

用反相高效液相色谱法分离和测定丁烯二酸的顺反异构体

李金昶¹, 赫奕², 孙颜², 王广¹, 崔秀君¹

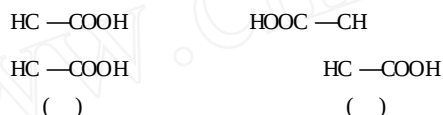
(1. 东北师范大学 分析测试中心, 吉林 长春 130024; 2. 吉林工业大学 应用化学系, 吉林 长春 130025)

摘要: 建立了分离和测定丁烯二酸的 2 个异构体——顺丁烯二酸和反丁烯二酸的反相高效液相色谱法。以 Shim-pack CLC-ODS 柱为分析柱, 以甲醇-水(体积比 5:2, 用磷酸调至 pH 3.0)为流动相, 流速 0.7 mL/min, 检测波长为 220 nm, 外标法定量。顺、反丁烯二酸的检出限分别为 0.10 和 0.075 mg/L ($S/N=2$); 相对标准偏差分别为 0.47% 和 0.54% ($n=3$)。二者的线性范围均为 10~60 mg/L。该法具有简便、快速、灵敏度高的特点, 用于实际样品测定, 其结果令人满意。

关键词: 反相高效液相色谱法; 顺丁烯二酸; 反丁烯二酸; 异构体

中图分类号: O623.614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2000)02-0072-03

丁烯二酸存在顺反异构体, 顺式丁烯二酸() 又称马来酸, 反式丁烯二酸() 又称富马酸, 它们的结构如下:



丁烯二酸的两个同分异构体都是重要的有机合成原料^[1], 因此, 它们的分离和测定具有重要意义。

顺丁烯二酸或反丁烯二酸的测定通常用电位滴定法^[2]或薄层色谱法^[3], 但对二者同时进行分离和测定, 尚未见报道。我们采用反相高效液相色谱法, 对丁烯二酸的两个异构体进行了分离和测定。该法具有简便、快速、灵敏度高的特点, 测定结果令人满意。

收稿日期: 1999-05-30 作者简介: 李金昶(1948-), 男, 吉林长春人, 副教授。

(上接 71 页)

Non-equilibrium Flow Injection Spectrophotometry for Nitrite Determination

ZI Yan-qin, CHEN Li-guo

(Department of Chemistry, Huaibei Coal Teachers College, Huaibei 235000, China)

Abstract: The reaction of nitrite with basic fuchsin in acid medium was studied by flow injection spectrophotometry. The experiment conditions are optimized. A new analytical method for the determination of trace nitrite based on non-equilibrium principle is established using self-assembled and computerized flow injection analyzer. The linear range for nitrite is in 0.0~5.0 mg/L, analytical speed is 36/h. The method was applied to direct determination of nitrite in collapse lake water, fishpond water, power plant waste water and well water with satisfactory results.

Keywords: Nitrite; Flow injection analysis; Spectrophotometry; Basic fuchsin

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LC-6A 高效液相色谱系统(日本岛津公司): 包括 LC-6A 高压溶剂输送泵; SPD-6AV 紫外-可见检测器; CTO-6A 柱温箱; SCL-6B 系统控制器; C-R4A 色谱数据处理机。

顺丁烯二酸和反丁烯二酸标准品均为分析纯(分别为天津市化学试剂一厂和北京化工厂生产); 甲醇为优级纯(北京化工厂); 其它试剂均为分析纯; 实验用水为经离子交换树脂柱处理后再经亚沸蒸馏的纯净水。

1.2 色谱条件

色谱柱: Shim-pack CLC-ODS(6.0 mm × 150 mm, 5 μm), 预柱(4.6 mm × 30 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-水(体积比 5:2, 用磷酸调至 pH=3.0); 流速 0.7 mL/min; 柱温 40 °C; 检测波长: 220 nm。

1.3 测定方法

用流动相配制顺丁烯二酸和反丁烯二酸标准溶液和样品溶液, 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 测定波长选择

对顺丁烯二酸和反丁烯二酸的标准溶液进行紫外光谱扫描, 结果发现, 顺丁烯二酸和反丁烯二酸分别在 206 nm 和 201 nm 有最大吸收, 但在这两个波长下测定干扰较大, 不宜选作测定波长。我们选用 220 nm 作为测定波长, 干扰少且吸收较强。

2.2 流动相中甲醇的含量

选择甲醇-水(用磷酸调至 pH 3.0)体系作为流动相。固定流动相的流速为 0.7 mL/min, 改变流动相中甲醇的含量, 测定丁烯二酸 2 个异构体标准溶液的保留值和峰面积。结果表明, 随着流动相中甲醇比例的减少, 反丁烯二酸的保留值逐渐增大, 而顺丁烯二酸的保留值增大后减小, 然后趋于稳定。在甲醇与水(pH 3.0)的体积比为 5:2 时出现最大差值(图 1)。甲醇含量的变化对二者的峰面积影响不大。综合考虑保留值与灵敏度两项指标, 我们选择流动相中甲醇与水的体积比为 5:2。

2.3 流动相酸度

固定流动相中甲醇与水的体积比为 5:2, 用磷酸调节流动相的 pH 值分别为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0, 测定丁烯二酸顺、反异构体标准溶液的保留时间和峰面积, 结果表明: 随着流动相 pH 值的增加, 二者的保留值均呈先增大而后减小趋势, 但当 pH > 4.0 时, 峰的形状明显逐渐变差。pH < 3.0 时, 二者又难以分开, 比较合适的酸度范围在 pH 3.0 ~ 4.0 之间(见图 2), 流动相的 pH 值变化对峰面积影响不大。我们选择流动相的 pH 为 3.0。

