

高效液相色谱法测定湿法冶金 LIX984N 铜萃取剂中 醛肟和酮肟

刘本发¹, 刘海波²

(1. 贵州紫金矿业股份有限公司, 贵州兴义 562200; 2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建厦门 361101)

摘要: 醛肟和酮肟的含量直接决定其羟肟类铜萃取剂(以下简称铜萃取剂)的萃取性能状况, 因此建立简便可行的测定铜萃取剂中醛肟和酮肟含量的方法意义重大。实验在无醛肟和酮肟标准样品的前提下, 选取 LIX984N 为原料, 采用液相色谱仪以半制备方法制备了纯醛肟和酮肟, 并以此为标准品, 建立了测定湿法冶金 LIX984N 铜萃取剂产品中醛肟和酮肟的高效液相色谱(HPLC)分析方法。优化后的液相色谱仪操作条件如下: Chromatorex(迪玛)C18(300 mm×30 mm×10 μm)反相柱为半制备柱, ChromatorexC18(250 mm×4.6 mm×5 μm)反相柱为分析柱, 甲醇为流动相, 流动相流速为 1.0 mL/min, 柱温为室温, 紫外检测器波长为 254 nm。实验表明, 醛肟和酮肟均在质量浓度为 0.4 μg/mL~1.50 mg/mL 范围内与其对应的色谱峰面积呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.998。醛肟和酮肟的方法检出限分别为 0.12 和 0.15 μg/mL, 测定下限分别为 0.4 和 0.5 μg/mL。按照实验方法对 LIX984N 铜萃取剂样品中醛肟和酮肟进行测定, 结果的相对标准偏差(RSD, n=5)均小于 0.5%, 加标回收率为 94%~129%。

关键词: 高效液相色谱法; 铜萃取剂; 醛肟; 酮肟

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2016)10-0062-07

近年来, 铜湿法冶金工艺中广泛使用新型羟肟类铜萃取剂如 LIX984N, 羟肟类萃取剂按其成分的化学结构可分为羟醛肟和羟酮肟两类, 羟醛肟是指羟肟基由醛基缩合而得, 而羟酮肟是指羟肟基由酮基缩合而得, 市售 LIX984N 是由酮肟与醛肟按比例混合而成的。其主要成分为羟酮肟和羟醛肟, 对应化学名称分别为 5-壬基水杨醛肟和 5-壬基苯乙基酮肟^[1-2](以下分别简称为醛肟和酮肟)。目前国内铜湿法冶金工厂对 LIX984N 的质量判定只能采用测定其工业萃取性能的方法。醛肟和酮肟的含量直接决定其羟肟类铜萃取剂(以下简称铜萃取剂)的萃取性能状况, 因此建立简便可行的测定铜萃取剂中醛肟和酮肟含量的方法意义重大。

虽然采用高效液相色谱法测定醛类和酮类物质含量的文章较多^[3-14], 但这些物质与羟肟类铜萃取剂中醛肟和酮肟有较大的差别, 这些醛类和酮类有

相应的标准物质, 因此测定难度较低。于林华^[15]采用核磁共振谱(NMR)定性分析了羟肟类铜萃取剂的结构, 采用傅立叶变换红外光谱法(FTIR)判断其有何种化学键和官能团, 采用质谱(MS)分析测定了各物质的分子量和碎片特征; LIU^[16]采用气相色谱质谱(GC-MS)分析 LIX984N 的有效成分、稠环芳烃、降解产物 3 者的相对含量比。这些方法都没有直接测定铜萃取剂中醛肟和酮肟的含量。实验拟应用高效液相色谱仪测定 LIX984N 中醛肟和酮肟的含量, 用以指导羟肟类铜萃取剂的生产工艺控制 and 产品质量检测。由于国内外尚无醛肟和酮肟标准样品, 本文以 LIX984N 为原料采用高效液相色谱分离法通过半制备方法制备了纯醛肟和酮肟, 并以此为标准品, 建立了高效液相色谱法定量分析羟肟类铜萃取剂 LIX984N 中醛肟和酮肟的方法。结果表明, 实验方法的精密度和准确度均满足要求。

