

Determination of Anthraquinone in Hydrogen Peroxide Working Solution by High Performance Liquid Chromatography

Nengmei Shen

Hunan Changling Petrochemical S&T Developing Co. Ltd., Yueyang Hunan
Email: shengnengmei2006@163.com

Received: Sep. 27th, 2016; accepted: Oct. 14th, 2016; published: Oct. 19th, 2016

Copyright © 2016 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this paper, we developed a reversed-phase high performance liquid chromatography for the quantitative analysis of anthraquinone in hydrogen peroxide working solution. The quantitative analysis was achieved by external standard method. The results showed that the linear correlation coefficients of EAQ and H₄EAQ were both above 0.9999, the average recoveries of the two compounds were 98.4% - 102.6% and the relative standard deviations were 0.42% - 1.56% (n = 6). This method is rapid, sensitive and reproducible, and each index of the method is suitable for test requirements of EAQ and H₄EAQ.

Keywords

High-Performance Liquid Chromatography, Anthraquinone, Quantitative Analysis

高效液相色谱法测定双氧水生产中蒽醌化合物含量

申能美

湖南长岭石化科技开发有限公司, 湖南 岳阳
Email: shengnengmei2006@163.com

收稿日期：2016年9月27日；录用日期：2016年10月14日；发布日期：2016年10月19日

摘要

本文建立了高效液相色谱法测定双氧水生产中蒽醌化合物含量的分析方法。该分析方法采用外标法定量，EAQ和H₄EAQ的线性相关系数都在0.9999以上，平均加标回收率为98.4%~102.6%，相对标准偏差为0.42%~1.56%(n = 6)。该方法分析速度快，灵敏度高，重现性好，可满足EAQ和H₄EAQ的定量分析要求。

关键词

高效液相色谱，蒽醌化合物，定量分析

1. 引言

过氧化氢(H₂O₂)又称双氧水，因其生产和使用过程中几乎无污染的特性，被广泛应用于医药，造纸，军工，化学药品合成、食品、农业等领域[1] [2]。目前，蒽醌法是生产双氧水的主要方法，无论是其生产过程还是实验室催化工艺研究都需要准确测定工作液中各组分的含量。蒽醌工作液中的主要组分 EAQ 和 THEAQ 的分析方法目前主要有气相色谱法[3]-[6]和液相色谱法[7]-[9]，气相色谱法对沸点相近的同系物分离不彻底且蒽醌类物质沸点高，对柱温操作范围要求苛刻，分析误差大。高效液相色谱仪操作稳定，可以很好的分离沸点相近的同系物，本方法以甲醇/水为流动相，C18 柱作为分析柱来分离 EAQ 和 H₄EAQ，通过外标法定量来测定试样中各组分的含量。

2. 实验部分

2.1. 仪器设备

Waters 1525-2489 高效液相色谱仪(带紫外分光光度检测器)。

2.2. 试剂

二乙基蒽醌、四氢二乙基蒽醌标准样品，购自黎明化工研究院；甲醇(色谱纯，美国进口生产)；水为屈臣氏蒸馏水。

2.3. 操作条件

色谱柱：4.6 mm × 250 mm，5 μm 的 Symmetry C18 柱；流动相组成：80/20 (V/V)的甲醇/水溶液；流速 1.0 mL/min；检测波长为 254 nm，进样量：20 μL，柱箱温度 30℃。

2.4. 标液配制及样品处理

用分析天平分别准确称取 0.0200 g 左右(精确至 0.0001 g)的 EAQ 和 H₄EAQ 标准样品，用甲醇溶解，分别转入 100 mL 容量瓶中定容，得浓度约为 200 mg/L 的母液。分别移取 2 mL、5 mL、10 mL 的母液 EAQ 和 2 mL、5 mL、10 mL 的母液 H₄EAQ 至 50 mL 容量瓶中，用甲醇定容得标准溶液 1#、2#和 3#。

实际工艺生产的蒽醌工作液中，EAQ 和 H₄EAQ 的含量通常为 20~120 g/L,浓度太高，不能直接进样，需要将工作液用甲醇稀释 1000 倍，经 0.45 μm 有机膜过滤后进样分析。

