

分析测试

气相-液相色谱联合分析偏三甲苯氧化产物

马子涛¹, 唐明远¹, 柯伯留², 汪沛能², 王琪^{1*}, 崔鹏¹

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 先进催化材料与反应工程安徽省重点实验室, 安徽合肥 230009;

2. 安徽泰达新材料股份有限公司, 安徽黄山 245061)

摘要: 针对偏三甲苯氧化过程中产物复杂、分析困难的问题, 开展了气相色谱-液相色谱联合分析方法研究。使用岛津 GC-2014C 气相色谱仪, 采用 SE-54 色谱柱 (0.32 mm×30 m, 薄膜厚度 0.25 μm), 氢火焰离子化检测器, 定量分析其中低沸点产物 (偏三甲苯、醇、醛以及甲基羧酸产物等); 使用安捷伦 Agilent-1200 液相色谱仪, 采用 C₁₈ 色谱柱 (5 mm×250 mm, 粒度 5 μm), 以甲醇-水为二元流动相, 分析高沸点产物 (均苯四甲酸、偏苯三甲酸及苯二甲酸等)。通过标准曲线方法获得相对摩尔校正因子, 并以 4-甲基邻苯二甲酸 (在气相色谱和液相色谱均出峰) 作为桥梁物质将 2 种分析方法关联, 实现产物的定量分析。准确度实验表明分析误差均小于 1.0%。

关键词: 气相色谱; 液相色谱; 偏三甲苯; 氧化产物; 定量分析

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)03-0240-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.043

Analysis on oxidation products of 1,2,4-trimethylbenzene by GC and HPLC jointly

MA Zi-tao¹, TANG Ming-yuan¹, KE Bo-liu², WANG Pei-neng², WANG Qi^{1*}, CUI Peng¹

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Anhui Taida New Materials Co., Ltd., Huangshan 245061, China)

Abstract: A gas chromatography-liquid chromatography combined analysis method is developed to address the complexity and analytical challenges in the oxidation process of 1,2,4-trimethylbenzene. A Shimadzu GC-2014C gas chromatographic instrument equipped with an SE-54 column (0.32 mm×30 m, a film thickness of 0.25 μm) and a hydrogen flame ionization detector are used to quantitatively detect the low-boiling point products such as 1,2,4-trimethylbenzene, alcohols, aldehydes, and carboxylic acid derivatives. An Agilent-1200 liquid chromatography system with a C₁₈ column (5 mm×250 mm, a particle size of 5 μm), and a binary mobile phase of methanol-water are employed to detect the high-boiling point products, including 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid, 1,2,4-trimellitic acid, and terephthalic acid. Relative molar correction factors are obtained through using the standard curve method. 4-Methylphthalic acid, which exports peaks at both gas and liquid chromatography, is served as a bridging substance to correlate the two analysis methods for quantitative analysis of the products. Accuracy experiments demonstrate that the analysis errors are all below 1.0%.

Key words: GC; HPLC; 1,2,4-trimethylbenzene; oxidation products; quantitative analysis

偏苯三甲酸酐, 又称 1,2,4-苯三甲酸酐、偏酐, 在聚酯以及塑料行业有着广泛应用。制备途径是以偏三甲苯为原料, 钴/锰盐及溴源作为催化剂, 在空气中氧化生成偏苯三酸, 进一步脱水制得偏酐^[1-2]。偏三甲苯氧化过程中涉及到 3 个甲基逐步氧化变成羧酸, 中间产物有芳香醇、醛、酸类物质以及脱羧的产物^[3], 产物性质差别大, 难以定量分析; 同时实际工业生产中偏酐收率远低于理论收率 (仅有 75%~85%), 需要对氧化过程进行跟踪研究, 探究其动力

