

## HPLC 测定邻苯氨基甲基苯酚的氧化降解反应

叶晗迪, 周 杨, 王广翔, 张培志

(浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

**摘 要:** 建立高效液相色谱法(HPLC)测定邻苯氨基甲基苯酚(PMP)氧化降解过程中的质量浓度变化。采用 Hypersil ODS-C<sub>18</sub> 反向色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相为甲醇-水(80:20), 检测波长 243 nm, 流速 1 mL/min, 外标法定量测定其质量浓度。液相测定结果表明, PMP 质量浓度在 5~100 mg/L 范围内, 被测溶液质量浓度与峰面积呈良好线性关系, 平均加标回收率为 93.22%~107.62%; 试验精密度 RSD=0.20% (n=8), 重现性良好。该液相方法可用于邻苯氨基甲基苯酚氧化反应的测定。

**关键词:** 高效液相色谱; Fenton 试剂; 邻苯氨基甲基苯酚; 氧化降解

中图分类号: TQ450.7

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2014)03-0212-03

## Determination of 2-((phenylamino) methyl) phenol in oxidative degradation by HPLC

YE Handi, ZHOU Yang, WANG Guangxiang, ZHANG Peizhi

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** A method for determination the oxidative degradation of 2-((phenylamino) methyl)-phenol was established by HPLC with Hypersil ODS-C<sub>18</sub> chromatographic column(4.6 mm×250 mm, 5 μm), methanol/water (80:20, V/V) as mobile phase, UV-243 nm as detector and flow rate as 1 mL/min. Experimental results showed that linear relationship and repeatability are good in the range from 5 to 100 mg/L. The recovery is at the range of 93.22%—107.62% and RSD is 0.20% (n=8). It can be applied to analysis of the reactant concentration in the oxidative reaction.

**Key words:** HPLC; Fenton reagent; 2-((phenylamino)methyl) phenol; oxidative degradation

收稿日期: 2014-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071720)

作者简介: 叶晗迪(1992—), 男, 浙江省台州人, 2010 级制药工程专业本科生。

通信作者: 张培志, 教授, 主要从事有机化学及应用化学的教学和研究。

氧化 N-脱烷基化不仅是药物和农药代谢的主要途径,可能涉及各种过氧化物酶或氧化酶,如脂氧合酶、辣根过氧化物酶、细胞色素 P450 和胺氧化酶<sup>[1]</sup>,而且在 DNA 烷基化损伤修复中起着重要作用。Fenton 反应是高级氧化技术中最重要的反应之一。Fenton 试剂是双氧水与亚铁盐的混合物<sup>[2-3]</sup>,它主要是在酸性条件下,通过  $\text{Fe}^{2+}$  催化分解双氧水产生  $\cdot\text{OH}$ ,进攻有机物分子夺取氢,将大分子有机物降解为小分子化合物或完全氧化为二氧化碳和水等无机物<sup>[4-6]</sup>。本文报道 HPLC 法对邻苯氨基苯酚(简称 PMP,分子结构式见图 1)的检测及其用于 Fenton 氧化反应的研究。

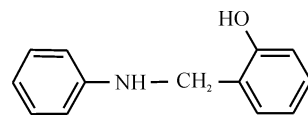


图1 PMP 分子结构式

Fig. 1 Structure of PMP

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

高效液相色谱仪 Waters 1525(美国 Waters 公司),二极管阵列检测器 Waters 2996(美国 Waters 公司),SPX-100B-Z 生化培养箱等。

PMP 自制标准品,经过纯化处理,纯度达到 98.5% 以上。

制备标准储备液:准确称取干燥至恒质量的 PMP 标准品 0.010 0 g(精确到 0.000 1 g),用甲醇超声溶解并定容至 100 mL,配制成质量浓度为 100 mg/L 作为标样储备液备用。

氧化样品的制备:在恒温条件下,将新配制的一定浓度的硫酸亚铁水溶液与 PMP 甲醇溶液均匀混合,加入双氧水作为启动反应并计时。间隔取样,样品经适量氢氧化钠溶液中和以终止反应。定容,离心处理,上层清液经 0.45  $\mu\text{m}$  有机相滤膜过滤,在色谱条件下测定该时刻 Fenton 氧化反应中 PMP 的质量浓度。

甲醇为色谱纯,试验中使用试剂均为分析纯,使用的水为娃哈哈纯净水。

### 1.2 色谱条件

色谱柱为 Hypersil ODS- $\text{C}_{18}$  反相色谱柱(4.6 mm $\times$ 250 mm,5  $\mu\text{m}$ ),流动相为甲醇-水(80:20),流速为 1 mL/min,检测波长 243 nm,进样量为 20  $\mu\text{L}$ ,柱温 25  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.3 样品稳定性试验

将 PMP 标准品溶解于甲醇,在室温下放置一个月进行定期测试,期间未发现 PMP 质量浓度的变化,说明该化合物性质稳定,样品在室温时中性条件下几乎不分解。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测波长的选择

PMP 及其主要氧化产物的最大紫外吸收波长分别为 243 nm 和 255 nm,综合考虑基线、峰形、信号响应强弱,以及氧化产物在所选波长下不干扰等因素,选取 243 nm 为检测波长,在该波长下 PMP 响应明显,有利于样品检测。

