 范围内进行紫外-可见光谱扫描, 见图 1。

草酸最大吸收峰为 191 nm, 乙醛酸最大吸收峰为 212 nm。当波长位于检测范围的边缘时, 检测器光源容易出现能量低、能量不稳定等现象, 又因实验以检测乙醛酸含量为主要目的, 所以, 选择检测波长为 212 nm。

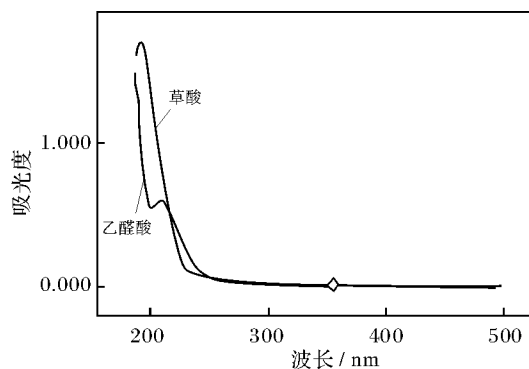


图 1 乙醛酸和草酸的光谱图

Fig 1 UV-spectrum of glyoxalic acid and oxalic acid

2.1.2 流动相的确定 乙醛酸和草酸混合物的色谱分离对  $\text{pH}$  值最为敏感。以稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ) 为溶剂, 配制乙醛酸和草酸的混合溶液。流动相用稀磷酸水溶液,  $\text{pH}$  值在 2.3 ~ 3.0 时, 由小到大逐渐变化, 寻找合适的  $\text{pH}$  值。

当  $\text{pH}$  为 2.3 时, 乙醛酸或草酸的色谱峰都比较尖锐, 对称性也好, 但存在于样品中的某些杂质不能与乙醛酸或草酸分离。随着  $\text{pH}$  值的增加, 两峰的分度也随之增加, 并且, 原来存在于样品中的不能与乙醛酸或草酸分离的某些杂质也能被分离开。随着  $\text{pH}$  值的继续增加, 两峰的分度在增加的同时峰型也发生了变化, 乙醛酸的色谱峰明显出现前延, 草酸的色谱峰逐渐出现拖尾。综合考虑峰型和分度, 选用  $\text{pH}$  为 2.7 的稀磷酸水溶液作流动相较好, 见图 2。

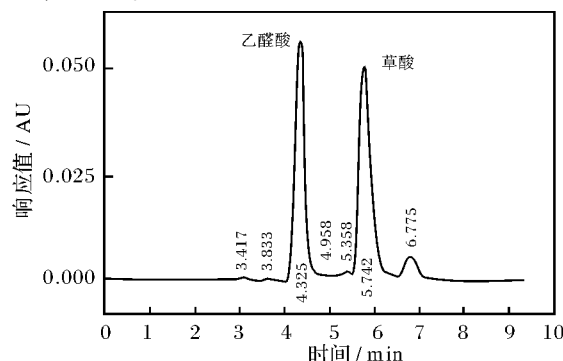


图 2 乙醛酸和草酸的色谱图 ( $\text{pH} = 2.7$ )

Fig 2 Chromatography of glyoxalic acid and oxalic acid ( $\text{pH} = 2.7$ )

实验尝试在稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ) 中加入甲醇或乙腈作流动相, 结果乙醛酸的色谱峰峰宽会明显增加, 并带拖尾, 草酸峰基本没有变化。加入甲醇或乙腈无助于草酸和乙醛酸的分离, 所以流动相中不加甲醇或乙腈。

向稀磷酸水溶液 ( $\text{pH} = 2.7$ ) 中加入  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  配成缓冲溶液作流动相, 结果没有对乙醛酸和草酸的分离产生影响。配制缓冲溶液使得溶液配制复杂了

许多,并且给仪器的维护增加了许多工作,所以流动相只用稀磷酸水溶液 (pH = 2.7)。

2.1.3 流速的确定 流速对乙醛酸和草酸的分离有一定影响。当流速增加时,色谱峰变窄,保留时间变短,分离度变小;相反,当流速减小时,色谱峰变宽,保留时间增加,分离度变大。流速对峰的对称性基本没有影响。综合考虑峰宽和分离度两个因素,流速定为 0.5 mL/min。

2.1.4 柱温的确定 柱温控制在 35, 40, 45 三个温度下进行对比,不同温度下的保留时间、峰形和分离度基本一致,考虑不同温度下流动相粘度、泵压以及色谱柱寿命等因素,柱温宜采用 40。

## 2.2 线性关系、相对标准偏差和检出限

2.2.1 线性关系及相对标准偏差 在已确定的色谱条件下,取上述 5 份标准混合溶液进行色谱分析,进样量为 1  $\mu$ L,每份溶液进样 3 次,用每份溶液 3 次峰面积的平均值对浓度作图,见图 3。