收稿日期: 2015-11-18

作者简介: 刘本发(1964—), 男, 高级工程师, 主要从事分析化学技术和管理工; E-mail: wshlbf@163.com

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

LC3000 高效液相色谱仪: 包括 P3000 系列高压分析/半制备泵(上海分析仪器有限公司)、UV3000UV/VIS 紫外检测器(190~700 nm)(北京创新通恒科技有限公司)、BCXTH3000 色谱工作站

软件(北京创新通恒科技有限公司); AL204 电子天平(梅特勒-托利多); 感量 0.1 mg。

醛肟和酮肟标准样品: 以 LIX984N(Henkel-Corporation)为原料通过色谱制备柱分离获得; 甲醇: 色谱纯。

1.2 液相色谱仪工作条件

液相色谱仪工作条件见表 1。

表 1 液相色谱仪工作条件

Table 1 Working condition of liquid chromatography

参数 Parameters	分析条件 Analysis conditions	半制备条件 Semi-preparation condition
色谱柱	250 mm×4.6 mm×5 μm Chromatorex(迪玛) C18 反相色谱柱	300 mm×30 mm×10 μm Chromatorex(迪玛) C18 反相色谱柱
柱温/℃	30	30
流动相	甲醇	甲醇
流速/(mL/min)	1.0	20
进样量/μL	20	100
检测器波长/nm	254	254

1.3 样品处理

用一次性针管取约 3 mL 样品, 再用有机系 0.45 μm 滤膜过滤, 准确称取约 25.0 mg 样品于 25 mL 棕色容量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 避光超声脱气 15 min, 进样测定。

1.4 实验方法

1.4.1 醛肟和酮肟标准溶液系列的制备

1.4.1.1 醛肟标准储备液和酮肟标准储备液的制备 移取 2.5 mL LIX984N 样品, 以甲醇稀释, 超声脱气 15 min 后定容至 100 mL 棕色容量瓶中。按表 1 拟定的液相色谱仪半制备工作条件, 用棕色试剂瓶分别承接保留时间为 25.0~27.0 min 的流动相(含醛肟的流动相)和 28.0~32.5 min 的流动相(含酮肟的流动相), 重复操作使承接的 2 种流动相每种至少有 500 mL。分别将此 2 种流动相分别采用旋转蒸发器蒸去大部分甲醇, 剩下的残余物质转入已称重的玻璃蒸发皿, 放入 65 °C 的真空干燥箱中直至完全除去甲醇后用电子天平称量, 25.0~27.0 min 的流动相干燥剩余物质为醛肟标准样品, 28.0~32.5 min 的流动相干燥剩余物质为酮肟标准样品。分别称取 0.500 0 g 醛肟标准样品或酮肟标准样品于 100 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇定容至刻度, 即获得质量浓度均为 5.00 mg/mL 的醛肟标准储备液和酮肟标准储备液, 密闭置于冰箱中保存备用。

1.4.1.2 醛肟标准储备液和酮肟标准储备液纯度的测定 按表 1 拟定的液相色谱仪工作分析条件, 对制备获得的醛肟标准储备液和酮肟标准储备液用

液相色谱仪测定其峰面积以确定其纯度, 结果表明醛肟及酮肟纯度均达 99% 以上。

1.4.1.3 醛肟和酮肟标准溶液系列的制备和贮藏 移取相应量半制备获得的醛肟标准储备液和酮肟标准储备液, 置于 25 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释成质量浓度范围在 0.10~1.00 mg/mL 之间的醛肟和酮肟标准溶液系列。避光超声脱气 15 min, 每次测定完成后贮藏于冰箱中。

1.4.2 分析样品的制备和测定

用一次性针管取约 3 mL LIX984N 试样, 以有机系 0.45 μm 滤膜过滤后, 准确称取约 20.0~25.0 mg 样品, 通过针头滴加进已经准确称量的 25 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 超声脱气 15 min。根据表 1 拟定的液相色谱仪工作分析条件, 待仪器稳定后, 连续注入数针醛肟和酮肟两种物质的标准样品溶液, 直至相邻醛肟(或酮肟)峰面积相对变化小于 1.0% 后, 按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行分析。

