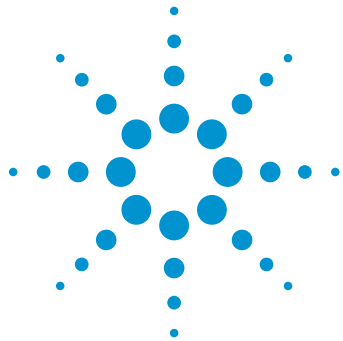




采用 Poroshell SB-C18 快速分析精对苯二甲酸母液中的 8 种芳香羧酸

应用简报

作者

杨新磊
安捷伦科技(中国)公司

摘要

本文采用 Agilent Infinity 1260 四元系统结合表面多孔层色谱柱 Poroshell SB-C18 分析了精对苯二甲酸母液中的 8 种芳香羧酸（偏苯三酸、羟甲基苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、4-羧基苯甲醛、甲苯二甲酸、苯甲酸和对甲基苯甲酸）。8 种芳香羧酸分离度良好且不受 PTA 母液中的其他杂质干扰，一次样品分析只需 13 分钟即可完成。连续 6 针进样，8 种芳香羧酸峰面积 $RSD\% \leq 0.18\%$ ，保留时间 $RSD\% \leq 0.05\%$ 。实验证明，该方法可用于 PTA 母液中芳香羧酸的常规检测。



Agilent Technologies

引言

精对苯二甲酸 (PTA) 是生产合成树脂、涤纶纤维等产品的重要原料。PTA 中的对甲基苯甲酸 (p-TOL) 和 4-羧基苯甲醛 (4-CBA) 常作为重要控制指标来反映产品质量^[1]，因为两者均会引起侧链反应，是聚合物链的终止剂，使聚合产品的相对分子量降低，影响其质量及特性粘度。然而，受生产工艺和原料纯度的影响，在 PTA 生成过程中会产生更多的杂质，芳香羧酸便是主要部分。PTA 母液中各种芳香羧酸的含量不仅可以直接反应出对二甲苯氧化过程配料比和原料纯度的问题，还可以为后续的加氢精制过程提供参考依据。

随着全球对 PTA 需求量的不断增加，为控制最终 PTA 产品的合格率，降低生产成本，PTA 母液中各种芳香羧酸的检测也日益受到 PTA 生产企业的关注。HPLC 作为实验室常规分析工具是 PTA 母液中芳香羧酸检测的有力工具^[1-4]，本文采用反相高效液相色谱 (RP-HPLC)，结合 Poroshell SB-C18 色谱柱开发了 8 种芳香羧酸的快速分析并成功用于 PTA 母液分析。

实验部分

仪器

Agilent 1260 Infinity 四元 UHPLC 系统，包含四元泵 (G1311B，内置四通道脱气机)、自动进样器 (G1329B)、柱温箱 (G1316A)、二极管阵列检测器 (G4212B)、色谱软件 (OpenLab CDS ChemStation Edition, C.01.03)。

标准溶液

单标储备液

准确称量各芳香羧酸 50 mg 分别置于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mL 1% 氨水，用 MeOH/H₂O (10/90, V/V) 定容至 50 mL，即得 1 mg/mL 各单标储备液。

HPLC 条件

表 1. UHPLC 条件

参数	数值	
色谱柱	Agilent Poroshell 120 SB-C18, 3.0 × 100 mm, 2.7 μm	
柱温	40 °C	
检测波长	240 nm (4 nm)/Ref 360 nm (40 nm)	
流动相 A	0.1 % TFA 水溶液	
流动相 B	MeOH	
流速	0.8 mL/min	
进样量	2 μL	
梯度表	时间 (min)	B %
	0	10
	4	30
	7	60
	10	60
后运行	3 min	

混标溶液

准确移取各单标储备液 2.5 mL 于 100 mL 容量瓶，以 MeOH/H₂O (10/90, V/V) 定容至 100 mL，摇匀，即得 25 μg/mL 混标溶液。

样品制备

取样品溶液用 0.45 μm PTFE 滤膜过滤后，取 1 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 2 mL 1% 氨水，再用 MeOH/H₂O (10/90, V/V) 定容至 100 mL，摇匀，取该溶液过 0.22 μm PTFE 滤膜后，待测。相当于样品稀释 100 倍。

