

有机电化学与工业

离子色谱在乙二醛电氧化过程中的应用*

陈声培, 黄桃, 孙世刚, 侯晓雯, 胡荣宗

(厦门大学 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 物化所, 福建 厦门 361005)

摘要: 基于离子色谱原理, 成功地研发出一种适用于乙二醛电氧化过程主要物种快速检测的新技术。研究表明, 该技术不仅具有设备简便, 检测快速灵敏和选择性高等优势, 而且还能实现同时测定多种组分的目的。检测灵敏度小于 0.5 mg/L, 保留时间、峰高、峰面积的变异系数均小于 2%; 对各物种回收率的检测结果为 97%~103%。离子色谱电导检测技术的成功研发为乙二醛电氧化过程物种的实时、快速检测提供了便捷的分析手段, 这对电合成体系的生产指导和过程评价具有重要意义。

关键词: 离子色谱; 电导检测; 电氧化; 乙二醛; 乙醛酸

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2004)012-0934-04

Application of Ion Chromatography to Electrooxidation Process of Glyoxal

CHEN Sheng-pei, HUANG Tao, SUN Shi-gang, HOU Xiao-wen, HU Rong-zong

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Based on ion chromatography theory, a new technology has been developed to separate and determine glyoxal and glyoxylic acid which are the main substances in the electrooxidation of glyoxal to glyoxylic acid. Experimental results demonstrated that this technology exhibits not only the advantages such as simple equipment, high sensitivity and high selectivity, but also the performance of determining simultaneously a mixture of several substances. The detecting sensitivity is less than 0.5 mg/L and the coefficients of variation of retention time, peak height and peak area outperform two percent. The recoveries of the detected substances are all ranged between 97% and 103%. Ion chromatography with a conductivity detector was successfully used as a convenient analytical means for the speedy and simultaneous detection in the process of glyoxal electrooxidation. This may be of importance in the guidance and evaluation for the electrosynthesis system.

Key words: ion chromatography; conductivity detection; electrooxidation; glyoxal; glyoxylic acid

Foundation item: The science and technology "Gong Guan" foundation of Xiamen (3502Z2001) and NSFC(90206039)

乙醛酸是最简单的醛酸, 兼具醛、酸之特性, 是重要的有机合成中间体, 广泛应用于香料和药物等研究领域。电化学合成法以其原料价廉易得、反应条件温和以及环境污染小等特点, 成为许多精细化工产品生产的重要途径和发展方向。已知在乙二醛电氧化合成乙醛酸过程, 溶液的主要物种为乙二醛

和乙醛酸, 若能实时、准确地检测物种组成及其浓度, 将对电合成过程的评价和指导具有重要意义。但由于它们较相似的分子结构, 给物种的分析与检测造成很大的麻烦, 迄今尚未见到有关实时准确的分离检测技术, 在实际检测中人们仍不得不采用操作步骤繁琐的化学分析法^[1,2]。因此, 研发一种快

* 收稿日期: 2004-04-20

基金项目: 厦门市科技攻关项目基金资助(3502Z2001); 国家自然科学基金资助(90206039)

作者简介: 陈声培(1954-), 男, 福建古田人, 厦门大学副教授, 硕士生导师, 主要从事表面电化学、有机电合成、电化学催化和谱学电化学研究, 电话: 0592-2180181(0), E-mail: shpchen@xmu.edu.cn。

速、准确地检测乙二醛和乙醛酸的技术, 已成为当前乙醛酸电合成系统研究的热点课题之一。离子色谱是一种测定多种痕量和超痕量阴、阳离子的灵敏且选择性好的方法^[3-12]。作者运用离子色谱电导检测方法, 针对乙二醛电氧化体系中各物种的定性分析与定量研究, 试图研发一种快捷、准确的检测技术, 以实现乙二醛电氧化过程进行快捷、准确的实时分析。

1 实验

1.1 色谱仪器与色谱条件

本文所用色谱仪器为 XIC-2100 型离子色谱仪(厦门大学研制)。离子色谱电导检测技术的工作原理及其装置流程参见文献[13]。色谱条件为: $c(\text{NaOH}) = 2.0 \text{ mmol/L} + c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.05 \text{ mmol/L}$ 淋洗液; 1.5 mL/min 流速; $100 \mu\text{L}$ 进样量。

