

柱前衍生高效液相色谱法测量碳酰肼的含量

伍 涛 张同来* 孙远华 张建国

(北京理工大学爆炸灾害预防控制国家重点实验室, 北京 100081)

摘 要 建立了苯甲醛衍生测量碳酰肼产品纯度的高效液相色谱法。研究了流动相中 pH 值、流动相组成、衍生反应时间等因素对测定的影响。采用 Kromasil C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 色谱柱, 流动相为乙腈-5 mmol/L 磷酸盐缓冲溶液, 流速 1 mL/min, 检测波长 310 nm, 在 8 min 内可完成分析。碳酰肼与苯甲醛在室温下衍生 30 min 后可直接测量。此方法操作简单、快速; 方法检出限为 0.13 mg/L; 回收率为 105%; RSD < 1%, 用于碳酰肼产品的纯度分析, 结果令人满意。

关键词 高效液相色谱法 碳酰肼 苯甲醛 柱前衍生

1 引 言

碳酰肼具有很高的化学活性, 常作为化工中间体和配位体, 广泛应用于医药、石油和国防^[1]等行业中, 亦可用作锅炉水处理剂的除氧剂^[2,3]和炼油厂设备的防腐剂^[4]。碳酰肼(CHZ)是肼和二氧化碳的衍生物, 毒性很低, 易溶于水, 其除氧及金属钝化机理与肼相似。目前对碳酰肼的分析报道较少^[5~7]。有人曾用高效液相色谱法测定碳酰肼^[7], 但操作条件繁琐, 分析时间较长。本实验以苯甲醛作为衍生剂, 建立一种操作简单、快速地测量水溶液中碳酰肼的高效液相色谱法, 用于碳酰肼产品的纯度测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

LC98II 型等梯度高效液相色谱仪 (北京温分分析仪器技术开发有限公司); N2000 色谱数据工作站 (浙江大学智能信息工程研究所); HS-1200 超声波清洗机 (宁波新芝生物科技股份有限公司); F-10 系列酸度计 (北京屹源电子仪器科技公司)。碳酰肼标准溶液: 取 0.1000 g 碳酰肼溶于烧杯中, 加入少量超纯水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 配成 1000 mg/L 的标准溶液; 15% (V/V) 苯甲醛: 取 15 mL 苯甲醛于 100 mL 棕色容量瓶中, 用乙醇稀释至刻度; 5 mmol/L 亚磷酸盐缓冲液 (Na₂HPO₃); 10% 的 H₃PO₄ 调节 pH 值分别为 4.5、5.5、6.5、7.0 和 7.5; 市售色谱纯乙腈; 磷酸氢二钠、磷酸、苯甲醛和乙醇均为分析纯。

2.2 色谱分析条件和实验方法

色谱柱: Kromasil C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), 流动相流速: 1 mL/min; 紫外检测波长: 310 nm; 进样量: 20 μL; 柱温: 40 °C。取 5 mL 样品和 1 mL 15% 苯甲醛于具塞刻度管中, 振荡 5 min, 在室温下静置 30 min 经 0.45 μm 的滤膜过滤, 取 80 μL 进样。

3 结果与讨论

3.1 流动相中 pH 值的选择

流动相中 pH 值对碳酰肼衍生物的分离度和峰形的影响显著。本研究实验了磷酸缓冲溶液 pH 值分别为 4.5、5.5、6.5、7.0 及 7.5 时对测量的影响, 实验表明, pH 值越低, 峰拖尾越明显; 当 pH 值为 7.0 时, 得到理想的峰形, 因此选择 pH 值为 7.0。

3.2 流动相组成对分离效果的影响

流动相组成为乙腈和磷酸盐缓冲溶液, 磷酸盐缓冲溶液的浓度为 5 mmol/L, 实验了乙腈-磷酸盐缓

冲液的比例分别为 45:55、50:50、55:45 和 60:40, 随着乙腈的比例增加, 保留时间和分离度均减小; 当乙腈:磷酸盐为 55:45 时, 结果最令人满意, 并且样品在 8 min 内全部分析完毕。图 1 为苯甲醛与碳酰肼衍生物的色谱图。

