

羧甲基纤维素生产中氯乙酸钠羟基乙酸钠测定方法的研究

尚会建, 孙羊羊, 段晓娜, 郑学明

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 羧甲基纤维素(CMC)生产过程中, 氯乙酸钠为主要原料, 羟基乙酸钠为主要副产物。利用高效液相色谱法检测 CMC 生产过程中醚化剂中氯乙酸钠和羟基乙酸钠含量的方法。采用 Rspak KC-811 色谱柱分离, 在紫外 440 nm 检测, 内标法定量, 以柠檬酸为内标物。此方法操作简单、快速, 结果准确可靠, 对 CMC 生产过程中氯乙酸利用率的研究和提高提供有力保障。

关键词: 高效液相色谱法; CMC; 氯乙酸钠; 羟基乙酸钠

中图分类号: TQ352.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0182-02

Determination method of sodium chloroacetate hydroxyacetic acid sodium in production of carboxymethyl cellulose

SHANG Hui-jian, SUN Yang-yang, DUAN Xiao-na, ZHENG Xue-ming

(College of Chemical and pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: In the process of producing the carboxymethyl cellulose (CMC), sodium chloroacetate is the main raw material and sodium hydroxy acetic acid is the main byproduct. High performance liquid chromatography (HPLC) method which is used to detect sodium chloroacetate and glycolic acid sodium in the etherifying agent is introduced. The detection is carried out using the Rspak KC-811 chromatographic column. The determination wavelength is at 440 nm by ultraviolet detector. Internal standard method with citric acid as internal standard is used for quantitative analysis. This method is simple, rapid, accurate and reliable and can provide powerful guarantee to improve the utilization rate of chloroacetic acid.

Key words: HPLC; CMC; sodium chloroacetate; hydroxyacetic acid sodium

羧甲基纤维素是以纤维素、烧碱和氯乙酸为主要原料制成的一种高聚合纤维素醚(简称 CMC), 化合物相对分子质量从几千到百万不等, 是一种大分子化学物质^[1]。在制备 CMC 的过程中, 主要的化学反应为: ①纤维素与碱反应生成碱纤维素; ②碱纤维素与氯乙酸(钠)的醚化反应。由于反应体系为碱性, 氯乙酸(钠)会发生水解反应生成羟基乙酸钠, 导致碱和醚化剂的消耗量增大, 降低醚效^[2]。精确、快速地分析出醚化液中这 2 种成分的含量对醚化效率的研究和提高有重大意义。但化学法分析流程较多, 工作量大, 不适用于快速分析和实时检测。笔者采用高效液相色谱法能够准确、快速地测定这 2 种物质的含量。

到水中, 调节 pH 为 1.62 左右。将配好的高氯酸溶液在 4.5 μm 的滤纸上进行过滤, 过滤后在室温下超声 30 min, 得到流动相。色谱柱为 Rspak KC-811; 检测波长为 440 nm; 温度为室温; 流动相流速为 1 mL/min。按以上色谱条件测量得到 25 mg/mL 的氯乙酸钠、羟基乙酸钠的色谱图, 如图 1 所示。

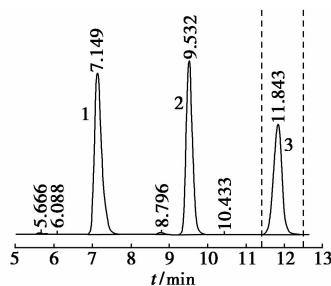
1 实验药品及仪器

高氯酸, 色谱纯; 水, 符合 GB/T 6682—1992 三级水的规定; 柠檬酸, 分析纯; 氯乙酸钠, 分析纯; 羟基乙酸钠, 分析纯。KQ3200DB 型数控超声波清洗器; SZ-97 自动三重纯水蒸馏; 高效液相色谱仪、紫外检测器; pH 计。

2 实验

2.1 流动相及色谱条件

流动相为高氯酸的水溶液, 将高氯酸逐滴加入



1—柠檬酸; 2—羟基乙酸钠; 3—氯乙酸钠

图 1 氯乙酸钠、羟基乙酸钠标准溶液色谱图

2.2 标准溶液的制备

准确称取 0.300 0 g 氯乙酸钠、0.300 0 g 羟基乙酸钠与 0.100 0 g 柠檬酸溶于三蒸水中, 用 10 mL 容量瓶对其定容, 配成标准溶液。其标准溶液中氯乙酸钠与羟基乙酸钠的质量浓度为 30 mg/mL, 柠檬酸的质量浓度为 10 mg/mL。用同样的方法配制氯

乙酸钠与羟基乙酸钠的质量浓度分别为 25、20、15、10、5 mg/mL,柠檬酸的质量浓度均为 10 mg/mL 的标准溶液。

2.3 注样分析

将配好的标准溶液摇匀,按上述色谱条件,取一定量注入高效液相色谱中,每个质量浓度进样 3 针。

3 结果与分析

3.1 线性响应

按氯乙酸钠与柠檬酸的质量比与氯乙酸钠与柠檬酸的峰面积比作标准曲线。并计算标准曲线的回归方程和相关系数。测得标准溶液的质量浓度在 5~30 mg/mL 之间,氯乙酸钠的回归方程为 $Y = -0.0076 + 2.609X$,相关系数 $R = 0.9998$,说明具有良好的线性范围。按上述方法也可得到羟基乙酸钠的回归方程为 $Y = -0.0571 + 2.541X$,相关系数 $R = 0.9994$,说明具有良好的线性范围。不同质量浓度标准溶液下,峰面积之比与质量之比见表 1。

