

高效液相色谱法测定间苯二酚反应液中间苯二酚的含量

纪晓红 张 莉 邱 娟

(山东省化工研究院, 济南 250014)

摘要 建立了高效液相色谱法测定间苯二酚反应液中间苯二酚含量的方法。色谱柱为 Diamonsil ODS(150 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相为 A 与 B 的混合液(体积比为 5:95, A: 乙腈, B: 5 mmol/L 1,8-二胺辛烷与 20 mmol/L 庚磺酸钠水溶液混合后调节至 pH 4.5), 检测波长为 276 nm。间苯二酚与反应液中其它杂质分离较好。间苯二酚的浓度在 0.1~0.5 g/L 范围内与色谱峰面积呈良好的线性。加标回收率为 99.25%~99.44%, 测定结果的相对标准偏差为 0.85% (n=8)。

关键词 中控分析 高效液相色谱法 间苯二酚反应液 间苯二酚

山东省化工研究院生化室研发出通过间苯二胺酸解制备间苯二酚的新工艺, 此工艺克服了传统工艺的一些缺点, 提高了反应收率。为了更好地控制工艺流程, 保证实验的顺利进行, 提高反应收率, 需要进行中控分析, 即需要检测间苯二胺酸解反应液中间苯二酚的含量。《中华人民共和国药典》中有间苯二酚的化学分析方法^[1], 但仅限于间苯二酚成品的分析, 对于新工艺酸解反应液中间苯二酚含量的测定不适用。因为间苯二酚反应液中除了有间苯二酚外还有少量未反应间苯二胺和中间体间氨基酚以及其它杂质, 它们对分析结果有较大影响。现有文献资料中均未见间苯二酚的定量方法, 因此笔者研究了采用高效液相色谱法测定间苯二酚反应液中间苯二酚含量的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

液相色谱仪: LC-10ATvp 型, 附带 SPA-10Avp 可变紫外检测器, 日本岛津公司;

N2000 双通道色谱工作站;

紫外光栅分光光度计: 752 型, 上海第三分析仪器厂;

间苯二酚标准样品: 分析纯, 含量为 99.5%, 天津市大茂化学试剂厂;

甲醇: 一级色谱纯, 天津四友精细化学品有限公司;

乙酸: 分析纯, 山东省化工研究院;

实验用水为自制二次蒸馏水。

1.2 色谱条件

色谱柱: Diamonsil ODS(150 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相为 A:B=5:95 混合溶液(A 为乙腈, B 为 5 mmol/L 1,8-二胺辛烷与 20 mmol/L 庚磺酸钠

水溶液混合后调节至 pH 4.5), 流速为 1.0 mL/min; UV 检测波长: 276 nm; 进样量: 5 μL。

1.3 实验方法

(1) 标准贮备液配制

称取 0.2 g 间苯二酚标准样品(准确至 0.0002 g)置于 100 mL 容量瓶中, 用高纯水溶解并稀释至刻度。

(2) 标准曲线与线性范围

用移液管精确吸取标准贮备液 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL 分别置于 10 mL 容量瓶中, 用流动相稀释至刻度, 过滤。待仪器稳定后, 按 1.2 色谱条件进样分析, 记录峰面积。对峰面积 A 与浓度 c 进行线性回归, 得线性方程为 $A = 4.84 \times 10^9 c + 16035$ ($r^2 = 0.9996$), 间苯二酚浓度在 0.1~0.5 g/L 范围内线性关系良好。

(3) 标准溶液制备

精确吸取标准贮备液 2 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 用流动相稀释至刻度, 过滤, 备用。

(4) 样品溶液制备

精确称取约 0.1 g 样品(准确至 0.0002 g)置于 10 mL 容量瓶中, 用流动相稀释至刻度, 过滤, 备用。

(5) 间苯二酚含量测定

按 1.2 色谱条件, 待仪器工作状态稳定后, 按下列程序进样分析: (a) 样品溶液; (b) 标样溶液; (c) 标样溶液; (d) 样品溶液, 分别进样 5 μL, 记录峰面积, 用外标法^[2]计算间苯二酚含量。