结果与讨论

流动相的选择

8 种芳香羧酸：偏苯三酸 (TMLA)、羟甲基苯甲酸 (HMBA)、邻苯二甲酸 (OA)、对苯二甲酸 (TA)、4-羧基苯甲醛 (4-CBA)、间苯二甲酸 (IA)、苯甲酸 (BA) 和对甲基苯甲酸 (p-TOL) 均为酸性化合物，酸性流动相更利于各化合物的保留和分离度的调节。不同酸性流动相对 8 种芳香羧酸的保留和分离如图 1 所示，0.1% 磷酸（体积比）水溶液 pH 约为 2.3，0.1% 甲酸水溶液 pH 约为 2.7，0.1% 三氟乙酸水溶液 pH 约为 2.0，具体色谱条件参考图 1 标注。从图 1 可以看出，2.0 < pH < 2.7 时 8 种芳香羧酸的出峰顺序无变化，但对个别化合物峰型和分离度影响较大。TMLA 在 0.1% 甲酸体系中出现双头峰，可能是该体系下流动相 pH 偏高不足以抑制 TMLA 的电离，导致 TMLA 存在不同电离状态。OA 在 0.1% 磷酸体系和 0.1% 甲酸体系中拖尾较严重，4-CBA 在 0.1% 甲酸体系中略有前伸。另外，OA 峰在 0.1% 甲酸体系中与前一个峰 (HMBA) 分离度不及磷酸体系和三氟乙酸体系好。综合考虑各峰峰型以及分离度，选择 0.1% 三氟乙酸水溶液为方法流动相。

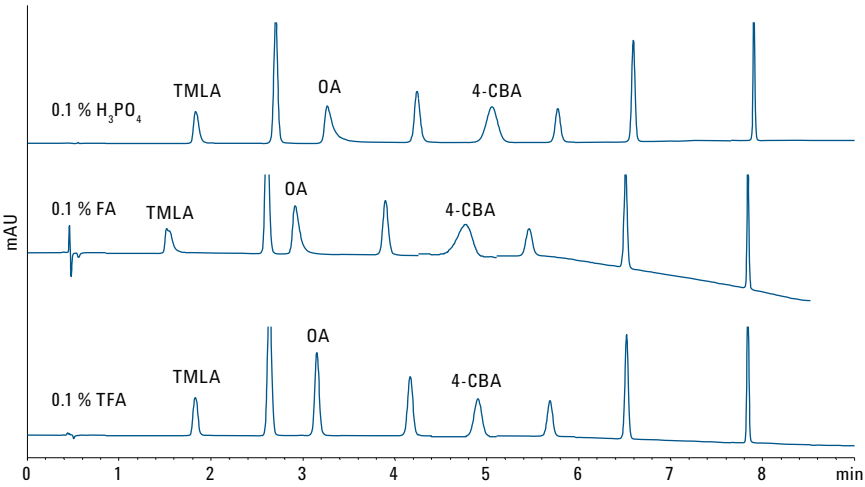


图 1. 8 种芳香羧酸（浓度：25 μg/mL）在不同酸性条件下的峰型

图 1 中的色谱条件		
色谱条件	Agilent Poroshell SB-C18 (3.0 × 100 mm, 2.7 μm)	
流速	1.0 mL/min	
柱温	50 °C	
检测波长	230 nm	
进样量	1 μL	
流动相 A	不同浓度酸溶液（如图标注）	
流动相 B	甲醇	
梯度表	时间 (min)	% B
	0	10
	4	15
	7	60
	9	60
后运行	3 min	

柱温、流速和检测波长的选择

虽然 8 种芳香羧酸的最大吸收波长各不相同（如图 2 所示），但通过测定发现 8 种芳香羧酸在 PTA 母液中均有较高含量，为简化方法将检测波长设定为 240 nm。同时，为保证方法的运行不受仪器耐压的限制以及

尽可能延长色谱柱使用寿命，将柱温设定为 40 °C，流速设为 0.8 mL/min。另外，实验选择了具有高柱效低压的表面多孔型色谱柱 Poroshell 120 SB-C18 作为分析柱。最终方法参考“HPLC 条件”，该条件下产生最大压力约 380 bar。

