

# 柠康酸酐的气相色谱分析

李 博, 黄超明, 李 毅, 肖 英, 陈春玉, 谢辉辉

(西南化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610225)

**摘要:** 利用 HP6890A 气相色谱仪建立了一套测定柠康酸酐含量的方法, 以 SE-54 毛细管柱 (50 m × 0.53 mm × 1.00 μm) 为固定相, 用氮气作为载气, 使用氢火焰离子检测器, 用马来酸酐作内标物, 程序升温。气相回收率和重复性的测定结果表明, 该方法准确度和精密度均较高, 能够准确测定混合液中柠康酸酐的含量。

**关键词:** 气相色谱; 氢火焰检测器; 内标法; 柠康酸酐; 马来酸酐

中图分类号: O657.71

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0180-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.045

## Detection of citraconic anhydride with gas chromatography

LI Bo, HUANG Chao-ming, LI Yi, XIAO Ying, CHEN Chun-yu, XIE Hui-hui

(Southwest Research and Design Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Chengdu 610225, China)

**Abstract:** The content of citraconic anhydride is analyzed by a gas chromatography in this study. Using HP6890A gas chromatography with hydrogen flame ionization detector, SE-54 capillary column (50 m × 0.53 mm × 1.00 μm) as the stationary phase and *cis*-butenedioic anhydride as internal standard, a practical temperature programmed method for determination of citraconic anhydride content is built up. The GC recovery and repeatability indicate that this method is accurate and precise for determination of content of citraconic anhydride in mixed liquid.

**Key words:** gas chromatography; hydrogen flame detector; internal standard method; citraconic anhydride; *cis*-butenedioic anhydride

柠康酸酐 (Citraconic Anhydride, CA) 又称 2-甲基丁烯二酐, 是一种常用的精细化工中间体, 可用于农药合成、药物合成以及表面活性剂合成等领域。柠康酸酐的合成主要是以衣康酸为原料, 经过脱水、重排, 最后生成柠康酸酐。笔者建立了一种适用于测定衣康酸合成柠康酸酐反应液中柠康酸酐浓度的方法<sup>[1-3]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 仪器

HP6890A 型气相色谱仪, Agilent Technologies 生产, 带氢火焰离子化检测器 (FID), ZB-2020 型色谱数据处理工作站; 万分之一电子天平, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司生产。

### 1.2 药品

柠康酸酐: 质量分数 ≥ 98%, Alfa Aesar 生产; 顺丁烯二酸酐: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 乙酸乙酯: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 二甲苯: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; *N,N*-二甲基甲酰胺: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产。

### 1.3 色谱条件

SE-54 色谱柱: 规格为 50 m × 0.53 mm ×

1.00 μm, 中科院兰州化学物理研究所生产; 汽化室温度: 255℃; 检测器温度: 270℃; 柱温: 程序升温, 初始温度 70℃, 保持 2 min, 温度梯度 20℃/min, 最终温度 250℃, 保持 2 min; 载气: 氮气; 柱前压: 65 kPa; 0.5 μL 进样针: 上海安亭微量进样器厂生产; 进样方式: 手动进样。

### 1.4 步骤

在上述色谱条件下, 通过各物质的保留时间进行定性分析。进武汉径河柠康酸酐样品 0.1 μL, 气相色谱如图 1 所示。

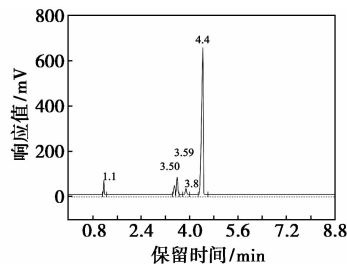


图 1 柠康酸酐样品谱图

由图 1 可以看出, 每组峰分离效果较好, 峰形对称。且多次测定后, 重现性好, 操作简便, 速度快。

在此基础上, 选择适合的内标物, 定下内标物的保留时间后, 在梯度浓度的标液中加入内标, 进行响

应因子测定, 绘制响应曲线, 根据曲线选择适合的响应因子, 便可准确测定反应液中柠康酸酐含量。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 定性分析

将分析纯柠康酸酐、乙酸乙酯、顺丁烯二酸酐(溶于乙酸乙酯)、二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)分别进样 0.1  $\mu\text{L}$ , 根据各自的保留时间对样品进行定性, 各个样品的保留时间如表 1 所示。

表 1 各分析纯样品的保留时间

名称	保留时间/min	名称	保留时间/min
乙酸乙酯	1.981	二甲苯	5.024
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	3.530	柠康酸酐	5.487
顺丁烯二酸酐	4.389		

