

工作简报

高效液相色谱法测定苯并三氮唑

黄红军, 万红敬, 李志广, 王晓梅, 胡建伟, 张 敏

(军械工程学院 理化教研室, 石家庄 050003)

摘 要: 提出了高效液相色谱法测定苯并三氮唑产品以及工业循环冷却水中苯并三氮唑含量的方法。色谱分离采用 Kromasil C₁₈ (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 色谱柱, 以乙腈-水 (25+ 75) 为流动相, 流量为 1.0 mL · min⁻¹, 检测波长为 260 nm。苯并三氮唑的质量浓度在 3.84~ 76.8 mg · L⁻¹ 范围内与峰面积呈线性关系, 平均回收率为 96.4%。

关键词: 高效液相色谱; 苯并三氮唑; 循环冷却水

中图分类号: O657.37

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)01-0054-02

Determination of Benzotriazole by HPLC

HUANG Hong jun, WAN Hong jing, LI Zhi guang, WANG Xiao mei, HU Jian wei, ZHANG Min

(Teaching and Research Section of Physical Testing and Chemical Analysis, Military

Mechanical Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: A HPLC method for determination of benzotriazole (BTA) and its application to the analysis of circulating cooling water sample was proposed. The Kromasil C₁₈ chromatographic column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) was used for the separation, and a mixture of acetonitrile and water (25+ 75) was used as mobile phase with flow-rate of 1.0 mL · min⁻¹. UV-detection at 260 nm was adopted. Linear relationship between values of peak area and mass concentration of benzotriazole was obtained in the range of 3.84 to 76.8 mg · L⁻¹. Test for recovery was made by adding standard BTA to a known BTA sample and analyzing by the proposed method, result of average recovery (*n*= 5) found was 96.4%.

Keywords: HPLC; Benzotriazole; Circulating cooling water

苯并三氮唑(C₆H₅N₃, 简称苯三唑或 BTA) 是金属铜的缓蚀剂、稳定剂, 对钢铁也有一定的防锈作用^[1], 广泛用于工业循环冷却水系统中。但在水循环过程中, 苯并三氮唑有可能被不断消耗, 而影响水循环系统的稳定, 因此快速、准确测定苯并三氮唑产品及循环水中苯并三氮唑的浓度, 对确保系统的长期稳定运行具有重要意义。目前, 水处理剂以及工业循环冷却水中苯并三氮唑含量的测定方法有毛细管电泳法^[2], 间接原子吸收光谱法^[3], 而高效液相色谱法鲜见文献报道。

本工作采用高效液相色谱法测定苯并三氮唑, 该方法可用于日常生产监测。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Waters 515 液相色谱仪(515 泵、PDA 紫外检测器)。

对照品溶液: 称取干燥的苯并三氮唑对照品(纯度为 99.7%) 适量, 用水溶解, 配制质量浓度为 768 mg · L⁻¹。

乙腈为色谱纯, 试验用水为二次蒸馏水。

1.2 液相色谱分析条件

Kromasil C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-水(25+ 75) 溶液, 流量为 1.0 mL · min⁻¹, 检测波长为 260 nm, 进样体积 20 μL。理论塔板数按苯并三氮唑峰计不低于 1 500。

1.3 试验方法

称取磷酸系循环水阻垢剂 0.25 g 于 100 mL 容

收稿日期: 2009-10-29

作者简介: 黄红军(1972-), 男, 山西人, 副教授, 主要研究方向为金属腐蚀与防护、功能材料。

量瓶中,用纯水溶解,超声混匀后定容,用 0.45 μm 滤膜过滤,按色谱条件进行测定。

循环冷却水直接经 0.45 μm 滤膜过滤,按色谱条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 检测波长的选择