### 2.2 流动相的选择

调整流动相比比例,考察不同甲醇:水比例下的流动相组成对样品分离的影响。试验结果表明,甲醇:水为 80:20 时的峰形及洗脱时间最佳(图 2)。

### 2.3 工作曲线的建立

精确移取标样储备液,用甲醇进行梯度稀释,分别配制成质量浓度为 5、10、20、30、40、50、60、80、100 mg/L 的 PMP 溶液。在上述色谱条件下,按进样量 20  $\mu\text{L}$  分别进样,将峰面积( $y$ )对质量浓度( $x$ )进行线性回归,在质量浓度 5~100 mg/L 范围内, $y=59\,729.61x+6\,624.57$ , $R^2=0.999\,86$ ,

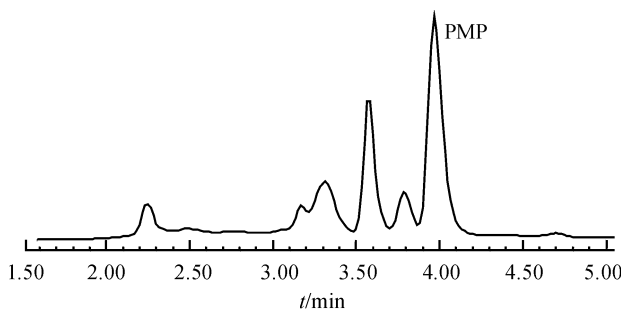


图2 PMP 及其氧化产物

Fig. 2 HPLC chromatograms of PMP and its products

线性良好,精密度  $RSD=0.20\%(n=8)$ 。

取标样溶液,用甲醇稀释,测得 PMP 定量限为 5 mg/L,检测限为 1.5 mg/L。

#### 2.4 加标回收率试验

把一定量标准品加入到已知质量浓度的氧化样品中进行加标回收率试验,结果见表 1。

表 1 加标回收率测定 ( $n=5$ )

Table 1 Standard recovery of PMP ( $n=5$ )

加入量/(mg · L <sup>-1</sup> )	平均回收量/(mg · L <sup>-1</sup> )	平均回收率/%
10	10.76	107.76
20	20.63	103.15
30	28.65	95.51
40	37.66	94.14
50	46.61	93.23

#### 2.5 氧化反应测定

在色谱条件下测定氧化反应,以峰面积计算出反应物 PMP 的质量浓度,跟踪不同反应时刻氧化反应的进程。一定质量浓度的 PMP 在 25 °C, Fenton 体系中分别反应 2、4、8、10、14、16、18 h,按试验方案取氧化样品进行分析,用外标法计算样品中 PMP 质量浓度,降解率分别为 49.50%、57.81%、70.75%、75.86%、83.92%、87.73%、89.63%(图 3)。

此外,试验中温度改变对 PMP 氧化反应影响明显。同样条件下升高反应温度至 35 °C,反应 5 h 后 PMP 降解率达 91.25%;在反应温度为 40 °C 时,反应 4 h 后 PMP 降解率为 91.91%。可见随着温度升高反应速率明显加快。

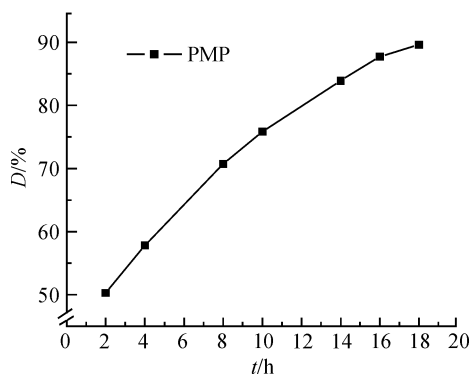


图 3 PMP 不同时刻的降解率

Fig. 3 Degradation rate of PMP with time change

### 3 结 语

本试验采用高效液相色谱法测定了 Fenton 试剂作用下 PMP 的氧化反应,该方法具有后处理简单,操作方便,测定的灵敏度高、准确性好等特点。此外,试验发现,反应介质的酸性、Fenton 试剂中亚铁及双氧水的浓度、体系的温度等均会对氧化反应产生较大影响,有关 Fenton 试剂氧化 N-脱烷基化反应的研究将另文报道。

#### 参考文献:

- [1] Liao Q, Xi C J. CuCl-catalyzed oxidative N-demethylation of arylamines with t-butyl hydroperoxide[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2009, 25(6): 861-865.
- [2] 高迎新,张昱,杨敏,等.  $Fe^{3+}$  或  $Fe^{2+}$  均相催化  $H_2O_2$  生成羟基自由基的规律[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 305-309.
- [3] 张德莉,黄应平,罗光富,等. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 环境化学, 2006, 25(2): 121-127.
- [4] 陈胜兵,何少华,娄金生,等. Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(3): 105-106.
- [5] 施国飞,徐晓军,贾佳,等. 微波-Fenton 氧化-PAFSi 絮凝法处理含油废水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(1): 190-197.
- [6] 何盈盈,王晓昌,吴蔓莉. 过氧化氢存在下电化学高级氧化法处理苯酚废水[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版, 2007, 39(3): 345-348.