

## 离子排斥色谱法测定甘油催化氧化产物中的 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{HCOOH}$

侯升杰, 刘树森, 杨成对, 丁明玉\*  
(清华大学化学系, 北京 100084)

**摘 要:**建立了测定甘油催化氧化产物中  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  的离子排斥色谱分析方法。采用离子排斥柱分离, 分别用纯水和 4 mmol/L HCl 作流动相进行  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  的分析。检测方式为非抑制电导检测。实验结果显示,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  工作曲线的线性范围为 2 ~ 100 mg/L 和 6.23 ~ 124.6 mg/L, 检出限分别为 0.45 mg/L 和 2.49 mg/L ( $S/N=3$ )。  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别为 0.07% 和 4.0%,  $\text{HCOOH}$  的保留时间和峰面积的相对标准偏差分别为 0.09% 和 2.2%。方法已用于甘油催化氧化产物中  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  的分析。

**关键词:** 离子排斥色谱; 甘油催化氧化;  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{HCOOH}$

**中图分类号:** O657.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-0720(2012)08-090-03

日益紧缺的石油资源和不断恶化的地球环境使各国都在积极寻求适合的替代能源。以脂肪酸甲酯为主成分的生物柴油, 作为一种绿色可再生的清洁燃料, 成为重要的替代燃料, 而在生物柴油的生产过程中会伴生大量粗甘油, 粗甘油产量迅速增加, 导致甘油价格下降, 呈现供大于求的局面。因此, 为生物柴油伴生的粗甘油寻找新的用途是生物柴油发展的重要课题<sup>[1]</sup>。目前, 通过选择性催化氧化, 甘油可以加工成很多在化工生产中具有重要应用价值的精细化学品如甘油酸, 二羟基丙酮等。但在甘油催化氧化过程中, 会有  $\text{HCOOH}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  等产物生成, 因此准确测定  $\text{HCOOH}$  和  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的含量, 对于评价不同催化剂在甘油催化氧化中的性能有重要意义。

由于离子交换色谱法用的流动相多为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  钠和  $\text{NaHCO}_3$  氢钠缓冲液, 所以不能用离子交换色谱测定  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 有文献采用以邻苯二甲酸氢钾作流动相的间接紫外检测法离子交换色谱测定了油田有色地层水中的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^{-}$ , 其峰以负峰形式出现<sup>[2]</sup>。离子排斥色谱法是分析有机羧酸和无机弱酸的一种有效方法, 已经有报道用离子排斥色谱方法测定湖水<sup>[3]</sup>, 可乐<sup>[4]</sup>, 油田水<sup>[5]</sup> 中的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^{-}$ 。  $\text{HCOOH}$  的测定也可以用离子交换色谱

法<sup>[6,7]</sup>、离子排斥法<sup>[8]</sup>。在离子排斥色谱法中, 强酸在柱上不保留, 只有弱酸能够在柱上保留, 所以可以有效地避免强酸根阴离子的干扰。本研究采用离子排斥色谱法建立了甘油催化氧化产物中  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  的分析方法。

### 1 试验部分

#### 1.1 试剂和样品

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  试剂均为分析纯, 试验用水均为去离子水, 甘油催化氧化产物经由 1.3 节方法反应制备而得。

#### 1.2 色谱条件

TOSOH 2010 离子色谱仪, 色谱柱为 TSK-GEL SCX ( $\text{H}^+$ ) (150 mm × 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) 离子排斥柱,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  分析用流动相是除去  $\text{CO}_2$  的去离子水(去离子水煮沸 20 ~ 30 min, 然后放入密封瓶中冷却备用),  $\text{HCOOH}$  分析用流动相是 4 mmol/L HCl 溶液, 流动相流速均为 0.5 mL/min, 进样量为 30  $\mu\text{L}$ , 柱温 25℃。检测方式为非抑制电导检测。

#### 1.3 甘油催化氧化产物的制备

取 0.3 mol/L 甘油和 0.6 mol/L NaOH 混合溶液 20 mL, 加入一定量催化剂后, 通入  $\text{O}_2$  并控制压力为 10 bar, 升温至 60℃, 反应 30 min 即得甘油催化氧化

