



高效液相色谱法测定粗苯均四甲酸二酐中 苯均四甲酸含量

谢 婷¹, 李智利¹, 孔建国², 许广丽²

(1. 常州工程职业技术学院, 常州 213164; 2. 溧阳龙沙化工有限公司, 溧阳 213300)

摘要: 将粗苯均四甲酸二酐(PMDA)样品与甲醇回流 2 h, 冷却后用甲醇将甲醇回流液稀释至 100 mL, 分取 20 μL 进样, 用高效液相色谱法测定其中苯均四甲酸含量。采用的色谱柱为 Agilent RP18 柱(4.6 mm \times 200 mm, 10 μm), 流动相为磷酸(0.1+99.9)溶液与甲醇以体积比为 80 比 20 组成的混合溶液, 流量为 1.0 mL \cdot min⁻¹, 紫外检测波长为 220 nm。在此条件下, 粗苯均四甲酸二酐中共存的 4 种组分, 苯均四甲酸二酐酯化产物、1,2,4-苯三甲酸酐、邻苯二甲酸、苯均四甲酸得到有效分离。

关键词: 高效液相色谱法; 苯均四甲酸二酐; 苯均四甲酸

中图分类号: O657.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-4020(2011)08-0897-03

HPLC Determination of Pyromellitic Acid in Crude Pyromellitic Dianhydride

XIE Ting¹, LI Zhi-li¹, KONG Jian-guo², XU Guang-li²

(1. Changzhou Engineering Techno-vocational College, Changzhou 213164, China;

2. Liyang Longsha Chemical Industrial Co., Ltd., Liyang 213164, China)

Abstract: Sample of Crude pyromellitic dianhydride (PMDA) was refluxed with methanol for 2 h, and after cooling the methanol extract was diluted to 100 mL with the same solvent. 20 μL of the solution were introduced into the instrument and content of pyromellitic acid (PMA) was determined under the following chromatographic conditions: ① chromatographic column: Agilent RP18 column (4.6 mm \times 200 mm, 10 μm); ② mobile phase: mixture of methanol and H₃PO₄ (0.1+99.9) solution (20+80 by vol.); ③ flow-rate: 1.0 mL \cdot min⁻¹; ④ wavelength of UV-detection: 220 nm. Under the optimized conditions mentioned above, effective separation was achieved among the 4 components present together with the crude PMDA, i. e., the esterification product of PMDA, 1,2,4-benzenetricarboxylic-1,2-anhydride, phthalic acid and pyromellitic acid.

Keywords: HPLC; Pyromellitic dianhydride; Pyromellitic acid

苯均四甲酸二酐(PMDA)是一种重要的有机合成工业原料^[1], 工业上多以均四甲苯为原料采用气相氧化法得到粗苯均四甲酸二酐, 再采用水解、脱水、升华方法进行精制得到相应的产品^[2]。目前, 生产过程中粗苯均四甲酸二酐中的苯均四甲酸(PMA)含量较高, 为了监控粗苯均四甲酸二酐中苯

均四甲酸含量, 传统的分析方法有气相色谱法^[3]、紫外可见分光光度法等, 这些方法操作繁琐, 不能满足企业高效、快速测定要求。本工作通过柱前衍生法, 建立了高效液相色谱法(HPLC)测定粗苯均四甲酸二酐中苯均四甲酸含量的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent HP 1100 高效液相色谱仪, 多波长检测器(VWD), Agilent HP 1100 色谱工作站。

收稿日期: 2011-01-08

作者简介: 谢婷(1968-), 女, 常州人, 副教授, 主要从事化学分析及有机化学研究。

苯均四甲酸标准溶液:称取苯均四甲酸基准物质 0.500 0 g 于 100 mL 容量瓶,加无水甲醇溶解并稀释至刻度,配制标准储备溶液。使用时用无水甲醇稀释,配成 50 mg · L⁻¹ 标准溶液。

磷酸为分析纯,甲醇为色谱纯,试验用水为超纯水。所配制溶液均经 0.45 μm 有机过滤膜过滤。

1.2 色谱条件

Agilent RP18 色谱柱 (4.6 mm × 200 mm, 10 μm), 流动相为磷酸 (0.1 + 99.9) 溶液与甲醇以体积比 80 比 20 组成的混合溶液, 流量为 1.0 mL · min⁻¹, 进样量为 20 μL, 柱温为室温, 采用峰面积外标法定量, 紫外检测波长为 220 nm。