学, 因此亟需建立一套快捷、准确的中间产物分析方法。

目前文献[4-5]报道偏三甲苯氧化过程产物分析主要采用气相色谱法分析, 由于高沸点的芳香羧酸难以汽化, 因此在测试前需要将其与新制备的重氮甲烷发生酯化反应, 再进行分析。该法使用的酯化试剂重氮甲烷为三类致癌物, 使用时需要现用现制, 操作十分烦琐, 导致分析周期长, 无法满足日常分析需要。高沸点芳香羧酸可以通过高效液相色谱

收稿日期: 2023-07-07; 修回日期: 2024-01-02

基金项目: 黄山市揭榜挂帅项目 (2021K03)

作者简介: 马子涛 (1997-), 男, 硕士生; 王琪 (1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, wangqi@hfut.edu.cn。

法进行分析,如邱方利等^[6]、王建玲等^[7-8]采用高效液相色谱分析了苯三甲酸以及其他几种芳香酸,均具有较好的线性关系与较低的标准偏差。但是上述方法均使用了缓冲盐流动相,长期使用可能造成色谱柱填料被化学破坏;而且通过使用上述方法分析偏三甲苯氧化实际样品,发现体系中的芳香醇、醛及甲基羧酸物质分离度差。

综上可以看出单一色谱分析方法已不能很好地解决分析问题,因此针对偏三甲苯氧化中间产物的性质,结合气相色谱与高效液相色谱分析特点,开展了气相色谱-高效液相色谱联合分析定量检测偏三甲苯氧化产物的研究,以期解决单一色谱分析的不足。

1 实验部分

1.1 实验仪器

日本岛津 GC-2014C 型气相色谱,色谱柱:SE-54 柱(0.32 mm×30 m,薄膜厚度 0.25 μm),氢火焰离子化检测器(FID);安捷伦 Agilent-1200 液相色谱,色谱柱:反相 C₁₈ 柱(5 mm×250 mm,粒度 5 μm),检测器:紫外检测器(UV);日本岛津 UV-2600 型紫外-可见分光光度仪。

1.2 待分析物质的确定

吴尚^[3]提出了偏三甲苯氧化过程中可能的中间产物,结合反应实际样品的信息,确定所有需检测的物质以及所使用的试剂如表 1 所示。

表 1 色谱分析用标准物质

名称	英文缩写	规格	来源
偏苯三甲酸	TMA	分析纯	麦克林公司
2,4-二甲基苯甲醇	2,4-DMBALC	分析纯	阿拉丁公司
2,4-二甲基苯甲醛	2,4-DMBALD	分析纯	阿拉丁公司
2,4-二甲基苯甲酸	2,4-DMBA	分析纯	阿拉丁公司
4-甲基邻苯二甲酸	4-MPA	分析纯	希恩思公司
邻苯二甲酸	PA	分析纯	麦克林公司
对苯二甲酸	TA	分析纯	麦克林公司
间苯二甲酸	IPA	分析纯	麦克林公司
均苯四甲酸	BTCA	分析纯	麦克林公司
偏三甲苯	TMB	分析纯	麦克林公司
甲醇	MA	色谱纯	星马克公司
纯净水			娃哈哈

1.3 气相色谱、液相色谱标准溶液的配制

分别准确称取一定质量的偏三甲苯、2,4-二甲

基苯甲醇、2,4-二甲基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲酸、偏苯三甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、均苯四甲酸和 4-甲基邻苯二甲酸,采用少量甲醇溶解,转移至 25 mL 容量瓶中,用甲醇定容、摇匀,配成 5 个不同浓度的单一物质标准溶液备用。

准确称取一定质量的上述标准物质,采用少量甲醇溶解,转移至 25 mL 容量瓶中,用甲醇定容、摇匀,配成混合标准溶液备用。

用于高效液相色谱分析的标准样品在进样之前用甲醇稀释 100 倍。

2 分析方法的设计

2.1 联合分析原理

由于反应中间产物 4-甲基邻苯二甲酸既在气相色谱中出峰,又在高效液相色谱中出峰,因此选择 4-甲基邻苯二甲酸,将其在气相色谱与高效液相色谱的摩尔校正因子定为 1,通过峰面积校正,进而对样品组分进行归一化分析。