收稿日期: 2012-01-12; 修订日期: 2012-03-07

作者简介: 侯升杰 (1979 -), 女, 硕士; E-mail: dingmy@mails.tsinghua.edu.cn

产物,样品溶液进样前用0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

离子排斥色谱最常用的淋洗液为纯水和稀强酸溶液,通过改变淋洗液的 pH 来改变分析物在离子排斥柱上的保留时间与分离程度。在甘油催化氧化产物中可能会含有多种有机酸,这些有机酸在离子排斥柱上都会有保留,必须将各种目标物与共存有机酸完全分离。首先用纯水作流动相,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  可以与共存的短链有机酸完全分离,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的保留强于有机酸,最后流出色谱柱。但是,以纯水作流动相时,另一目标物质  $\text{HCOOH}$  与其他有机酸不能有效分离。当采用稀强酸作流动相时,发现 1 mmol/L 的  $\text{HCl}$  仍然无法将  $\text{HCOOH}$  和其他有机酸完全分离,当加大流动相中  $\text{HCl}$  的浓度到 4 mmol/L 时,  $\text{HCOOH}$  即可和其他有机酸完全分离。而在强酸作流动相时,一方面  $\text{H}_2\text{CO}_3$  因分解和挥发而损失;另一方面  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的检测灵敏度很低,即使数百 mg/L 的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  也无法检测。也就是说,采用离子排斥色谱无法在相同的流动相条件下实现甘油催化氧化产物中  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  的同时分离。因此,本研究选择用纯水作流动相来分析甘油催化氧化产物中的  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 用 4 mmol/L 的  $\text{HCl}$  作流动相分析甘油催化产物中的  $\text{HCOOH}$ 。图 1 是以纯水作流动相时 100 mg/L  $\text{CO}_3^{2-}$  标准溶液的色谱图,图 2 是以 4 mmol/L 的  $\text{HCl}$  作流动相时 126.4 mg/L  $\text{HCOOH}$  标准溶液的色谱图。

### 2.2 方法评价

$\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  标准曲线是以其浓度为横坐

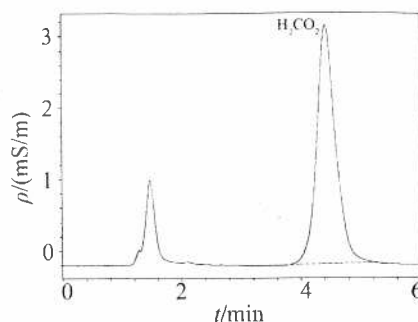


图 1  $\text{H}_2\text{CO}_3$  标准溶液的离子排斥色谱图

Fig. 1 The chromatogram of carbonic acid standard solution. Mobile phase  
流动相:纯水;  $\text{H}_2\text{CO}_3$

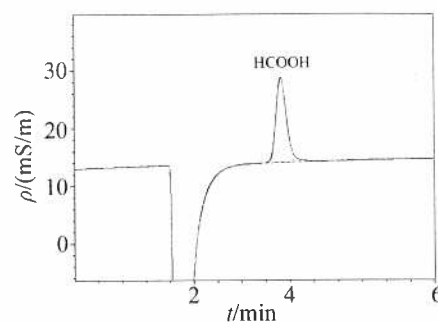


图 2  $\text{HCOOH}$  标准溶液的离子排斥色谱图

Fig. 2 The chromatogram of formic acid standard solution  
流动相:4 mmol/L  $\text{HCl}$

标,对应的峰面积为纵坐标得到。每个浓度平行测定 3 次。表 1 中列出了  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  的标准曲线方程、线性范围、相关系数和检出限。结果表明  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  标准曲线线性范围宽、检测灵敏度能满足实际样品分析要求。

表 1  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  的标准曲线、线性范围、相关系数和检出限

Tab. 1 The standard curves, linear ranges, correlation coefficients and detection limits of carbonic acid and formic acid

分析物	标准曲线	线性范围 $\rho/(\text{mg/L})$	相关系数	检出限 $\rho/(\text{mg/L})$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$Y = 0.743X + 4.393$	2 ~ 100	0.9985	0.45
$\text{HCOOH}$	$Y = 1.463X - 2.347$	6.23 ~ 124.6	0.9995	2.49

在优化的色谱条件下,连续 5 次重复分析 100 mg/L  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和 126.4 mg/L  $\text{HCOOH}$ , 得到  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.07% 和 4.0%, 得到  $\text{HCOOH}$  的保留时间和峰面积的相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.09% 和 2.2%。结果表明此方法具有较高的精密度。

