

## 阴离子交换离子色谱法测定乳酸催化制备的丙烯酸

石海宁<sup>1</sup>, 王 辉<sup>2</sup>, 陶丽芝<sup>2</sup>, 王宗花<sup>1</sup>, 丁明玉<sup>2\*</sup>

(1. 青岛大学国家培育基地-纤维新材料与现代纺织重点实验室, 山东 青岛 266071 ;  
2. 清华大学化学系, 北京 100084 )

**摘要** :通过乳酸催化脱水制备丙烯酸具有良好的应用前景。为了对其中的催化过程进行有效、及时的监控,建立了一种同时测定乳酸及丙烯酸的阴离子交换色谱法(AEC)。选择 Metrohm A Supp 5 阴离子交换柱(150 mm × 4.0 mm),以 2 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> 混合水溶液为流动相,采用化学抑制电导检测技术,乳酸和丙烯酸在 6 min 内即可实现完全分离。乳酸和丙烯酸工作曲线的线性范围分别为 0.1 ~ 500 mg/L 和 0.1 ~ 200 mg/L,检出限分别为 0.030 mg/L 和 0.035 mg/L,加标回收率分别为 100.7% ~ 106% 和 99.6% ~ 103%,相对标准偏差分别为 2.16% ~ 2.49% 和 2.42% ~ 2.48%。该方法准确、快速、灵敏、重现性好。

**关键词** :阴离子交换色谱法;乳酸;丙烯酸;催化制备

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2010)06-0628-04

## Determination of acrylic acid from catalytic preparation lactic acid by anion-exchange chromatography

SHI Haining<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>2</sup>, TAO Lizhi<sup>2</sup>, WANG Zonghua<sup>1</sup>, DING Mingyu<sup>2\*</sup>

(1. Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile, the Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** : Acrylic acid is a kind of important monomer and basic organic chemical raw material. In the process of catalytic preparation of acrylic acid from lactic acid, in order to monitor the catalytic process effectively and timely, an anion-exchange chromatographic (AEC) method has been established for the simultaneous determination of lactic acid and acrylic acid. The separation was carried out on a Metrohm A Supp 5 anion-exchange column (150 mm × 4.0 mm) with 2 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub> as the mobile phase. The flow rate of the mobile phase was 0.7 mL/min. A chemically suppressed conductivity detector was used. The linear ranges of calibration curves were 0.1 - 500 mg/L for lactic acid and 0.1 - 200 mg/L for acrylic acid. The detection limits with  $S/N = 3$  were 0.030 mg/L for lactic acid and 0.035 mg/L for acrylic acid. The recoveries of lactic acid and acrylic acid were 100.7% - 106% and 99.6% - 103% with the relative standard deviations of 2.16% - 2.49% and 2.42% - 2.48%, respectively. This method is accurate, speedy, sensitive and reproducible, and has been successfully used for the determination of lactic acid and acrylic acid in the catalytic reaction product.

**Key words** : anion-exchange chromatography; lactic acid; acrylic acid; catalytic preparation

丙烯酸是重要的高分子单体和基本有机化工原料,其产品广泛应用于涂料、黏合剂、塑料、纺织、造纸、橡胶、石油、水处理、化纤、制革等行业<sup>[1]</sup>。目前全球丙烯酸的年产量大约 400 万吨,但仍不能满足市场需求<sup>[2]</sup>。丙烯酸主要以石油产品为原料来生产。由于石油是不可再生能源,加之近年石油价格的快速上涨使得石化产品的生产成本越来越高,这

就迫使人们寻找使用非石化原料来生产丙烯酸。研究高效低成本的催化剂,利用廉价易得的原料,建立一个可持续的催化制备丙烯酸的新工艺将是一个具有良好前景的策略<sup>[3]</sup>。乳酸催化脱水可生成丙烯酸,而乳酸可由生物原料(如淀粉)发酵获得<sup>[4]</sup>。

对于乳酸催化脱水生产丙烯酸的工艺评价以及生产过程的监控,既要测定原料乳酸的转化率,也要

\* 通讯联系人:丁明玉,博士,教授,主要从事离子色谱的研究。E-mail: dingmy@mail. tsinghua. edu. cn.

