

高效液相色谱法测定烟火药剂中的苦味酸^①

江放明^{②a, b} 戴斐^c 谭爱喜^a 黄志强^a 张莹^a 周方钦^c

a(湖南出入境检验检疫局 长沙市雨花区湘府中路 188 号 410004)

b(中南大学化学化工学院 长沙市岳麓区麓山南路 932 号 410083)

c(湘潭大学化学学院 湖南省湘潭市雨花区西郊羊牯塘 6 号 411105)

摘 要 建立了烟火药剂中苦味酸的高效液相色谱检测方法。采用 Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱 (4.6mm×250mm, 5μm) 分离, $V(\text{甲醇}) : V(0.1\% \text{冰醋酸水溶液}) = 55 : 45$, 等梯度洗脱, 流速 0.8 mL/min; 测定温度为 40℃; 采用紫外检测器检测, 检测波长为 350nm。苦味酸的质量浓度在 0.5—20mg/L 时与色谱峰面积之间线性关系良好 ($r = 0.9998$); 加标回收率为 85.6%—92.4%, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.1%—6.5%。该方法简便快速, 结果准确, 重现性好, 可作为检测烟火药剂中苦味酸的一个有效方法。

关键词 高效液相色谱法; 苦味酸; 烟火药剂

中图分类号: O657.7+2

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)03-1142-04

1 引言

苦味酸 (Picric acid), 又称 2,4,6-三硝基苯酚, 黄色晶体, 味苦, 有毒。溶于乙醇、乙醚、苯和氯仿, 较易溶于热水, 干燥时易爆炸。常用于制酸性染料、照相药品、炸药及农药等^[1]。由于其能对人的眼睛、皮肤及呼吸系统造成较大的伤害, 因此其被认为一种重要的环境污染物^[2]。此外, 苦味酸也具有很高的撞击和摩擦感度, 在烟花爆竹的生产、运输和使用过程中会造成一定的安全危害, 因此, 许多国内外烟花爆竹标准禁止在烟花爆竹产品中添加苦味酸^[3]。此外, 根据联合国全球化学品分类和标记协调系统专家委员会制定的《全球化学品分类和标记协调制度》(GHS), 要求化学品应加贴安全数据表 (SDS), 准确标明产品中的化学成分; 2005 年欧洲理事会和议会在烟火制品投放市场的提案中也明确要求提供烟火药剂中化学成分的相关数据, 可见国外市场对烟花爆竹用烟火药剂要求非常严格, 因此, 提高烟火药剂中化学成分的检测手段也是必要的。

目前, 对于烟火药剂中苦味酸的检测还是采用化学定性的方法, 在其定量分析方面还未见报道, 本文建立了一种高效液相色谱法检测烟火药剂中苦味酸的方法, 根据保留时间定性, 外标法定量, 方法简便快速, 结果准确, 重现性好。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent Technologies 1200 series 高效液相色谱仪: 由四元梯度泵、四通道脱气机、自动进样器

① 2008 年国家公益性科研项目 (10-70)

② 联系人, 电话: (0731) 83670779; E-mail: jiangfm@hniciq.gov.cn

作者简介: 江放明 (1978—), 男, 长沙市人, 工程师, 博士研究生, 主要从事化学分析的检测工作。

收稿日期: 2010-08-05; 接受日期: 2010-09-03

及紫外检测器组成(美国 Agilent 公司); TDZ4-WS 低速自动平衡离心机(湖南赛特湘仪离心机仪器有限公司); SK-1 快速混匀器(金坛市富华仪器有限公司)。

苦味酸为分析纯(广东省台山市化工厂); 盐酸、冰醋酸均为分析纯(上海国药集团化学试剂有限公司); 甲醇为色谱纯(德国 Merck 公司)。实验用水为 Millipore 超纯水机(美国 Millipore 公司)制备的超纯水。

2.2 色谱条件

色谱柱为 Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ 柱(4.6mm×250mm, 5 μ m, 美国 Agilent 公司); 流动相为甲醇-0.1% 冰醋酸水溶液(55:45, V/V); 流速为 0.8mL/min; 柱温为 40℃; 进样量为 10 μ L; 紫外检测器波长为 350nm。在此条件下, 样品溶液和标准溶液色谱图见图 1、图 2。

