

离子色谱染料中间体保留时间与流动相的探讨

王一琦¹,李晶²,王慕华²

(1. 浙江火炬生产力中心,浙江 杭州 310012 2. 浙江大学 化学系,浙江 杭州 310028)

摘 要:染料中间体的保留时间与流动相的关系进行探索,并得到了在流速为 0.25 mL/min、淋洗液为 16 mmol/L 硫酸 + 10% 乙腈的混合溶液、分离柱为 CG12 的 Dionex 500 离子色谱仪上能较好地分离,在电极电压为 0.90 V 的直流安培检测器上进行测定。几种物质具有良好的重现性和线性关系。

关键词:染料中间体;离子色谱法;直流安培检测器

中图分类号:O658 文献标识号:A 文章编号:1671-8798(2003)S0-0117-03

国际规定输入本国的纺织品和皮革品均不得还原出致癌芳香胺的 118 种偶氮染料^[1,2]。为此,应建立一种简单、快速、灵敏的方法对痕量的染料中间体进行测定,以维护我国出口企业在对外贸易中的利益。对这些致癌芳香胺染料中间体的检验方法已有不少报道^[3,4],主要包括气相色谱/质谱联用法(GC/MS)、高效液相色谱法(HPLC)、液相色谱/质谱联用法和薄层层析法等。本文利用偶氮染料中间体可形成阳离子和极易氧化的特征,通过对这一特征进行分离检测,建立了离子色谱-直流安培检测法对 4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚、2,4-二氨基苯甲醚、2-甲氧基-5-甲基苯胺的测定方法,并讨论了染料中间体的保留时间与流动相之间的关系。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DX500 微孔型离子色谱仪配以 GP50 梯度泵、ED40 电化学检测器;分离柱:Dionex IonPac CG12(2 mm);工作电极:玻碳工作电极,Ag/AgCl 参比电极,直流安培检测器,施加电位 $E = 0.90V$ 。

储备液包括:4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚、2,4-二氨基苯甲醚、2-甲氧基-5-甲基苯胺、乙腈和硫酸,均为分析纯试剂(中国上海化学试剂厂)。所有的溶液包括淋洗液、储备液和标准溶液都是由二次去离子水配制的。

1.2 色谱条件

淋洗液:16 mmol/L H_2SO_4 溶液 + 10% 乙腈;流速:0.25 mL/min;进样量:25 μL 。

1.3 样品处理

取 10 g 有代表性的织物试样,剪碎后混合,从混样中称取 5 g,试样置于反应器中,于 $70 \pm 2^\circ C$ 水浴中加热 30 min,使所有的纤维被充分润湿。然后打开反应器,加入 5 g 连二亚硫酸钠,密封后震荡,将反应器再次于 $70 \pm 2^\circ C$ 水浴中保持 30 min 使其充分还原。取出,用冷水快速冷却至室温。加入 5 mL 1mol/L 的氢氧化钠后将还原液用 3×50 mL 乙醚提取,合并乙醚层,浓缩至干,加入 5 mL 的甲醇,溶解,离心过滤后直接进样。