收稿日期 2009-12-08

了解主产物丙烯酸以及随着催化条件改变可能出现的其他副产物的情况。因此,建立一个可以同时测定催化反应产物中乳酸和丙烯酸的分析方法非常必要。多种有机酸的同时分析通常采用色谱法<sup>[5]</sup>,其中主要为高效液相色谱法(HPLC)<sup>[6,7]</sup>、气相色谱法(GC)<sup>[8,9]</sup>和离子色谱法(IC)<sup>[10,11]</sup>。不过,HPLC通常采用紫外检测,而乳酸的紫外吸收弱且检测波长在210 nm附近<sup>[12]</sup>或更低,因而分析方法的灵敏度不高,且受流动相中的溶剂和样品中的共存有机物紫外吸收的干扰较大。GC测定乳酸需要先将乳酸衍生成具有挥发性的酯<sup>[13]</sup>,这不仅增加了操作过程的复杂性,而且操作重现性差、工作曲线线性范围窄<sup>[14]</sup>。IC测定有机酸既可采用阴离子交换色谱法(AEC),也可以采用离子排斥色谱法。对于解离较强的有机酸(如短链羧酸),采用AEC不仅分离效果较好,而且检测灵敏度也较高,还可以避免样品基体中的其他中性有机物的干扰。虽然共存无机阴离子也会在阴离子交换柱上保留,但通常都可以与有机酸同时分离<sup>[5]</sup>。只有当样品中无机阴离子含量比有机酸高得多的情况下,才有可能导致柱容量不够而影响分离效果。而通过样品前处理(如溶剂萃取)将有机酸从含无机阴离子的样品中分离出来,便可再进行AEC测定。

目前尚未见采用离子色谱法同时分析乳酸和丙烯酸的报道,也未见将离子色谱法用于研究乳酸催化脱水生产丙烯酸的报道。为此,本研究采用AEC,建立了乳酸催化脱水产物中乳酸和丙烯酸同时测定的方法。实验结果表明所建立的方法简便、快速、灵敏、准确。该方法在乳酸催化制备丙烯酸的工艺研究和工业生产中将具有重要的应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和样品

乳酸对照品(850 g/L,分析纯,北京化学试剂有限公司),丙烯酸对照品(995 g/L,分析纯,北京益利精细化学品有限公司)。

样品为乳酸催化脱水制备丙烯酸的混合产物,即于催化反应进行到1 h时,在出液口直接取反应产物的混合液。将样品用去离子水逐级稀释,最终稀释倍数为2 000倍,用0.45 μm微孔过滤膜过滤后进样分析。

### 1.2 色谱条件

瑞士万通761 Compact离子色谱仪,配化学抑制电导检测器。色谱柱:瑞士万通Metrohm A Supp 5阴离子交换柱(150 mm × 4.0 mm);流动

相2 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>;流动相流速0.7 mL/min;柱温:室温;进样量20 μL。

### 1.3 对照品溶液的配制

准确量取0.117 mL乳酸和0.100 mL丙烯酸于100 mL容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀,得乳酸和丙烯酸质量浓度均为1 000 mg/L的对照品储备液。其他浓度的工作溶液以此储备液用去离子水稀释而成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>混合淋洗液是AEC最常用的淋洗液,通过改变淋洗液中Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和NaHCO<sub>3</sub>的浓度比例,即可获得任意强度的淋洗液。3.2 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>是Metrohm A Supp 5柱分离常见无机阴离子的常用淋洗液。由于有机酸的保留较无机阴离子弱,使用3.2 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>作淋洗液,乳酸和丙烯酸的分离度不够大。当维持淋洗液的总浓度为4.0 mmol/L,不断降低Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的浓度,两种有机酸的保留逐渐增强,分离度也逐渐加大。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>的浓度比为2:2时,乳酸和丙烯酸即可在6 min内实现充分分离,即使单独使用4 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>作淋洗液,总的分析时间也在14 min之内。因此,选择Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>淋洗液中两者的浓度范围在2:2至0:4之间较为合适。对于简单样品,为了提高分析速度可以选择Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>的浓度比为2:2。本实验的样品比较简单,所以最终选定2.0 mmol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2.0 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>为淋洗液。而对于复杂样品,则可以选择分离度更大的4 mmol/L NaHCO<sub>3</sub>作淋洗液。图1是乳酸和丙烯酸对照品在淋洗液Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>浓度比分别为2:2和0:4时的色谱图,图2是乳酸催化制备丙烯酸反应混合液样品在淋洗液Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub>浓度比为2:2的色谱图。在选定的色谱条件下,无机阴离子可以与有机酸完全分离,不干扰乳酸和丙烯酸的测定。