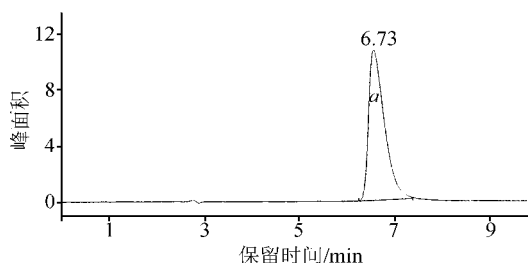


图 1 苦味酸标准溶液的 HPLC-UV 色谱图

a——苦味酸。

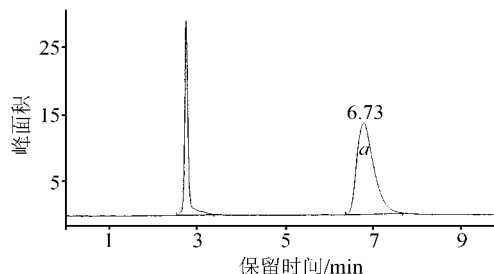


图 2 烟火药剂中苦味酸的 HPLC-UV 色谱图

a——苦味酸。

2.3 标准溶液的制备

准确称取 0.0500g 苦味酸, 用甲醇溶解并定容于 50mL 容量瓶中, 制成 1g/L 的标准贮备液。准确移取 2.5mL 1g/L 的贮备液于 25mL 容量瓶中, 以甲醇定容至刻度, 得到 0.1g/L 的标准工作液, 摇匀。准确吸取此标准工作液一定体积, 以甲醇稀释并定容, 制成质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0mg/L 的系列标准溶液。

2.4 样品溶液的制备

准确称取已解剖分离并研磨好的烟火药剂 0.5000g 于 10mL 离心管中, 定量加入 5mL 水, 超声 40min, 取出在混匀器上稍加混匀, 在 2500r·min⁻¹ 下离心 2min。上清液经 0.45 微孔滤膜过滤后供 HPLC 检测。

3 结果与讨论

3.1 线性关系

将配制好的系列标准溶液按 2.2 节的色谱分析条件进样分析, 以峰面积为纵坐标 y , 标准溶液浓度为横坐标 x (mg/L), 进行线性回归, 苦味酸在 0.5—20.0mg/L 质量浓度范围内线性关系良好, 线性方程为 $y = 53.208164x - 8.674247$ ($r = 0.9998$)。

3.2 精密度实验

吸取同一低浓度的标准溶液 10 μ L, 在上述色谱条件下, 连续进样 6 次, 测得苦味酸峰面积积分值分别为 1.0750、1.0772、1.0795、1.0777、1.0775、1.0782, 相对标准偏差(RSD)为 0.14%, 表明仪器的精密度良好。

3.3 重现性实验

平行称取同一烟火药剂样品 6 份, 在上述色谱条件下测定其含量, 测得苦味酸浓度分别为

4. 211、4. 340、4. 268、4. 331、4. 362、4. 291 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 测定结果的 RSD 为 1. 3%, 说明方法的重复性良好。

3. 4 加标回收率实验

取一已知不含苦味酸的空白烟火药剂分别加入高, 中, 低不同水平的苦味酸标准溶液, 按上述方法测定苦味酸含量, 平均加标回收率结果见表 1。

表 1 苦味酸的平均加标回收率 (n= 3)

加标量(μg)	测得量(μg)	平均加标回收率(%)	RSD(%)
5	4. 62	92. 4	6. 5
25	21. 4	85. 6	2. 1
50	43. 7	87. 4	2. 6

3. 5 样品的测定

采用上述的 HPLC 方法对烟火药剂样品中的苦味酸进行含量测定, 结果见表 2。

表 2 样品测定结果 (n= 3)

编号	测定值 $\omega_1(\text{mg}/\text{kg})$	平均值 $\omega_2(\text{mg}/\text{kg})$
1#	36. 52	36. 56
2#	36. 77	
3#	36. 39	

4 结论

考察了甲醇、甲醇-0. 1%冰醋酸水溶液(55/ 45, V/ V)、水、80% 甲醇-水溶液(含 0. 15% 的 HCl) 作为提取剂对提取率的影响, 通过实验发现, 对于烟火药剂中苦味酸的测定, 水的提取效率最好, 其次是甲醇-0. 1%冰醋酸水溶液(55/ 45, V/ V), 80% 甲醇-水溶液(含 0. 15% 的 HCl) 最低。

在实验中, 对苦味酸标准溶液在 210—400nm 波长范围内进行光谱扫描, 结果发现在 350nm 处吸收最大, 灵敏度最高。故选 350nm 为测定波长。

实验了甲醇-水流动相系统, 加入冰醋酸的分离效果较好; 实验了不同流动相比比例, 最后选定为 V(甲醇) : V(0. 1% 冰醋酸水溶液) = 55 : 45。

提取样品时, 分别超声 20、40、60min, 发现超声 20min 提取较低, 40min 已提取较完全, 选择超声提取时间为 40min。

参考文献

[1] 周公度, 叶宪曾, 徐克敏等. 化学辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 402.
[2] 刘辉利, 鲜啟鸣, 邹惠仙等. 水中苦味酸的测定[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(2): 145—147.
[3] 叶晓红, 桂家祥, 周卫江等. 烟花爆竹环保项目分析与研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(3): 49—51.

