



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105181849 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510645276. X

(22) 申请日 2015. 10. 08

(71) 申请人 湖北三宁化工股份有限公司

地址 443200 湖北省宜昌市枝江市姚家港沿江路 9 号

(72) 发明人 李万清 周学军 陈志霞 刘冬梅
李芹芹 张小兰 张艳丽 裴小英
李焕 张美丽

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所
42103

代理人 彭永念

(51) Int. Cl.

G01N 30/02(2006. 01)

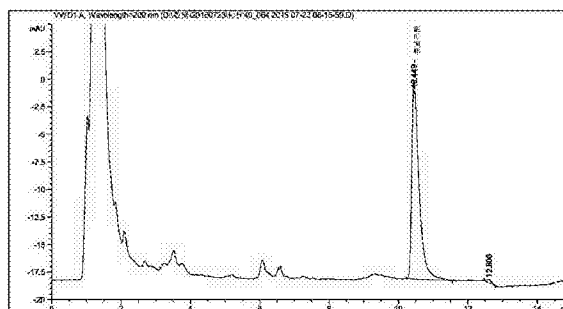
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

采用高效液相色谱法测定己内酰胺中氨基己酸含量的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种采用高效液相色谱法测定己内酰胺中氨基己酸含量的方法,采用反相色谱中常用的流动相乙腈-缓冲盐混合溶液体系,外标法定量分析氨基己酸含量的分析方法。其色谱条件为:色谱柱:CAPCELL CORE PC S2.7(2.1mm \times 150mm);流动相:混合溶液:10mmol/L 缓冲盐的体积比为 98:2 配制而成,等度洗脱;流速:0.4mL/min;检测波长:200nm;柱温:40 $^{\circ}$ C;进样量:20 μ L。该方法填补了己内酰胺领域氨基己酸测定方法的技术空白,具有样品处理及分析过程简单,分析结果准确性高,重现性好等优点。



1. 一种采用高效液相色谱法测定己内酰胺中氨基己酸含量的方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 标液制备:准确称取氨基己酸标准物质,用纯水溶解,定容后,再以体积浓度为 80% 的乙腈为稀释剂配制成不同浓度的标液;

2) 建立标准曲线:用样品空白液校准液相色谱仪零点,以测定样品相同的液相色谱条件测定步骤 1) 中的标液,仪器自动绘制标准曲线;

3) 样品溶液制备:称取被测样品 $2.5 \text{ g} \pm 0.0001 \text{ g}$,用纯水定容至 25mL,得 A 液,再从 A 液中取 5mL,用体积浓度为 80% 的乙腈定容至 25mL,得 B 液;

4) 样品测定:待液相色谱仪器的基线稳定后,测定标液和 B 液,先注入标液,两次注入标液的面积变化小于 1% 后,进行 B 液测定,在两次标液注入的中间注入 B 液;

5) 分别记下步骤 4) 中每针标液、B 液的面积,用外标法计算 B 液中氨基己酸的含量,并根据稀释倍数计算出样品中氨基己酸含量。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的液相色谱条件为:

色谱柱:CAPCELL CORE PC S2.7;

流动相:混合溶液与 10mmol/L 的缓冲盐按体积比 98:2 配制,等度洗脱;

流速:0.4mL/min;

检测波长:200nm;

柱温:40℃;

进样量:20 μL 。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述的流动相中的混合溶液采用体积浓度为 95% 的乙腈溶液与 10mmol/L 的缓冲盐按体积比 85:15 配制而成;所述 10mmol/L 缓冲盐采用磷酸二氢钾溶液和磷酸氢二钠溶液按体积比 1:1 混合配制而成。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述 CAPCELL CORE PC S2.7 柱的规格为:2.1mm i.d \times 150mm。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 1) 中所述不同浓度分别为 200.32mg/L、100.16mg/L、40.064mg/L、20.032mg/L、10.016mg/L。

6. 根据权利要求 1-5 任意一项所述的方法,其特征在于:所述被测样品为己内酰胺生产中粗酰胺油中间产品。

采用高效液相色谱法测定己内酰胺中氨基己酸含量的方法

技术领域

[0001] 本发明属于分析技术领域,涉及一种测定氨基己酸含量的方法,具体为一种采用高效液相色谱法在己内酰胺生产过程中酰胺油中氨基己酸含量的分析方法。

背景技术

[0002] 氨基己酸 ($C_6H_{13}NO_2$),在己内酰胺生产工艺中,主要是在酸性或碱性介质中,在水存在下己内酰胺水解开环而得。

[0003] 在中和反应器中,共有两股物料,分别为重排液(含有浓硫酸)及气氨,如果两者混合不均,势必造成局部过酸或过碱,且中和过程产生了一定的水,使己内酰胺水解的条件成熟,产生一定量副产物氨基己酸。

