

十二烷基苯磺酸镁作为气相色谱固定相 分析有机羧酸

李新华¹, 赵 岷¹, 寇登民²

(1. 渤海大学 化学化工学院, 辽宁 锦州 121003; 2. 南开大学 化学系, 天津 300071)

摘 要: 用实验室合成的十二烷基苯磺酸镁配成固定相, 以汞塞动态法涂柱制备了毛细管柱(固定液质量浓度为 95 g/L, 柱尺寸为 25 m×0.32 mm i. d.) 所用溶剂为丙酮, 并对柱性能进行了考察。实验表明这种色谱固定相对有机羧酸有独特的分离能力, 出峰快, 峰形窄而对称, 即使对痕量的羧酸也可不经衍生直接进样定量分析。

关键词: 有机羧酸; 十二烷基苯磺酸镁; 气相色谱法; 固定相

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2005)05-0059-03

Analysis of Carboxylic Acid Using Magnesium Dodecylbenesulphonate as GC Station Phase

LI Xin_hua¹, ZHAO Min¹, KOU Deng_min²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121003, China;

2. Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Fused silica capillary column(95 g/L, 25 m×0.32 mm i. d.) using magnesium dodecylbenesulphonate as stationary phase was prepared by dynamic coating with mercury plug and with acetone being the solvent. The experiment showed that this column had good column characteristics. It has good capability in separating carboxylic acid. The quantitative analysis of carboxylic acid in a direct injection mode was investigated.

Key words: Carboxylic acid; Magnesium dodecylbenesulphonate; Gas chromatography; Stationary phase

无论在食品工业, 还是在石油化工、医药、香料等领域都离不开对有机羧酸的分析。因有机羧酸一般极性较强, 挥发性、热稳定性较低, 除低级脂肪酸外, 气相色谱分析时大都转化成酯类衍生物, 如多采用甲酯化和硅酯化进行预处理^[1]。此衍生化法分析有机羧酸, 手续复杂、繁琐, 造成试剂的浪费, 且花费时间长, 准确性低。为此, 我们制备了一种新型的气相色谱固定相——十二烷基苯磺酸镁, 并用这种新型气相色谱固定相制备成石英毛细管柱对 C₂~C₈一元酸、C₁₂与 C₁₄脂肪酸以及苯甲酸与对甲基苯甲酸采用不经衍生直接进样的方法进行了分析, 结果表明此固定相对有机羧酸有独特的分离效果, 且出峰快, 定量准确。用熔融有机盐做固定相国内外有报道^[2, 3], 但用十二烷基苯磺酸镁做色谱固定相来分析有机羧酸, 还未见报道。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SP_502 气相色谱仪(山东鲁南分析仪器厂); 氢火焰检测器; ZFQ_B 型旋转蒸发器(天津玻璃仪器厂); 25 m×0.32 mm i. d 石英毛细管柱(自制); MCT_1A 毛细管动态涂敷装置(日本岛津公司)。

1.2 十二烷基苯磺酸镁固定相的合成

称取十二烷基苯磺酸 40.00 g, 氧化镁 8.50 g, 放入 250 mL 的烧杯中, 在 100 ℃ 的恒温水浴中, 一边加热一边搅拌, 反应 1 h 降温后, 用 30 mL 丙酮溶解, 用离心机分离除去过量的固体物质, 未反应的固体物质用盐酸检验, 完全溶解, 说明是氧化镁。十二烷基苯磺酸反应完全后, 液相产物呈清液, 对此清液进行减压蒸馏, 除去丙酮, 得十二烷基苯磺酸镁粘稠状褐色液体, 备用。

收稿日期: 2004-08-03; 修回日期: 2004-10-18

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究计划资助项目(2021401159)

作者简介: 李新华(1962-), 女, 辽宁营口人, 副教授, 硕士; 寇登民, 联系人, Tel: 022-23508783, E-mail: khf_kdm@yahoo.com

1.3 柱的制备、老化

采用文献[4]的方法在石英毛细管柱内沉积硫酸钡微晶。待沉积好硫酸钡微晶后,将配制好的 95 g/L 十二烷基苯磺酸镁丙酮溶液用汞塞动态法^[5]涂柱,用程序升温法老化柱子:初温 80 ℃,保持 0.5 h,然后以 1 ℃/min 升至 180 ℃,再保持 4 h。柱子老化完毕后,在 SP_502 气相色谱仪上测试了该柱的 MyReynolds 常数、最佳使用温度、范氏曲线、柱效,载气为 N₂,并对一些有机羧酸进行了分离、定量测试。进样量为 0.2 μL,分流比为 30:1。

