

# 气相色谱法测定用重氮甲烷预处理的 2-甲基-3-硝基苯甲酸

薛科社<sup>1</sup>, 南志祥<sup>2</sup>

(1. 西北大学环境科学系中心实验室, 陕西 西安 710069;

2. 西北大学化学系有机化学教研室, 陕西 西安 710069)

**摘要** 建立了一种采用气相色谱测定 2-甲基-3-硝基苯甲酸含量的分析方法。用重氮甲烷对 2-甲基-3-硝基苯甲酸进行酯化预处理, 以 CP-Sil-43CB 石英毛细管柱(25 m×0.32 mm i.d.×0.2 μm)分离, 氢火焰离子化检测器检测, 归一化法定量。平均回收率为 99.81%, 相对标准偏差(RSD)为 0.08%, 最低检出限为  $3 \times 10^{-11}$  g。方法简便实用, 稳定可靠, 实现了用气相色谱法对这种高沸点、高纯度物质的定量分析, 可用于该类物质的纯度检验, 也可用于新产品开发及生产、科研中的过程分析。

**关键词** 气相色谱 2-甲基-3-硝基苯甲酸 重氮甲烷 酯化

中图分类号 O658

文献标识码 A

文章编号 1000-871X(2002)05-0456-03

## Determination of 2-Methyl-3-Nitrobenzoic Acid Through Pretreatment with Diazomethane by Gas Chromatography

XUE Ke-she<sup>1</sup>, NAN Zhi-xiang<sup>2</sup>

(1. Experiment Center of Department of Environmental Science, Northwest University,

Xi'an 710069, China; 2. Organic Chemistry Teaching and Research Section

of Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract** : A method for the quantitative determination of 2-methyl-3-nitrobenzoic acid by gas chromatography is described. 2-Methyl-3-nitrobenzoic acid was esterified by pretreatment with diazomethane prior to analysis. A CP-Sil-43CB capillary column(25 m×0.32 mm i.d.×0.2 μm), a flame ionization detector and the area normalization method were used. The average recovery was 99.81%. The RSD was 0.08% and the detection limit was  $3 \times 10^{-11}$  g. The results showed that the method is practical and reliable. It was realized that the higher purity and higher boiler matter was analyzed by gas chromatography. The method can be used to monitor the purity of this type of materials. It can be used in the development of new products and in the process analysis of research and production.

**Key words** : gas chromatography; 2-methyl-3-nitrobenzoic acid; diazomethane; esterification

2-甲基-3-硝基苯甲酸是以邻二甲苯为原料, 经硝化、氧化, 再进行提纯而制得的, 常含有原料、中间产物和副产物等, 目前主要用于出口。国内外尚未见用气相色谱法(GC)对其进行分析检测的公开报道。本文建立了一种用重氮甲烷对其酯化, 以 GC 分离、火焰离子化检测器(FID)对其进行测定的新方法, 其优点是稳定可靠、灵敏度高, 可用于这类物质的产品检验及新产品开发研究中的过程分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

日本岛津 GC-9A 气相色谱仪, 带 FID 及 C-R3A 数据处理系统, 沙多利斯 R200D 十万分之一电子分析天平, 10 mL 比色管。2-甲基-3-硝基苯甲酸(质量

分数为 99.6%) 2-甲基-6-硝基苯甲酸(质量分数为 99.7%) 3-硝基邻二甲苯(质量分数为 99.3%) 2, 3-二甲基苯酚(质量分数为 99.8%) 以上试剂均由岐山化工厂提供; 2-甲基-3-硝基苯甲酸标准样品(2-甲基-3-硝基苯甲酸的质量分数为 98.92%, 2-甲基-6-硝基苯甲酸的质量分数为 0.43%, 3-硝基邻二甲苯的质量分数为 0.32%, 2, 3-二甲基苯酚的质量分数为 0.33%) (瑞士 EMS-DOTTIKON 产品, No. 97138M0003); 乙醚(分析纯); 重氮甲烷乙醚溶液(实验室制备<sup>[1]</sup>, 用球形氢氧化钾或钠丝静置 3 h 除水后使用<sup>[2]</sup>, 0℃~ -5℃ 密闭保存)。