2.2 气相色谱分析方法

2.2.1 气相色谱柱的选择

考虑到气相色谱中需检测的物质的性质为小分子芳香类极性化合物,根据文献[9],气相色谱柱选择填料为 5% 苯基-95% 二甲基聚硅氧烷的 SE-54 型色谱柱。

2.2.2 柱温及载气线速度的选择

考虑到分离度和分离时间,通过实验优化,选用程序升温进行分析:140℃ 保留 15 min,以 20℃/min 的速率升温至 240℃ 保留 15 min。载气选择 N₂,线速度为 15 cm/s。

2.2.3 气相色谱条件

根据前文所述,选用的气相色谱分析条件如表 2 所示。

表 2 气相色谱分析条件

项目	条件
进样器温度/℃	280
柱温程序	140℃、15 min,后以 20℃/min 速率升温至 240℃、15 min
检测器温度/℃	280
分流比	50
进样量/μL	0.2
载气	氮气,线速度 15 cm/s
气体流量	氮气 30 mL/min,氢气 47 mL/min,空气 400 mL/min

采用上述分析方法对混合标样的分析结果如图 1 所示。

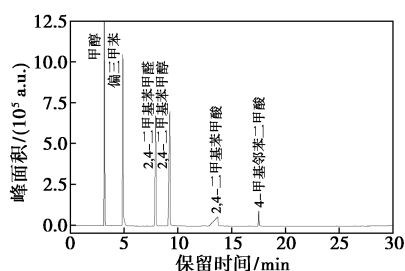
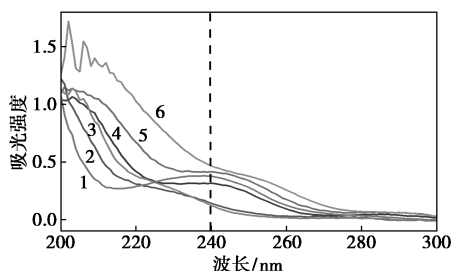


图 1 标准样品气相分析图

2.3 高效液相色谱分析方法

2.3.1 检测波长的确定

为了确定液相色谱紫外检测器波长,首先对标准物质进行紫外吸收检测,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看到,在 200~220 nm 处几种物质吸收强度均较大,但部分样品吸光值有波动,不适宜作为检测波长。而几种物质在 240 nm 均有较好的吸光值,且吸光值比较接近,因此选择 240 nm 为紫外检测器检测波长。



1—对苯二甲酸;2—邻苯二甲酸;3—间苯二甲酸;
4—4-甲基邻苯二甲酸;5—偏苯三甲酸;6—均苯四甲酸

图 2 液相标准物质紫外分析

2.3.2 色谱柱的选择

考虑到需要检测的物质的性质为小分子芳香酸类极性化合物,参考文献[6-8,10],选择填料为十八烷基键合型硅胶的反相 C₁₈ 色谱柱。

2.3.3 流动相流速和柱温的选择

本分析方法流速采用 0.7 mL/min,柱温选取 35℃,分析速度合适,也不会损伤色谱柱。

2.3.4 流动相条件的探索

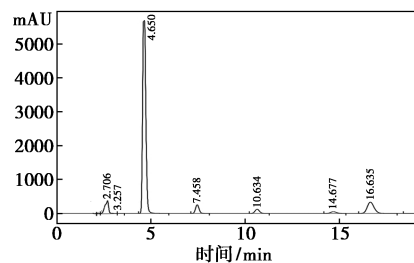
(1) 流动相的选择

由于需要分析产物为芳香酸类物质,参考文献[11],采用水/甲醇二元流动相。水是一种作为分析羧酸类物质最常用的流动相,而甲醇是适宜反相 C₁₈ 色谱柱的流动相,既作为流动相又作为体系的溶