1.4 结果计算

间苯二酚反应液中间苯二酚的含量按式(1)

计算:

$$X = \frac{A_2 m_1 P}{A_1 m_2} \quad (1)$$

式中: X ——间苯二酚的含量, %;

A_2 ——a、d 两针反应液中间苯二酚峰面积的平均值;

m_1 ——间苯二酚标样的质量, g;

P ——间苯二酚标样的质量分数, %;

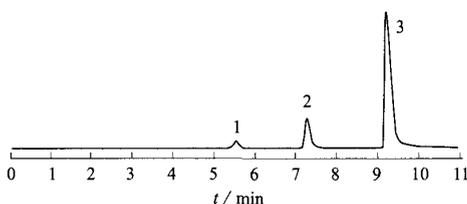
A_1 ——b、c 两针间苯二酚标样峰面积的平均值;

m_2 ——间苯二酚反应液的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

反应液中杂质较多,其中含量较大的有未反应完全的原料间苯二胺和中间体间氨基酚。起初采用甲醇和水混合液,由于甲醇的洗脱能力较弱,主峰峰形很不理想,因此改为乙腈和水进行实验。首先采用乙腈-水(体积比为 60:40)作为流动相,但分离度太小,主峰与主要杂质间苯二胺、间氨基酚无法分开。后来增加流动相中水的体积分数: $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=20:80$ 、 $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=10:90$,主峰与主要杂质的分离度变大,但是间苯二酚的色谱峰拖尾明显。最后将乙腈和水的体积比调整为 5:95,且加入了少量的缓冲盐并调节至 pH 4.5,发现可以使间苯二酚主峰与各种主要杂质峰得到很好的分离而且主峰峰形好,色谱图如图 1 所示。间苯二酚的保留时间为 9.432 min。



1—间苯二胺; 2—间氨基酚; 3—间苯二酚

图1 间苯二酚反应液色谱图

ANALYSIS OF RESORCINOL IN REACTION LIQUID BY HPLC

Ji Xiaohong, Zhang Li, Qiu Juan

(Chemical Technology Academy of Shandong Province, Jinan 250014, China)

ABSTRACT The content of resorcinol in resorcinol reaction liquid was determined by HPLC. The column was Diamonsil ODS (150 mm × 4.6 mm, 5 μm), and the mobile phase was A-B mixture solution (volume ratio was 5:95, A: ACN, B: 5 mmol/L 1,8-Diamino-octane and 20 mmol/L sodium 1-heptanesulfonate, pH 4.5). The detection wavelength was 276 nm. The concentration of resorcinol had linear relationship with peak area in the range of 0.1–0.5 g/L. The recovery was 99.25%–99.44%. The relative deviation of detection results was 0.85% ($n=8$).

KEYWORDS process control analysis, HPLC, resorcinol reaction liquid, resorcinol

2.2 检测波长的选择

根据文献[3]并经过实验验证可知,间苯二酚在(276±1)nm的波长处有最大吸收。虽然反应液中除间苯二酚外还有较多的中间体间氨基酚和未反应的间苯二胺,因主要是测定反应中间苯二酚的含量,故不考虑间氨基酚和间苯二胺,因此选择检测波长为 276 nm。

2.3 方法的精密度与检出限

取间苯二酚含量为 0.4 g/L 的标准溶液在 1.2 色谱条件下平行进样 8 次,8 次色谱峰面积测定结果的相对偏差为 0.85%。在 1.2 色谱条件下,将标准溶液稀释一定倍数,进样分析,以 $S/N=3$ 计算方法的检出限为 0.2 μg/L。

2.4 回收试验

分别在已知含量的样品中加入一定量的间苯二酚标准样品,平行进样 3 次进行测定,计算回收率,结果见表 1。

表1 回收试验结果

样品编号	本底值/ mg · mL ⁻¹	添加量/ mg · mL ⁻¹	回收量/ mg · mL ⁻¹	回收率/ %
1	16.78	8.25	8.20	99.39
2	18.51	9.36	9.29	99.25
3	20.76	10.64	10.58	99.44