[0004] 氨基己酸的密度介于己内酰胺和硫酸铵之间,含量足够高时,往往会造成有机相与无机相的分层困难,出现明显的乳化现象,不仅增加己内酰胺与硫酸铵的消耗,还会加重后续萃取分离的负荷,进而影响成品己内酰胺的质量。因而己内酰胺工艺过程中氨基己酸的测定就显得尤为重要。

[0005] 目前氨基己酸的测定集中在生物医药方面,在己内酰胺行业的应用尚未见报道;且目前氨基己酸的测定方法多为柱前或柱后衍生后,再进行测定,方法较为复杂。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对以上问题,提供采用高效液相色谱法测定己内酰胺中氨基己酸含量的方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案是:一种采用高效液相色谱法测定己内酰胺中氨基己酸含量的方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] 1) 标液制备:准确称取氨基己酸标准物质,用纯水溶解,定容后,再以体积浓度为80%的乙腈为稀释剂配制成不同浓度的标液;

[0009] 2) 建立标准曲线:用样品空白液校准液相色谱仪零点,以测定样品相同的液相色谱条件测定步骤1)中的标液,仪器自动绘制标准曲线;

[0010] 3) 样品溶液制备:称取被测样品 $2.5g \pm 0.0001g$,用纯水定容至25mL,得A液,再从A液中取5mL,用体积浓度为80%的乙腈定容至25mL,得B液;

[0011] 4) 样品测定:待液相色谱仪器的基线稳定后,测定标液和B液,先注入标液,两次注入标液的面积变化小于1%后,进行B液测定,在两次标液注入的中间注入B液;

[0012] 5) 分别记下步骤4)中每针标液、B液的面积,用外标法计算B液中氨基己酸的含量,并根据稀释倍数计算出样品中氨基己酸含量。

[0013] 所述的液相色谱条件为:

[0014] 色谱柱:CAPCELL CORE PC S2.7;

[0015] 流动相:混合溶液与10mmol/L的缓冲盐溶液按体积比98:2配制,等度洗脱;

[0016] 流速:0.4mL/min;

[0017] 检测波长 :200nm ;

[0018] 柱温 :40℃ ;

[0019] 进样量 :20 μ L。

[0020] 进一步的,所述的混合溶液采用体积浓度为 95% 的乙腈溶液与 10mmol/L 的缓冲盐溶液按体积比 85 :15 配制而成 ;所述 10mmol/L 缓冲盐溶液采用磷酸二氢钾溶液和磷酸氢二钠溶液按体积比 1:1 混合配制而成。

[0021] 所述 CAPCELL CORE PC S2.7 柱的规格为 :2.1mmL. d \times 150mm。

[0022] 步骤 1) 中所述不同浓度分别为 200.32mg/L、100.16mg/L、40.064mg/L、20.032mg/L、10.016mg/L。

[0023] 所述被测样品为已内酰胺生产中粗酰胺油中间产品。

[0024] 本发明利用氨基己酸在紫外区域波长 200nm 处有吸收的原理,用带有紫外检测器的液相色谱仪测定已内酰胺生产中粗酰胺油中氨基己酸的含量。采用反相色谱中常用的流动相乙腈 - 缓冲盐混合溶液体系,外标法定量分析氨基己酸含量,该方法填补了已内酰胺领域氨基己酸测定方法的技术空白,具有样品处理及分析过程简单,分析结果准确性高,重现性好等优点。

附图说明

[0025] 图 1 为标液的色谱谱图,图中 10.449min 出峰为氨基己酸峰。

[0026] 图 2 为样品配制所得 B 液的色谱谱图,图中 10.334min 出峰为氨基己酸峰。

具体实施方式

[0027] 下面结合实施例及附图 1 和 2,进一步阐明本发明。

[0028] 实施例 1 :

[0029] 一种采用高效液相色谱法测定已内酰胺中氨基己酸含量的方法,具体步骤为 :

[0030] 液相色谱法测定氨基己酸含量的分析方法

[0031] 1、流动相选择和检测波长选择 :

[0032] 1) 流动相的选择实验结果表明 :缓冲盐含量增加,混合标样出峰时间很快,但是无法分离 ;乙腈含量增加,混合标样出峰时间慢,但峰形差,兼顾分离效果与分析时间,采用以下洗脱条件 :混合溶液 :10mmol/L 缓冲盐 = 98 :2 (V/V) ;其中混合溶液采用体积浓度为 95% 的乙腈溶液与 10mmol/L 的缓冲盐按体积比 85 :15 配制而成 ;10mmol/L 缓冲盐采用磷酸二氢钾溶液和磷酸氢二钠溶液按体积比 1:1 混合配制而成。