1.3 试验方法

称取粗苯均四甲酸二酐样品 0.500 0 g 于 100 mL 圆底烧瓶中, 加甲醇 15 mL 在氮气保护下 65 °C ~ 70 °C 回流 2 h 后, 转入 100 mL 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度后, 按色谱条件进行测定, 进样前用 0.45 μm 微孔有机过滤膜过滤。

2 结果与讨论

2.1 吸收波长的选择

按试验方法在 210 ~ 254 nm 波长范围内对粗苯均四甲酸二酐样品进行吸收波长选择, 结果表明: 吸收波长为 220 nm 时, 苯均四甲酸保留时间为 3.62 min, 峰面积较大。试验选择吸收波长为 220 nm。

2.2 色谱柱、流动相与流量的选择

苯均四甲酸二酐分子中具有 4 个对称的羧基, 可发生酯化、酰氯化、氢化、酰胺化、酰亚胺化、腈化等多种化学反应。能溶于无水甲醇发生醇解反应, 生成一对同分异构体间(或对)-苯均四甲酸二甲酯。此酯化物与 1,2,4-苯三甲酸酐(TMA)、邻苯二甲酸(EMA)、苯均四甲酸(PMA)的结构不同, 在色谱柱

上保留行为也有所差别。苯均四甲酸不易与流动相甲醇反应, 不能生成相同的酯化产物。

为能达到苯均四甲酸的有效分离, 必须使苯均四甲酸二酐完全酯化, 控制色谱分离条件使酯化产物与苯均四甲酸的色谱峰完全分开。因此流动相的组成、酸碱性以及有机溶剂的比例必须满足 4 种组分(苯均四甲酸二酐酯化产物、1,2,4-苯三甲酸酐、邻苯二甲酸、苯均四甲酸)的完全分离。通过 Agilent HP 1100 色谱工作站调试不同洗脱系统, 不同比例的流动相, 选用磷酸 (0.1 + 99.9) 溶液与甲醇以体积比 80 比 20 组成的混合溶液作流动相进行洗脱, 流量为 1.0 mL · min⁻¹, 并选用 Agilent RP18 色谱柱, 峰形、分离度及色谱分析时间等分析效果最佳。

2.3 干扰试验

苯均四甲酸二酐在与甲醇的醇解过程中, 可能有多种物质生成, 如 1,2,4-苯三甲酸酐、邻苯二甲酸。因此需对异构体醇解后的产物是否会干扰粗苯均四甲酸二酐自由酸的检测进行试验。分别称取苯均四甲酸二酐 1.008 3 g、苯均四甲酸 0.100 2 g、1,2,4-苯三甲酸酐 0.102 1 g、邻苯二甲酸 0.105 2 g, 加甲醇 30 mL, 按试验方法处理, 回流液稀释 10 倍后进行测定, 色谱图见图 1。相应的 LC-MS 数据见表 1。

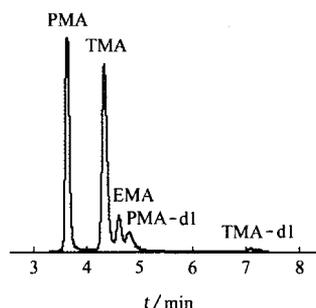


图 1 PMDA 的 3 种醇解产物的基准物质的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of primary standards of 3 alcohololates of PMDA

表 1 混合标准样品的 LC-MS 数据
Tab. 1 LC-MS data of mixture standard samples

化合物	保留时间 /min	[M+H] ⁺ m/z	相对分子质量 / (g · mol ⁻¹)	峰面积	峰面积百分比 /%	峰高	峰高百分比 /%
PMA	3.62	255	254	27 725 841	5.59	5 546 136	12.3
TMA	4.32	211	210	35 240 522	7.1	4 813 514	10.68
EMA	4.6	211	210	6 671 554	1.34	913 587.7	2.03
PMA-d1	4.79	269	268	4 082 111	0.82	479 630.5	1.06
TMA-d1	7.1	—	—	1 579 684	0.32	88 561.7	0.2
PMDA-d1	7.99	283	282	2.03 × 10 ⁸	40.99	17 786 865	39.45
TMA-d2	8.88	—	—	634 070.6	0.13	57 706.8	0.13
PMDA-d2	9.96	283	282	2.17 × 10 ⁸	43.68	15 392 236	34.14

