



气相色谱法测定3,3-二甲基丁醇的含量

周魁, 张金峰, 严峰, 张存社

(陕西省石油化工研究设计院, 陕西 西安 710054)

摘要: 采用气相色谱法对3,3-二甲基丁醇产品进行分析, 建立了毛细管色谱柱气相色谱内标法定量分析方法。在筛选色谱柱和优化色谱条件的基础上, 选用Hp-225(ϕ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m $\times$ 30 m)毛细管色谱柱测定3,3-二甲基丁醇产品含量。结果表明, 目标组分分离效果良好。通过内标法对标准试样进行定量测定, 目标组分重复测定5次的相对标准偏差均小于2%, 回收率在98.96%~100.87%之间, 表明方法的精密度和准确度良好。该方法为3,3-二甲基丁醇生产企业分析检测提供了一种快速、可靠的方法。

关键词: 气相色谱法; 3,3-二甲基丁醇; 毛细管色谱柱; 内标法

中图分类号: TQ 420.7

文献标识码: A

文章编号: 1671-3206(2011)12-2209-03

Determination of 3,3-dimethylbutan-1-ol by gas chromatography

ZHOU Kui, ZHANG Jin-feng, YAN Feng, ZHANG Cun-she

(Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

Abstract: Main components in produced 3,3-dimethylbutan-1-ol were separated and quantitatively analyzed by means of capillary column gas chromatography internal standard method. Under optimal chromatographic conditions, a capillary column Hp-225(ϕ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m $\times$ 30 m) was used in determination of impurities in 3,3-dimethylbutan-1-ol. Main components in product could be well separated and analyzed by internal standard method. RSD of the analysis was less than 2% and recovery was 98.96%~100.87%. This rapid and reliable method could be used in commercial production of 3,3-dimethylbutan-1-ol.

Key words: gas chromatography; 3,3-dimethylbutan-1-ol; capillary column; internal standard method

3,3-二甲基丁醇, 常温下为无色水状透明液体, 有刺激性气味, 是一种重要的有机化合物, 主要用作合成3,3-二甲基丁醛的原料和作为医药中间体, 近年来其应用愈来愈广泛。本文对3,3-二甲基丁醇气相色谱分析方法进行了初步探讨, 通过研究选择合适的色谱柱、制定适宜的分析条件, 为3,3-二甲基丁醇的快速测量提供一种有效的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,3-二甲基丁醇标样, 纯度99.5%; 正丁醇、丙酮均为分析纯。

采用备有FID检测器的HP6890型气相色谱仪; Hp-225(ϕ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m $\times$ 30 m)毛细管色谱柱; SARTORIUS BSA224S分析天平(精确度0.1 mg)。

1.2 溶液配制

1.2.1 内标的配制 称取0.1 g(准确至0.000 1 g)正丁醇于50 mL容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 充分摇匀后备用。

1.2.2 标准溶液的配制 准确称取0.1 g(精确至0.000 1 g)3,3-二甲基丁醇标样于50 mL容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度。准确移取标准溶液5 mL和内标溶液4 mL于50 mL容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 摇匀备用。

1.2.3 样品溶液的配制 准确称取0.1 g(精确至0.000 1 g)3,3-二甲基丁醇样品于50 mL容量瓶中, 用丙酮溶液稀释至刻度。准确移取样品溶液5 mL和内标溶液4 mL于50 mL容量瓶中, 用丙酮稀释至刻度, 摇匀备用。

收稿日期: 2011-10-25 修改稿日期: 2011-11-01

基金项目: 陕西省科技攻关项目(2010K07-18)

作者简介: 周魁(1986-), 男, 辽宁沈阳人, 陕西省石油化工研究设计院助理工程师, 主要从事精细有机合成方面的研究。

电话: 13772137460, E-mail: zhoukui0710@163.com

1.3 GC 分析条件

采用气相色谱仪,毛细管色谱柱。进样口汽化温度 250 ℃;载气(高纯 N₂) 流量 0.8 mL/min;程序升温:柱温 60 ℃,保持 3 min,升温速率 15 ℃/min,终止温度 235 ℃,保持 5 min;检测器温度 230 ℃;H₂ 流量 40 mL/min;空气流量 450 mL/min;尾吹气(N₂) 流量 20 mL/min;分流比 200:1;进样量 1.0 μL。