3.3 反应时间对测量的影响

在室温下, 对苯甲醛与碳酰肼的反应时间进行了研究。从苯甲醛和碳酰肼反应开始计时, 到取其 80 μL 混合物注入到液相色谱开始测量时止, 记下反应时间。考察了反应时间对衍生化产率的影响, 衍生时间 24 min 反应达到平衡, 因此选择反应时间为 30 min。

3.4 标准曲线、检出限和标准加入回收率

将碳酰肼溶液分别配制成 0.5、1、10、20、50 及 100 mg/L 的系列标准溶液, 每一标准溶液取 80 μL 依上法衍生后进行测定, 制成标准曲线。以峰面积 (A) 对碳酰肼浓度 (C, mg/L) 进行线性回归实验, 得到线性方程 $A = 4.03 \times 10^4 + 1.67 \times 10^5 C$, $r = 0.9999$; 方法的检出限为 0.13 mg/L。

当自来水中标准加入水平为 10 ~ 100 mg/L 时, 碳酰肼的平均回收率为 105%, $RSD < 1\%$ ($n = 6$)。

3.5 实际样品的分析

准确称取 6 份 0.1 g 样品于烧杯中, 加入少量超纯水, 待样品溶解后转移至 100 mL 容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 取 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 吸取样品溶液 80 μL , 在上述色谱条件下进样, 平行 3 次, 根据峰面积计算碳酰肼的含量。实际样品中碳酰肼的平均回收率为 90.5%。

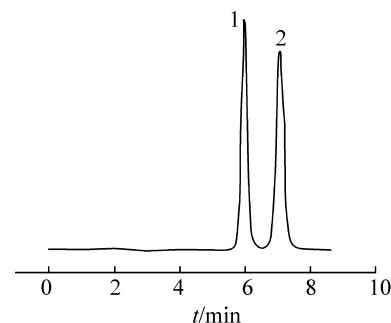


图 1 苯甲醛与碳酰肼衍生物的色谱图
Fig.1 Chromatogram of carbonylhydrazide
1. 苯甲醛 (benzaldehyde), 2. 碳酰肼衍生物 (derivatization of carbonylhydrazide, 50 mg/L)。

References

- 1 Lü Chunhua (吕春华), Zhang Tonglai (张同来), Zhang Jianguo (张建国), Cai Ruijiao (蔡瑞娇), Yu Kaibei (郁开北). *Chen. J. Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2000, 21(7): 1005 ~ 1009
- 2 Kelley D G, Rogers D M, Swieczinski F J. U. S. Patent, 5258125, 1993
- 3 Bossler J F, Hamann H C, Kinstler W I. U. S. Patent, 5108624, 1992
- 4 Strong R C, Majestic V K. U. S. Patent, 5078966, 1992
- 5 Blanco M, Coello J, Iturriaga H, Maspocho S, Rovira E. *Talanta*, 1992, 39(10): 1313 ~ 1316
- 6 Climent V, Rodes A, Orts J M, Feliu J M, Al Diaz A. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 469(1-2): 20 ~ 29
- 7 Roza S, Joseph H L. *J. Chromatogr. A*, 1991, 464(28): 208 ~ 212

Determination of Carbonylhydrazide by High Performance Liquid Chromatography with Pre-column Derivatization

Wu Tao, Zhang Tonglai, Sun Yuanhua, Zhang Jianguo

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The content of carbonylhydrazide was determined by derivatization with benzaldehyde followed by high performance liquid chromatography. The effects of the distribution proportion of the mobile phase, pH value and reaction time on derivatization were studied. Carbonylhydrazide derivative was separated on a Kromasil C₁₈ (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm) column using acetonitrile 5 mmol/L phosphate buffer as mobile phase with a flow rate of 1 mL/min and detected at 310 nm within 8 min. The derivatization process took place at room temperature for 30 min. The limit of detection is 0.13 mg/L, recovery of carbonylhydrazide is 105% and $RSD < 1\%$. This method has been applied to the determination of the purity of carbonylhydrazide with satisfactory results.

Keywords High performance liquid chromatography, carbonylhydrazide, benzaldehyde, pre-column derivatization

(Received 12 November 2003; accepted 29 March 2004)