

Reimer—Tiemann 反应产物中香兰素与 愈创木酚的气相色谱分析

蒋玉仁 许俊黄 薛玉兰 胡天觉

(中南工业大学)

摘 要

本文对 Reimer—Tiemann 反应产物中香兰素与愈创木酚的气相色谱分析提出了新的色谱条件. 采用 2.2mm×2m 的不锈钢柱, 填充 3.6%QF—1/102 白色硅烷化担体, 在汽化温度 260—290℃, 柱温 175℃, 检测器(FID)温度 220℃, 载气(N₂)、O₂及 H₂ 流速分别为 17.5, 305 及 12ml/min 下, 以 2,4—二氯苯甲醛为内标物进行内标定量分析. 试验结果表明, 以该方法分析 Reimer—Tiemann 反应中的香兰素和愈创木酚具有分析周期短, 精密度高, 准确度好等特点.

关键词: 气相色谱分析; 内标定量分析; 香兰素; 愈创木酚; Reimer—Tiemann 反应

0 引 言

香兰素的气相色谱分析, 如纸浆氧化废液萃取料, 亚硝基法粗产物, 香荚豆萃取料中香兰素的分析, 国内外已有很多报道^[1-3], 此外, 也有采用衍生色谱分析的报道^[4]. 这些方法都只适用特定反应产物中香兰素的分析, 且衍生色谱存在操作繁琐, 分析周期长等弊端, 不利于快速分析.

在 Reimer—Tiemann 反应产物中, 有香兰素、邻香兰素、愈创木酚、溶剂、树脂及少量无机盐(如 NaCl)等组分, 科研与生产中需要同时考察该反应产物中香兰素和愈创木酚的含量以确定反应终点和原料利用率. 上述色谱条件对香兰素和邻香兰素分离不理想. 随着香兰素价格的不断上涨和 Reimer—Tiemann 反应在香兰素合成中的应用, 迫切需要一种同时分析香兰素和愈创木酚的简便快速方法. 我们经过探索^[5], 找到了以 102 白色硅烷化担体涂渍 3.6%QF—1 为固定相, 以 2,4—二氯苯甲醛为内标物的内标定量分析方法, 可同时分析多组分, 适应性广, 分析准确快速.

本文于 1993 年 9 月 11 日收到

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

微量进样器 (1 μ l, 5 μ l)	(上海医用激光仪器厂)
SP-2305 型气相色谱仪 (FID 检测器)	(北京分析仪器厂)
$\phi \cdot l$, mm: 2.2 $\times$ 200 不锈钢柱	(北京分析仪器厂)

1.1.2 试剂

101 酸洗白色担体 (80-100 目)	6201 釉化担体 (80-100 目)
102 白色硅烷化担体 (60-80 目)	2,4-二氯苯甲醛 (C. P. $\geq 99\%$)
DEGS (A. R.)	SE-30 (A. R.)
QF-1 (A. R.)	香兰素 (A. R.)
愈创木酚 (C. P. $\geq 98\%$)	无水乙醇 (A. R.)

1.2 实验过程

1.2.1 色谱柱的选择

根据固定相的选择原则, 选用三种极性不同的固定液制备了 6 根不同的色谱柱: 4% DEGS+101 酸洗担体、0.5% DEGS+6201 釉化担体、3% SE-30+102 白色硅烷化担体及 0.4% QF-1+6201 釉化担体、3.6% QF-1+102 白色硅烷化担体及 0.4% QF-1+6201 釉化担体. 通过改变柱温、检测器温度和汽化温度, 调整载气 (N_2)、 H_2 和 O_2 流速, 确定每根色谱柱的最佳分离条件. 从中选出对 Reimer-Tiemann 反应产物中香兰素和愈创木酚分离效果较好的 3.6% QF-1/102 白色硅烷化担体柱制作标准曲线和考查方法的可靠性. 该柱的色谱操作条件为: 汽化温度 260-290 $^{\circ}C$, 柱温 175 $^{\circ}C$, 检测室温度 220 $^{\circ}C$, N_2 流速 17.5 ml/min, O_2 流速 305 ml/min, H_2 流速 12 ml/min.