### 2.2 线性范围及检出限

将乳酸和丙烯酸混合对照品储备液用去离子水配成质量浓度为0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 100, 200, 500 mg/L的系列混合对照品溶液,按照1.2节的色谱条件进行分析,每个浓度点平行进样3次,取平均值。以乳酸和丙烯酸对照品的质量浓度X(mg/L)为横坐标,以各浓度点对应的峰面积Y为纵坐标,作线性回归分析,得到乳酸的线性回归方程

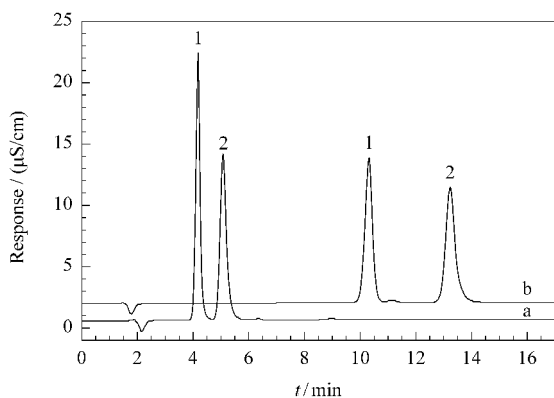


图 1 乳酸和丙烯酸混合对照品溶液在不同淋洗液浓度比下的离子色谱图

Fig. 1 Chromatograms of mixed reference substance solution of lactic acid and acrylic acid eluted by  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  with different concentration ratios

Mobile phases : a. 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 2 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  ;

b. 4 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ .

Peaks : 1. lactic acid ; 2. acrylic acid.

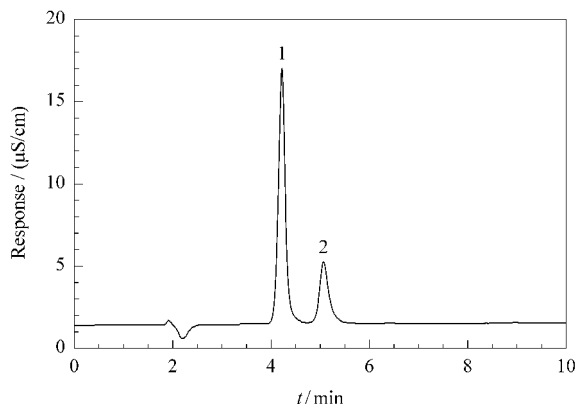


图 2 乳酸催化反应产物的离子色谱图

Fig. 2 Chromatogram of a catalytic reaction product of lactic acid

Mobile phase : 2 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 2 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$ .

Peaks : 1. lactic acid ; 2. acrylic acid.

为  $Y = 2.2155X - 2.9046$ ,  $r^2 = 0.9999$ , 线性范围为  $0.1 \sim 500$  mg/L; 丙烯酸的线性回归方程为  $Y = 2.3261X - 0.1069$ ,  $r^2 = 1.000$ , 线性范围为  $0.1 \sim 200$  mg/L。结果表明该方法的线性范围宽。将对照品溶液稀释后进样测定峰高, 根据测得的峰高值与基线平均宽度(噪声大小), 取信噪比( $S/N$ )为 3 计算最低检出浓度, 得到乳酸和丙烯酸的检出限分别为  $0.030$  mg/L 和  $0.035$  mg/L。结果表明该方法的检测灵敏度高。

### 2.3 回收率和精密度

取  $5.0$  mL 乳酸催化反应样品溶液一组 5 份, 用去离子水定容到  $10.0$  mL, 作为不加标样品。另取  $5.0$  mL 相同样品溶液一组 5 份, 加入  $5.0$  mL 含

