

# 对氯甲苯和对氯苯甲醛的 气相色谱法分离分析<sup>①</sup>

霍婷 吕春绪<sup>②</sup> 李斌栋 户安军

(南京理工大学化工学院 302 教研室 南京市 210094)

**摘要** 建立了用气相色谱同时测定对氯甲苯和对氯苯甲醛的方法。选用 HP-INNOWAX 毛细管色谱柱, 以氯苯为内标物, 在选定的色谱条件下, 反应物对氯甲苯和产物对氯苯甲醛均有较广的线性范围, 测定结果标准偏差均为 0.44%, 相对标准偏差分别为 0.59% 和 1.69%。该方法快速、简便, 重复性较好, 适用于常规的检测分析。

**关键词** 对氯甲苯, 对氯苯甲醛, 毛细管气相色谱法。

中图分类号: O657.7<sup>+</sup> 1

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)04-0711-04

## 1 前言

对氯苯甲醛是一种重要的有机合成中间体, 在农药、医药、染料及有机合成中都有广泛的应用<sup>[1]</sup>。近年来, 空气-氧气作为一种清洁、廉价、易得的氧化剂, 催化氧化对氯甲苯制备对氯苯甲醛的绿色新工艺备受关注<sup>[2]</sup>。传统的产品分析一般采用 2,4-二硝基苯胺重量法<sup>[3]</sup>和化学滴定法<sup>[4]</sup>, 重量法既耗时重复性又不好, 而化学滴定法则存在终点突跃不明显等缺点, 因此找到一种简便快捷、准确可靠的分析方法是很有必要的。本文同时对对氯甲苯氧气催化氧化合成对氯苯甲醛的反应物和产物进行了气相色谱法分离分析, 选择氯苯作为内标物, 采用 HP-INNOWAX 毛细管色谱柱, FID 检测器, 取得了比较满意的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

6820 型气相色谱仪(美国 Agilent Technologies 公司), 记录仪采用 Agilent Technologies Cerity QA-QC 气相色谱工作站; TD2102 型电子天平(天津天马仪器厂)。对氯甲苯、对氯苯甲醛为化学纯、氯苯和乙醇为分析纯。合成样品为工艺试验样品。

### 2.2 色谱条件

色谱柱为 HP-INNOWAX 毛细管色谱柱(30m × 0.32mm × 0.5μm); 柱温: 采用程序升温, 初温 80℃, 保留 2min, 升温速度 20℃/min, 终温 180℃, 保留 1min; 汽化室温度: 250℃; 检测室温度: 300℃; 气体流速: 载气(氮气) 50mL/min, 氢气 40mL/min, 空气 450mL/min; FID 检测器。

### 2.3 测定步骤

#### 2.3.1 标准溶液的配制

准确称取 0.05、0.26、0.51、1.00、1.49、2.01、2.51g 对氯苯甲醛标准品, 置于干燥的称量瓶中,

① 江苏省科技发展计划(BE2004045)资助项目

② 联系人, 手机: (0) 13809028209; E-mail: huoting-714@163.com

作者简介: 霍婷(1979—), 女, 甘肃省天水市, 在读硕士, 从事控制氧化方面的研究。

收稿日期: 2006-01-05; 接受日期: 2006-03-08

加入对氯甲苯标准品 4.95、4.76、4.5、4.01、3.51、3.00、2.52g, 并分别加入 0.50、0.52、0.50、0.51、0.51、0.51、0.51g 氯苯(内标物), 然后加入约 5.00g 乙醇稀释混匀后备用。

### 2.3.2 样品溶液的配制

称取试样约 5.00g(内含对氯苯甲醛的量在 1%—50% 之间)于干燥的称量瓶中, 再称取内标物 0.50g 于该容器中, 加入约 5.00g 乙醇溶液充分混合均匀, 备用。

### 2.3.3 已知浓度样品的配制

准确称取 1.30g 对氯苯甲醛标准品, 置于干燥的称量瓶中, 加入对氯甲苯标准品 3.71g, 及氯苯 0.51g, 然后加入 5.01g 乙醇稀释混匀后备用。