1.2.2 定量方法

以 2,4-二氯苯甲醛为内标物, 取 Reimer-Tiemann 反应产物样品 10 ml 与等体积浓度为 49.95 mg/ml 内标溶液混合后, 进样 1 μ l, 得到如图 1 所示的色谱图. 图中, 峰 1 为溶剂 (tR 0.97 min), 峰 2 为愈创木酚 (tR 1.60 min), 峰 3 为内标物 (tR 2.65 min), 峰 4 为邻香兰素 (tR 4.06 min), 峰 5 为香兰素 (tR 6.48 min), 内标物峰位于愈创木酚与邻香兰素、香兰素峰之间.

1.2.3 标准曲线制作

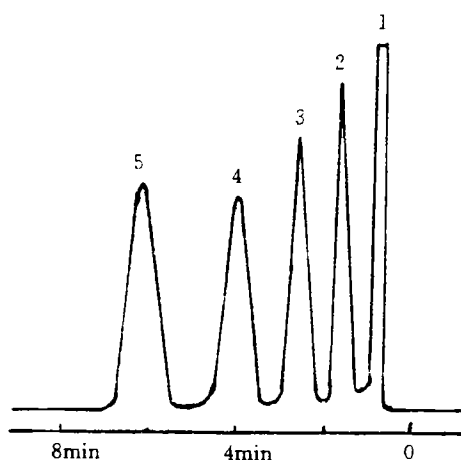


图 1 反应产物中加入内标物的色谱图
固定相为 102 白色硅烷化担体涂渍 3.6% QF-1

配制浓度为 49.95mg/ml 的 2,4-二氯苯甲醛无水乙醇内标溶液及愈创木酚和香兰素的无水乙醇标准溶液 6 组, 浓度分别为 46.03 和 20.18; 54.30 和 30.27; 57.02 和 36.32; 60.82 和 43.24; 68.42 和 52.46 及 76.03 和 60.54mg/ml. 分别吸取等体积内标溶液和标准溶液混合, 取 1 μ l 混合液进行分析, 求出被测物与内标物峰面积比和重量比(列于表 1). 对表 1 数据进行一元线性回归, 得到香兰素和愈创木酚的标准直线方程分别为 $\frac{W_s}{W_i} = 0.28 + 2.61 \frac{A_s}{A_i}$ 和 $\frac{W_G}{W_s} = 0.01 + 1.01 \frac{A_G}{A_s}$, 相关系数分别为 0.997 和 0.996, 可见测定结果有良好的线性关系.

表 1 香兰素(V)和愈创木酚(G)对内标物的峰面积比与重量比

组 分		1	2	3	4	5	6
愈创木酚	A_i/A_s	0.94	1.06	1.11	1.21	1.36	1.52
	W_i/W_s	0.92	1.08	1.14	1.22	1.37	1.52
香兰素	A_i/A_s	0.06	0.12	0.16	0.22	0.30	0.36
	W_i/W_s	0.40	0.60	0.72	0.86	1.05	1.21

2 结果与讨论

2.1 固定相对组分分离的影响

在 Reimer-Tiemann 反应产物中, 含有香兰素、愈创木酚、邻香兰素、氯仿及乙醇等主要组分, 为了便于定量分析, 必须使香兰素、愈创木酚尽可能与其它组分完全分离. 表 2 是六种不同固定相对各组分的分离情况. 对第一种固定相, 改变气体 (N_2 、 O_2 、 H_2) 流速和操

表 2 各固定相对 Reimer-Tiemann 反应产物的分离情况

编 号	1	2	3	4	5	6
固 定 相	4%DEGS +101 酸 洗担体	0.5%DEGS +6201 釉化担体	3%SE-30 +102 白色 硅烷化担体	4%SE-30 +101 酸 洗担体	3.6%QF-1 +102 白色硅 烷化担体	0.4%QF-1 +6201 釉 化担体
操 作 条 件	柱前压	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	N_2 流量	17.5	15	16	15	17
	O_2 流量	310	305	302	300	300
	H_2 流量	12.5	12	12.5	12.5	12
	气化温度	280	282	285	284	280
	柱 温	200	185	230	175	175
	检测温度	240	226	260	260	220
保 留 时 间	溶 剂	1.60	1.03	0.86	0.96	0.98
	愈创木酚	5.30	4.85	1.64	1.72	1.60
	邻香兰素	2.87	2.15	3.59	3.97	4.96
	香兰素	不出峰	不出峰	4.13	4.32	6.45

注: 保温时间、流量及温度单位分别为 min, ml/min 及 $^{\circ}C$.