1.4.3 结果计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标准样品溶液中醛肟(或酮肟)的峰面积进行平均。试样中醛肟(或酮肟)的质量分数(w)按式(1)计算。

$$w = \frac{A_2 \times C_1 \times K}{A_1 \times C_2} \quad (1)$$

式中: A_1 为标样溶液中醛肟(或酮肟)峰面积的平均值; A_2 为试样溶液中醛肟(或酮肟)峰面积的平均值; C_1 为标样溶液中醛肟(或酮肟)的质量浓度,

mg/mL; C_2 为试样溶液的质量浓度, mg/mL; K 为标样溶液中醛肟(或酮肟)的纯度。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件试验

2.1.1 流动相

实验采用的是反相色谱法测定,其常用的流动相有乙腈、甲醇、四氢呋喃和超纯水等,有时需加入一些 pH 调节剂。在流动相流速为 1.00 mL/min,柱温为室温条件下,选择 LIX984N 为试样(浓度为 1 mg/mL,下同),主要考察了方便易得的甲醇、乙腈、水、磷酸等流动相的适应性和分离效果,见表 2。

表 2 不同流动相对醛肟和酮肟的分离效果

Table 2 Separation effect of aldoxime and ketoxime with different mobile phase

流动相 Mobile phase	醛肟 Aldoxime		酮肟 Ketoxime		峰分离度 Peak resolution
	保留时间 Retention time/min	峰面积 Peak area	保留时间 Retention time/ min	峰面积 Peak area	
100%甲醇(体积比,下同)	4.38	4.145×10^6	4.85	4.860×10^6	1.01
100%甲醇-2 mmol/L 磷酸	4.27	3.254×10^6	4.71	4.922×10^6	0.98
80%甲醇-20%水	27.48	3.576×10^6	38.15	3.944×10^6	2.21
70%甲醇-30%乙腈	35.00	2.014×10^7	37.91	2.190×10^7	1.24
50%甲醇-50%乙腈	27.81	1.476×10^7	30.49	1.872×10^7	1.30
100%乙腈	14.12	5.542×10^6	15.97	9.615×10^6	1.38

从表 2 可以看出:采用上述流动相进行分离时,峰的分度基本都接近或大于 1.0,这说明采用这些流动相均能将醛肟和酮肟有效分离;采用 80%甲醇-20%水、70%甲醇-30%乙腈、50%甲醇-50%乙腈为流动相时,醛肟和酮肟的保留时间均较大,说明这些流动相不宜被洗脱;以 100%乙腈为流动相时,虽然醛肟和酮肟色谱峰的分度较好,峰面积也较高,但其具有毒性较大、洗脱效果较差的缺点;采用 100%甲醇-2 mmol/L 磷酸、100%甲醇为流动相时,峰分度、保留时间都较为合适。从色谱分析操作时间、清洗简便、流动相不需配制和回收利用等方面

综合考虑,选用 100%甲醇为流动相。

2.1.2 流动相流速

固定其他实验条件,改变流动相的流速,以 LIX984N 为试样对醛肟和酮肟的色谱行为进行考察,不同流速的高效液相色谱结果见表 3。从表 3 可以看出:当流动相流速在 0.5~1.5 mL/min 范围内时,峰面积随着流动相流速的增加而逐渐降低,保留时间由长变短,峰分度变化不明显。实验使用的色谱柱内径为 4.6 mm,流速在 1.0 mL/min 左右柱效最佳,结合保留时间等因素,实验选择流动相流速为 1.0 mL/min。

表 3 不同流速的高效液相色谱结果

Table 3 Results of high performance liquid chromatography with different flow rates

流速 Flow rate/ (mL/min)	醛肟 Aldoxime		酮肟 Ketoxime		峰分离度 Peak resolution
	保留时间 Retention time/min	峰面积 Peak area	保留时间 Retention time/min	峰面积 Peak area	
0.5	8.77	8.311×10^6	9.72	9.755×10^6	1.04
0.8	5.48	5.357×10^6	6.07	6.227×10^6	1.03
1.0	4.38	4.146×10^6	4.85	4.860×10^6	1.01
1.5	2.93	2.931×10^6	3.25	3.434×10^6	0.97