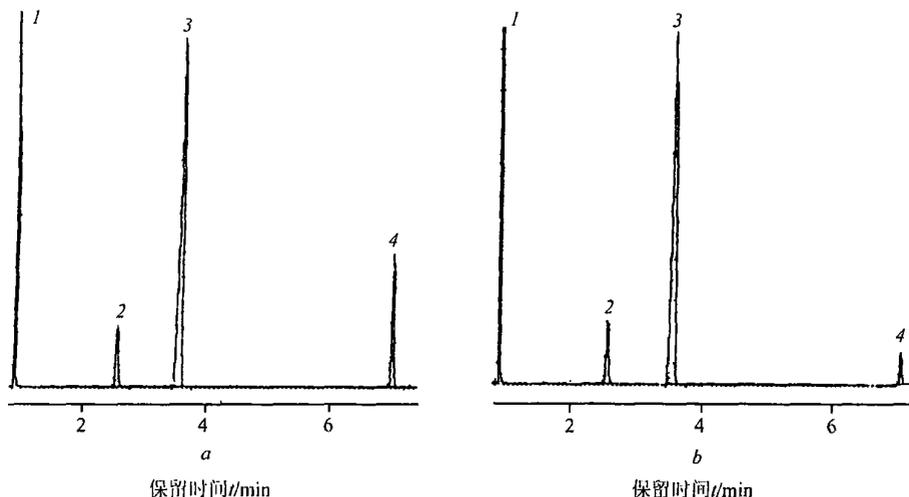


图 1 标准品(a)和合成样品(b)色谱图  
1——溶剂乙醇; 2——氯苯; 3——对氯甲苯; 4——对氯苯甲醛。

### 2.3.4 样品的测定

按上述的色谱条件, 用 10 $\mu$ L 的微量注射器依次进样: 标准样、已知浓度样品、样品各 0.4 $\mu$ L, 根据色谱图, 计算得出反应原料和产物的含量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱柱温的选择

为了保证沸点跨度比较大的物质均有较好的分离效果, 兼顾考虑分析时间, 我们选择用程序升温的方法, 初温设置为 80 $^{\circ}$ C, 保留 2min, 以 20 $^{\circ}$ C/min 的升温速度升至 180 $^{\circ}$ C, 保留 1min。标准品和样品谱图如图 1 所示。各组分及内标物的保留时间见表 1。

### 3.2 定量方法

采用内标法定量。从图 1 可以看出, 样品各组分得到良好分离, 内标物氯苯可与样品中各组分完全分离。依

次对 2.3.1 节所配制的 7 个标准溶液进行测定, 绘制对氯甲苯和对氯苯甲醛的内标校准曲线, 分别如图 2、图 3 所示。计算可得对氯甲苯和内标物及对氯苯甲醛和内标物的质量比和面积比成以下线性关系:  $\frac{M_{ia}}{M_s} = 0.8327 \frac{A_{ia}}{A_s} + 0.1579$ ,  $\frac{M_{ib}}{M_s} = 1.1838 \frac{A_{ib}}{A_s} + 0.1392$ , 式中  $M_{ia}$ 、 $M_{ib}$ 、 $M_s$  分别为对氯甲苯、对氯苯苯甲醛和内标氯苯的质量;  $A_{ia}$ 、 $A_{ib}$ 、 $A_s$  分别为对氯甲苯、对氯苯苯甲醛和内标氯苯的峰

表 1 各组分及内标物保留时间

组分	乙醇	氯苯	对氯甲苯	对氯苯甲醛
保留时间(min)	0.90	2.55	3.58	7.05

面积。线性相关系数  $r$  分别为 0.9962 和 0.9960。从线性相关系数可以看出, 得到的对氯甲苯和对氯苯甲醛相对于内标物的质量校正因子相当稳定, 分别为 0.8327 和 1.1838。

### 3.3 精密度与准确度的测定

对已知浓度的样品(配制方法见 2.3.3)在上述色谱条件下进行 6 次平行测定, 得到的结果如表 2 所示。

### 3.4 方法的回收率

采用一已知含量的样品, 分别加入已知质量的标准品, 结果表明, 当加入对氯甲苯标准品量为 3.00—4.76g 时, 其平均回收率为 101.2%, 加入对氯苯甲醛标准品量为 0.26—2.01g 时, 其平均回收率为 98.6%。

