

对羟基苯甲醛的 GC 分析方法研究

李菊清,罗一大

(浙江科技学院 生物与化学工程学系,浙江 杭州 310012)

摘 要:应用 GC 分析建立了对甲酚催化氧化法合成对羟基苯甲醛的主要产物及其副产物和反应液的分析方法,在色谱柱 5% SE-30,检测器为 FID,柱温 120~220℃,升温速率为 8℃/min 的条件下,由内标法定量,所得各组分的线性回归方程分别为:对羟基苯甲醛为 $y = 0.0579x + 0.4036$,对羟基苯甲醚为 $y = 0.0502x + 0.4165$,对甲酚为 $y = 0.073x + 0.3387$;相关系数 R^2 分别为:0.9984,0.9885,0.9932;方法的最低检测限分别为:3.47 μg/mL、1.68 μg/mL、1.62 μg/mL;CV% 分别为 0.13、0.16 和 0.08。探索一种针对此类反应进行的中控监测和产品的定量分析,以求建立快速、准确的分析方法。

关键词:对羟基苯甲醛;对羟基苯甲醚;对甲酚;多组分内标定量法

中图分类号:O658 文献标识号:A 文章编号:1671-8798(2003)S0-0001-04

对羟基苯甲醛是一种非常重要的精细化工中间体,在本世纪内有机合成中有着广泛的应用,也是制药、香料、农药等有机合成工业的重要原料。在医药上,可用于合成抗高血糖药、心血管疾病药,治疗皮肤病和眼疾的药物等,还可用于合成致癌药物^[1]。在农业上,可作杀虫剂、灭菌剂等中间体。在香料化学上可以合成大茴香醛、香兰素、乙基香兰素、洋茉莉醛等重要的珍贵香料。目前在液晶及电镀等行业也有较为广泛的应用。

对羟基苯甲醛现的分析,就国内而言,方法较多,有羟胺法^[2]的直接滴定法和亚硫酸氢钠加成法,电位滴定法测定^[2,3]、紫外可见分光光度法^[2]、互参比二阶导数分光光度法^[4]、气相色谱与红外光谱的联用技术^[5]等,基本上解决了对羟基苯甲醛产品质量的分析,但由于在制备对羟基苯甲醛的过程中,同时含有其反应的副产物——对羟基苯甲酸、对羟基苯甲醇和对羟基苯甲醚等,现有检测方法效果不一。笔者用气相色谱-内标法分析对羟基苯甲醛的含量,取得了较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂:

1.1.1 仪器 日本岛津公司 GC-8A 气相色谱分析仪(选氢火焰离子化检测器和 5% SE-30/Chromosorb W AW-DMCS 填充柱,200 mm×30 mm),配浙江大学智能信息工程研究所 N2000 色谱工作站。

1.1.2 药品 甲醇为 AR 级,邻苯二甲酸二乙酯、对甲酚、对羟基苯甲醛、对羟基苯甲醚为 CP,待测样品为自制。

1.2 标准溶液的配制

用电子天平分别准确称取如表 1 所列量的对羟基苯甲醛、对甲酚及对羟基苯甲醚于 5 个不同的小试剂瓶中,分别加入内标物邻苯二甲酸二乙酯(精确至 0.0002 g),并用 5 mL 移液管移入甲醇溶液溶解,摇匀,配

收稿日期:2003-09-15

作者简介:李菊清(1963—),女,浙江温岭人,副教授,主要从事仪器分析技术的研究与教学。

成标准试样,待分析用。

表 1 标准溶液各组分的样品质量

质 量	1	2	3	4	5
邻苯二甲酸二乙酯/g	0.2177	0.6131	1.0546	✓ 1.4559	2.0368
对羟基苯甲醛/g	0.2169	0.6044	1.0208	1.2213	1.6480
对羟基苯甲醚/g	0.1049	0.3028	0.5010	0.8568	1.3302
对甲酚/g	0.1012	0.2889	0.5110	0.8323	1.3007