2.1.3 柱温试验

柱温高可加快分离过程,但分辨率可能下降^[17];柱温低分辨率提高,但分离过程时间加长。固定其他实验条件,在 25~50 °C 范围内改变柱温,以 LIX984N 为试样考察了柱温对醛肟和酮肟色谱行为的影响,结果见表 4。从表 4 可以看出:柱温对峰面积、保留时间、峰分度的影响均不大。考虑到

室温下操作较为方便,因此,实验选择室温做柱温。

2.2 测定波长

选取按照实验方法制备的醛肟标准样品或酮肟标准样品,按 1.3 样品处理操作,分别配制成质量浓度为 1.00 mg/mL 的甲醇溶液。采用紫外分光光度计于 190~340 nm 之间进行扫描,所得吸收光谱图见图 1。图 1 表明:醛肟、酮肟在 240 nm 附近有最

大吸收; 甲醇最大吸光处的波长在 200.8 nm。考虑到待测组分在测定波长处应有较高灵敏的吸收, 而

流动相在测定波长的吸收应尽可能小以避免干扰待测组分的测定, 实验选择 254 nm 作为测定波长。

表 4 不同柱温下的高效液相色谱结果

Table 4 Results of HPLC under different column temperature

柱温 Column temperature/°C	醛肟 Aldoxime		酮肟 Ketoxime		峰分离度 Peak resolution
	保留时间 Retention time/min	峰面积 Peak area	保留时间 Retention time/min	峰面积 Peak area	
25	4.38	4.145×10^6	4.85	4.860×10^6	1.01
40	4.23	4.196×10^6	4.65	5.141×10^6	0.96
50	4.11	3.999×10^6	4.48	5.088×10^6	0.92

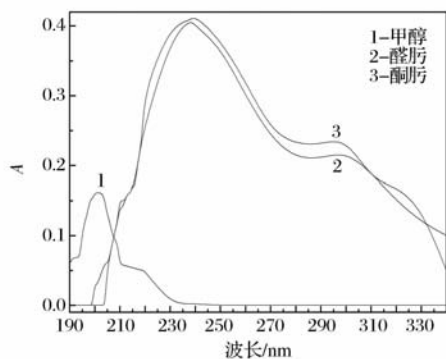


图 1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

2.3 醛肟或酮肟峰的定性判定

醛肟合成分缩合、氧化水解、蒸馏、脞化 4 个步骤; 酮肟合成分脂化、水解重排、蒸馏、脞化 4 个步骤。由于国内外尚无醛肟和酮肟标准样品, 故只好寻找与醛肟和酮肟主要官能团一致的相似物质来对醛肟或酮肟的峰进行验证。LIU^[16] 对 LIX984N 进行 GC-MS 分析, 证明 LIX984N 中的醛肟是 5-壬基水杨醛肟, 酮肟为 2-羟基-5-壬基苯乙基酮肟。而某公司生产的醛肟为 5-壬基水杨醛肟, 酮肟为 2-羟基-5-壬基-乙基苯甲酮肟, 与 LIX984N 中的醛肟和酮肟分别对比发现, 其醛肟为 5-壬基水杨醛肟是相同的; 2-羟基-5-壬基-乙基苯甲酮肟与 5-壬基苯乙基酮肟相比, 其主要化学官能团相同, 只是取代基上饱和碳原子个数相差 1 个, 因此在选定的实验操作条件下, 选用某公司生产的 5-壬基水杨醛肟和 2-羟基-5-壬基羟酮肟进行色谱分析, 以对 LIX984N 色谱图中的酮肟和醛肟峰进行定性判定。

2.3.1 液相色谱峰的保留时间对比

在拟定的高效液相色谱分析条件下, 选取 LIX984N 试样直接用分析柱进行分析。结果表明, 获得的色谱图有保留时间为 4.38 min 和 4.85 min 两个峰面积很大的色谱峰 (见图 2), 按保留时间的

先后顺序分别编为 1 号峰和 2 号峰, 其他均为峰强度特别小的杂质峰。准确称取 25 mg 某公司的 5-壬基水杨醛肟试样, 以甲醇为溶剂按“1.3 样品处理”操作配制成质量浓度为 1.00 mg/mL 的试验溶液, 参照表 1 拟定的色谱分析操作条件进行测定, 所得色谱图见图 3。