[0033] 2) 检测波长的选择

[0034] 用紫外可见分光光度计在 190-800nm 进行连续扫描,氨基己酸在 200nm 处有特征吸收,故确定检测波长为 200nm。

[0035] 2、标准溶液的配制

[0036] 准确称取 2.0032g 氨基己酸标准品,置于 1000mL 容量瓶中,用纯水溶解,并定容,摇匀,得浓度为 2003.2mg/L 的标准储备液 ;

[0037] 取标准储备液 10mL,用 80% 乙腈定容至 100mL,得浓度为 200.32mg/L 标样 1# ;

[0038] 取标准储备液 5mL,用 80% 乙腈定容至 100mL,得浓度为 100.16mg/L 标样 2# ;

[0039] 取标准储备液 2mL,用 80%乙腈定容至 100mL,得浓度为 40.064mg/L 标样 3#;

[0040] 取标准储备液 1mL,用 80%乙腈定容至 100mL,得浓度为 20.032mg/L 标样 4#;

[0041] 取标 1# 标液 5mL,用 80%乙腈定容至 100mL,得浓度为 10.016mg/L 标样 5#。

[0042] 3、建立校正曲线

[0043] 用样品空白液校准液相色谱仪零点,以测定样品相同的液相色谱条件测定标样 1#、2#、3#、4#、5# 溶液,仪器自动绘制校正曲线。

[0044] 4、样品溶液制备

[0045] 取酰胺油 2.5g,用纯水溶解,并定容至 25mL,摇匀,得 A 溶液;从 A 溶液中移取 5mL,用 80%的乙腈定容至 25mL,摇匀,得样品溶液 B 液。

[0046] 5、液相色谱仪条件设定:

[0047] 仪器为安捷伦液相色谱 1260,

[0048] 流动相为混合溶液:10mmol 缓冲盐=98:2,等度洗脱;

[0049] 流速:0.4mL/min;

[0050] 检测波长:200nm;

[0051] 检测器:紫外-可见光检测器;

[0052] 柱温:40℃;

[0053] 进样量:20 μ L;

[0054] CAPCELL CORE PC S2.7,2.1mm i.d \times 150mm。

[0055] 6、样品测定:待仪器的基线稳定后,测定标液和 B 液,先注入标液,两次注入标液的面积变化小于 1%后,进行 B 液测定,在两次标液注入的中间注入 B 液。

[0056] 其中标样的色谱图见图 1, B 液的色谱图见图 2,根据外标法计算 B 液中氨基己酸的含量为 42.63mg/L,并根据稀释倍数计算出样品中氨基己酸含量为 0.1060wt%。

[0057] 7、标准回收试验见表 1

[0058]

序号	样品原含量	加入标准量	测定结果值	标准回收率
	mg	mg	mg	%
1	0.7156	0.4576	1.1970	105.20
2	0.7156	0.6634	1.3886	101.45
3	0.7156	0.7200	1.4236	98.33
4	1.0688	0.9152	1.9186	92.85
5	1.0688	0.9967	2.0223	95.67
6	1.0688	0.5386	1.5944	97.58

[0059] 表 1

[0060] 结论:加标回收的结论:回收率为 92%—106%,满足分析需求。

[0061] 8、精密度试验

[0062] 对同一份样品在优化条件下连续测定 10 次,相对标准偏差为 3.45%。

[0063] 该实施例应理解为仅用于说明本发明而不是用于限制本发明的保护范围。在阅读了本发明记载的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等效变化和修饰同样落入本发明权利要求书所限定的范围。