1.3 色谱条件

根据条件试验,确定最佳色谱条件为:SE-30 色谱柱,FID 检测器,程序升温 120~220℃,升温速率为 8℃/min,气化温度为 260℃,检测室温度为 260℃,载气 N₂ 流速为 20 mL/min,器气压力 60 kPa,空气压力为 25 kPa,进样量 3 μL。

2 结果与讨论

2.1 条件实验

2.1.2 柱子类型选择结果 根据在 10% PEGA 柱、5% SE-30 柱、3% OV-17 柱进行实验结果发现:采用 10% PEGA 柱分离效果不佳,峰叠加严重;用 3% OV-17 柱与 5% SE-30 柱比较,3% OV-17 柱峰形不及 5% SE-30 理想,出峰较低、拖尾明显,且分析时间相对长。因此,采用 5% SE-30 柱,其分析效果理想,各组分间分离较好,仅个别组分略有拖尾,保留时间适宜,色谱图如图 1。

2.1.2 内标物选择 实验表明邻苯二甲酸二丁酯的色谱保留时间太长,而邻苯二甲酸二甲酯与对羟基苯甲醛的出峰时间比较接近,两者峰形叠加严重;邻苯二甲酸二乙酯与其他组分有良好的分离,保留时间合适,故选择邻苯二甲酸二乙酯为内标物。