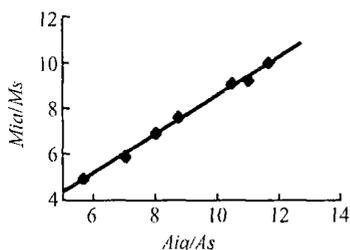


图 2 对氯甲苯内标校准曲线

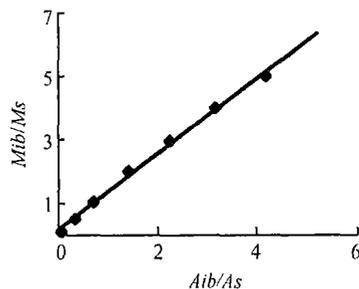


图 3 对氯苯甲醛内标校准曲线

$M_{1a}, M_{1b}, M_s$  分别为对氯苯甲苯、对氯苯甲醛和内标氯苯的质量;  
 $A_{1a}, A_{1b}, A_s$  分别为对氯苯甲苯、对氯苯甲醛和内标氯苯的峰面积。

表 2 各组分测定结果的准确度和精密度

组分	已知浓度 (质量%)	测定结果 (质量%)	平均值 (%)	相对误差 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
对氯甲苯	74.05	74.31 74.26	74.12	0.09	0.44	0.59
		74.25 73.24				
		74.29 74.36				
		25.81 25.73				
对氯苯甲醛	25.95	25.73 26.75	25.89	0.23	0.44	1.69
		25.74 25.56				

### 3.5 合成样品分析

随机取合成的样品各 5.00g 左右, 按照 2.3.2 的方法配制成样品溶液, 分别进行色谱分析, 结果如表 3 所示。

表 3 合成样品分析结果 (n=3)

序号	对氯甲苯				对氯苯甲醛			
	浓度 (%)	平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)	浓度 (%)	平均值 (%)	标准偏差 (%)	相对标准偏差 (%)
1	80.99	80.76	0.31	0.38	19.00	19.24	0.35	1.80
	80.87							
	80.41							
	89.72							
2	89.18	89.38	0.29	0.33	10.20	10.35	0.20	1.93
	89.25							
	81.86							
3	81.95	82.14	0.40	0.49	18.22	18.12	0.15	0.82
	82.60							

## 4 结论

该方法线性范围宽, 准确度和精密度都符合常规分析的要求, 并且操作简便、快速, 在氧气加压控制氧化合成对氯苯甲醛的实验控制中, 可用内标法同时测定产品中剩余反应物和生成产物的含量, 由此可计算出反应的转化率和选择性, 为催化剂的评价提供了一个有效的尺度。

## 参考文献

- [1] 崔小明. 中国氯碱[D]. 南京: 南京理工大学, 2000. 21—23.
- [2] 蔡敏敏. 氧气/空气液相氧化一元取代甲苯成芳香醛工艺及机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2001.
- [3] 中华人民共和国国家标准. 羰基化合物含量的测定[S]. GB/T 14454. 13—93. 北京: 中国标准出版社, 1993. 739—740.
- [4] 金世美. 有机分析教程[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992. 254—256.

# Capillary Gas Chromatographic Separation and Analysis of *p*-Chlorotoluene and *p*-Chlorobenzaldehyde

HUO Ting LU Chun-Xu LI Bin-Dong HU An-Jun

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China)

**Abstract** A simultaneous analysis of *p*-chlorotoluene and *p*-chlorobenzaldehyde with GC was constructed. HP-INNOWAX capillary chromatic pillar was used, and quantitative analysis was carried out using chlorobenzene as the internal standard. The linear ranges for both *p*-chlorotoluene and *p*-chlorobenzaldehyde were wide. The results indicated that this method was rapid, accurate and reproductive and available to routine analysis. The standard deviation is 0.44%, with the rate of recovery of 0.59% and 1.69% respectively.

**Key words** *p*-Chlorotoluene, *p*-Chlorobenzaldehyde, Capillary Gas Chromatographic.

## 廉价光谱分析资料讯息

1. 《光电光谱分析》, 周开亿主编, 4 册, 16 开, 1236 页, 《光谱实验室》编辑部增刊, 每套 55 元。
2. 《光谱实验室》2004 年 1—6 期, 16 开, 1248 页, 每套 75 元。
3. 《数理统计在化学、光谱分析中的应用》, 纳利莫夫著, 余生等译, 《光谱实验室》编辑部编, 16 开, 396 页, 每册 10 元。
4. 《邮票上的光谱学和化学史》, 周开亿等编, 《科学出版社》出版, 16 开, 158 页, 每册 10 元。
5. 《空心阴极放电及其应用》, 周开亿主编, 《真空科学与技术》杂志社出版, 32 开, 798 页, 上下册, 每套 10 元。
6. 《邮票上的化学、光学和光谱学史》, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 64 页, 每册 30 元。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095