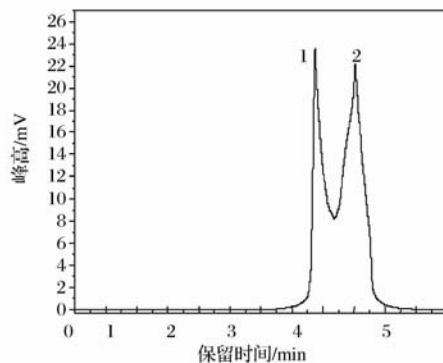


图 2 LIX984N 的液相色谱图

Fig. 2 Liquid chromatogram of LIX984N

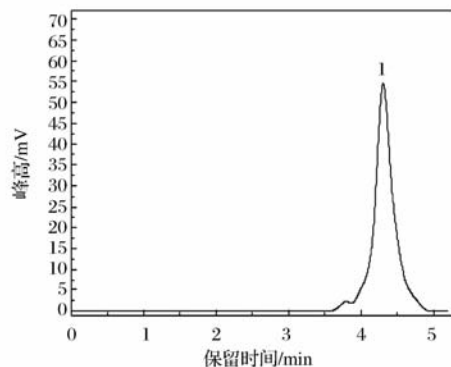


图 3 5-壬基水杨醛肟液相色谱图

Fig. 3 Liquid chromatogram of 5-nonyl salicylaldoxime

从图 3 可以看出: 某公司的 5-壬基水杨醛肟色谱峰的保留时间约为 4.35 min, 与图 2 的 LIX984N 的 1 号峰的保留时间 4.38 min 基本一致, 这说明 LIX984N 的 1 号峰物质与某公司的 5-壬基水杨醛

肟为同类或同种物质,保留时间的差异可能是由仪器和操作误差造成的。同理将某公司生产的 2-羟基-5-壬基-乙基苯甲酮肟按表 1 拟定的色谱分析操作条件进行测定,结果发现,2-羟基-5-壬基-乙基苯甲酮肟色谱峰的保留时间约为 4.93 min,与 LIX984N 试样的 2 号峰的保留时间 4.85 min 基本一致,结合前述内容说明 LIX984N 试样的 2 号峰物质与 2-羟基-5-壬基-乙基苯甲酮肟为同类物质。综上所述,可以基本判定图 2 中 1 号峰为醛肟峰,2 号峰为酮肟峰。

2.3.2 已知物加入法判定

移取按照 1.4.1.1 制备的 1.5 mL 醛肟标准储备液于已经准确称量的 25 mL 棕色容量瓶中,再准确加入约 7.5 mg 某公司生产的 5-壬基水杨醛肟试样,用甲醇稀释至刻度,配制成上述两种物质质量浓度均为 0.30 mg/mL 的试样溶液,按“1.3 样品处理”操作,参照表 1 拟定的色谱分析操作条件进行测定,谱图见图 4。

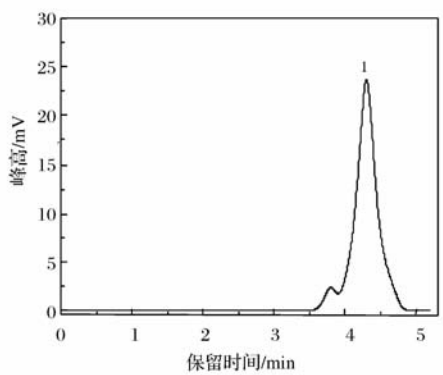


图 4 0.3 mg/mL 醛肟-0.3 mg/mL 5-壬基水杨醛肟的液相色谱图

Fig. 4 Liquid chromatogram of 0.3 mg/mL aldehyde-0.3 mg/mL 5-nonyl salicylaldoxime