### 1.2 色谱条件

CP-Sil-43CB 石英毛细管柱(25 m×0.32 mm i.d.×0.2 μm); 载气为高纯氮, 柱前压在 90℃ 时为

0.15 MPa ,分流比 100:1 ,尾吹气流速 40 mL/min ; FID 温度 290 ℃ ,灵敏度 ( RANGE )  $10^2$  ,氢气流速 50 mL/min ,空气流速 500 mL/min ;汽化室温度 290 ℃ ,柱温采用程序升温 ( 初温 90 ℃ ,以 9 ℃/min 升至 200 ℃ ,保持 5 min ) ,归一化法定量。

### 1.3 样品处理

产品检验按批取样 ,批内多点取样并混匀 ,用四分法多次缩分到取样量 ,研细混匀 ,制成待测样品。称取等量标准样品 ( 各组分的质量分数已知 ,或按需要以质量分数大于 99% 的各种物质配制与样品含量相近的标准样品 ) 和待测样品 0.1 g~0.2 g ,分别置于 10 mL 比色管中 ,各加少量乙醚溶解后 ,滴加重氮甲烷乙醚溶液 ,至溶液呈现明显黄色、摇动不退色且无气泡产生说明已酯化完全 ,用乙醚调整到 10 mL 刻度处加盖混匀备用 ( 当重氮甲烷乙醚溶液放置一段时间浓度降低后 ,可以不预先加入乙醚溶解样品 ,而直接滴加重氮甲烷溶液进行酯化 ,但浓的重氮甲烷溶液不能这样直接酯化 ,以防反应剧烈 ,样品溅失 )。

### 1.4 定量分析

标样分析 3 次 ,分析结束后可自动求出各组分峰面积与其质量分数校正系数平均值 ,用标样保留时间对各组分定性 ,然后对样品进样分析 ,每次进样量均为 1  $\mu$ L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱柱选择与分离效果

分析对象为一组含氧化合物 ,其中有些含硝基 ,并有同分异构体存在。峰形拖尾和分离度低是色谱分析的重要问题之一。本文选用的毛细管柱峰形拖尾小 ,被测目标物质与其他组分能完全分离 ,与异构体 2-甲基-6-硝基苯甲酸甲酯的分离度为 2.8。标准样品分析色谱图见图 1。

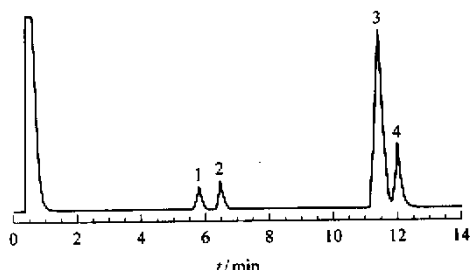


图 1 标准样品色谱图

Fig.1 Chromatogram of a mixture of standard samples  
( in mass fractions )

1. 3-nitro-*o*-xylene ( 8.38% ); 2. 2,3-dimethyl phenol ( 9.90% ); 3. 2-methyl-3-nitrobenzoate ( 60.22% ); 4. 2-methyl-6-nitrobenzoate ( 21.50% ).

通过改变色谱条件检验和用气相色谱-质谱联用方法对总离子流色谱图进行提取离子检验 ,未发现目标物质峰中掺有其他杂质峰。当被测目标与异构体物质对的含量之比接近 100 时 ,图 1 中 4 号峰出现于 3 号峰的尾部。根据误差函数<sup>[3]</sup>计算 ,它对 3 号峰造成的面积测量误差为 0.15% ;用含量相近的标准物质校正 ,标准样品与样品采用相同的峰形处理方式 ,会使误差更低。

### 2.2 分析方法选择<sup>[4]</sup>

由于 2-甲基-3-硝基苯甲酸产品经水洗、醋酸丁酯重结晶等提纯处理后纯度一般在 99% 左右 ,且 FID 对各种组分均有很高灵敏度 ,因此为了能使各种微量杂质全部检出 ,选用了灵敏度高、检测范围大的气相色谱 FID 法。因有些物质目前尚无商用纯品 ,只有行业内用混合标准品 ,其各组分含量用质量分数表示 ,故定量选用简便、实用、通过时间程序去掉溶剂峰的归一化法 ,既降低了称量、样品处理和溶剂挥发等带来的浓度变化对分析结果的影响 ,也减少了进样误差等因素的影响。

### 2.3 样品酯化条件选择

被测物质沸点较高 ,但经酯化后可降低沸点 ,能满足气相色谱法的分析条件要求<sup>[5]</sup>。在常温常压下对其进行重氮甲烷酯化 ,酯化过程快速完全 ,无须特殊条件和辅助设备 ,被测物及其同类物质均被酯化。样品酯化后可立即进行分析 ,过量的重氮甲烷在进样后会迅速分解 ,对分析无干扰。