### 2.2 定量分析

#### 2.2.1 标准曲线的测定

由于不同的物质在检测器上的响应值不同, 所以根据面积归一法测得的数据会有偏差。考虑用内标法绘制相对校正因子标准曲线, 对柠康酸酐的含量进行校正。根据内标物的选取原则, 马来酸酐(顺丁烯二酸酐)在结构上只比柠康酸酐少了 1 个取代甲基, 可以选为内标物。选择乙酸乙酯为内标物的溶剂。

通过未加内标物的检测, 柠康酸酐的质量分数范围在 0% ~ 90% 左右, 假定取 2 g 样品, 则选取标准曲线的点为: 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 和 90%。相对校正因子计算公式:

$$f = (A_s/A_i) \times (m_i/m_s) \quad (1)$$

式中,  $A_i$  为柠康酸酐面积,  $A_s$  为马来酸酐面积,  $m_s$  为马来酸酐质量,  $m_i$  为柠康酸酐质量。

具体数据如表 2 所示。

表 2 内标法标准曲线测定数据

编号	$m(\text{柠康酸酐})/$ g	$m(\text{马来酸酐})/$ g	$m(\text{乙酸乙酯})/$ g	校正 因子 $f$
1	0.2082	0.2083	0.5107	0.9236
2	0.4093	0.2036	0.5016	0.9724
3	0.6051	0.2031	0.5349	0.9736
4	0.8596	0.2028	0.5190	0.9781
5	1.0111	0.2057	0.5067	0.9648
6	1.2141	0.4002	1.0130	0.9593
7	0.7169	0.2026	0.5203	0.9600
8	0.8409	0.2119	0.5224	0.9566
9	0.9251	0.2105	0.5016	0.9638

由表 2 中数据可知, 除较低质量分数(10%)外, 其余质量分数的响应因子基本持平, 即质量分数对柠康酸酐相对校正因子的影响不大。

#### 2.2.2 产物分析结果

反应液样品 pk52-6 的气相色谱图如图 2 所示。

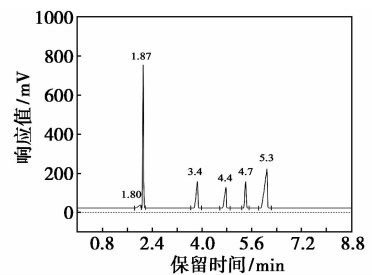


图 2 pk52-6 的气相色谱图

(上接第 179 页)

- [7] Vanesa Díaz Huerta, María Luisa Fernández Sánchez, Alfredo Sanz-Medel. An attempt to differentiate HPLC-ICP-MS selenium speciation in natural and selenised *Agaricus* mushrooms using different species extraction procedures[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 384: 902-907.
- [8] 胡莹, 黄益宗, 黄艳超, 等. 硒对水稻吸收积累和转运锰、铁、磷和硒的影响[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 4119-4125.
- [9] 黄丽, 黄宗平, 郑丽纯, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定仿真饰品中砷、钡、镉、钴、铬、汞、镍、铅、锑和硒迁移量[J]. *理化检验-化学分册*, 2012, 48(12): 1411-1413, 1416.
- [10] 孙朝, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 典型土壤环境中硒的迁移转化影响因素研究——以四川省成都经济区为例[J]. *中国地质*, 2010, 37(6): 1760-1768.
- [11] Yasumitsu Ogra, AE Kazuya Ishiwata, Jorge Ruiz Encinar, *et al.*

Speciation of selenium in selenium-enriched shiitake mushroom, *Lentinula edodes*[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 379: 861-866.

- [12] 朱建明, 尹祚莹, 凌宏文, 等. 渔塘坝微景观中硒的高硒成因探讨[J]. *地球与环境*, 2007, 35(2): 117-122.
- [13] Laure Tastet, Dirk Schaumlöffel, Brice Bouyssiere, *et al.* Capillary HPLC-ICP MS mapping of selenocompounds in spots obtained from the 2-D gel electrophoresis of the water-soluble protein fraction of selenized yeast[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(5): 948-953.
- [14] 王伟祺, 吴思源, 王小垚, 等. 陕西紫阳富硒核心区周边土壤中硒的赋存形态分析[J]. *环境化学*, 2014, 33(11): 1999-2000.
- [15] 周乾坤, 周守标, 孔娟娟, 等. 施硒对紫云英硒积累和硒形态的影响研究[J]. *水土保持学报*, 2014, 28(4): 304-309.
- [16] 米秀博, 邵树勋, 张静. HPLC-ICP-MS 在植物有机硒形态分析中的应用现状[J]. *地球与环境*, 2014, 42(4): 574-581. ■