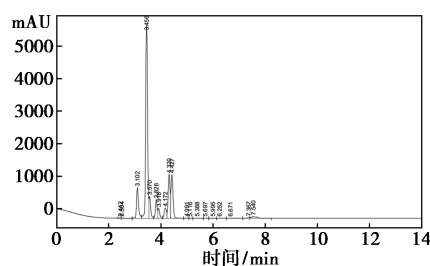
剂使用,能够很好地溶解反应中的各种醇、醛产物,在分析时也不会出峰造成干扰。

(2) 水/甲醇比例的影响

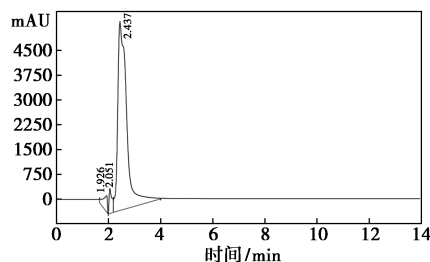
考察了 70%、50%、30% 水体积分数对分离效果的影响,结果如图 3 所示。



(a) 70% H₂O



(b) 50% H₂O



(c) 30% H₂O

图 3 不同水醇比等度洗脱的液相分析结果

如图 3 所示,当流动相水的体积分数高时,组分间的相对分离度也会增大,但是会降低洗脱效率;当醇含量高时,分析时间会显著缩短也会显著降低物质之间的相对分离度。因此流动相条件拟采用梯度洗脱的方式:在最初 0~14 min 的流动相为 70% H₂O,30% MA;这一步是为了高效地洗脱出几种羧酸物质;14~21 min 30% MA→100% MA,4-甲基邻苯二甲酸主要在此时间段出峰;21~30 min 100% MA,由于实际反应中的醇、醛物质无需在液相色谱中分析出,这一步是为了高效地洗脱出色谱柱中剩余物质,避免对下一个样品造成干扰。

2.3.5 液相色谱条件

根据前文所述,选用的液相色谱分析条件如表 3 所示。

表3 液相色谱分析条件

项目	条件
流动相	0~14 min:70% H ₂ O,30% MA;14~21 min:30% MA→100% MA;70% H ₂ O→0% H ₂ O;21~30 min:100% MA
流动相流量/(mL·min ⁻¹)	0.7
柱温/°C	35
检测波长/nm	240
进样量/μL	5

采用上述分析方法分析结果如图4。

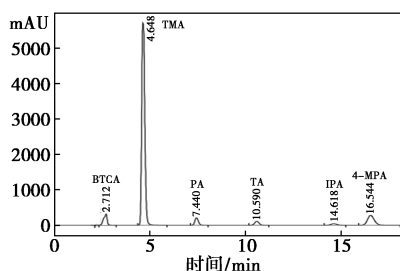


图4 标准样品的液相分析结果

3 结果与讨论

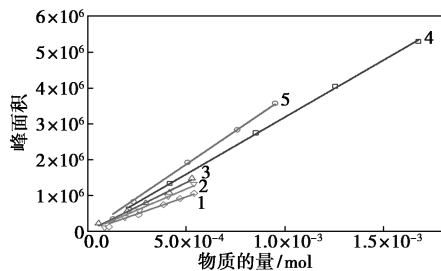
3.1 气相分析方法的建立

3.1.1 标准曲线的绘制

使用配置好的液相标准样品于液相色谱进样0.2 μL,平行进样3次,以样品出峰的峰面积平均值对加入标准物质的物质的量绘制标准曲线,并通过下式计算每种物质与4-甲基邻苯二甲酸(MPA)斜率的比值:

$$f_M = b_i/b_{MPA} \quad (1)$$

式中, b_i 为标准样品的标准曲线斜率; b_{MPA} 为4-甲基邻苯二甲酸的标准曲线斜率。根据计算结果绘制出的气相标准曲线如图5所示。



1—4-甲基邻苯二甲酸;2—2,4-二甲苯甲酸;
3—2,4-二甲苯苯甲醛;4—偏三甲苯;5—2,4-二甲苯基甲醇

图5 各标准样品的GC标准曲线

从表4中可以看到,几种标准物质的标准曲线

线性较好, R^2 均在0.99以上。

表4 气相标准曲线拟合结果

方程	物质	$b \times 10^{-7}$	R^2	f_M
$y = bx$	TMB	2.658	0.99987	0.602
	2,4-DMBALC	2.862	0.99915	0.706
	2,4-DMBALD	1.946	0.99769	0.513
	2,4-DMBA	1.802	0.99370	0.813
	4-MPA	1.213	0.99624	1.000