1.2 标准溶液的配制

①乙醛酸标准溶液的配制: 称取 0.0124 g 乙醛酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容得质量浓度为 100 mg/L 的乙醛酸水溶液; 从上述溶液中分别移取 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5 、 3.0 、 7.5 mL 于 25 mL 容量瓶中, 定容得 $\rho(\text{乙醛酸}) = 2.0$ 、 4.0 、 6.0 、 8.0 、 10.0 、 12.0 、 30.0 mg/L 的乙醛酸标准溶液。

②乙二醛标准溶液的配制: 移取 0.10 mL 质量分数为 40% 的乙二醛溶液于 100 mL 容量瓶中, 定容得 500 mg/L 的乙二醛溶液; 分别移取适量的上述溶液于 25 mL 的容量瓶中, 定容得 2.0 、 4.0 、 6.0 、 8.0 、 10.0 、 12.0 、 30.0 mg/L 乙二醛标准溶液。

1.3 标准工作曲线的绘制

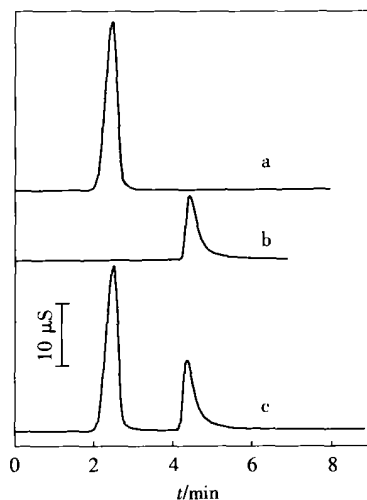
在给定的色谱条件下, 用旋转六通阀通过滤膜进样, 分别注入 $100 \mu\text{L}$ 不同质量浓度的标准溶液, 用 XIC-2100 型离子色谱仪测定。分别以乙醛酸和乙二醛的质量浓度为横坐标、标准离子色谱峰强度为纵坐标作图, 即可得乙醛酸和乙二醛的标准工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 乙醛酸和乙二醛的定性分析

图 1 为采用离子色谱电导检测技术检测乙醛酸和乙二醛的离子色谱结果, 图中横坐标为保留时间(t/min), 纵坐标为电导($G/\mu\text{S}$)。从图中可清晰地看出, 当被测样品为单一物种乙醛酸或乙二醛时, 在离子色谱图中只出现 1 个峰, 其中乙二醛的保留时间约为 2.5 min (图 1a), 乙醛酸的保留时间约为 4.5 min (图 1b); 当被测样品为乙醛酸和乙二醛的混合

液时, 则分别在相应的保留时间处出现两个峰(图 1c), 表明此技术对检测乙醛酸和乙二醛具有很好的选择性和分离度。



a- $\rho(\text{glyoxal}) = 30 \text{ mg/L}$; b- $\rho(\text{glyoxylic acid}) = 30 \text{ mg/L}$; c- $\rho(\text{glyoxal}) = 30 \text{ mg/L} + \rho(\text{glyoxylic acid}) = 30 \text{ mg/L}$

图 1 乙醛酸和乙二醛的离子色谱图

Fig. 1 Ion chromatograms of glyoxylic acid and glyoxal

2.2 乙醛酸和乙二醛的定量检测

图 2 为采用离子色谱电导检测技术检测乙醛酸标准溶液所得到的标准工作曲线。从图中可清晰地看出, 在 $2.0 \sim 12.0 \text{ mg/L}$, 采用本技术测定的乙醛酸质量浓度(mg/L)与其标准离子色谱峰强度($\mu\text{S} \cdot \text{s}$)之间表现出很好的线性关系。线性回归方程为 $y = -4.91432 + 7.87795x$, 相关系数 $R = 0.9996$ 。结果表明, 检测灵敏度小于 1.0 mg/L 级, 保留时间、峰高、峰面积的变异系数分别为: 0.90% 、 1.15% 和 0.88% 。