作温度, 香兰素均不出峰. 第二种固定相除其它组分的保留时间略有缩短外, 无论怎样改变

操作条件, 香兰素也均不流出。对第三种固定相, 控制柱温在 180—230℃ 范围内变化, 各组峰形较好。但香兰素与邻香兰素分离不开, 改变其它操作条件, 分离效果几乎没有改善。第四种固定相除峰形变矮、变宽外, 其余与第三种固定相类似。对第五种固定相, 各组分分离效果较好, 且有较好的峰形和适宜的保留时间。第六种固定相对各组分保留时间较第五种明显缩短, 前三组分峰形良好, 对香兰素拖尾严重。在这六种固定相中, 以第五种分离 Reimer-Tiemann 反应产物比较适宜。

从各固定相的分离效果可以看出, 对于强极性固定液 DEGS, 因被分离各组分与它形成氢键, 各组分保留时间较长。按照极性增强顺序依次流出, 香兰素有两个可以形成氢键的基团, 与 DEGS 间的作用力很强, 以致于在固定液最高使用温度下也不能流出。邻香兰素虽然也会有两个可以形成氢键的基团, 但由于它们形成分子内氢键, 保留时间较短。对于中等极性和弱极性固定液 QF-1 及 SE-30, 各组分与之作用力为范德华力, 组分按沸点升高顺序流出。

同时, 比较第五种和第六种固定相的分离情况还可以看出, 担体对被分离组分也产生影响。6201 釉化担体具有较小的活性表面, 要求固定液的浓度低, 以致于制备均匀涂布的固定相困难, 使柱效降低。

2.2 色谱操作条件对组分分离的影响

对第五种固定相, 改变柱温, 分别在 165℃、175℃ 及 185℃ 下进行加入内标物的 Reimer-Tiemann 反应产物的分离实验, 发现在 165℃ 时, 各组分分离完全, 保留时间较长, 且香兰素峰形低矮, 不适合定量分析要求。在 185℃ 时, 各组分保留时间缩短, 但香兰素与邻香兰素, 愈创木酚与内标物之间峰形有较大重叠。最适宜的柱温是 175℃, 此时各组分分离完全, 峰形良好且有适宜的分析时间, 能较好地满足分析要求。

以氧气代替空气作助燃气体, 在不同气体流速下进行分析发现, 当 N_2 流速在 17.5 ml/min 左右, $O_2 : N_2 : H_2$ 的流速比接近 25 : 1.5 : 1 时, 检测器灵敏度较高, 而且在这个气体流速下, 样品中难分离物质对——内标物与愈创木酚的分离度最大。

2.3 分析方法的可靠性检验

2.3.1 精密度试验

在第五种固定相最佳操作条件下, 取三个不同的 Reimer-Tiemann 反应物样品, 对每一样品进行五次分析, 结果列于表 3, 香兰素与愈创木酚测定结果的标准偏差分别小于 0.36% 和 0.38%。

2.3.2 准确度检验

模拟样品组成, 配制 5 个已知含量的试样, 在第五种固定相的最佳操作条件下进行定量测定, 结果列于表 4。从表中结果可以看出, 香兰素和愈创木酚的相对分析误差分别介于 -2.0% ~ +2.5% 和 -3.0% ~ +2.8% 之间。

表 3 精密度试验

组 分		测 定 值					标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	
1	愈创木酚	25.07	25.82	25.13	25.35	25.64	0.32
	香兰素	41.25	41.01	41.33	41.72	41.20	0.26
2	愈创木酚	28.12	28.63	28.44	28.95	28.03	0.38
	香兰素	33.78	33.42	33.45	33.15	33.09	0.28
3	愈创木酚	30.37	30.18	30.49	30.76	30.39	0.21
	香兰素	32.17	32.65	32.07	32.43	32.96	0.36

表 4 准确度检验

组	分	已知含量 (mg/ml)	测定含量 (mg/ml)	误 差 (mg/ml)	相对误差 (%)
1	愈创木酚	26.43	25.91	-0.52	-2.0
	香兰素	31.71	32.49	+0.78	+2.5
2	愈创木酚	29.51	30.43	-0.92	-3.0
	香兰素	28.47	27.90	-0.57	-2.0
3	愈创木酚	32.18	33.09	+0.91	+2.8
	香兰素	35.28	35.98	+0.71	+1.9
4	愈创木酚	35.87	34.94	-0.93	-2.6
	香兰素	47.92	46.97	-0.95	-1.9
5	愈创木酚	43.08	43.72	+0.68	+1.5
	香兰素	37.35	38.17	+0.82	+2.2

为了进一步考察分析方法的可靠性,我们作了实际样品的回收率试验,结果列于表 5. 香兰素和愈创木酚的回收率分别在 96%~105%和 98%~103%之间.