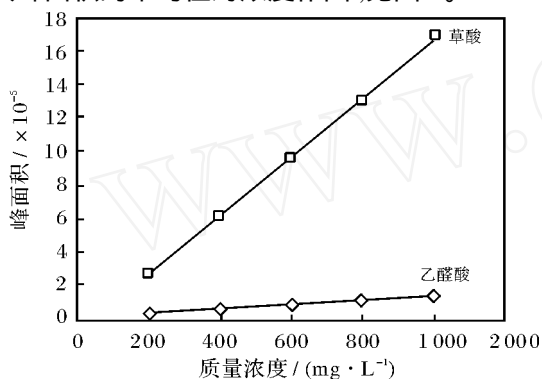


图 3 乙醛酸和草酸的线性关系曲线

Fig 3 Linearity curve of glyoxalic acid and oxalic acid

乙醛酸线性方程为:  $Y = 1.226 \times 10^2 X - 7.053 \times 10^2$ , 线性相关系数为  $R = 0.9996$ ; 草酸的线性方程为:  $Y = 1.670 \times 10^3 X - 5.563 \times 10^4$ , 线性相关系数为  $R = 0.9999$ 。

2.2.2 检出限 以稀磷酸水溶液 (pH = 2.7) 为溶剂,对已配制的乙醛酸和草酸的标准混合溶液 5<sup>#</sup>逐级稀释,稀释后的溶液用于检出限测定。在已确定的色谱条件下进行色谱分析。以基线噪音 3 倍所相当的质量为最低检出限,测得乙醛酸的检出限为  $3.0 \times 10^{-9}$  g,草酸的检出限为  $2.3 \times 10^{-10}$  g。

2.2.3 相对标准偏差 取标准混合溶液 3<sup>#</sup>,在已确定的色谱条件下连续进样 8 次,结果见表 2。经数据处理得乙醛酸的相对标准偏差为 1.5%,草酸的相对标准偏差为 0.8%。

表 2 平行测定的峰面积

测定次数	测定值	
	乙醛酸	草酸
1	74 428	952 053
2	741 54	938 985
3	74 584	945 685
4	73 644	934 881
5	76 996	956 415
6	74 879	945 065
7	74 647	945 874
8	76 341	955 087

## 3 结论

实验结果表明,采用高效液相色谱法,流动相只用稀磷酸水溶液 (pH = 2.7),无需添加其它试剂,即可在草酸电合成乙醛酸过程中对乙醛酸和草酸的含量同时进行分析,方法简便,成本低廉,效果良好。

## 参考文献:

- [1] 张麒,李冬青,罗济文,等.表面合金电催化剂还原草酸合成乙醛酸的性能研究[J].玉林师范学院学报,2004,25(3):57-59.
- [2] 冯晓明,潘劲松.草酸电解合成乙醛酸工艺研究[J].山东建筑工程学院学报,2002,17(4):73-76.
- [3] 胡晓慧,剡翔飞,苏玉忠,等.草酸电解合成乙醛酸连续化工工艺研究[J].电化学,2005,11(4):425-429.
- [4] Abraham F Jalbout, Zhang Suhong. New paired electro-synthesis route for glyoxalic acid[J]. Acta Chem Slov, 2002, 49: 917-923.
- [5] 卢立泓,陶建伟,陆庆宁,等.反相高效液相色谱测定在乙醇酸和草酸存在下的乙醛酸含量[J].理化检验——化学分册,2006,42(8):644-645.
- [6] 杨秀平,张风云,翟梅枝,等.气相色谱法测定乙醛酸含量[J].应用化工,2003,32(5):53-56.
- [7] 宋振华.高锰酸钾滴定法测定乙醛酸含量[J].广西化工,1999,28(4):50-51.
- [8] Josimovic Lj, Gal O. Spectrophotometric determination of formaldehyde, glycollic and glyoxalic acids in the presence of glyoxal and some carboxylic acids[J]. Analytica Chimica Acta, 1966, 36: 12-17.
- [9] 何春燕,黄敏华,李惠萍.比色法测定啤酒中的草酸含量[J].啤酒科技,2006,107(11):13-15.
- [10] 张继民,钟成义,骆春华.草酸的分光光度法测定[J].安徽机电学院学报,1997,12(4):31-35.
- [11] Wu Fengwu, He Zhike, Luo Qingyao, et al. High-performance liquid chromatographic determination of oxalic acid in tea using tris (1, 10-phenanthroline) -ruthenium (II) chemiluminescence [J]. Analytical Sciences, 1998, 14: 971-973.