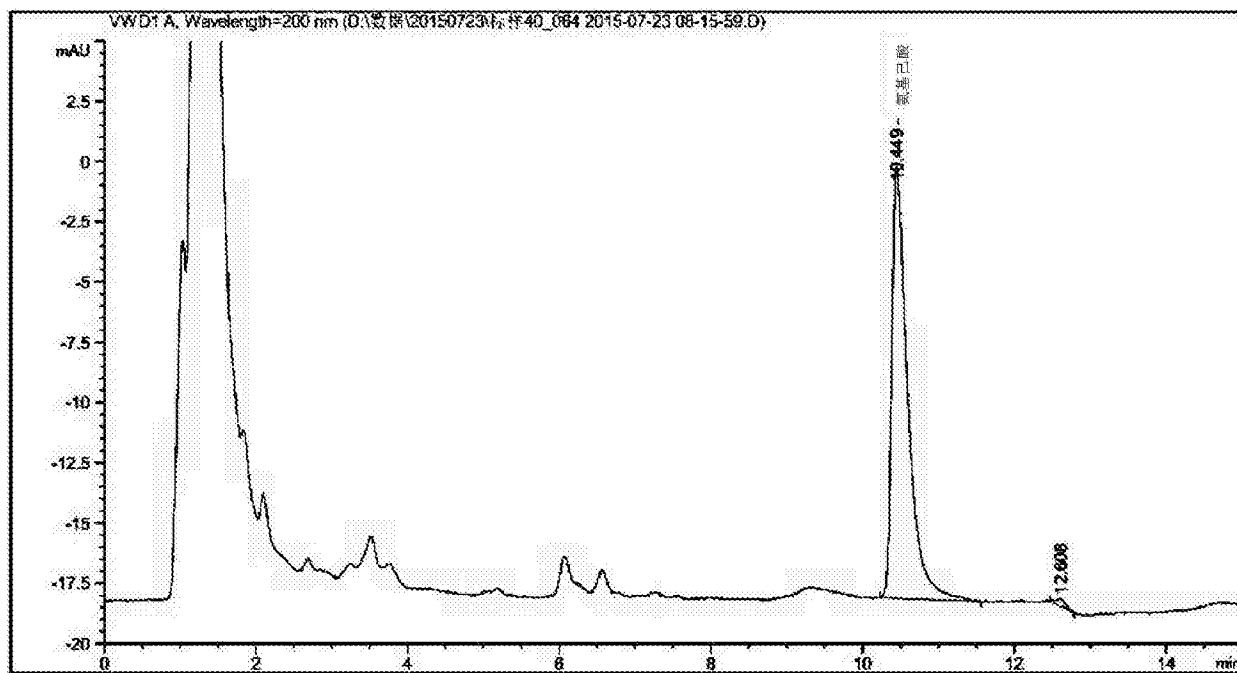


图 1

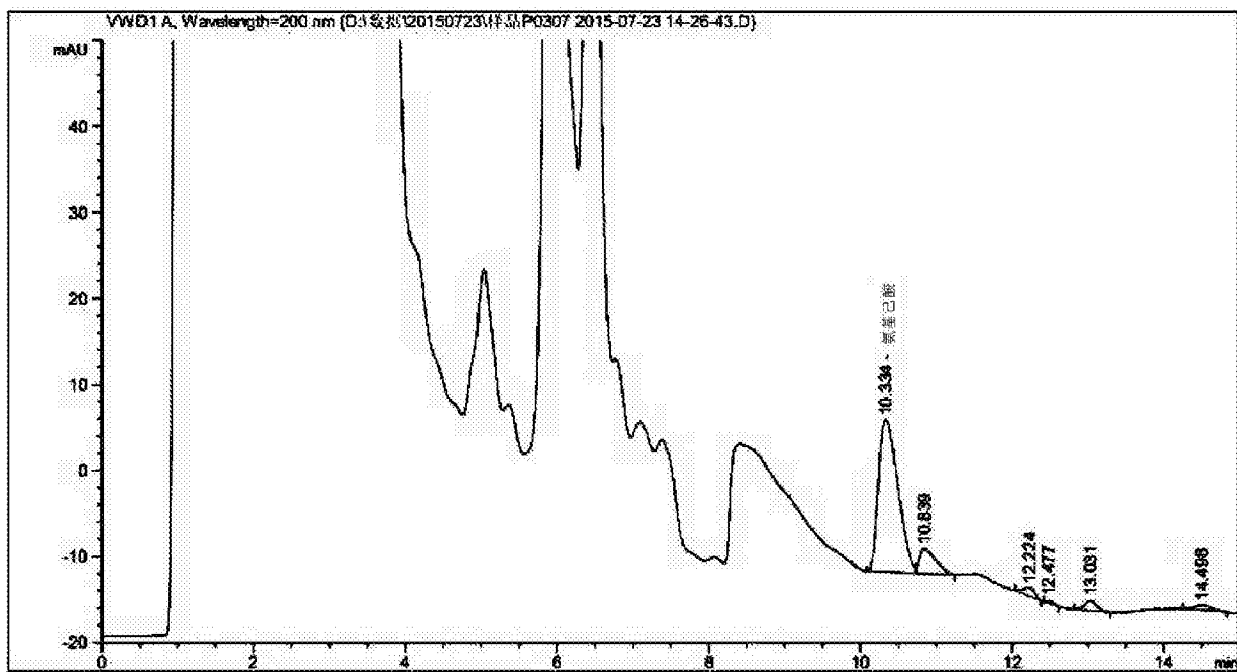


图 2