3. 结果与讨论

3.1. 分析条件的选择

3.1.1. 色谱柱的选择

C18 键合色谱柱对多数有机物具有保留强、分离度高、使用寿命长的特点，是应用较广的色谱柱。本实验首选 C18 柱，经色谱条件优化，待测物质能得到完全分离，可以满足实验要求。

3.1.2. 检测波长的选择

波长太短，溶剂干扰峰较大，但波长太长，组分的信号较小，影响分析的灵敏度。蒽醌化合物在 190~300 nm 处都有较强的紫外吸收，经比较，选择在 254 nm 波长分析能得到较高的灵敏度。

3.1.3. 流动相的选择

经实验，水相比比例过高时，分析时间过长，峰形变宽、拖尾、灵敏度降低；反之，水相比比例过低，分离度达不到要求。当甲醇：水 = 80:20 时，分离时间、峰形及分离度均较理想。在选定的流动相配比下(甲醇：水 = 80:20(v/v))，调节流速在 1.00~1.50 mL/min 之间变化，流速越小，峰越宽，分析时间越长。综合考虑分离度、峰形、分析时间等因素，最终选择 1.00 mL/min 的流速，在该流速下，工作液中的 EAQ 和 H₄EAQ 组分能得到较好的分离。标准样品的液相色谱图见图 1。

3.2. 方法的线性范围和检测限

在最优化液相色谱条件下，配制不同浓度的标准混合液 1#、2#和 3#进行分析。根据不同质量浓度下得到的峰面积绘制标准曲线得出线性回归方程。根据 3 倍信噪比的计算方法计算出最低检测限，见表 1。从表中可以看出，该方法的线性相关系数在 0.999962~0.999979 之间，呈良好的线性关系，EAQ 与 H₄EAQ 检出限分别为 0.2 mg/L 及 0.6 mg/L，满足分析要求。

3.3. 精密度实验

在选定的色谱条件下，标准溶液 2#测 6 次平行分析，计算其精密度，结果见表 2。从表 2 中数据来看，相对标准偏差在 2% 以内，说明此外标法测定蒽醌工作液组分的精密度高。

3.4. 准确度实验

在样品溶液中分别加入一定量的 EAQ 和 THEA 标准物质，测定加标前后的组分含量，计算其回收率，结果见表 3。从表 3 的回收率实验结果看，EAQ 和 THEA 的回收率在 98.4%~102.6%之间，方法的准确度较高。

3.5. 样品分析

利用本文所建立的方法，对实际生产中蒽醌工作液进行稀释，过滤后进样分析，其中 EAQ 含量为 57.05 g/L，H₄EAQ 含量为 61.97 g/L，蒽醌总计为 119.02 g/L，可满足分析要求。

Table 1. The curve of regression equation and detection limits

表 1. 工作曲线回归方程及检出限

组分	回归方程	相关系数	检测限(mg/L)	线性范围(mg/L)
EAQ	$Y = 228000X + 1660$	0.999979	0.20	1~500
H ₄ EAQ	$Y = 93400X + 15600$	0.999962	0.60	1~500