表 1 不同质量浓度标准溶液的峰面积之比与质量之比

氯乙酸钠 标准溶液 质量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	氯乙酸 钠/柠 檬酸峰 面积比	氯乙酸 钠/柠 檬酸质 量比	羟基乙酸钠 标准溶液质 量浓度/ (mg·mL ⁻¹)	羟基乙酸 钠/柠檬 酸峰面 积比	羟基乙 酸钠/ 柠檬酸 质量比
5	0.2178	0.5780	5	0.2515	0.5820
10	0.3892	1.0030	10	0.4125	0.9779
15	0.5664	1.4688	15	0.5962	1.4668
20	0.7763	1.9941	20	0.7941	1.9902
25	0.9500	2.4596	25	1.0037	2.4556
30	1.1579	3.0387	30	1.1625	2.9094

3.2 方法的精密度

取 CMC 生产过程中得到的醚化液 3.00 g,加入 0.1000 g 的柠檬酸,配成一定浓度的溶液。重复测定此样品 5 次。5 次测得氯乙酸钠的峰面积相对标准偏差为 1.09%,羟基乙酸钠的峰面积相对标准偏差为 1.21%,氯乙酸钠与柠檬酸的峰面积比值的相对标准偏差为 1.59%,羟基乙酸钠与柠檬酸的峰面积比值的偏差为 1.71%。说明此方法的精确度良好。

3.3 方法的准确度

在 CMC 生产过程中,氯乙酸钠与羟基乙酸钠主要存在于醚化液与洗涤液中。反应结束后准确称量醚化液与洗涤液的质量,准确称取 3.00 g 洗涤液与醚化液,加入 0.1000 g 柠檬酸配成溶液。将配好的溶液打入高效液相色谱进行分析。通过已得的标准曲线进行计算,可得到醚化液与洗涤液中氯乙酸钠与羟基乙酸钠

的质量。用此方法进行回收率测定实验,结果如表 2 所示,从实验结果看,回收率在 93.7%~96.2%。

表 2 回收率的计算与测定

氯乙酸 物质的 量/mol	取代羟基 氯乙酸钠物 质的量/ mol	醚化液中氯乙 酸钠与羟基乙 酸钠物质的量 之和/mol	洗涤液中氯乙 酸钠与羟基乙 酸钠物质的量 之和/mol	回收率/ %
0.159	0.126	0.009	0.017	95.6
0.159	0.128	0.010	0.013	95.0
0.159	0.119	0.013	0.018	94.3
0.159	0.121	0.009	0.019	93.7
0.159	0.125	0.010	0.018	96.2

3.4 干扰实验

由于醚化液与洗涤液中会有 NaOH、NaCl、异丙醇、乙醇等物质。因此在已配好的标准溶液中,分别加入一定量的 NaOH、NaCl、异丙醇、乙醇并打入高效液相色谱进行检测。结果发现,这几种物质均对出峰位置及峰面积影响很小,为准确测定含量提供了保障。

4 小结

在 CMC 生产过程中,氯乙酸(钠)作为主要原料,由于反应体系是碱性,羟基乙酸钠为主要的副产物。此方法可以高效准确地测定出醚化液及洗涤液中氯乙酸钠与羟基乙酸钠的含量。可以实时检测反应过程中氯乙酸钠与羟基乙酸钠的含量,提高了氯乙酸(钠)利用率,对产品废液的回收利用具有很大意义。

参考文献

- [1] 谢丽源,甘炳成.羧甲基纤维素钠在食品工业中的应用研究[J].农产品加工·学刊,2007,1(1):51-54.
- [2] 杨之礼,苏茂尧.纤维素醚基础与应用[M].广州:华南理工大学出版社,1989.
- [3] 邵燕芳,吴景梅.高效液相色谱法测定氯乙酸水解法生产羟基乙酸的含量[J].光谱实验室,2012,1(1):244-246.
- [4] 张晓彤,云自厚.液相色谱检测方法[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [5] Tijssen C J, Kolk H J, Stamhuis E J, et al. An experimental study on the carboxy-methylation of granular potato starch in non-aqueous media[J]. Carbohydr Polym, 2001, 45(3):219-226.
- [6] Ramosa L A, Frollini E, Heinze T. Carboxymethylation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride[J]. Carbohydr Polym, 2005, 60(2):259-267.
- [7] 谭凤芝,李沅,王大鸷,等.微波辐射下高取代度羧甲基纤维素的制备[J].大连工业大学学报,2008,27(2):149-151.
- [8] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5005—2010 钻井液材料规范[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [9] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. GB/T 2318—2007 牙膏用羧甲基纤维素钠[S].北京:中国标准出版社,2007. ■