2 结果与讨论

2.1 十二烷基苯磺酸镁的 MyReynolds 常数

实验中用苯、2_戊酮、硝基乙烷、正丁醇、吡啶作为标准测定物,在 120 ℃下测定了 5 种基准物质在十二烷基苯磺酸镁固定相上的保留指数 I_p 分别为 821、931、1 044、1 468(吡啶在此固定相上没有出峰),以及在鱼鲨烷上的保留指数 I_s 分别为 598、611、636、669、732,求得麦氏常数总和为 1 750,说明此柱极性很强,对于极性物质具有较强的分离能力。

2.2 十二烷基苯磺酸镁柱的最佳使用温度和使用寿命

十二烷基苯磺酸镁常温下为液态,没有固定的熔点。通过测定正辛醇在一定柱前压 0.07 MPa 下,分别在 130~210 ℃温度之间每增加 10 ℃在此柱上的理论塔板数分别为 2 310、2 900、3 546、4 130、4 469、4 680、4 160、2 941 块,以塔板高度对温度作图,测定此柱的最佳使用温度范围在 140~200 ℃之间。此柱的寿命与传统柱子的寿命相当,可长期使用。

2.3 十二烷基苯磺酸镁柱对有机羧酸的分离

用此柱对 C₂~C₈ 一元酸、C₁₂、C₁₄ 脂肪酸和苯甲酸、对甲基苯甲酸进行了色谱分离,图 1 至图 3 为色谱图。由这些谱图可以看出,此固定相对碳数比较高的脂肪酸及芳香酸有独特的分离能力,出峰快,峰形窄而对称。

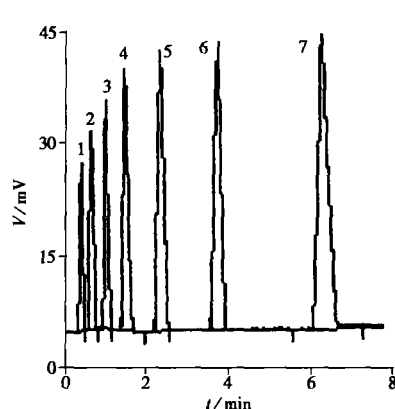


图 1 C₂~C₈ 一元酸的分离

Fig. 1 Chromatogram of C₂~C₈ carboxylic acid

1. 乙酸 (acetic acid); 2. 丙酸 (propionic acid); 3. 丁酸 (butyric acid); 4. 戊酸 (n-valeric acid); 5. 己酸 (n-caproic acid); 6. 庚酸 (n-heptanoic acid); 7. 辛酸 (n-caprylic acid); 柱温 (column temperature): 180 ℃; 柱前压 (column pressure): 0.16 MPa

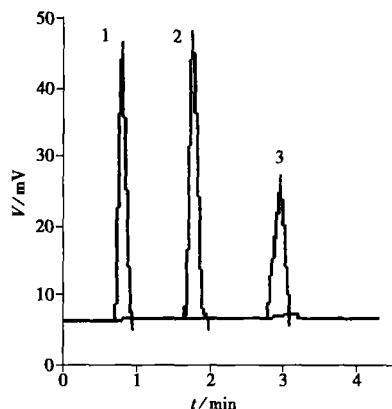


图 2 苯甲酸、对甲基苯甲酸的分离

Fig. 2 Chromatogram of benzoic acid and p-toluic acid

1. 乙醚(溶剂) (diethyl solvent); 2. 苯甲酸 (benzoic acid); 3. 对甲基苯甲酸 (p-toluic acid); 柱温 (column temperature): 190 ℃; 柱前压 (column pressure): 0.18 MPa

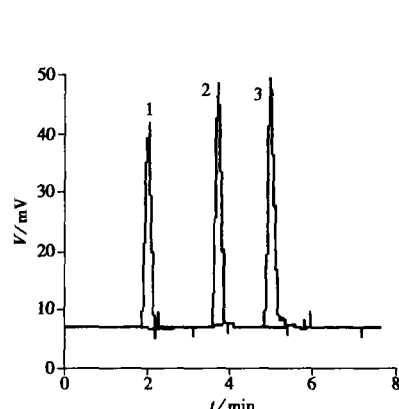


图 3 C₁₂、C₁₄ 脂肪酸的分离

Fig. 3 Chromatogram of C₁₂、C₁₄ carboxylic acid

1. 丙酮 (acetone); 2. 十二酸 (lauric acid); 3. 十四酸 (n-tetradecanoic acid); 柱温 (column temperature): 180 ℃; 柱前压 (column pressure): 0.16 MPa