从图 4 可以看出:用 LIX984N 萃取剂半制备获得的醛肟标准储备液与 5-壬基水杨醛肟叠加在一起,从峰面积有增加效应这一现象可以进一步认定该峰与已知物质为同一物质。酮肟与醛肟都具有 $-C(OH)-C=C-NOH$ 结构,主要官能团是羟基和肟基,它们的区别在于醛肟碳原子上接的是氢原子而酮肟碳原子上接的是烷基。所以酮肟在拟定的条件下与醛肟有相同的色谱行为,只是保留时间不同,此处不再重复论述。

2.4 采用半制备柱获得的色谱图

按 1.4.1 方法对 LIX984N 试样以甲醇稀释,超声脱气 15 min 后定容。使用半制备色谱系统,按表

1 液相色谱仪半制备工作条件操作,获得 LIX984N 的半制备色谱图见图 5。

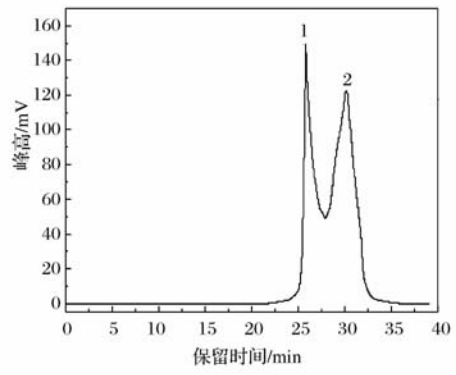


图 5 LIX984N 半制备谱图

Fig. 5 Semi-preparation spectrum of LIX984N

图 5 中 1 号峰为醛肟峰,2 号峰为酮肟峰,由于半制备柱和分析柱填料的粒度、柱子的直径等不一致,同一组分的相同组分在这 2 种柱子上的保留时间是不同的,相同组分在分析柱的保留时间要比制备柱短。重复承接 1 号峰流出的时间区间的流动相经蒸去甲醇获得纯醛肟做为标准品;重复承接 2 号峰流出的时间区间的流动相经蒸去甲醇获得纯酮肟做为标准品。在实践中没有醛肟和酮肟标准品的情况下,实验按以上方法制备醛肟和酮肟标准品,再以甲醇溶解为所需浓度的标准溶液。

2.5 醛肟和酮肟的校准曲线

利用 LIX984N 半制备获得的醛肟和酮肟标准品的标准溶液,分别配制成醛肟和的酮肟混合标准溶液系列,按拟定的色谱分析条件测量峰面积,绘制定量分析校准曲线,考察其线性范围和相关系数。结果表明,醛肟和酮肟均在质量浓度范围为 $0.4 \mu\text{g/mL} \sim 1.50 \text{ mg/mL}$ 范围内与其对应的色谱峰面积呈良好的线性关系。其中:醛肟的线性方程为 $Y=1\ 332\ X-23\ 310$,相关系数为 0.998 5;酮肟的线性方程为 $Y=9\ 283.9\ X-58\ 198$,相关系数为 0.998 9。按照基线噪音的 3 倍计算醛肟和酮肟的方法检出限分别为 0.12 和 $0.15 \mu\text{g/mL}$,以方法检出限的 3.33 倍计算醛肟和酮肟的方法测定下限分别为 0.4 和 $0.5 \mu\text{g/mL}$ 。

2.6 加标回收试验

选取 2 个不同的 LIX984N 试样,按照实验方法对醛肟和酮肟进行重复测定,并分别加入不同量的醛肟和酮肟标准溶液进行加标回收试验,结果见表 5。

2.7 精密度和重现性

准确称取约 25 mg 的 2 个 LIX984N 试样于已

表 5 加标回收试验结果
Table 5 Results of recovery test

样品 Sample	醛肟 Aldoxime				酮肟 Ketoxime			
	测定值 Found w/%	加标量 Added w/%	测得总量 Total found w/%	回收率 Recovery/ %	测定值 Found w/%	加标量 Added w/%	测得总量 Total found w/%	回收率 Recovery/ %
1	30.5	13.1	41.1	94	39.9	10.7	65.2	129
		22.5	52.3	97		34.9	76.4	102
		33.7	64.6	101		64.2	108.2	104
2	27.0	9.6	43.3	118	17.6	18.2	41.2	115
		18.0	50.7	113		26.4	46.9	107