收稿日期:2003-09-30

作者简介:王一琦(1976—),男,在读研究生,主要从事离子色谱分析方法的研究。

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度与保留时间、分辨率的关系

将乙腈的含量 10% 时, 硫酸溶液浓度与保留时间的关系见图 1。

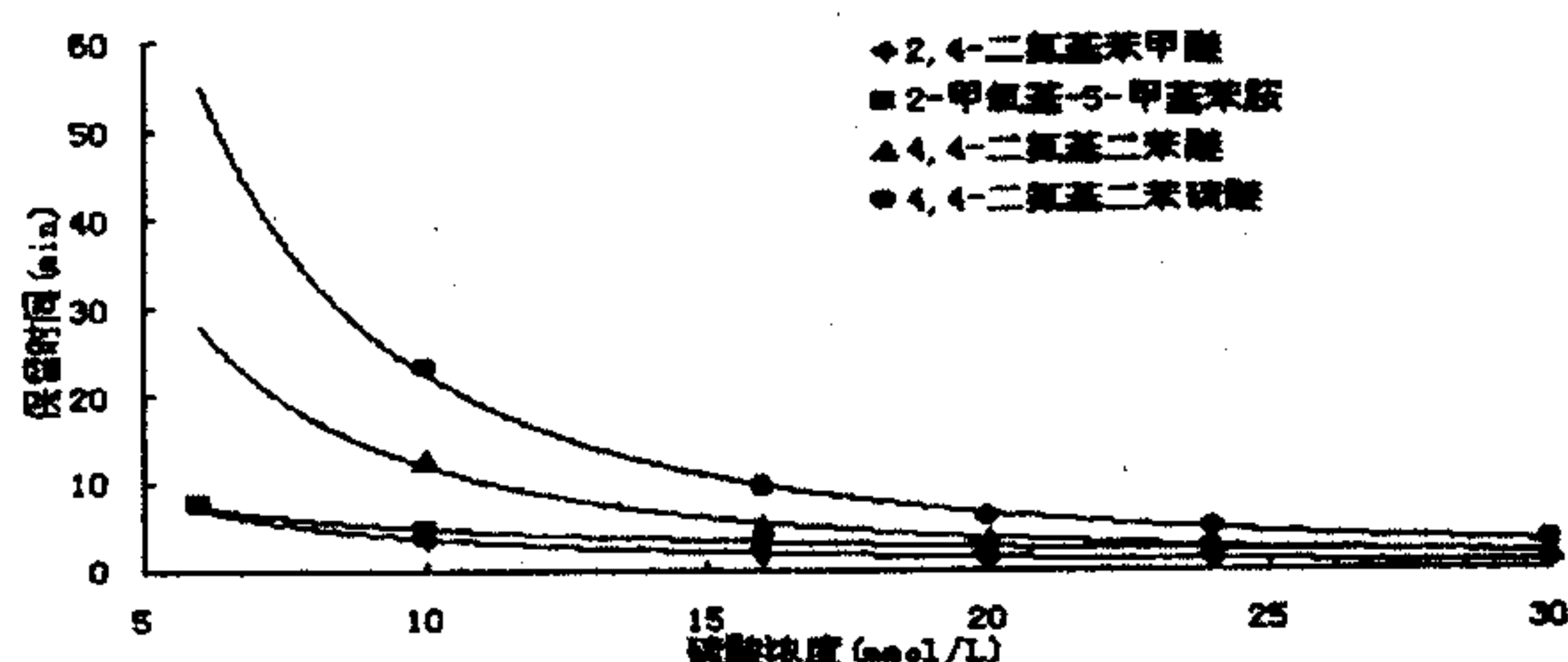


图 1 硫酸溶液浓度与保留时间的关系图

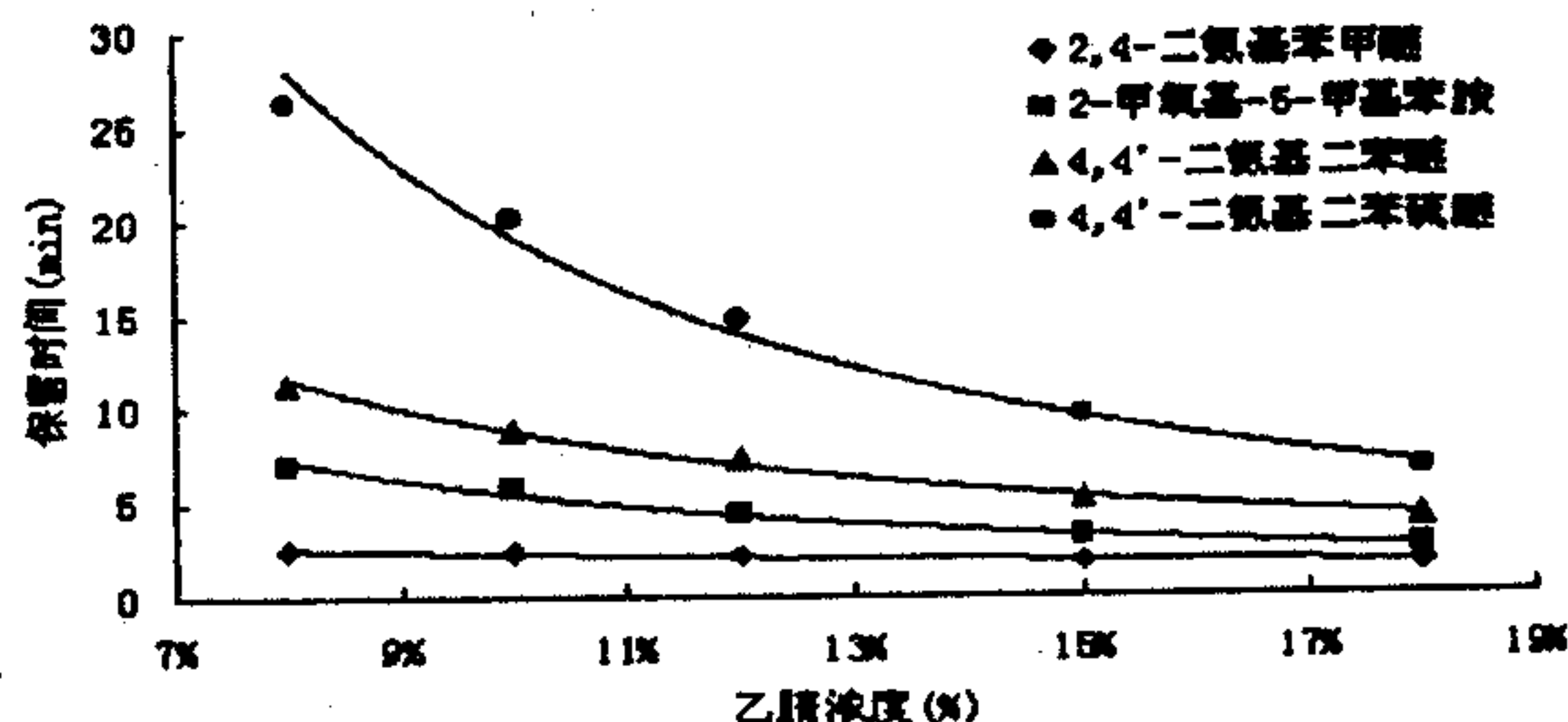


图 2 乙腈含量与保留时间的关系图

实验结果表明, 硫酸溶液为 16 mmol/L 时分辨率较高, 符合分离要求, 故淋洗液中硫酸溶液浓度为 16 mmol/L 较为适宜。

2.2 乙腈浓度与保留时间、分辨率的关系

将硫酸溶液浓度固定为 16 mmol/L 时, 不同乙腈浓度的溶液与保留时间的关系见图 2。

实验结果表明, 保留时间随着乙腈浓度的增大而减小, 乙腈含量为 10% 时的被测物分辨率较高, 且保留时间不是很长, 故淋洗液中乙腈含量为 10% 较为适宜。

从以上结果, 我们可以看到硫酸溶液浓度为 16 mmol/L、乙腈含量为 10% 时的混合淋洗液可以使 2,4-二氨基苯甲醚、2-甲氧基-5-甲基苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚较好地分离, 因此选择此淋洗液对这四种物质进行了同时测定。

3.3 测定结果与重现性

对 2,4-二氨基苯甲醚、2-甲氧基-5-甲基苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚这四种试样连续进样 7 次考察其重现性。测试结果表明, 保留时间的变异系数分别为 1.01%, 1.46%, 1.45%, 1.46%, 峰高的变异系数分别为 7.53%, 6.48%, 9.60%, 4.10%, 峰面积的变异系数分别为 5.77%, 4.14%, 10.21%, 3.41%, 重现性较好。图 3 为四种物质的标准色谱图。