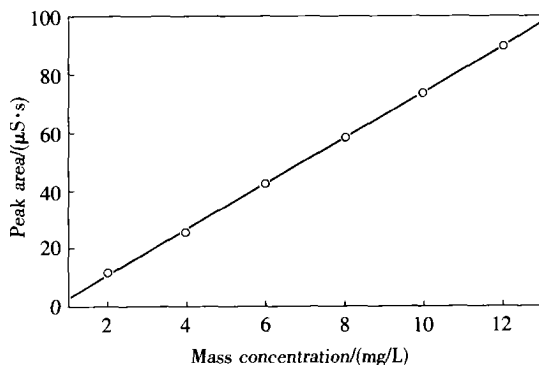


图 2 乙醛酸标准工作曲线

Fig. 2 Standard working curve for glyoxylic acid

图 3 为运用离子色谱电导检测技术检测乙二醛标准溶液所得到的标准工作曲线。可看出在 $2.0 \sim$

12.0 mg/L, 采用本技术测定的乙二醛质量浓度 (mg/L) 与其标准离子色谱峰强度 ($\mu\text{S}\cdot\text{s}$) 之间表现出很好的线性关系。线性回归方程为 $y = -6.22516 + 13.37112x$, 相关系数 $R = 0.9998$ 。结果表明, 检测灵敏度小于 1.0 mg/L 级, 保留时间、峰高、峰面积的变异系数分别为: 0.97%、1.06% 和 0.96%。表明本技术对同时检测乙二醛和乙醛酸不仅具有检测灵敏与快速的特征, 而且还具有很高的选择性。

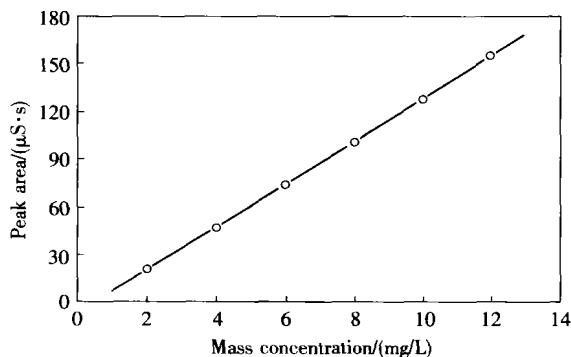


图 3 乙二醛标准工作曲线

Fig. 3 Standard working curve for glyoxal

2.3 乙二醛电氧化过程的实际应用

为了进一步研究离子色谱电导检测技术对有机电合成过程的实用效果, 作者运用所建立的离子色谱电导检测技术对乙二醛电氧化合成乙醛酸过程中溶液的组分进行了检测与分析。结果表明, 采用本技术获得的数据与文献[2]中报道的数值吻合。为了进一步探索采用离子色谱电导检测法所获得数据的可靠性和重现性, 作者配制了模拟电解液并对其进行了检测分析。具体步骤如下: ①用去离子水配制已知质量浓度的模拟电解液 [$\rho(\text{乙二醛}) = 4.0 \text{ mg/L}$] + [$\rho(\text{乙醛酸}) = 10 \text{ mg/L}$] + [$\rho(\text{Cl}^-) = 50 \text{ mg/L}$] + [$\rho(\text{草酸}) = 1.0 \text{ mg/L}$]; ②按离子色谱电导检测技术进行检测; ③将检测结果与其相应的标准工作曲线进行比对, 且求出样品的组成和含量。图 4 为采用离子色谱电导检测技术检测模拟电解液的离子色谱图。从图 4 中可明显地观察到 3 个谱峰, 其中 A 指认为乙二醛、B 为乙醛酸、C 为 Cl^- 的离子色谱峰。草酸的离子色谱峰形与文献[13]类似, 但在本实验条件下, 草酸的出峰时间推迟到 30 min 之后(略)。表 1 和表 2 分别为乙二醛和乙醛酸的检测结果。从表中可以看出, 检测值与理论值较为接近, 偏差均在允许范围之内。此外, 采用离子色谱电导检测技术还对各物种的回收率进行了测试 ($n = 6$), 其结果为 97%~103%, 这也进一步证实作者所建立的离子色谱电导检测技术对实际体系的检

测、分析同样具有很好的效果。

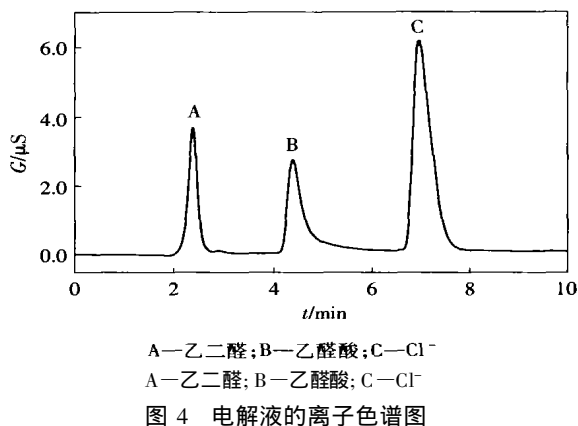


图 4 电解液的离子色谱图

Fig. 4 Ion chromatogram of the solution: $\rho(\text{glyoxal}) = 4 \text{ mg/L}$ + $\rho(\text{glyoxylic acid}) = 10 \text{ mg/L}$ + $\rho(\text{Cl}^-) = 5 \text{ mg/L}$ + $\rho(\text{oxalic acid}) = 1 \text{ mg/L}$