Determination of Picric Acid in Pyrotechnic Composition
by High Performance Liquid Chromatography

JIANG Fang-Ming^{a, b} DAI Fei^c TAN Ai-Xi^a HUANG Zhi-Qiang^a
ZHANG Ying^a ZHOU Fang-Qin^c

^a(Hunan Exit Entry Inspection and Quarantine Bureau, Changsha 410004, P. R. China)

^b(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

^c(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, P. R. China)

Abstract A method for the determination of picric acid in pyrotechnic composition by high performance liquid chromatography was developed. The separation were performed on a Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ column (4.6mm×250mm, 5μm) with methanol-0.1% acetic acid solution (volume ratio of 55:45) as the mobile phase at the flow rate of 0.8mL/min and the temperature of 40℃. The detection wavelength was 350nm for ultraviolet detector. There were good linear relationships between the mass concentration and the peak areas of picric acid in the range of 0.5—20mg/L ($r=0.9998$). The recoveries were 85.6%—92.4% with the relative standard deviations of 2.1%—6.5%. The method is quick, simple with accurate results and good repeatability, and can be used for the determination of picric acid in pyrotechnic composition.

Key words High Performance Liquid Chromatography; Picric Acid; Pyrotechnic Composition

欢迎参观《北京天科邮票展览馆》

《北京天科邮票展览馆》由《科学家纪念邮票展览馆》、《陆达纪念馆》和《卢嘉锡纪念馆》等 3 部分组成,是科普类别的公益性展览馆,免费参观。在北京市工商行政管理局注册号为:110229009367903;北京市质量技术监督局颁发的组织机构代码为:78616185X;北京市国家税务局和北京市地方税务局颁发的税务登记证号为:11022978616185X;中国人民银行颁发的开户许可证核准号为:J1000047864702;开户行为:北京市农村商业银行夏都支行,账号:1403000103000010416。中华人民共和国国有土地使用证的证号为:京延国用(2002 出)字第 283 号;中华人民共和国房屋所有权证的证号为:京房权证延私字第 09140 号。

《科学家纪念邮票展览馆》展品内容:古今世界各国发行的、有关科学家或他们的发明创造的纪念邮票(复印件),大小为 210×297mm(A4 纸),共有 529 件。其中 190 位科学家为诺贝尔奖得主。每件展品均附有本馆编辑的有关科学家的简介,并如实叙述一些科学家的学术观点,仅供参考。

《陆达纪念馆》展品内容:1. 纪念陆达同志(代序,王鹤寿);2. 陆达传略;3. 《陆达纪念馆》照片目录;4. 《陆达纪念馆》照片(共 35 张);5. 《陆达纪念馆》(后语,周开化)。

《卢嘉锡纪念馆》展品内容:1. 伟人已逝 风范长存——纪念卢嘉锡先生(章振乾);2. 卢嘉锡生平;3. 《卢嘉锡纪念馆》照片目录;4. 《卢嘉锡纪念馆》照片(共 65 张);5. 《卢嘉锡纪念馆》(后语)(《光谱实验室》编辑部)。

3 馆展品内容已分别在《光谱实验室》2007 年第 1 期、2008 年第 1 期和 2009 年第 1 期刊登并出有单行本。
参观须知:1. 参观者应当具有高中(含)以上文化程度;2. 地址:北京市延庆县刘斌堡乡刘斌堡村东,刘斌堡乡中心小学东侧;3. 展厅面积 300 平方米;绿化面积 3000 平方米;4. 馆内禁止吸烟,禁止触摸展品;保持清洁卫生,爱护花木和陈设;每人入馆时间不得超过 2 小时;5. 赴馆乘车路线:北京德胜门乘 919 路公交车到终点站(延庆站,快车 12 元,1 小时 30 分;慢车 8 元,有“一卡通”者 4 折),再乘 920 路公交车或小面包车到“刘斌堡东”站,下车即到(5 元,25 分钟);6. 参观者请 1—3 日前电话预约登记,联系电话:(010) 62183031;52513126;13716729706。

注:陆达,钢铁研究总院前院长;卢嘉锡,中国科学院前院长;王鹤寿,原冶金工业部部长,第一届中共中央纪律检查委员会副书记;章振乾,福建省民盟名誉主委、厦门大学原教务长。

《光谱实验室》编辑部