3.1.2 气相分析方法的准确度验证

采用标准加入法验证建立的气相分析方法的准确性。向甲醇中准确地加入3次一定质量的纯物质,对3次加入后的样品进行气相分析,每份加标后的样品平行进样5次,峰面积取平均值,通过标准曲线计算样品中物质的量,与实际值相比如表5。

表5 精密度实验结果

物质	计算结果	1	2	3
TMB	含量计算值/kmol	4.543	5.769	6.931
	含量实际值/kmol	4.531	5.777	6.915
	相对误差/%	+0.27	-0.14	+0.23
2,4-DMBALC	含量计算值/kmol	3.370	4.174	5.001
	含量实际值/kmol	3.384	4.189	5.017
	相对误差/%	-0.42	-0.36	-0.32
2,4-DMBALD	含量计算值/kmol	2.309	3.141	4.413
	含量实际值/kmol	2.298	3.165	4.440
	相对误差/%	+0.48	-0.76	-0.61
2,4-DMBA	含量计算值/kmol	1.796	2.386	3.326
	含量实际值/kmol	1.806	2.366	3.359
	相对误差/%	-0.55	+0.85	-0.98
4-MPA	含量计算值/kmol	1.568	2.030	2.445
	含量实际值/kmol	1.579	2.045	2.465
	相对误差/%	-0.70	-0.73	-0.82

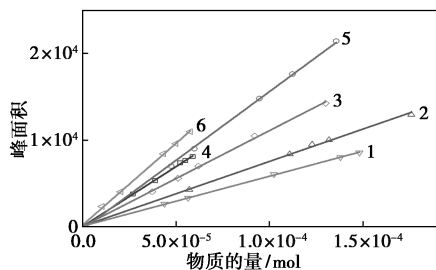
从表中可以看出,每种样品的相对误差均小于1.0%,分析误差产生的来源为仪器自身引起的系统误差,在误差允许的范围。因此,该偏三甲苯氧化中间产物的气相分析方法是可行的。

3.2 液相分析方法的建立

3.2.1 标准曲线的绘制

使用配置好的液相标准样品于液相色谱进样0.2 μL,平行进样3次,以样品出峰的峰面积的平均值对加入标准物质的物质的量绘制标准曲线,通过

公式(1)计算每种物质与4-甲基邻苯二甲酸斜率的比值,由计算结果绘制出的液相标准曲线如图6所示。



1—对苯二甲酸;2—邻苯二甲酸;3—间苯二甲酸;
4—均苯四甲酸;5—偏苯三甲酸;6—4-甲基邻苯二甲酸

图6 各标准样品的LC标准曲线

从表6中可以看到,几种标准物质的标准曲线线性较好, R^2 均在0.99以上。

表6 液相标准曲线拟合结果

方程	物质	$b \times 10^{-7}$	R^2	f_M
$y = bx$	BTCA	13.87	0.99988	1.389
	TMA	15.63	0.99966	1.233
	PA	7.532	0.99965	2.558
	TA	5.831	0.99989	3.304
	IPA	11.11	0.99969	1.735
	4-MPA	19.27	0.99960	1.000

3.2.2 液相分析方法的准确度实验

采用标准加入法验证建立的液相分析方法的准确性。每次向标准溶液中准确地加入一定质量的标准物质,对上述3次加入后的样品进行液相分析,每份加标后的样品平行进样5次,峰面积取平均值,通过标准曲线计算样品中物质的量,与实际值相比如表7。