表 5 回收率试验

组	分	原样含量 (mg/ml)	加入含量 (mg/ml)	实测量 (mg/ml)	误 差 (mg/ml)	回收率 (%)
1	愈创木酚	31.75	8.32	8.47	+0.15	102
	香兰素	39.24	3.27	3.45	+0.18	105
2	愈创木酚	27.94	7.55	7.48	-0.07	99
	香兰素	43.91	2.46	2.59	+0.13	105
3	愈创木酚	30.48	8.87	8.71	-0.16	98
	香兰素	40.08	5.41	5.22	-0.19	96
4	愈创木酚	37.52	4.38	4.50	+0.12	103
	香兰素	34.37	6.23	6.47	+0.24	104
5	愈创木酚	29.41	9.51	9.34	-0.17	98
	香兰素	37.15	7.14	6.94	-0.20	97

2.4 测定邻香兰素的可能性

在第五种固定相的最佳操作条件下, 邻香兰素与其相邻的香兰素和内标物都分离得较理想(见图1), 分离度 $R > 1.5$. 因此, 该方法在准确测定 Reimer—Tiemann 反应产物中香兰素和愈创木酚的同时, 还可定量地测定邻香兰素的含量, 这对考察 Reimer—Tiemann 反应的邻对位效应, 指导香兰素的合成具有重要意义.

3 结 论

(1) 以 3.6%QF—1/102 白色硅烷化担体为固定相, 在载气、氧气、氢气流速分别为 17.5、305、12ml/min, 汽化室、柱箱、检测器温度分别为 260、290、175、220℃的操作条件下, Reimer—Tiemann 反应产物的分离取得理想结果, 各组分峰形较好, 分离基本完全, 且保留时间适宜.

(2) 以 2,4—二氯苯甲醛为内标物, 采用内标—校正曲线定量分析 Reimer—Tiemann 反应物中的香兰素和愈创木酚, 结果准确, 重复性好, 并且具有分析周期短, 操作简便等特点.

(3) 结论1的色谱条件对邻香兰素和内标物的分离度 $R > 1.5$, 为同时测定 Reimer—Tiemann 反应产物中的邻香兰素含量提供了可能.

参 考 文 献

- [1] Elliger LA and Rabin LB. Separating phenolic acid and related compounds by chromatography. *Journal of Chromatography*, 1986, 216: 261
- [2] 吴国军. 香兰素粗产品的气相色谱分析. *河南化工*, 1988, (4): 39
- [3] 李济东等. 气相色谱法测定香荚豆中的香兰素. *色谱*, 1990, 8 (2): 12
- [4] Saskaton S. Analysis of vanillin by chromatography. *Canadian Journal of Chemistry*, 1962, 40: 1781
- [5] 蒋玉仁. 香兰素的合成与产物的气相色谱分析及其在电镀铅锡合金中的应用研究: [学位论文]. 长沙: 中南工业大学, 1990

Analysis of Vanillin and Guaiacol in Products of Reimer—Tiemann Reaction by GC

Jiang Yuren Xu Junhuang Xue Yulan Hu Tiangjue

ABSTRACT

A new chromatogram conditions, in which 3.6 percent QF—1 on 102 chromosorb W DMCS was used as stationary phase and 260~290℃ of vaporation temperature, 175℃ of column temperature and 220℃ of dectector (FID) temperature were used as operating conditions with a nitrogen flowrate of 17.5ml/min, a oxygen flowrate of 305ml/min and a hydrogen flowrate of 12ml/min, was put forward to analysize vanillin and guaiacol of Reimer—Tiemann reaction products in this paper. By using 2,4—dichloro benzaldelyde as internal standard compound, a short period of analysis in conjunction with high precision and accuracy was obtained.

Key words: Gas Chromatography; Internal standard quantity analysis; Vanillin; Guaiacol; Reimer—Tiemann reaction