1.4 样品的测试

在上述气相色谱条件下,待仪器稳定后,将 3,3-二甲基丁醇标样和样品溶液相间进样,每次 1.0 μL,标样和样品溶液各进样两次,二次进样组分与内标物峰高之比的相对偏差应小于 0.3%,取均值按下式计算^[1]。

相对校正因子:

$$f = \frac{W_s \times P \times A_i}{W_i \times A_s}$$

式中 W_s 、 W_i ——分别为 3,3-二甲基丁醇标样和内标物的质量,g;

A_s 、 A_i ——分别为 3,3-二甲基丁醇标样和内标物的峰面积;

P ——3,3-二甲基丁醇标样的百分含量,%。

3,3-二甲基丁醇样品的百分含量:

$$x = \frac{W_i \times A_s}{W_s \times A_i} \times f \times 100\%$$

式中 W_i 、 W_s ——分别为内标物和样品的质量,g;

A_i 、 A_s ——分别为内标物和样品的峰面积。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱及分析条件的选择

在选择色谱柱时,既要考虑目标组分的分离,又要考虑尽量避免微量未知组分对目标组分的干扰。考察了多种填充气相色谱柱和毛细管色谱柱,通过对比发现,以正丁醇为内标物,采用毛细管色谱柱时,目标组分分离良好,峰型尖锐对称,无拖尾现象,便于计算。标准溶液在毛细管色谱柱上的气相色谱图,见图 1。

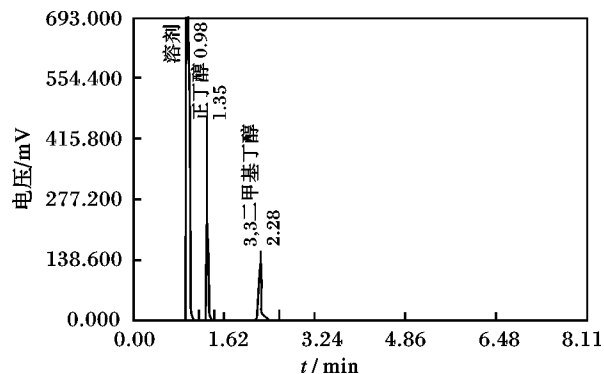


图 1 3,3-二甲基丁醇标准溶液气相色谱图

Fig. 1 Chromatogram of 3,3-dimethylbutan-1-ol standard solution

由于在毛细管色谱柱上 3,3-二甲基丁醇产品中各组分出峰相对集中,所以柱温的初始温度较低,保证各组分完全分离,并采用程序升温缩短分析周期。考虑到 3,3-二甲基丁醇的纯度不是特别高,所以分流比较大(200:1),进样量为 1.0 μL^[2-3]。

2.2 精密度

分别选取两种不同浓度的样品溶液,在相同色谱条件下进行分析,每个浓度平行测定 5 次,以内标法计算含量,计算结果见表 1。

表 1 测定方法的精密度

样品	测定值 /%	平均值 /%	标准偏差 /%	相对标准偏差 /%
1	98.452			
	97.487			
	98.364	98.776	0.994	1.01
	100.015			
	99.560			
2	51.789			
	51.036			
	52.212	51.605	0.826	1.60
	52.344			
	50.643			

由表 1 可知,相对标准偏差小于 2%,方法精密度高。

2.3 准确度和回收率

分别取浓度为 10.00, 20.00, 40.00, 60.00, 80.00, 100.00 g/mL 系列的 3,3-二甲基丁醇标准溶液,测得相应的峰面积,见表 2。以峰面积 A 为纵坐标,以标液浓度 C (g/mL) 为横坐标作线性回归,见图 2,得到如下回归方程: $A = 70.845C + 81.916$, $R = 0.9992$ 。可见,3,3-二甲基丁醇在浓度 10 ~ 100 g/mL 浓度范围内,线性关系良好。

表 2 3,3-二甲基丁醇浓度对应的色谱峰面积

浓度/(g · mL ⁻¹)	峰面积
10.00	708.17
20.00	1 516.34
40.00	3 032.68
60.00	4 249.03
80.00	5 865.37
100.00	7 081.71