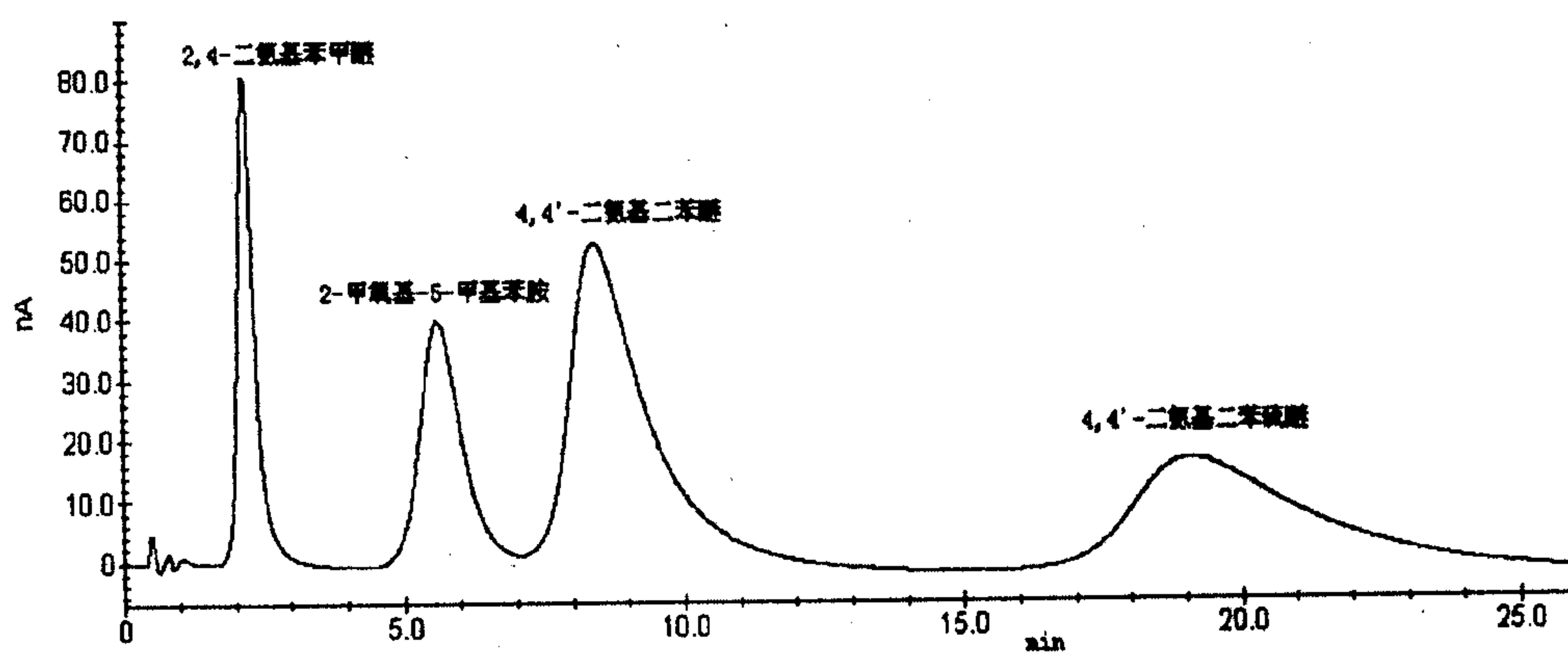


图 3 标准样品色谱图

4 结 论

通过对不同流动相条件下的染料中间体的保留情况分析, 建立了采用离子色谱分离、直流安培检测的方法, 快速、方便地对 2,4-二氨基苯甲醚、2-甲氧基-5-甲基苯胺、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯硫醚进行同时测定, 该分析方法不仅有高的选择性, 而且具有很高的灵敏度, 可以用于对痕量的染料中间体进行同时测定。

参考文献:

- [1] 陈荣圻,王建平,禁用染料及其代用[M].(第二版).北京:中国纺织出版社,1983.
- [2] 罗钰言,德国禁用的偶氮染料及我们的对策[J].染料工业,1995,32(3):7.
- [3] 李 聪.纺织品中禁用偶氮染料检测的暂行方法,印染,1996,22(5):29 染色.
- [4] 钱 毅,严燕萍,沈祖惠,染色纺织品上禁用偶氮染料检测方法的研究[J].现代商检科技,1996,6(3):3.

The research of retention time of dyestuff intermediate and mobile phase

WANG Yi-qi, LI Jing, WANG Mu-hua

(1. Zhejiang center of torch productivity, Hangzhou 310012, China;

2. Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Ion chromatograph was carried out by DC Amperometry detection and with fixed in voltage of 0.90V, The CG12(2mm) column was used for separation, 10% CH₃CN + 16mmol/l H₂SO₄ used as eluent with flow rate of 0.25 mL/min. Experiment results showed that good linear relationship and repeatability.

Key words: Ion chromatography; DC Amperometry detector; dyestuff intermediate

(上接第 121 页)

通过对常规流动相中加入两性离子对有机酸的影响的初步探讨,对于有机酸我们可以通过采用不同浓度的两性离子改变它们在色谱柱上的保留时间,从而进行有机酸之间的分离或者是常规有机酸和常规无机阴离子之间的分离。

参考文献:

- [1] Li S M, Winchester J W. *Atm. Environ.*, 1989, 23(11):2387 - 2399.
- [2] Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E. *Atm. Environ.*, 1997, 31(17):2815 - 2826.
- [3] Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E, *et al.* *Atm. Environ.*, 2000, 34:3349 - 3363.
- [4] Prendes P, Andrade J M, López - Mahia P, Prada D. *Talanta*, 1999, 49:165 - 178.
- [5] Rozan T F, Luther III G W. *Marine chemistry*, 2002, 77:1 - 6.

The research for detecting organic acids by ion chromatography with zwitterions

YUAN Li-xia¹, GUO Ying-ying², YE Ming-li², ZHU Yan²

(1. Medicine School of Jiaxing Colloge, Jiajiang, 314001, China;

2. Dept. of Chemistry, Zhejinag University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Mixture of KOH and zwitterions CAPS are used as mobile phase to separate organic acids, such as oxalic acid, benzene monocarbonic acid, salicylic acid, and citric acid. From the experiment we can see that when the concentration of CAPS is low, the retention time of five organic acid anion are shortened. With the concentration of CAPS increases, all the retention time increase at the same time. The conclusion is only when the concentration of CAPS within a appropriate range, the effect is effective in shortening the retention of organic acid anions, especially for the strong reserved anions.

Key words: zwitterion; ion chromatography; organic acid; suppress conductivity