乳酸和丙烯酸各  $50.0$  mg/L 的混合对照品溶液, 作为加标样品 1。再取  $5.0$  mL 相同样品溶液一组 5 份, 加入  $5.0$  mL 含乳酸和丙烯酸各  $100.0$  mg/L 的混合对照品溶液, 作为加标样品 2。按照 1.1 节样品处理方法处理后进行色谱分析, 计算加标样品 1 和加标样品 2 的平均回收率。结果表明, 加入混合对照品质量浓度为  $50$  mg/L 时, 乳酸和丙烯酸的加标回收率分别为  $106.0\%$  和  $103.0\%$ , 其相对标准偏差(RSD)分别为  $2.49\%$  和  $2.42\%$ ; 加入混合对照品质量浓度为  $100$  mg/L 时, 乳酸和丙烯酸的加标回收率分别为  $100.7\%$  和  $99.6\%$ , 其 RSD 为  $2.16\%$  和  $2.48\%$ 。结果表明, 所建立的分析方法具有良好的定量准确性。

### 2.4 实际样品分析

以初始质量浓度为  $357$  g/L 的乳酸溶液进行催化脱水反应, 在不同催化反应时间取反应产物作样品, 按照 1.1 节样品处理方法处理后进行色谱分析, 结果见表 1。结果表明, 乳酸催化反应的转化率在  $2$  h 达到  $82.9\%$ , 之后转化率基本稳定在  $84\%$  左右。

该方法如果用于工业生产, 则工业用水会将无机离子(主要是氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子)带入样品中, 尽管这些无机离子不干扰有机酸的测定, 但硫酸根的保留很强, 会使分析时间增加。

表 1 不同催化反应时间反应液中乳酸、丙烯酸的含量及乳酸转化率

Table 1 Contents of lactic acid and acrylic acid and conversion rate of lactic acid in reaction solutions sampling at different catalytic reaction times

Reaction time/h	$\rho$ Lactic acid / (g/L)	$\rho$ Acrylic acid / (g/L)	Lactic acid conversion rate/%
2	61.0	27.9	82.9
6	58.5	23.2	83.6
10	56.0	27.5	84.3

### 3 结论

与其他已有方法相比, 应用离子交换色谱法测定乳酸催化制备丙烯酸反应液中乳酸和丙烯酸的含量, 不仅方法简单通用, 而且分析速度快、检测灵敏度高、准确可靠。该方法可用于乳酸催化反应工艺条件优化、催化剂效果评价、丙烯酸工业生产过程监控以及产品质量控制等方面。

### 参考文献:

- [1] Yang H. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates (杨华. 精细化工原料中间体), 2006(8): 14  
 [2] Xue H Q. Chemical Engineer Design (薛宏庆. 化工设计),

- 2005, 15(2): 3
- [ 3 ] Han S Q, Chen C, Jiang M, et al. Chinese Journal of Bioprocess Engineering ( 韩世清, 陈晨, 姜岷, 等. 生物加工过程 ), 2009, 7(4): 9
- [ 4 ] Yang D F, Guan N, Pan L X, et al. China Brewing ( 杨登峰, 关妮, 潘丽霞, 等. 中国酿造 ), 2009(5): 1
- [ 5 ] Ding M Y, Koizumi H, Suzuki Y. Anal Sci, 1995, 11(2): 239
- [ 6 ] Chen Q Y, Xiao J B, Chen X Q. Miner Eng, 2006, 19(14): 1446
- [ 7 ] de Quirós A R B, Lage-Yusty M A, López-Hernández J. Talanta, 2009, 78(2): 643
- [ 8 ] Liu A P, Kushnir M M, Roberts W L, et al. J Chromatogr B, 2004, 806(2): 283
- [ 9 ] Dufková V, Cabala R, Maradová D, et al. J Chromatogr A, 2009, 1216(49): 8659
- [ 10 ] Ding M Y, Chen P R, Luo G A. J Chromatogr A, 1997, 764(2): 341
- [ 11 ] Geng X M, Zhang S F, Wang Q, et al. J Chromatogr A, 2008, 1192(1): 187
- [ 12 ] Ma L, Yu Y M, Yang J C. Chinese Journal of Analytical Chemistry ( 马利, 于燕梅, 杨基础. 分析化学 ), 2003, 31(12): 1536
- [ 13 ] Su G S, He A M. Chinese Journal of Analysis Laboratory ( 苏国岁, 何爱民. 分析实验室 ), 2006, 25(1): 46
- [ 14 ] Mu H J, Meng Q X, Ren L P, et al. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis ( 牟豪杰, 孟庆翔, 任丽萍, 等. 理化检验: 化学分册 ), 2009, 45(1): 52