苯并三氮唑的最大吸收为末端吸收,紫外扫描光谱图见图 1,但是末端吸收干扰大,因此,选择吸收不是最强但干扰小的 260 nm 为检测波长。

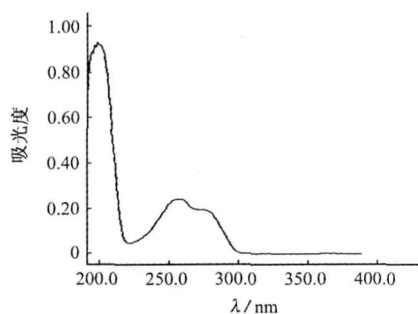


图 1 苯并三氮唑的紫外扫描光谱图

Fig. 1 UV scanning spectrum of BTA

2.2 流动相的选择

试验了不同比例的乙腈与水混合溶液对分离效果的影响,结果表明:乙腈与水以体积比 25 比 75 作为流动相时,既能达到较好的基线分离,又能保证较短的保留时间。

2.3 流量的选择

考察了在 0.8~1.2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内改变流动相流量对色谱峰的影响,当流动相流量在 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时出峰时间合适,峰形较好,试验选择流动相的流量为 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.4 样品色谱图

按仪器工作条件测定对照品与试样。对照品的液相色谱图见图 2,苯并三氮唑阻垢剂及循环水试样的色谱图见图 3。

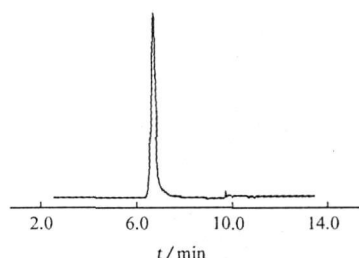
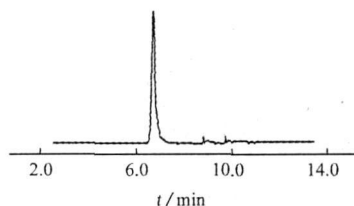
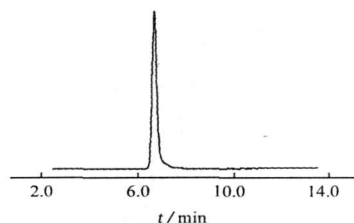


图 2 苯并三氮唑对照品的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of BTA reference substance



(a) 苯并三氮唑阻垢剂



(b) 循环水

图 3 苯并三氮唑阻垢剂(a)及循环水(b)试样的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of samples of BTA antir-scaling agent (a) and of circulating cooling water(b)

2.5 标准曲线及检出限

分别移取 384 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯并三氮唑标准溶液 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,分别取 20 μL 注入液相色谱仪进行测定。苯并三氮唑质量浓度在 3.84~76.8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与其峰面积呈线性关系,线性回归方程为 $y = 60.388x + 25.559$,相关系数为 0.9993。在选定的色谱条件下,以 3 倍信噪比计算苯并三氮唑的检出限为 0.02 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.6 精密度

取 30.72 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 对照品溶液,按试验方法连续进样 6 次,测得苯并三氮唑峰面积平均值的相对标准偏差为 0.8%。

2.7 回收试验

称取已知质量分数为 0.5% 苯并三氮唑缓蚀阻垢剂 0.25 g,加入标准品 460.8 μg ,按试验方法进行测定,平均回收率($n=5$)为 96.4%。

2.8 样品分析

按试验方法对磷酸系循环水阻垢剂、循环水中苯并三氮唑含量进行测定,测得磷酸系循环水阻垢剂中苯并三氮唑的质量分数为 0.51%,循环水中苯并三氮唑的质量浓度为 0.69 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

苯并三氮唑是一种重要的金属防腐剂,按色谱条件可以对循环水阻垢剂以及循环冷却水中苯并三氮唑的含量进行监测,结果表明:该方法具有简易性、实用性和可行性,还可以为含有苯并三氮唑的其

(下转第 57 页)

硝酸镁溶液: $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

氯化钡为分析纯, 其他试剂均为优级纯, 试验用水为二次去离子水。

1.2 仪器工作条件

波长 228.8 nm , 灯电流 4 mA , 光谱通带宽度 0.5 nm , 塞曼背景校正, 测定方式为峰高法, 氩气流量为 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 间歇供气, 进样体积 $20 \text{ }\mu\text{L}$, $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镁溶液 $4 \text{ }\mu\text{L}$ 。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