表7 精密度实验结果

物质	实验序号	1	2	3
TMA	含量计算值/kmol	1.926	2.073	2.231
	含量实际值/kmol	1.922	2.077	2.236
	相对误差/%	+0.20	-0.19	-0.22
BTCA	含量计算值/kmol	1.375	1.668	1.901
	含量实际值/kmol	1.378	1.672	1.906
	相对误差/%	-0.22	-0.24	-0.26
PA	含量计算值/kmol	1.309	1.573	1.878
	含量实际值/kmol	1.313	1.569	1.872
	相对误差/%	-0.31	+0.25	+0.32

TA	含量计算值/kmol	0.1960	0.3686	0.5467
	含量实际值/kmol	0.1973	0.3672	0.5481
	相对误差/%	-0.66	+0.38	-0.26
IPA	含量计算值/kmol	0.2292	0.4340	0.6650
	含量实际值/kmol	0.2306	0.4329	0.6680
	相对误差/%	-0.61	+0.25	-0.45
4-MPA	含量计算值/kmol	1.235	1.415	1.681
	含量实际值/kmol	1.238	1.428	1.677
	相对误差/%	-0.24	-0.21	+0.24

根据表中的数据可知每种样品的相对误差都小于0.5%。这些误差主要源于仪器本身引起的系统误差,但在误差允许范围内。因此,可以得出对于偏三甲苯氧化高沸点中间产物的液相分析方法是可行的。

3.3 气相色谱-高效液相色谱联合分析

3.3.1 摩尔校正因子的计算

将4-甲基邻苯二甲酸的联合摩尔校正因子定为1,其他物质的联合摩尔校正因子即为4-甲基邻苯二甲酸标准曲线与其标准曲线斜率的比值 f_M 。

3.3.2 联合分析精密度实验

使用配置好的混合标准样品进行气相色谱-高效液相色谱联合分析,每次进样0.2 μL ,平行进样5次求得峰面积平均值,采用峰面积归一化法,统一校正至气相水平;将色谱峰面积转化为相对4-甲基邻苯二甲酸物质的量的计算公式如下:

$$n_s = (A_s f_M) / (A_{\text{MPA}} / n_{\text{MPA}}) \quad (2)$$

式中, f_M 为摩尔校正因子; A_s 为待测样品的峰面积; A_{MPA} 为4-甲基邻苯二甲酸峰面积; n_s 为待测样品相对物质的量,mol; n_{MPA} 为4-甲基邻苯二甲酸物质的量,此处取1 mol。

从表8可以看出,气相-液相联合分析结果标准误差均小于1.0%,说明建立的联合分析方法的准确度是很高的。

4 结论

建立了一套用于分析偏三甲苯氧化主要产物的气液联合分析方法,通过标准加入法对建立的标准曲线进行了准确度验证,通过归一化法对混合标准样品进行了联合分析验证。实验结果表明,绘制的标准曲线的相关系数 R^2 均在0.99以上,可以认为在一定线性范围内,偏三甲苯及其氧化产物的物质

表8 混合样品联合分析结果

	物质	峰面积均值 \bar{A}_s	f_m	实际峰面积	校正面积	含量/%	实际值/ 10^4 mol	测定值/ 10^4 mol	相对误差/%
GC	TMB	1021903.00	0.602	615185.90	615185.90	46.540	38.370	38.450	+0.22
	2,4-DMBALC	74943.24	0.706	52909.93	52909.93	4.003	0.982	0.977	-0.48
	2,4-DMBALD	55529.81	0.513	28486.79	28486.79	2.156	2.646	2.657	+0.42
	2,4-DMBA	40903.63	0.813	33254.65	33254.65	2.516	2.336	2.346	-0.44
	4-MPA	57493.27	1.000	57493.27	57493.27	4.350	4.869	4.857	-0.25
LC	4-MPA	9361.46	1.000	9361.46	57493.27	4.350	4.869	4.857	-0.25
	BTCA	2095.52	1.389	2910.68	17875.92	1.353	1.536	1.541	+0.24
	TMA	45927.83	1.233	56629.01	347786.20	26.310	29.330	29.390	+0.21
	PA	2344.05	2.558	5996.08	36824.83	2.786	3.122	3.112	-0.32
	TA	1637.99	3.304	5411.94	33237.36	2.515	2.816	2.807	-0.33
	IPA	3849.86	1.735	6679.51	41022.13	3.104	3.452	3.466	+0.41
Σ				1321570.00		100.000			