由图1与表1对照可知:保留时间为3.62 min时为苯均四甲酸的吸收峰,它与所加物质苯均四甲酸二酐、1,2,4-苯三甲酸酐、邻苯二甲酸以及酯化产物TMA-d1、TMA-d2、PMDA-d1、PMDA-d2完全分离,没有对苯均四甲酸测定造成干扰。

2.4 线性范围

在色谱条件下对1.00, 2.00, 2.50, 5.00, 6.00 g·L⁻¹苯均四甲酸标准溶液进行测定,其质量浓度在1.00~6.00 g·L⁻¹范围内与对应的峰面积呈线性关系,线性回归方程为 $y = 1494.5x + 61.671$,相关系数为0.9957。

2.5 方法的精密度和准确度

按试验方法对样品进行处理,在色谱条件下重复测定6次,测定结果的相对标准偏差为1.9%。在已知苯均四甲酸含量的样品中,加入一定量的苯均四甲酸标准品,按试验方法进行回收试验,平均回收率为98.2%。

2.6 样品分析

按试验方法对某批次苯均四甲酸二酐产品平行测定3次,游离苯均四甲酸质量分数为1.2%,符合工业品的质量指标。

由此可见:利用粗苯均四甲酸二酐可与甲醇充分酯化,而苯均四甲酸不易反应的特点,建立了柱前衍生化,HPLC测定粗苯均四甲酸二酐中苯均四甲酸含量的方法。该方法高效、灵敏、准确可靠,能有效监控产品生产过程,为产品质量控制提供了有力的保证。

参考文献:

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 丁志平, 房鼎山. 100t/a 苯均四甲酸二酐的技术开发[J]. 化学工业与工程技术, 2003, 24(1): 7-11.
- [3] 王玉萍, 彭盘英, 崔世海, 等. 废水中苯均四甲酸的回收测定[J]. 化学世界, 2003, 11: 572-574.

(上接第896页)

固,具有较好的稳定性。修饰电极可使用14d。

参考文献:

- [1] 李萍, 赵杉林, 肖光, 等. 等吸收点双波长紫外分光光度法同时测定苯酚和对苯二酚[J]. 精细石油化工, 2002, 3(1): 59-61.
- [2] 何先莉, 赵淑珍, 沈忱, 等. 工业废水中酚的快速检测[J]. 北京工业大学学报, 1995, 21(4): 48-50.
- [3] 张书胜, 梁丽, 袁倬斌. 苯二酚异构体的电动毛细管色谱-玻碳微电极柱上安培检测分析方法研究[J]. 色谱, 1999, 17(1): 52-54.
- [4] 林新华, 陈伟. 微机控制液相色谱-电化学方法检测酚类化合物[J]. 福建医科大学学报, 2000, 34(4): 377-379.
- [5] 梁斌, 孙玉琴, 赵元弟, 等. 对苯二酚在碳纳米管修饰玻碳电极的电化学行为及电化学动力学研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(1): 88-92.
- [6] 吴芳辉, 赵广超, 魏先文. 多壁碳纳米管修饰电极对对苯二酚的电催化作用[J]. 分析化学, 2004, 32(8): 1057-1060.
- [7] 李明齐, 何晓英, 蔡铎昌. 碳纳米管修饰电极对对苯二

酚和邻苯二酚的电催化研究[J]. 分析科学学报, 2006, 22(3): 299-302.

- [8] 刘笑笑, 王立世, 张水锋, 等. 对苯二酚在多壁碳纳米管修饰电极上的电化学行为研究[J]. 分析测试学报, 2007, 26(1): 24-28.
- [9] 张英, 袁若, 柴雅琴, 等. 纳米金修饰玻碳电极测定对苯二酚[J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2006, 31(1): 86-90.
- [10] GRABAR K C, FREEMAN R G, HOMMER M B, et al. Preparation and characterization of Au colloid monolayers[J]. Anal Chem, 1995, 67: 735-743.
- [11] CUI Hua, DONG Yong-ping. Multichannel electro-generated chemiluminescence of lucigenin in neutral and alkaline aqueous solutions on a gold nanoparticle self-assembled gold electrode [J]. J Electroanal Chem, 2006, 595: 37-46.
- [12] DONG Yong-ping, CUI Hua, WANG Cheng-ming. Electrogenerated chemiluminescence of luminol on a gold-nanorod-modified gold electrode [J]. J Phys Chem B, 2006, 110: 18408-18414.