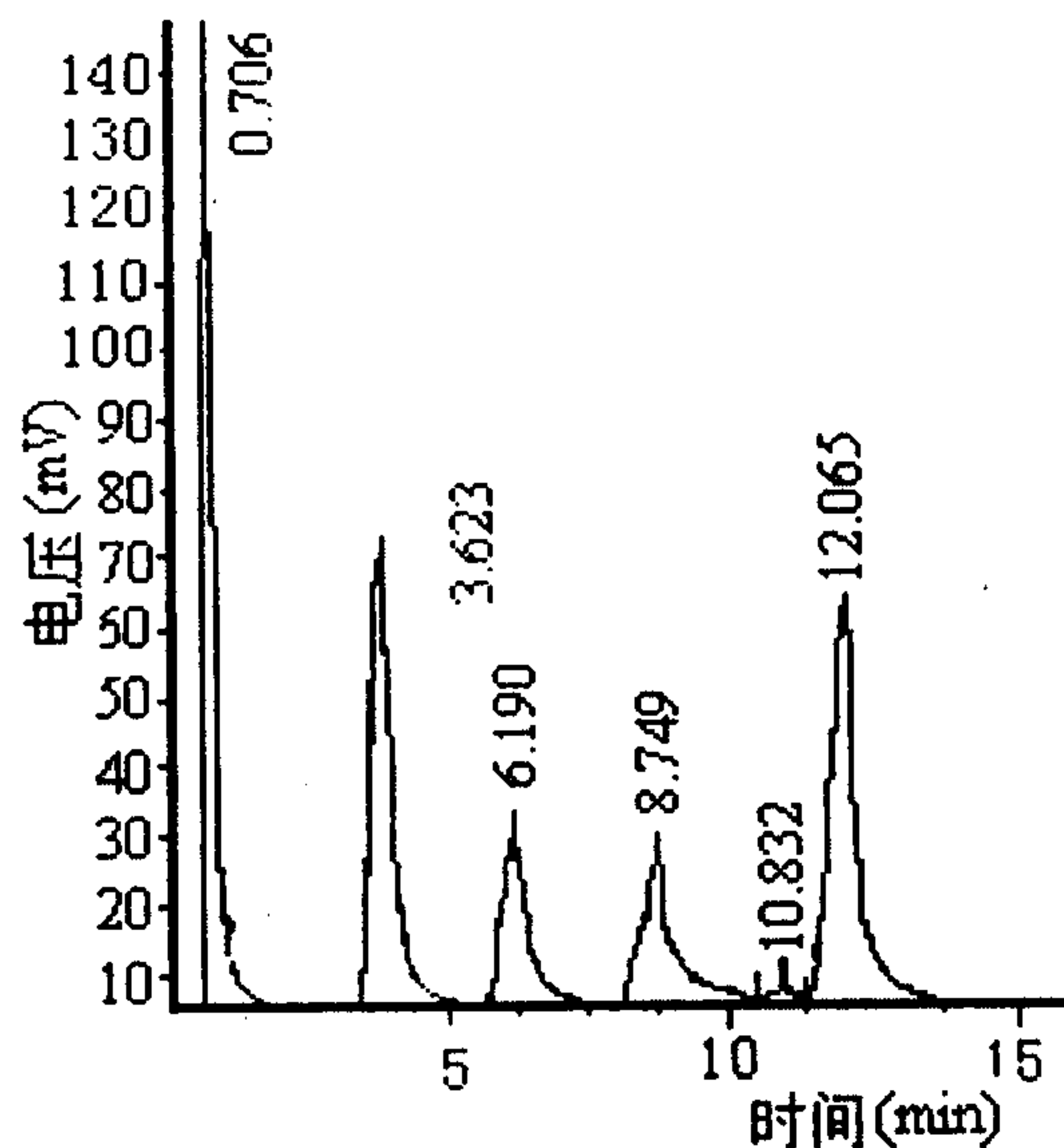


图 1 对羟基苯甲醛样品色谱图(5% SE-30 柱)

将测得的标准样品数据,以标准样品质量 M_i 和内标物质量 M_s 的比值 M_i/M_s 为横坐标,以它们的峰面积比 A_i/A_s 的三次平均值为纵坐标,分别作对羟基苯甲醛、对羟基苯甲醚、对甲酚的标准曲线。对羟基苯甲醚在 0.020 98~0.266 048

g/mL 浓度范围内线性回归方程为 $y = 0.0579x + 0.4036$,相关系数为 0.988 5;对羟基苯甲醛在 0.043 38~0.329 6 g/mL 浓度范围内线性回归方程为 $y = 0.0502x + 0.4165$,相关系数为 0.998 4;对甲酚在 0.020 24~0.260 1 g/mL 浓度范围内线性回归方程为 $y = 0.073x + 0.3387$,相关系数为 0.993 2。

2.3 最低检测限

将对羟基苯甲醛浓度为 40 μg/g 的样品逐步稀释,直至检测不出峰,发现对羟基苯甲醛、对羟基苯甲醚及对甲酚的最低检测限分别为 47, 1.68, 1.62 μg/g。

2.4 加标回收率

精密称取已准确测定含量的 5 只样品,分别假如一定量的对羟基苯甲醛、对羟基苯甲醚标准品和内标物,加 5 mL 甲醇溶解,按色谱分析条件分析,得加标回收率实验数据如表 2。加标回收率在 96.57%~98.67% 之间,因此,此方法是准确可靠的。

表2 各组分加标回收率数据

组 分	分析的样品量 $\mu(\text{g})$	加入已知标样的量 (μg)	分析测得量 (μg)	加标回收率 $(\%)$	平均值 $(\%)$
对羟基苯甲醛	10.20	43.38	53.50	94.25	96.57
	12.19	120.88	131.28	98.65	
	11.50	204.16	214.15	99.29	
	11.43	244.26	254.15	99.39	
	10.65	329.60	310.60	91.28	
对羟基苯甲醚	5.36	20.96	26.02	98.86	98.67
	4.32	60.56	65.39	100.78	
	4.08	100.20	99.30	95.22	
	4.41	171.36	175.36	99.76	
	4.79	266.04	267.40	98.73	

2.5 样品测定:

中控分析:取对甲酚催化氧化反应液静置 5 min 后,取样约 2 mL,用 10% 的盐酸进行酸化至 $\text{pH} = 2 \sim 4$ 左右,再用无水乙醚进行多次萃取并用水洗涤,用无水硫酸钠干燥,处理制得中控分析用的样品,进样分析。对甲酚催化氧化法合成的产品采用内标法定量分析对羟基苯甲醛、对羟基苯甲醚、对甲酚的结果见表 3:

表3 产品测定结果

样品编号	对羟基苯甲醛/ $\%$	对羟基苯甲醚/ $\%$	对甲酚/ $\%$
PCA-2-002	59.52	29.28	11.11
PCA-3-001	81.93	17.79	0.24
PCA-3-002	72.65	16.55	10.99
PCA-5-001 左	73.36	19.21	7.28
PCA-5-002 右	69.78	18.22	10.28