的量与峰面积呈线性关系;通过归一化法进行的气液联合分析的相对误差小于1.0%。

参考文献

- [1] 李江华. 偏苯三酸酐的生产工艺、市场和发展趋势[J]. 安徽化工, 2022, 48(3): 31-34.
- [2] 李涛. 偏苯三酸酐生产技术及现状分析[J]. 石油化工技术与经济, 2021, 37(5): 59-62.
- [3] 吴尚. 偏三甲苯液相空气氧化反应过程的模拟及研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [4] 高欣钦, 杨锦宗. 偏三甲苯气相氧化产物组成的 GC/MS 分析[J]. 石油化工, 1992, 21(8): 549-552.
- [5] 吴尚, 何珊珊, 黄璐. 偏三甲苯液相空气氧化动力学的研究[J]. 石油化工, 2004, 33(1): 41-45.
- [6] 邱方利, 李呈宏, 梁华定. 高效液相色谱法测定均三甲苯氧化产物及其中间产物[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(9): 1048-1050.
- [7] 王建玲, 肖晓峰, 陈彤, 等. 高效液相色谱-紫外检测法同时测定食品接触材料中7种苯多酸及其衍生物的特定总迁移量[J]. 色谱, 2015, 33(8): 791-797.
- [8] 王建玲, 肖晓峰, 陈彤, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品接触材料中七种苯多酸及其衍生物的特定总迁移量[J]. 分析实验室, 2015, 34(7): 856-863.
- [9] 许建军, 陆进宇, 张晔, 等. 气相色谱仪检定中色谱柱的选择[J]. 化学分析计量, 2019, 28(S1): 63-66.
- [10] 刘艺. 分析检测中液相色谱柱的选择及使用维护[J]. 广东化工, 2023, 50(1): 199-200, 210.
- [11] 全红娜, 金松子, 雷勇胜, 等. 反相高效液相色谱中流动相选择与优化的研究进展[J]. 现代药物与临床, 2014, 29(10): 1190-1194. ■

巴斯夫涂料业务部与英力士汽车签署全球首选合作伙伴协议

英力士汽车和巴斯夫涂料业务部签署了一项全球汽车修补漆车身和涂料开发协议。双方将致力于开展长期战略合作,在车身修复和油漆修补领域寻求新的突破。巴斯夫将在合作中提供可持续修补漆解决方案、专业知识以及最新的数字化配色解决方案和培训。

“我们很高兴能与巴斯夫合作,在未来数年内开发出世界一流的可持续涂装项目,满足高端车型喷涂修补的高质量标准”,英力士汽车全球售后服务负责人 Steve Graham 表示。“凭借巴斯夫在技术支持和管理经验上带给维修服务门店的最新标准,英力士汽车网络将携手共同

打造卓越的客户服务。”

巴斯夫将确保位于欧洲、北美和亚太地区的所有英力士维修服务门店网络,在可持续和高效的修补实践方面保持最高水平。

2021年起,英力士与巴斯夫涂料业务部合作,巴斯夫是其首款越野车英力士掷弹兵(Grenadier)的表面技术合作伙伴,该车型在法国汉巴赫生产。通过签署本次全新协议,巴斯夫与英力士扩大合作伙伴关系,在英力士掷弹兵和全新推出的双排皮卡军需官(Quartermaster)的车身与涂装项目的实施与开发方面同时开展合作。(朱晟姣)