经准确称量的 25 mL 棕色容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 超声脱气 15 min, 备用, 拟配制 LIX984N 质量浓度分别为 1.0 mg/mL 左右的样品溶液。按照

实验方法重复测定两个样品溶液中醛肟和酮肟的含量各 5 次, 对测定结果进行统计分析, 测定值及相对标准偏差(RSD)见表 6。

表 6 LIX984N 铜萃取剂试样中醛肟和酮肟的测定结果

Table 6 Determination results of aldoxime and ketoxime in LIX984N copper extracting agent samples

样品 Sample	醛肟含量 Aldoxime content w/%		相对标准偏差 RSD/%	酮肟含量 Ketoxime content w/%		相对标准偏差 RSD/%
1	29.94, 30.20, 30.06, 30.04, 29.93		0.11	25.05, 25.39, 25.32, 25.35, 25.39		0.14
2	44.84, 45.65, 46.06, 45.47, 45.69		0.45	19.31, 19.55, 19.72, 19.56, 19.56		0.15

参考文献:

- [1] 裴世红, 谢瑞丽, 金猛, 等. 湿法炼铜常用的萃取剂[J]. 当代化工, 2009, 38(1): 78-82.
PEI Shi-hong, XIE Rui-li, JIN Meng, et al. Extractants in copper hydrometallurgy[J]. Contemporary Chemical Industry, 2009, 38(1): 78-82.
- [2] 彭钦华, 陈述一, 李绍民, 等. 铜萃取剂 BK992 和 LIX984 的性能研究[J]. 有色冶金: 冶炼部分, 2002(5): 18-20.
PENG Qin-hua, CHEN Shu-yi, LI Shao-min, et al. Properties study on copper extractant BK992 and LIX984 [J]. Nonferrous Metals; Extractive Metallurgy, 2002 (5): 18-20.
- [3] 黄荣华, 张捷. 香加皮中 4-甲氧基水杨醛含量测定方法的改进[J]. 西北药学杂志 (Northwest Pharmaceutical Journal), 2008, 23(3): 149-151.
- [4] 任信荣, 邵可声, 唐孝炎. 高效液相色谱法测定水杨酸及其羟基化产物[J]. 色谱, 2001, 19(2): 503-504.
REN Xin-rong, SHAO Ke-sheng, TANG Xiao-yan. Determination of salicylic acid and its hydroxylated products using high performance liquid chromatography and fluorescence detection[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2001, 19(2): 503-504.
- [5] 张丽. 高效液相色谱法分析空气污染物中的醛和酮[J]. 环境科技, 2011, 24(z2): 60-62.
ZHANG Li. Determination of aldehydes and ketones in air pollutants by HPLC[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 24(z2): 60-62.
- [6] 安彩秀, 刘金巍, 王磊. 反相高效液相色谱法测定水中醛酮类化合物[J]. 分析实验室 (Chinese Journal of Analysis Laboratory), 2010, 29(s1): 371-374.
- [7] 纪然, 阮虹. 液相色谱法测定空气中 17 种醛酮类化合物[J]. 化工环保, 2009, 29(2): 188-192.
JI Ran, RUAN Hong. Determination of 17 aldehydes and ketones in air by HPLC[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(2): 188-192.
- [8] Waters 公司北京实验室. 利用 WatersSep-Pak 小柱提取空气及饮用水中的甲醛及其他醛酮类污染物[J]. 环境化学 (Environmental Chemistry), 2001, 20(3): 297-298.
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004: 679-682.
- [10] 周志军, 刘应希, 曾俊宁. 空气中 13 种醛酮类有机污染物的高效液相色谱同时测定法[J]. 环境与健康杂志, 2005, 22(4): 297-299.
ZHOU Zhi-jun, LIU Ying-xi, ZENG Jun-ning. Determination of 13 kinds of aldehyde and ketone pollutants of indoor air by HPLC at one time[J]. Journal of Environment and Health, 2005, 22(4): 297-299.
- [11] 曾红艳, 段正康, 陈韩志, 等. 高效液相色谱法测定 2, 6-二甲基吡喃酮和乙酰丙酮的含量[J]. 分析化学, 2011, 39(3): 382-386.
ZENG Hong-yan, DUAN Zheng-kang, CHEN Han-zhi, et al. Determination of 2, 6-dimethyl-gamma-pyrone and acetylacetone by high performance liquid chromatogra-