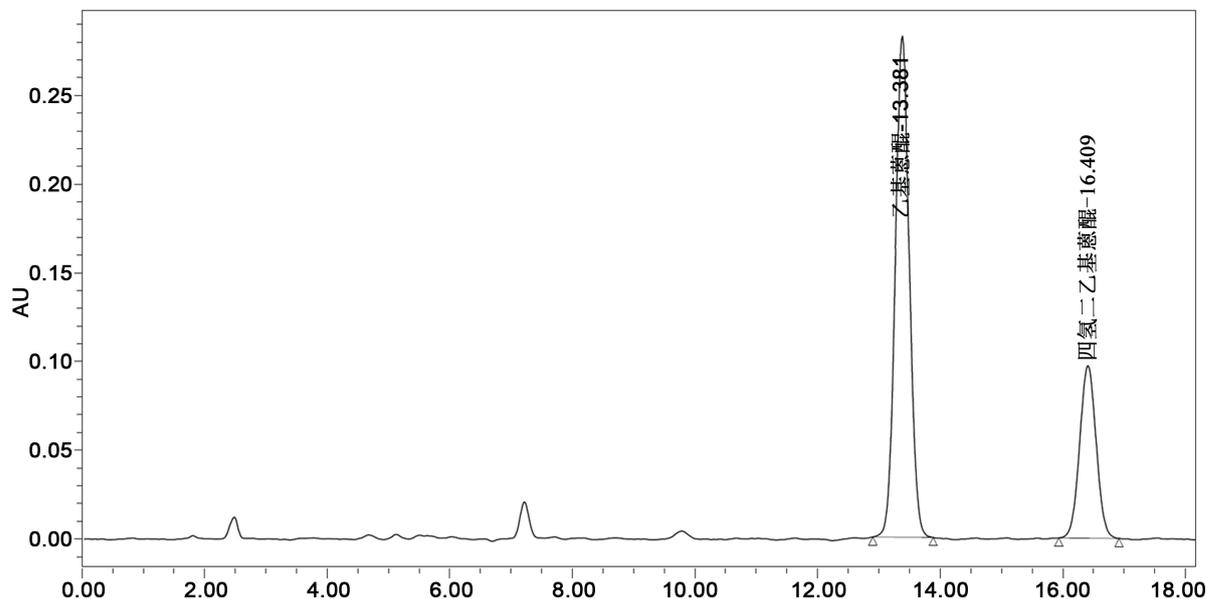


Figure 1. The chromatogram of standard samples

图 1. 标准样品谱图

Table 2. The results of precision experiment (n = 6)

表 2. 精密度实验结果(n = 6)

组分	单次测定值 (mg/L)						平均值 (mg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
EAQ	19.977	20.037	20.036	19.978	19.860	20.113	20.000	0.42
H ₄ EAQ	19.890	20.151	19.978	19.750	19.305	20.106	19.863	1.56

Table 3. The results of recovery experiment

表 3. 回收率实验结果

组分	背景(mg/L)	加入量/(mg/L)	实测量(mg/L)	回收率(%)
EAQ	11.41	8.04	19.62	102.1
		20.10	31.87	101.8
H ₄ EAQ	12.39	8.04	20.30	98.4
		20.10	33.02	102.6

4. 结论

本方法适用于用高效液相色谱分析双氧水工作液组分中的萘醌化合物，是一种选择性和准确度都很高、分离彻底、操作稳定、简单的方法，解决了气相色谱法中降解物分析受沸点限制而无法得到监测的难题，也解决了气相色谱中 EAQ 和 H₄EAQ 因为沸点较近分离不够彻底的问题，且分析时间短，加标回收率在允许偏差范围内，在优化实验条件下，具有良好的精密度、准确度和线性关系，满足了生产和科研的需要。

参考文献 (References)

- [1] 张爱利, 陈洵. 2-乙基萘醌加氢催化剂的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2006, 23(4): 361-364.

-
- [2] 姚冬龄. 蒽醌法生产过氧化氢工作液中的四氢蒽醌[J]. 无机盐工业, 2008, 40(12): 4-7.
 - [3] 潘冬明, 苏为科. 含四丁基脲双氧水工作液的气相色谱分析方法[J]. 化工生产与技术, 2005, 12(5): 41-43.
 - [4] 李学梦, 段正康. 填充柱气相色谱用于双氧水工作液组分测定的分析方法[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 559-561.
 - [5] 王建明. 双氧水工作液组分的毛细管气相色谱法测定[J]. 甘肃科技, 2010, 26(10): 22-24.
 - [6] 马健, 张德岚, 邓茵. 双氧水工作液中成分的 GCMS 分析[J]. 河北化工, 1996(1): 60-62.
 - [7] 洪江星. 高效液相色谱法测定双氧水工作液中的蒽醌化合物[J]. 福建分析测试, 2010, 19(3): 39-41.
 - [8] 李学梦, 蔡志伟, 洪洁. 双氧水生产蒽醌工作液的高效液相色谱分析方法[J]. 化工进展, 2004, 23(9): 1019-1020.
 - [9] 段正康, 曾航日, 彭叶, 李海涛, 王世清. 色谱-串联质谱法测定双氧水工作液中的降解物[J]. 分析实验室, 2014, 33(11): 1286-1289.

期刊投稿者将享受如下服务:

- 1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
- 2. 为您匹配最合适的期刊
- 3. 24 小时以内解答您的所有疑问
- 4. 友好的在线投稿界面
- 5. 专业的同行评审
- 6. 知网检索
- 7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aac@hanspub.org