### 2.3 样品分析

将所建立的离子排斥色谱方法用于甘油催化氧化产物中  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  的测定。所做的甘油催化氧化样品中的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  含量为 79.2 mg/L 和 76.6 mg/L。图 3 和图 4 分别是同一甘油催化氧化产物的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCOOH}$  离子色谱图。

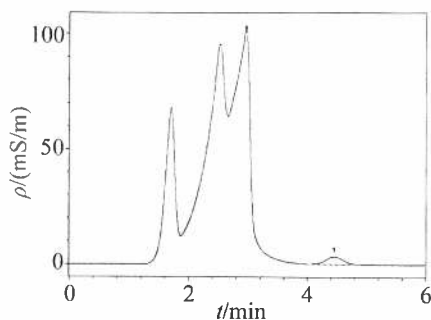


图3 甘油催化氧化产物中  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的离子排斥色谱图

Fig. 3 The chromatogram of carbonic acid in glycerol oxidation products  
流动相:纯水:1 -  $\text{H}_2\text{CO}_3$

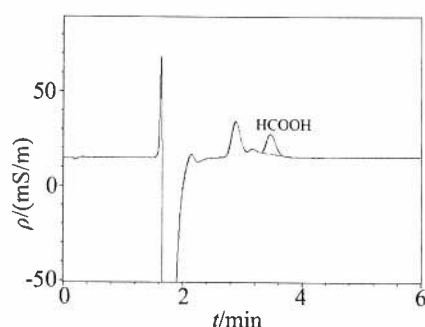


图4 甘油催化氧化产物中  $\text{HCOOH}$  的离子排斥色谱图

Fig. 4 The chromatogram of formic acid in glycerol oxidation products  
流动相:4 mmol/L HCl

$\text{H}_2\text{CO}_3$  加标回收实验是分别加 0.05 mg 和 0.25 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  于 5 mL 甘油催化氧化样品中,  $\text{HCOOH}$  加标回收实验是分别加 0.05 mg 和 0.26 mg  $\text{HCOOH}$  于 5 mL 甘油催化氧化样品中, 然后进行离子排斥色谱分析。每个加标水平进行 3 次平行测定, 得到  $\text{H}_2\text{CO}_3$  两个加标水平的平均回收率分别为 91.5% 和 88.7%,  $\text{HCOOH}$  两个加标水平的平均回收率分别为 94.8% 和 92.5%。

### 参考文献

- [1] 李明燕, 周春晖, Beltramini J N, 等. 化学进展, 2008, 20(10): 1474
- [2] 蔡青松, 刘霞, 蒋金祥, 等. 分析测试技术与仪器, 2002, 8(3): 165
- [3] Fan H, Ding M, TANAKA K, et al. Anal Sci, 2005, 21: 121
- [4] 王艳, 于泓, 原小寓, 等. 生命科学仪器, 2008, 6: 30
- [5] 侯小平, 阎炎, 栗欣, 等. 环境化学, 1996, 15(6): 555
- [6] 谢永洪, 郑昌杰, 杨坪, 等. 四川环境, 2011, 30(3): 24
- [7] 吕立群. 中国环境监测, 2011, 27(5): 21
- [8] 胡琳琳, 容晓文. 广东化工, 2009, 36(7): 220

### Determination of carbonic acid and formic acid in the glycerol oxidation products by ion-exclusion chromatography

HOU Sheng-jie, LIU Shu-sen, YANG Cheng-dui and DING Ming-yu\* (Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084), Fenxi Shiyanshi, 2012, 31(8): 90 ~ 92

**Abstract:** An ion-exclusion chromatographic method was developed for the determination of carbonic acid and formic acid in the glycerol oxidation products. The separation was carried out on an ion-exclusion column with water as mobile phase for carbonic acid and 4 mmol/L HCl for formic acid. The detection mode was non-suppressed conductivity detection. As a result, good linear relationships were obtained in the range of 2 - 100 mg/L for carbonic acid and 6.23 ~ 124.6 mg/L for formic acid. The detection limits were 0.45 mg/L for carbonic acid and 2.49 mg/L for formic acid ( $S/N = 3$ ). The relative standard deviations (RSD) of the peak areas and the retention times for carbonic acid were 0.07% and 4.0%, respectively. The relative standard deviations (RSD) of the peak areas and the retention times for formic acid were 0.09% and 2.2%, respectively. This method has been applied to the determination of carbonic acid and formic acid in the glycerol oxidation products

**Keywords:** Ion-exclusion chromatography; Catalytic oxidation of glycerol; Carbonic acid; Formic acid