表 1 乙二醛分析结果

Table 1 The analysis data of glyoxal

No.	测量值/(mg/L)	理论值/(mg/L)	RSD/%
1	4.17	4.00	4.2
2	4.10	4.00	2.5
3	4.15	4.00	3.7
4	4.06	4.00	1.5
average	4.12	4.00	3.0

表 2 乙醛酸分析结果

Table 2 The analysis data of glyoxylic acid

No.	测量值/(mg/L)	理论值/(mg/L)	RSD/%
1	9.85	10.0	-1.5
2	9.93	10.0	-0.6
3	9.90	10.0	-0.9
4	9.89	10.0	-0.8
average	9.88	10.0	-1.1

3 结论

作者运用离子色谱成功地研发出一种适用于乙二醛电氧化合成乙醛酸过程主要物种乙醛酸和乙二醛快速测定的离子色谱电导检测技术。其检测灵敏度小于 1.0 mg/L, 保留时间、峰高、峰面积的变异系数分别为: 0.90%、1.15%、0.88% (乙醛酸) 和 0.97%、1.06%、0.96% (乙二醛), 物种回收率的检测结果为 97%~103%。研究表明, 此技术不仅可实现快速、同时测定多种组分, 而且还具有设备简便, 选择性高, 检测灵敏的特点。离子色谱电导检测技术的研发成功, 为乙二醛电氧化过程实现各物种实时、快速检测提供了技术支持, 这对电合成体系的生产指导和过程评价具有重要意义。

参考文献:

- [1] 胡 军, 张新胜, 周杨柳, 等. 萃取法分离提纯乙二醛中的乙醛酸[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(4): 334- 347.
- [2] 胡 军, 张新胜, 吴明东, 等. 乙二醛阳极氧化制乙醛酸过程的化学分析方法[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(1): 34- 37.
- [3] Feng Qu, Shifen Mou. Determination of monochloroacetic acid and dichloroacetic acid for quality control of acetic acid chlorination industry by ion chromatography[J]. Microchemical Journal, 1999, 63(3): 317- 321.
- [4] Austin Dailey, Jungwon Shin, Carol Korzeniewski. Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy [J]. Electrochimica Acta 1998, 44 (6- 7): 1147- 1152.
- [5] Joung Hae Lee, Jong Seung Kim, Byung Hoon Min, *et al.* Determination of anions in certified reference materials by ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 813 (1): 85- 90.
- [6] Maria Concetta Bruzoniti, Edoardo Mentasti, Corrado Sarzanini. Simultaneous determination of inorganic anions and metal ions by suppressed ion chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 382(3): 291- 299.
- [7] Ding M Y, Chen P R, Luo G A. Simultaneous determination of organic acids and inorganic anions in tea by ion chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 764(2): 341- 345.
- [8] Jose A Morales, Ligbel S de Graterol, Harvi Velasquez, *et al.* Determination by ion chromatography of selected organic and inorganic acids in rainwater at Maracaibo, Venezuela [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 804(1- 2): 289- 294.
- [9] Zhongqing Lu, Yan Liu, Victor Barreto, *et al.* Determination of anions at trace levels in power plant water samples by ion chromatography with electrolytic eluent generation and suppression [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 956(1- 2): 129- 138.
- [10] Jose A Morales, Ligbel S de Graterol, Johan Mesa. Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by ion chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 884(1- 2): 185- 190.
- [11] Jinshu Qiu, Xiaohong Jin. Development and optimization of organic acid analysis in tobacco with ion chromatography and suppressed conductivity detection [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 950(1- 2): 81- 88.
- [12] Peter E Jackson, Kirk Chassaniol. Advances in the determination of inorganic ions in potable waters by ion chromatography [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4(1): 10- 15.
- [13] 陈声培, 黄 桃, 张 麒, 等. 基于离子色谱的有机电合成快速检测分析新方法 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 151- 153.