2.6 重现性:

在已知样品 5 次进样检测结果中,对羟基苯甲醛 16.05, 16.06, 16.04, 16.025, 16.03%, 平均值为 16.04, CV 为 0.13%;对羟基苯甲醚 12.87, 12.86, 12.83, 12.84, 12.86%, 平均值为 12.85, CV 为 0.16;对甲酚 15.36, 15.33, 15.36, 15.34, 15.35%, 平均值为 15.35, CV 为 0.08。从数据可以看出实验的重现性良好。

3 结 论

对对甲酚催化氧化法合成对羟基苯甲醛的主产物(对羟基苯甲醛)及其反应液进行研究分析,建立的气相色谱分析方法分离分析效果良好,操作简单,实用性强,干扰少,线性回归性良好,加标回收率理想,重现性好,定量准确,既适合于产品分析,也适合于中控分析,具有一定的推广应用价值。

参考文献:

- [1] 杨艳君,侯晓萍,吴虹宇,内标法气相色谱定量分析对羟基苯甲醛[J],沈阳化工学院学报 1999,13(2):155-157
- [2] 王政军,何锡凤. 电位滴定法测定对羟基苯甲醛含量[J]. 黑龙江日化,1998,(3):49
- [3] 魏玉鹏《电位滴定法测定对羟基苯甲醛》江苏化工 1992 年第 2 期
- [4] 赵常志,潭忠印,互参比二阶导数分光光度法同时测定邻、对位羟基苯甲醛[J]. 分析实验室 1993,12(2):47-49
- [5] 叶 梅,叶虎年,气相色谱与红外光谱的联用技术[J]. 华中理工大学学报,1994, 22(10): 24-28

Analysis and research of P – hydroxybenzaldehyde by GC

LI Ju-qing, LUO Yi-Da

(Dept. of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

Abstract: An analysis method for the oxidization reaction solution and the main product of the reaction, P – hydroxybenzaldehyde, by reversed – phase gas chromatography was presented in this paper. Using FID detector and a stainless – steel column packed with 5 % SE – 30, the temperature of the column from 120℃ to 220℃, heating velocity: 8℃/min. Under this condition, the standard curves were drawn. P – hydroxybenzaldehyde of this was $y = 0.0579x + 0.4036$, P – hydroxyanisole was $y = 0.0502x + 0.4165$, P – cresol was $y = 0.0502x + 0.4165$, R^2 of them were 0.9984, 0.9885 and 0.9932; the detections limits of them were 3.47 $\mu\text{g/mL}$, 1.68 $\mu\text{g/mL}$ and 1.62 $\mu\text{g/mL}$; CV% of them were 0.13, 0.16 and 0.08.

Key words: P – hydroxybenzaldehyde; P – hydroxyanisole; P – cresol; The quantitative analysis of compositions with internal standard

(上接第 8 页)

Analysis of volatile constituents of Gardenia flowers

HUANG Qiao-qiao, JIANG Ke-zhi, FENG Jian-yue, CHEN Guan-xi

(Center of Analysis and Measurement of Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The volatile constituents of Gardenia flowers were investigated by adsorption wire/GC/MS. As a result, 86 compounds were separated and determined, which amount to 98.5% of the total volatiles. The main compounds were Linalool, β – Myrcene, Methyl benzoate, L – Limonene, Ocimene, cis – 3 – Hexenyl tiglate, cis – 3 – Hexenylisovalerate, iso – Amyltiglate, etc.

Key words: Gardenia flower; aroma components; GC/MS; adsorption wire

(上接第 22 页)

Determination of chloroacetic acid content by GC

YU Pei-ze, Gao Hui-lian

(Zhejiang Transfar Co., Ltd. Hangzhou 311215, China)

Abstract: The content about monochloroacetic acid is determined and dichloroacetic acid by GC after the chloroacetic acid is methoxy – carbonylated by carbinol.

Key words: monochloroacetic acid; dichloroacetic acid; methoxy – carbonylated; GC