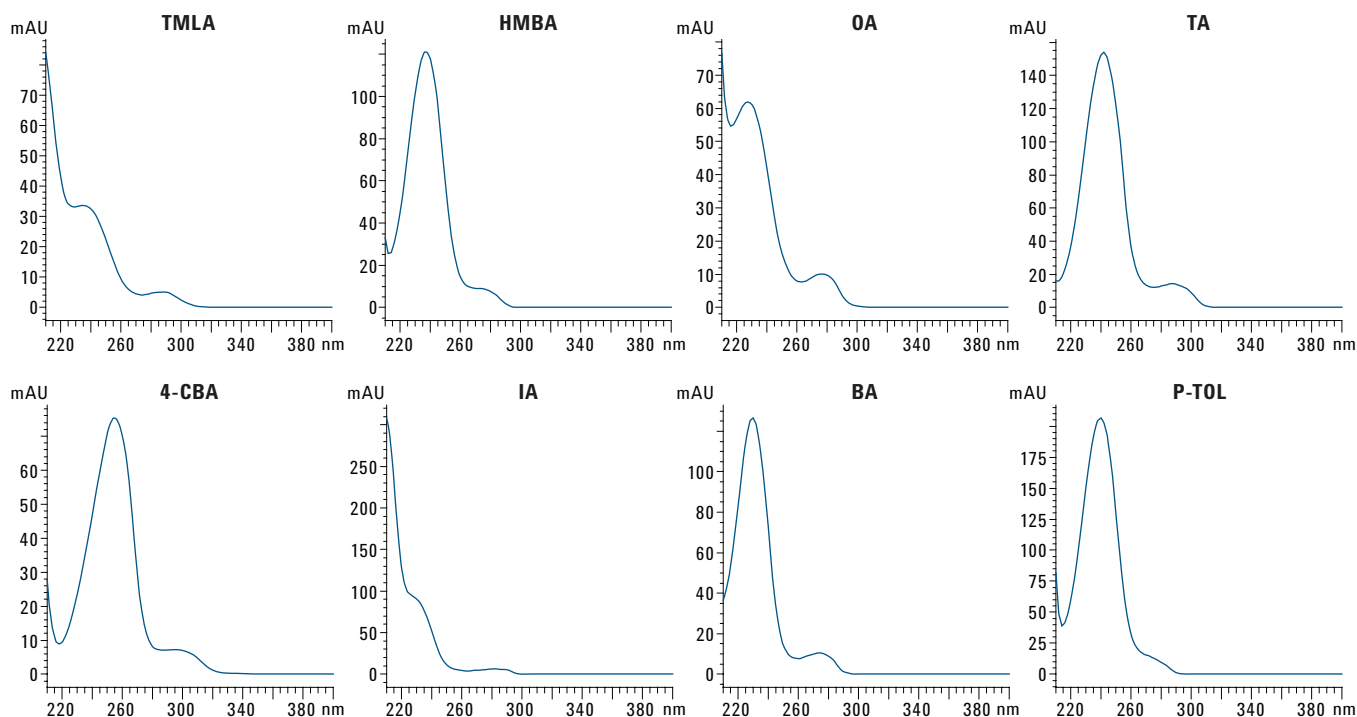


图 2.8 种芳香羧酸的紫外吸收光谱图

方法重现性

参考上述优化后的色谱条件，以 25 µg/mL 的混标溶液连续进样 6 此，得到 8 种芳香羧酸的峰面积和保留时间重现性如表 1 所示，可以看出 8 种化合物峰面积 RSD% ≤ 0.18%，保留时间 RSD ≤ 0.05%。

样品分析

参考“样品制备”方法得到样品溶液进样后如图 3 所示，从图中可以发现 PTA 母液中其他杂质不干扰 8 种待测芳香羧酸，表明该方法可适用于 PTA 母液中 TMLA、HMBA、OA、TA、4-CBA、IA、BA 和 p-TOL 8 种组分的测定。

表 2. 连续 6 次进样 8 种芳香羧酸峰面积和保留时间的重现性

精密度	TMLA	HMBA	OA	TA	4-CBA	IA	BA	p-TOL
保留时间 (RSD, %)	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01
峰面积 (RSD, %)	0.18	0.16	0.11	0.12	0.13	0.13	0.12	0.09