2.4 十二烷基苯磺酸镁固定相定量准确度的考察

准确配制 C₂~C₈ 一元酸的标准样,采用直接进样法进行 10 次重复定量测试,求得试样中各个组分的平均浓度及相对标准偏差(表示定量数据的精密度),并计算了实测平均浓度与标样浓度之间的相对误差(表示定量数据的准确度),结果列于表 1。

表 1 十二烷基苯磺酸镁柱对羧酸的定量分析数据
Table 1 Quantitative analysis data on the column of magnesium dodecylbenzenesulphonate

Standard sample	Concentration in standard samples <i>w</i> / %	Found(<i>n</i> = 10) $\bar{w}$ / %	Relative error ε / %	RSD(<i>n</i> = 10) s_r / %
Acetic acid(乙酸)	0.046 3	0.046 2	0.22	1.94
Propionic acid(丙酸)	0.052 9	0.054 8	3.65	1.13
Butyric acid(丁酸)	0.060 8	0.062 8	3.29	0.97
<i>n</i> _Valeric acid(戊酸)	0.078 7	0.080 1	1.78	0.64
<i>n</i> _Caproic acid(己酸)	0.084 5	0.085 5	1.18	0.95
<i>n</i> _Heptanoic acid(庚酸)	0.091 9	0.093 0	1.20	0.75
<i>n</i> _Caprylic acid(辛酸)	0.099 8	0.102 6	2.81	0.80

与文献[6]相比,自制的十二烷基苯磺酸镁色谱固定相对有机羧酸的定量分析在允许的误差范围内,说明此固定相对有机羧酸的定量分析准确、可靠,具有实用价值。

3 结 论

自制的十二烷基苯磺酸镁色谱固定相对有机羧酸具有良好的分离能力,柱效高、峰形尖锐对称、定量准确,即使对痕量羧酸也可不经衍生直接进样分析,通过十二烷基苯磺酸镁色谱固定相的研究对熔融有机盐色谱固定相的制备及其对环保、石油化工、食品等领域有机羧酸的分离做了有益的探索,此种色谱固定相在分离有机羧酸方面具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] SUN Chuanjing. Analytica Principle and Techniques of Gas Chromatography[M]. Beijing: Chemical Industry Press(孙传经. 气相色谱分析原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社), 1980. 235- 236.
- [2] DHANESAR S C, POOLE C F. [J]. Anal Chem, 1984, 56: 2509- 2512.
- [3] DHANESAR S C, CODDENS M E, POOLE C F. [J]. J Chromatogr, 1985, 324: 415- 417.
- [4] KOU Dengmin, YUN Xiqin, WANG Hong, *et al.* [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry(寇登民, 云希琴, 王 宏, 等. [J]. 分析化学), 1993, 21(5): 504- 508
- [5] SCHOMBURG G, HUSMANN H. [J]. Chromatographia, 1975, (8): 517- 521.
- [6] Institute of Jilin Chemical Engineering Company. Practical Handbook of Gas Chromatography[M]. Beijing: Chemical Industry Press(吉林化学工业公司研究院. 气相色谱实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社), 1980. 443- 446.

(上接第 58 页)

mg/mL 之间有良好的线性关系,建立了直接测定 γ RNA 的电分析方法。

参考文献:

- [1] WEI Yinan, LI Yuanzong, CHANG Wenbao, *et al.* [J]. Chinese Journal of Anal Chem(魏亦男, 李元宗, 常文保, 等. [J]. 分析化学), 1998, 10: 1178- 1182.
- [2] CHI Yanhua, ZHUANG Jia, DONG Faqin, *et al.* [J]. Journal of Instrumental Analysis(迟燕华, 庄 稼, 董发勤, 等. [J]. 分析测试学报), 2002, 21(1): 15- 18.
- [3] LIU Shaopu, LONG Xiufen. [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(刘绍璞, 龙秀芬. [J]. 理化检测(化学分册)), 2002, 28(2): 101- 106.
- [4] WOPSCHILL R H, SHAIN I. [J]. Anal Chem, 1967, 39: 1514.
- [5] LAVIRON E J. [J]. Electroanal Chem Interfacial Eletrochem, 1979, 101: 19- 28
- [6] LAVIRON E J. [J]. Electroanal Chem Interfacial Eletrochem, 1974, 52: 355- 393.
- [7] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical Methods Fundamental and Application[M]. New York: John Wiley & Sons. 1980. 521- 522