### 2.4 回收率、精密度与检测限的测定

精密称取 2-甲基-6-硝基苯甲酸样品 6 份 ,每份 0.030 0 g ,其中 5 份各加入 0.060 0 g 99.6% ( 质量分数 ) 的 2-甲基-3-硝基苯甲酸 ,按“ 1.3 ”节所述方法酯化后进样分析。由测定结果、实际加标量及本底含量计算得到的平均回收率为 99.81%。

称取质量分数为 98.92% 的 2-甲基-6-硝基苯甲酸标准样品 0.1 g ,按“ 1.3 ”节所述方法酯化后重复测定 5 次的结果为 98.89% ,98.82% ,98.98% ,98.83 和 98.91% ,计算得相对标准偏差 ( RSD ) 为 0.08%。

精密称取 2-甲基-3-硝基苯甲酸标准样品 ,经酯化、定容并混匀后 ,准确移取一定体积 ,用乙醚逐级稀释、进样测定 ,以峰高为噪声 3 倍测得的检出限为  $3 \times 10^{-11}$  g。

### 2.5 酯化产物稳定性测定

样品按“ 1.3 ”节所述方法酯化 ,48 h 内重复测定 6 次未见明显变化 ( 每次测定前分别用新处理的标样重新校正 ) ,测定结果见表 1。

表 1 酯化产物稳定性测定结果(以质量分数计)  
Table 1 Results on stability of esterified products( in mass fractions ) %

Compound	<i>t</i> /h						RSD
	0.5	1.0	6.0	12.0	24.0	48.0	
3-Nitro- <i>o</i> -xylene	0.43	0.42	0.38	0.41	0.42	0.40	4.39
2,3-Dimethyl phenol	0.23	0.22	0.21	0.20	0.21	0.22	8.37
2-Methyl-3-nitrobenzoate	98.83	98.86	99.01	98.96	98.89	98.89	0.07
2-Methyl-6-nitrobenzoate	0.23	0.25	0.20	0.22	0.22	0.23	5.33
Others	0.28	0.25	0.20	0.21	0.26	0.26	11.1

3 结论

建立了一种采用气相色谱测定 2-甲基-3-硝基苯甲酸及其同类物质的分析方法。通过对样品的酯化处理降低了被测物质的沸点、提高了其挥发性,利用气相色谱-FID 检测灵敏度高、量程宽的优点,实现了对这种高沸点、高纯度物质的定量分析,平均回收率为 99.81%( *n* = 5 ),RSD 为 0.08%( *n* = 5 ),最低检出限达到  $3 \times 10^{-11}$  g。方法稳定可靠、简便实用,可用于工业生产中的产品纯度检验及生产条件的控制分析,也可用于同类产品开发研究中的过程分析。

参考文献：

[ 1 ] HU Wei-xiao , YANG Zhong-yu. Preparation Manual of Organic Compounds. Tianjin : Tianjin Science and Technology Translation Company , 1995. 773  
胡惟孝,杨忠愚. 有机化合物制备手册. 天津:天津

科技翻译出版公司, 1995. 773  
[ 2 ] Blatt A H. Translated by Organic Chemistry Teaching and Research Group of Department of Chemistry of Nan-jing University. Organic Syntheses( Vol. 2 ). Beijing : Science Press , 1964. 115  
A. H. 勃拉特. 南京大学化学系有机化学教研组译. 有机合成( 第二集). 北京:科学出版社, 1964. 115  
[ 3 ] Dalian Institute of Chemical Physics , The Chinese Aca-de-my of Sciences. Gas Chromatography. Beijing : Science Press , 1978. 54  
中国科学院大连化学物理研究所. 气相色谱法. 北京:科学出版社, 1978. 54  
[ 4 ] LI Hao-chun. Analytical Chemistry Manual : Fifth Fasci-cule. 2nd ed. Beijing : Chemcal Industry Press , 1999. 209  
李浩春. 分析化学手册·第五分册. 第 2 版. 北京:化工业出版社, 1999. 209  
[ 5 ] SHEN Shu-chang , ZHANG Xiao-hui. Chinese Journal of Chromatography , 2000 , 18( 3 ): 265  
申书昌,张晓慧. 色谱, 2000 , 18( 3 ): 265