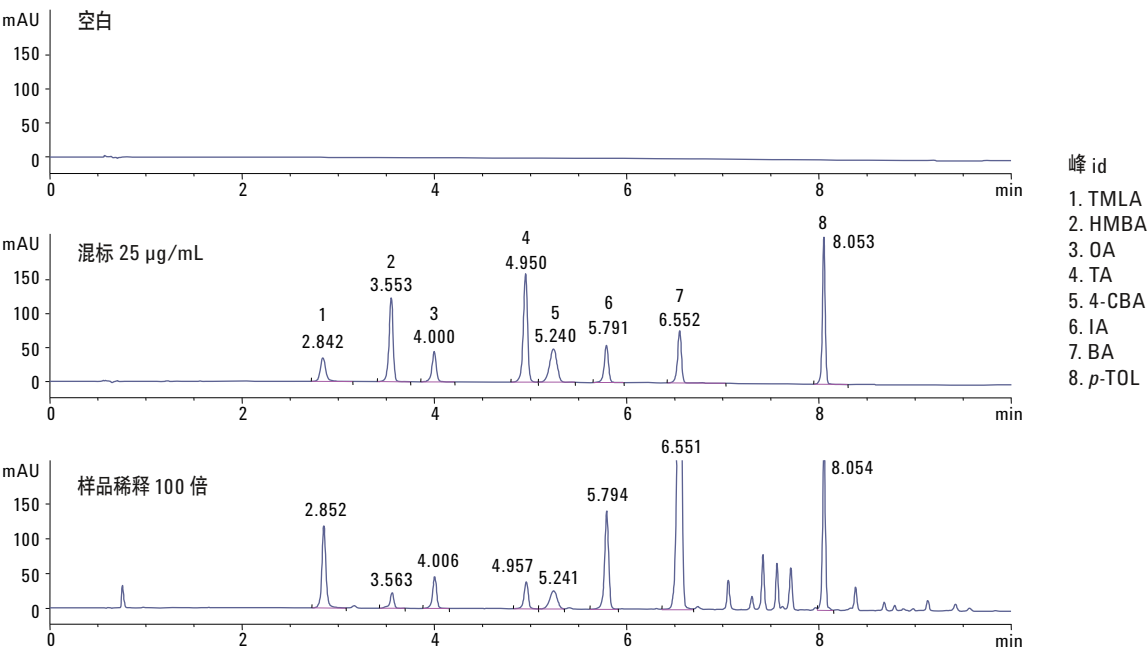


图 3. 样品溶液、混标和空白的色谱叠加图

结论

芳香羧酸作为 PTA 母液中的主要成分，各组分含量在一定程度上可以直接反映对二甲苯反应液的氧化过程。本文采用 HPLC 结合表面多孔层色谱柱 Poroshell SB-C18 建立了 8 种芳香羧酸的快速测定方法并成功用于 PTA 母液测定，样品中其他组分不干扰测定。另外，芳香羧酸作为一类难降解物质，在 PTA 工业废水中广泛存在，其含量高低直接影响废水处理流程，本文方法对 8 种常见芳香羧酸分离度良好，在 PTA 工业废水监测中也具有一定应用前景。

参考文献

1. ASTM D7884-2013, 用反相高效液相色谱法测定精对苯二甲酸中对甲酰基苯甲酸和对甲苯甲酸的试验方法
2. 李邦, 韩仿。高效液相色谱法同时测定精对苯二甲酸精制残渣中的八组分, *精细石油化工*, **2005**(5): 67-69
3. 刘创基, 杜振霞。超高效液相色谱紫外法检测对苯二甲酸生产废水中的芳香羧酸, *北京化工大学学报*, **2009**(39): 29-32
4. Na Yuan, Jun-Qin Qiao, and Hong-Zhen Lian, "Simultaneous Determination of Nine Related Substances in p-Phthalic Acid Residue by RP-HPLC", *Journal of Chromatographic Science*, (50): 410-413, **2012**.

安捷伦科技大学:

<http://www.lsca-china.com.cn/agilent>

浏览和订阅 Access Agilent 电子期刊:

www.agilent.com/chem/accessagilent-cn

www.agilent.com

本文信息如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2013
2013 年 10 月 1 日, 中国印刷
5991-3071CHCN



Agilent Technologies