- phy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(3): 382-386.
- [12] 刘文光, 李云芝, 石瑞常, 等. 高效液相色谱法测定蚕用异噻唑啉酮溶液含量[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(32): 15667-15668.
- LIU Wen-guang, LI Yun-zhi, SHI Rui-chang, et al. Determination of lisothiazolonesolution content for silkworm by RP-HPLC[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(32): 15667-15668.
- [13] 李喆宇, 张春然, 王宇驰, 等. 高效液相色谱法测定帕潘立酮的含量及有关物质[J]. *中国抗生素杂志*, 2013, 38(2): 125-129.
- LI Zhe-yu, ZHANG Chun-ran, WANG Yu-chi, et al. Determination of related substances and content of paliperidone by HPLC[J]. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2013, 38(2): 125-129.
- [14] 陈文利, 欧阳贻德, 李蕾, 等. 高效液相色谱法测定废水中水杨酸及相关物质的含量[J]. *分析科学学报*, 2003, 19(3): 297-298.
- CHEN Wen-Li, OUYANG Yi-de, LI Lei, et al. Determination of salicylic acid and its correlation compound using high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Analytical Science*, 2003, 19(3): 297-298.
- [15] 于林华. 新型羟肟类萃取剂的分子设计合成与性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [16] LIU Xiao-rong. Degradation of Lix984N and its effect on interfacial emulsion[J]. *Journal of Central South University of Technology(English Edition)*, 2006, 13(6): 668-672.
- [17] 邹汉法, 张玉峰, 卢佩章. 高效液相色谱法[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 361-390.
- [18] 成洪达, 李彤, 张维冰. 温度对高效液相色谱分离性能的影响[J]. *现代科学仪器*, 2006(5): 74-78.
- CHENG Hong-da, LI Tong, ZHANG Wei-bing. Influence of temperature on separation behaviors of HPLC [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006(5): 74-78.

Determination of aldoxime and ketoxime in hydroxyoxime copper extractant of hydrometallurgy LIX984N by high performance liquid chromatography

LIU Ben-fa¹, LIU Hai-bo²

(1. Guizhou Zijin Mining Co., Ltd., Xingyi 562200, China;

2. Xiamen Zijin Mining & Metallurgy Technology Co., Ltd., Xiamen 361101, China)

Abstract: The content of aldoxime and ketoxime directly decided the extraction performance of hydroxyoxime copper extractants (hereinafter referred to as copper extractants). Therefore, it was meaningful to establish a simple and feasible method for the determination of aldoxime and ketoxime contents in LIX984N copper extractants. Since there were no certified reference materials of aldoxime and ketoxime, the pure aldoxime and ketoxime were prepared by semi-preparation method of liquid chromatography using LIX984N as material, which was then used as standard sample. The analysis method of aldoxime and ketoxime in hydrometallurgy LIX984N copper extractants by high performance liquid chromatography (HPLC) was established. The optimized HPLC parameters were as follows: the Chromatorex C18 (300 mm×30 mm×10 μm) reversed-phase column was used as semi-preparation column; the Chromatorex C18 (250 mm×4.6 mm×5 μm) reversed-phase column was used as analytical column; the mobile phase was methanol with flow velocity of 1.0 mL/min; the column temperature was room temperature; the wavelength of ultraviolet detector was 254 nm. The results showed that the mass concentration of aldoxime and ketoxime in range of 0.4 μg/mL-1.50 mg/mL had good linear relationship to the corresponding chromatographic peak area. The correlation coefficients were higher than 0.998. The detection limit of aldoxime and ketoxime was 0.12 and 0.15 μg/mL, and the low limit of determination was 0.4 and 0.5 μg/mL, respectively. The content of aldoxime and ketoxime in LIX984N copper extractant samples was determined according to the experimental method. The relative standard deviations (RSD, n=5) were less than 0.5%. The recoveries were between 94% and 129%.

Key words: high performance liquid chromatography; copper extractant; aldoxime; ketoxime