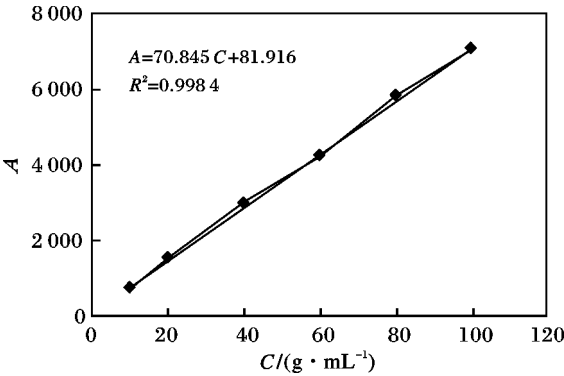


图 2 3,3-二甲基丁醇浓度与对应峰面积的线性关系
Fig. 2 Linear relationship of concentration of 3,3-dimethylbutan-1-ol and the corresponding peak area

—●— 3,3-二甲基丁醇浓度与对应峰面积的关系
—— 3,3-二甲基丁醇浓度与对应峰面积的线性关系

表 3 样品回收率的测定

Table 3 Determination of sample recovery rate					
样品	原含量 /g	加入量 /g	测定量 /g	回收率 /%	平均回收率 /%
1	98.56	10.00	108.95	100.36	99.56
	98.56	25.00	122.31	98.99	
	98.56	50.00	147.55	99.32	
2	51.58	10.00	60.94	98.96	99.61
	51.58	25.00	75.81	98.99	
	51.58	50.00	102.46	100.87	

准确度实验采用标准加入法,在已知含量的两种不同浓度的 3,3-二甲基丁醇样品中加入定量标准品,在上述色谱条件下,分别测定 3,3-二甲基丁醇含量,重复 3 次,回收率在 98.96% ~ 100.87%,平均回收率为 99.59%,见表 3。表明该方法的精密度和准确度良好。

3 结论

采用毛细管色谱柱分析 3,3-二甲基丁醇样品,分离效果良好;使用内标法进行定量分析,样品分析结果准确,相对标准偏差小于 2%,回收率为 98.96% ~ 100.87%,是一种快速准确分析 3,3-二甲基丁醇的理想方法^[4]。

参考文献:

[1] 李浩春,卢佩章. 气相色谱法 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
[2] 李艳芬. 仲丁醇纯度的测定 [J]. 黑龙江科技信息, 2008, 26: 28.
[3] 李继文,王川. 气相色谱法测定仲丁醇的纯度及杂质含量 [J]. 石油化工, 2006, 35(6): 587-590.
[4] 马贵生. 化学试剂国内外标准手册 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 1990.

(上接第 2208 页)

[5] 麻剑南,王苏乐,张柯,等. 河套苹果梨皮的生物活性成分研究 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[6] 段彩英,叶能胜,任露桐,等. SPME/GC-MS 分析蕪艾叶和茎中的挥发性成分 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[7] 沈梦洁,冯昕华,朱仲良. 葛根 HPLC 指纹图谱及模式识别研究 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[8] 刘珍叶,齐广才,刘阿静. 几种不同产地酸枣仁的傅里叶红外光谱分析 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[9] 占浔寿,吴芳英. 掺杂型 ZnS: Mn²⁺ 量子点用于盐酸四环素的测定 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[10] 谢国勇,彭志光,银董红,等. 红外成像技术测定卷烟的燃烧温度分布 [C] //全国第十六届有机分析与生物

分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[11] 毛友安,刘巍,李军,等. 卷烟主流烟气的模拟口腔吸收液中碱性组分的 GC 和 GC/MS 分析 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[12] 程远,齐若冰,徐飞飞,等. 烟草中多酚类化合物的毛细管电泳分离分析 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[13] 李秀英,林丽蓉,骆和东,等. 复杂基体干扰食品中苯并(a)芘快速筛查新技术 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[14] 赵文杰,胡锴,娄静,等. 对叔丁基-冠-4-杯 [4] 芳烃固定相分析测定雪碧中的苯甲酸 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.
[15] 张海容,王雅东. 胶束增敏荧光光度法测定不同蔬菜中草萘胺的含量 [C] //全国第十六届有机分析与生物分析学术研讨会论文集. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2011.