3 结语

采用高效液相色谱法测定间苯二酚反应液中间苯二酚的含量,测定结果准确可靠,为整个工艺流程的控制、反应收率的提高提供了理论依据。该方法也适用于废水中间苯二酚含量的检测以及间苯二酚成品的分析。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典(第二部)[M]. 第2版. 北京:化学工业出版社,人民卫生出版社,1990:251–252.
- [2] 汪正范. 色谱定性定量[M]. 北京:化学工业出版社,2000:205.
- [3] 鞠秀兰. 皮炎宁酮中抗氧剂的选择与间苯二酚和水杨酸的测定[J]. 药物分析杂志,1992,12(3):169–170.

高效液相色谱法测定间苯二酚反应液中间苯二酚的含量

作者: [纪晓红](#), [张莉](#), [邱娟](#), [Ji Xiaohong](#), [Zhang Li](#), [Qiu Juan](#)
作者单位: [山东省化工研究院, 济南, 250014](#)
刊名: [化学分析计量](#) 
英文刊名: [CHEMICAL ANALYSIS AND METERAGE](#)
年, 卷(期): 2010, 19(4)

参考文献(3条)

1. [鞠秀兰](#) [皮炎宁](#) 酞中抗氧剂的选择与间苯二酚和水杨酸的测定 1992(03)
2. [汪正范](#) [色谱定性](#)与定量 2000
3. 中华人民共和国卫生部药典委员会 [中华人民共和国药典\(第二部\)](#) 1990

本文读者也读过(10条)

1. [王琴](#). [巨雪霞](#). [刘茵](#). [李春新](#) 3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-联苯二酚的高效液相色谱法测定[会议论文]-2009
2. [张娟](#). [胡旺生](#) 高效液相色谱法测定硫磺霜中间苯二酚的含量[期刊论文]-[时珍国医国药](#)2009, 20(11)
3. [哈永红](#). [康志健](#). [梁春华](#). [张莉](#). [王崇](#) HPLC法同时测定足菌清中水杨酸等4种成分的含量[期刊论文]-[沈阳药科大学学报](#)2001, 18(4)
4. [马慧萍](#). [贾正平](#). [王立娟](#). [昌平](#). [辛疆戈](#) 10%磺胺醋酰钠滴眼液含量测定方法比较[期刊论文]-[医药导报](#)2008, 27(8)
5. [文介荣](#). [Wen Jierong](#) 反相高效液相色谱法测定甲铵反应液中甲铵含量[期刊论文]-[广东化工](#)2008, 35(11)
6. [聂斌](#). [武力](#). [陈宝妮](#). [卓曲](#). [NIE Bin](#). [WU Li](#). [CHEN Bao-ni](#). [ZHUO Qu](#) 紫外分光光度法和永停滴定法测定复方磺胺氯达嗪钠粉的含量[期刊论文]-[中国兽药杂志](#)2006, 40(4)
7. [崔晓红](#). [王力](#) 盐酸普鲁卡因注射液含量两种测定方法的比较[期刊论文]-[临床医药实践](#)2003, 12(10)
8. [刘福](#). [吴功柱](#). [LIU Fu](#). [WU Gongzhu](#) HPLC法测定复方间苯二酚洗剂中2组分的含量[期刊论文]-[中国药房](#)2007, 18(19)
9. [陈珠灵](#). [王琼娥](#). [庄惠生](#). [卢锦秀](#) 高效液相色谱法测定水中的酚类化合物[会议论文]-2001
10. [赵建宏](#). [祁琦](#). [王建设](#). [宋成盈](#). [王留成](#). [ZHAO Jian-hong](#). [QI Qi](#). [WANG Jian-she](#). [SONG Cheng-ying](#). [WANG Liu-cheng](#) 高效液相色谱法同时测定反应液中的巯基乙酸和巯基乙酸异辛酯[期刊论文]-[分析实验室](#)2009, 28(10)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hxfxjl201004022.aspx