(上接第 926 页)

- [18] Herbig S M, Cardinal J R, Kormsmeier R W, *et al.* Asymmetric membrane tablet coatings for osmotic drug delivery [J]. J Controlled Release, 1995, 35: 1- 7.
- [19] Thombre A G, Cardinal J R, Denoto A R, *et al.* Asymmetric membrane capsules for osmotic drug delivery. II. *In vitro* and *in vivo* drug release performance [J]. J Controlled Release, 1999, 57 (1): 65- 73.
- [20] Ozdemir N, Sahin J. Design of a controlled release osmotic pump system of ibuprofen [J]. Int J Pharm, 1997, 158(1): 91- 97.
- [21] Rodriguez M, Vila-Jato J L, Torres D. Design of a new multiparticulate system for potential site specific and controlled drug delivery to the colonic region [J]. J Controlled release, 1998, 55(1): 67- 75.
- [22] Lorenz-Lamosa M L, Remunan-Lopez C, Vila-Jato J L, *et al.* Design of microencapsulated chitosan microspheres for colonic drug delivery [J]. J Controlled Release, 1998, 52(122): 109- 118.
- [23] Aiedeh K, Taha M O. Synthesis of chitosan succinate and chitosan phthalate and their evaluation as suggested matrices in orally administered color-specific drug delivery systems [J]. Arch Pharm, 1999, 332(3): 103- 110.
- [24] Wakerly Z, Fell J T, Attwood D, *et al.* Studies on drug release from pectin/ethylcellulose film-coated tablets: a potential colonic delivery system [J]. Int J Pharm, 1997(153): 219- 226.
- [25] Fernandez-Hervas M J, Fell J T. Pectin/ chitosan mixtures as coatings for color-specific drug delivery: an *in vitro* evaluation [J]. Int J Pharm, 1998(169): 115- 122.
- [26] 马小军. 微胶囊与人工器官 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [27] Sandler S, Andersson A, Eizirik D L, *et al.* Assessment of insulin secretion *in vitro* from microencapsulated fetal porcine islet-like cell clusters and rat, mouse, and human pancreatic islets [J]. Transplantation, 1997, 63: 1712- 1718.
- [28] 宋 建, 陈 磊, 李效军. 微胶囊化技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [29] Jeong B, Kim S W, Bae Y H. Thermosensitive sol-gel reversible hydrogels [J]. Adv Drug Deliv Rev, 2002, 54(1): 37- 51.
- [30] Carfors J, Edsman K, Petersson R, *et al.* Rheological evaluation of Gelrite *in situ* gels for ophthalmic use [J]. Eur J Pharm Sci, 1998, 6(2): 113- 119.
- [31] Chenite A, Chaput C, Wang D, *et al.* Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels *in situ* [J]. Biomaterials 2000(21): 2155- 2161.
- [32] Ruef-Gariépy E, Chenite A, Chaput C, *et al.* Characterization of thermosensitive chitosan gels for the sustained delivery of drugs [J]. Int J Pharm, 2000(203): 89- 98.
- [33] Ruef-Gariépy E, Leclair G, Hildgen P, *et al.* Thermosensitive chitosan-based hydrogel containing liposomes for the delivery of hydrophilic molecules [J]. Control Release, 2002(82): 373- 383.
- [34] Wei G, Xu H, Ding P T, *et al.* Thermosetting gels with modulated gelation temperature for ophthalmic use: rheological and gamma scintigraphic studies [J]. J Controlled Release, 2002, 83(1): 65- 74.

(上接第 929 页)

- [2] Covey J M, Jaxel C, Kohn K W, *et al.* Protein-linked DNA strand breaks induced in mammalian cells by camptothecin, an inhibitor of topoisomerase I [J]. Cancer Res, 1989, 49(18): 5016- 5022.
- [3] Eisenhauer E A, Wainman N, Boos G, *et al.* Phase II trials of topotecan in patients with malignant glioma and soft tissue sarcoma [J]. Proc Am Soc Clin Oncol, 1994, 13: 175- 178.
- [4] Kingsburg W D, Boehm J C, Jakas D R, *et al.* Synthesis of water-soluble (aminoalkyl) camptothecin analogues: inhibition of topoisomerase I and antitumor activity [J]. J Med Chem, 1991, 34 (1): 98- 107.
- [5] 郭舜民, 夏志林, 徐榕青. 9-二甲胺甲基-10-羟基喜树碱的合成 [J]. 海峡药学, 1997, 9(3): 16- 17.
- [6] Boehm J, Jeffrey Charles, Hecht, *et al.* Water soluble camptothecin analogs [P]. EP: 0 321 122, 1988- 11- 30.