2.4 检出限、精密度及标准曲线

在选定的色谱条件下, 按实验方法测定丁烯二酸的顺、反异构体标准混合溶液, 得色谱图(图 3)。顺、反丁烯二酸的检出限分别为 0.10 mg/L 和 0.075 mg/L (S/N = 2), 相对标准偏差 RSD 分别为

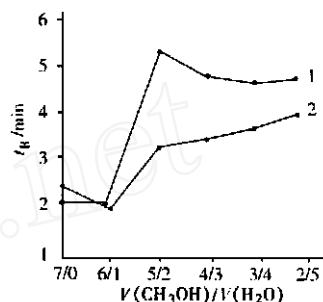


图 1 甲醇含量对保留时间的影响

Fig. 1 Effect of content of methanol on retention time

1. 顺丁烯二酸 (cis-butenedioic acid);
2. 反丁烯二酸 (trans-butenedioic acid)

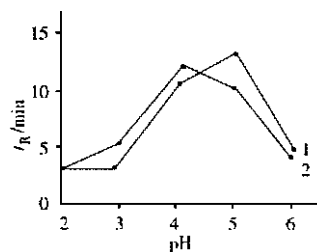


图 2 流动相 pH 值对保留值的影响

Fig. 2 Effect of pH on retention time

1. 反丁烯二酸 (trans-butenedioic acid);
2. 顺丁烯二酸 (cis-butenedioic acid)

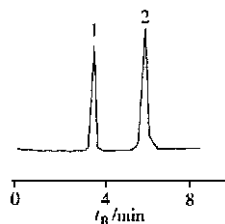


图 3 标样色谱图

Fig. 3 Chromatogram of standard sample

1. 反丁烯二酸 (trans-butenedioic acid);
2. 顺丁烯二酸 (cis-butenedioic acid)

0.47%和0.54%($n=3$)。分别配制质量浓度为10、20、30、40、50、60 mg/L的顺、反丁烯二酸标准系列溶液,按上述方法进行测定,以色谱峰面积 Y 与对应的质量浓度 $X(\text{mg/L})$ 作标准曲线,求出顺、反丁烯二酸的回归方程分别为 $Y=0.31+1.01 \times 10^4 X$ 和 $Y=0.19+1.19 \times 10^4 X$,相关系数 r 分别为0.977 3和0.998 1($n=3$)。二者的线性范围均为10~60 mg/L。

2.5 回收率

向已知含量的样品中加入一定量的标准溶液,按上述色谱条件及实验方法测定,计算回收率,结果见表1。

表 1 回收率测定

Table 1 Results of recovery experiments($n=3$)

Compound	Amount in sample $\rho_s / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Added $\rho_a / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Found $\rho_f / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery $R / \%$	RSD $s / \%$
<i>cis</i> -Butendioic acid(顺丁烯二酸)	0.20	0.20	3.81	90.5	1.61
	0.20	0.20	3.93	96.5	
	0.20	0.20	3.86	93.0	
<i>trans</i> -Butendioic acid(反丁烯二酸)	0.15	0.20	3.44	97.0	1.52
	0.15	0.20	3.32	94.3	
	0.15	0.20	3.40	95.0	

2.6 实际样品测定

按选定的试验方法对顺丁烯二酸反应液进行分离测定,结果顺丁烯二酸为12.7%(w),反丁烯二酸为0.31%(w)。

参考文献:

- [1] 奚若明,张明国.中国化工医药产品大全[M].北京:科学出版社,1990.11710,11720.
- [2] SONG Xin-hua, XU Jing, YU Ru-qin. Artificial neural networks applied to potentiometric titration of multi-component polybasic acid mixtures[J]. Mikrochim Acta, 1993, 111(4): 199.
- [3] PALAMAREVA M, KOREKOV I, JUROVA I. Chromatographic behaviour of diastereoisomers: Effects of alumina on separations of esters of maleic and fumaric acids[J]. J Chromatogr, A, 1994, 670(1-2): 181.

Determination of Two Butendioic Acid Isomers by Reversed-phase High-performance Liquid Chromatography

LI Jin-chang¹, HE Yi², SUN Yan², WANG Guang¹, CUI Xiu-jun¹

(1. Center of Analysis and Test, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

2. Applied Chemistry Department, Jilin University of Technology, Changchun 130025, China)

Abstract: A method for the determination of two butendioic acid isomers by reversed-phase high-performance liquid chromatography is described. *cis*-Butendioic and *trans*-butendioic acids were separated by Shim-pack CLC-ODS column, using methanol-water(5:2 by volume) solution adjusted to pH 3.0 by phosphoric acid as a mobile phase with flow rate of 0.7 mL/min. The quantitative results are obtained by external standard method. The detection wavelength of 220 nm is applied for the samples. The detection limits are 0.1 mg/L and 0.075 mg/L($S/N=2$), and relative standard deviations are 0.47% and 0.54%($n=3$) for *cis*- and *trans*-butendioic acid, respectively. Linear range for both isomers is in 10~60 mg/L. The method is simple, rapid and sensitive, and was applied to determination of practical samples with satisfactory results.

Keywords: High-performance liquid chromatography; *cis*-Butendioic acid; *trans*-Butendioic acid; Isomer