Tab. 1 Program of temperature elevation of graphite furnace				
阶段	温度 / $^{\circ}\text{C}$	时间 / s	斜坡升温速率 / $(^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1})$	氩气流量 / $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$
干燥	120	25	10	0.2
灰化	750	20	150	0.2
原子化	1 100	3.0	0	关
清洗	2 400	3.0	0	0.2

1.3 试验方法

称取样品 0.5 g 于瓷坩锅中, 加入硝酸 2 mL , 在电炉上低温消化直至近干, 加硝酸 (1+99) 溶液溶解盐类, 样品溶液滤入 25 mL 比色管中, 定容至 25 mL , 按仪器工作条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 钙的基体干扰及消除

试验结果表明, 当钙基体达到 0.1% 以上, 对镉的测定产生严重干扰, 选择磷酸二氢铵、氯化钡、硝酸镁作为基体改进剂消除钙的干扰。结果表明: 磷酸二氢铵作基体改进剂不能减少钙对镉干扰; 当加入氯化钡作为基体改进剂时, 钙对镉的干扰减少, 当钙基体达到 0.4% 以上时, 钙对镉的吸光度抑制率在 30% 左右; 当加入硝酸镁作为基体改进剂时, 钙基体达到 0.8% (相当于样品中含钙量为 40%), 也不会产生基体干扰。

2.2 升温程序的优化

试验对含 $2 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 镉的试样溶液进行石墨炉升温条件的选择, 加入 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镁溶液 $4 \text{ }\mu\text{L}$

作基体改进剂。在原子化温度 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 灰化温度从 $300\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 每升高 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测定一次吸光度, 灰化温度在 $600\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 吸光度最大。试验选择灰化温度为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

固定灰化温度为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 原子化温度在 $900\sim 2\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 每升高 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测定一次吸光度, 原子化温度在 $1\,100\sim 2\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 吸光度最大且稳定。试验选择原子化温度为 $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 工作曲线和方法检出限

按仪器工作条件对镉标准溶液系列进行测定, 镉的质量浓度在 $5.0 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内与吸光度呈线性关系。对试剂空白溶液平行测定 11 次, 以 3 倍标准偏差除以标准工作曲线斜率计算方法的检出限, 检出限为 $0.066 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 按食品消化取样量计算, 镉的检出限为 $3.3 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.4 方法的精密度

按试验方法对含镉 $0.5, 1.0, 2.0 \text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钙基体试样溶液, 平行测定 7 次, 其相对标准偏差在 $2\%\sim 3\%$ 之间。

2.5 回收率试验

称取不同类型的补钙食品, 加入适量的镉标准溶液, 按试验方法进行回收试验, 回收率结果见表 2。

表 2 回收试验结果

Tab. 2 Results of test for recovery				
样品	测定值 / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	加入量 / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	测得总量 / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率 / $\%$
牛乳钙片	0.013	0.030	0.040	90.0
钙铁锌胶囊	0.004	0.030	0.035	103.3
牛初乳钙片	0.024	0.030	0.052	93.3

本法采用石墨炉原子吸收光谱法测定高钙食品中镉含量, 方法准确、可靠。

参考文献:

- [1] 陈炳卿, 孙长颢. 食品污染与健康[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 150-153.
- [2] GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定方法[S].

(上接第 55 页)

他防腐产品的含量监测提供参考依据。

参考文献:

- [1] 张景河, 韩长宁. 现代润滑油与燃料添加剂[M]. 北京:

中国石化出版社, 1991: 137.

- [2] 陈国松, 唐美华, 屠春燕. 苯并三氮毛细管区带电泳测定[J]. 工业水处理, 2006, 26(10): 61-62.
- [3] 张经纬, 燕庆元, 屈菊平. 间接原子吸收法测定苯并三氮唑[J]. 化学研究, 2000, 11(1): 45-46.