气相色谱数据结果如表 3 所示。

表 3 pk52-6 的气相色谱数据

编号	保留时间/min	名称	峰面积	峰面积百分比/%
1	1.803	乙酸	97694	2.313
2	1.877	乙酸乙酯	1425363	33.75
3	3.422	DMF	539445	12.77
4	4.4758	马来酸酐	431442	10.22
5	4.785	二甲苯	417284	9.881
6	5.398	柠康酸酐	1298317	30.74

柠康酸酐质量分数计算式:

$$CA\% = f \times (A_i/A_s) \times (m_s/m_i) \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $A_i$  为柠康酸酐面积;  $A_s$  为马来酸酐面积;  $m_s$  为马来酸酐质量;  $m_i$  为样品质量;  $f$  为校正因子。

根据式(2)计算反应产物柠康酸酐的质量分数为 57.99%。

### 2.2.3 色谱柱分析条件的选择

由于不同条件下检测得到的分离度会有很大差别。柱温恒定 250℃ 以及柱温由 70℃ 按 20℃/min 升温到 250℃ 得到的谱图分别如图 3、图 4 所示。由图 3、图 4 可以看出, 程序升温得到的谱图分离度较好, 所以选择程序升温对样品进行分析。

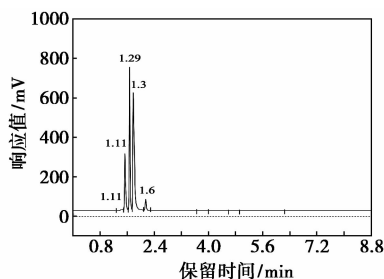


图 3 恒温条件下的谱图

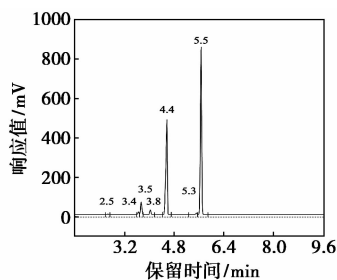


图 4 程序升温条件下的谱图

### 2.3.4 方法准确性和重现性的确定<sup>[4]</sup>

为验证响应因子的准确性, 分别配制质量分数为 10% ~ 90% (质量分数梯度为 10%) 的标准液进行质量分数测定, 计算气相色谱回收率:

$$R = f \times (A_i/A_s) \times (m_s/m_i) \times (1/m_i) \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $A_i$  为柠康酸酐面积;  $A_s$  为马来酸酐面积;  $m_s$  为马来酸酐质量;  $m_i$  为样品质量;  $m_i$  为柠康酸酐质量;  $f$  为校正因子。回收率数据如表 4 所示。

表 4 柠康酸酐回收率

编号	$m$ (柠康酸酐)/g	$m$ (马来酸酐)/g	$m$ (邻二甲苯)/g	$m$ (乙酸乙酯)/g	回收率 $R/\%$
1	0.1148	0.1003	0.8959	0.5048	98.49
2	0.2218	0.1050	0.7990	0.5058	100.10
3	0.3106	0.1022	0.7004	0.5239	98.46
4	0.4107	0.1171	0.6409	0.5016	102.20
5	0.5130	0.1011	0.5079	0.5151	103.20
6	0.7032	0.2012	0.3323	0.5096	98.21
7	0.9032	0.2014	0.1035	0.5061	97.69

由表 4 可知, 回收率在 97% ~ 103%, 所以响应因子的测定准确性较高。

为验证方法的重现性, 同一种产品(pk52-6)按上述方法测定 5 次, 结果如表 5 所示。

表 5 柠康酸酐质量分数测定重复性实验数据

编号	$w$ (柠康酸酐)/%	平均值 $(\bar{X})$	标准差 $(S)$	相对标准偏差 $(RSD)/\%$
1	57.9887			
2	55.7773			
3	56.2323	56.7934	0.8468	1.491
4	56.8862			
5	57.0824			

由表 5 可知, 测试的相对标准偏差为 1.491%, 重现性较好。

## 3 结论

将顺丁烯二酸酐选作内标物, 用 SE-54 毛细管柱程序升温气相色谱对柠康酸酐反应液进行分析, 结果表明, 该方法分离度较高, 峰形较好, 经过验证, 该方法测定结果的重现性和准确性均较高, 能够满足科研生产的要求。

## 参考文献

- [1] 刘国论, 余兆楼. 色谱柱技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 关剑锋, 李丹, 周明辉, 等. GC/MS 法测定苯酐中的马来酸酐[J]. 现代测量与实验室管理, 2011(6): 3-4.
- [3] 郝成婷, 王红松, 吴珂, 等. 气相色谱法测定苯酐中杂质马来酸酐[J]. 现代测量与实验室管理, 2013(2): 12-14.
- [4] 田振英, 唐恩柱. 1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)的气相色谱分析[J]. 合成技术及应用, 2008, 23(4): 57-58. ■