

吐氏酸废母液主要有机成份的 HPLC 分析条件研究*

The Study on the Analyzing Condition for the Main Organic Composition in Tobias Acid Waste Mother Liquor with HPLC

朱乐辉 蒋展鹏 (清华大学环境工程系 北京 100084)

摘要 探索了用 HPLC 分析分离吐氏酸废母液的色谱条件,得出以 0.24 M 的四甲基溴化铵为“反离子”、甲醇—水(20:80)为流动相,流速为 1.0 mL/min,在 ODS Hypersil(5 μ m)柱上能很好地分离吐氏酸废母液及其标样,并采用加标法对吐氏酸的色谱峰进行了定性,用外标法定量地分析了废母液中吐氏酸的含量。

关键词 吐氏酸 废母液 HPLC

染料中间体

X 78/03

Abstract explore the condition that using HPLC analyze and separate the organic composition in tobias acid waste mother liquor. It can well separate the tobias acid waste mother liquor and the standard sample, to determine that the mobile phase is methanol and water (20:80), 0.24 M tetramethyl ammoniumbromide use for reversal, the flow-rate is 1.0 mL/min, the chromatographic column is ODS Hypersil (5 μ m), Adopt that plusing the standard in waste mother liquor determine the chromatographic peak of tobias acid and using outer-demarcate method ration the tobias acid content in the waste mother liquor.

Key words Tobias acid Waste mother liquor HPLC

染料系染料中间体是染料合成的重要原料,包括吐氏酸、J 酸、H 酸、Y 酸、双 J 酸、变色酸等,品种繁多。我国计有数百家染料中间体生产厂家,染料中间体生产过程排出大量高浓度有机废水,其中以中间体产品离析废母液的浓度最高,色度深,不可生物降解,且往往含有较高的盐份,多数呈酸性,属于对水环境与生态系统危害甚大的有毒有害有机废水,难以采用常规方法进行处理,大多数厂家对此类废水未经处理直接排放于水环境中,造成极大危害;即使少数大型厂家实施处理,也是通过与其它废水混合,完成稀释作用而已。国内外研究表明,要对此类废水进行有效处理,技术比较复杂,费用十分昂贵,工业发达国家已明令禁止生产染料中间体。鉴于国内现状和此类废母液的性质,本文认为实施废母液中有用资源的分离回收与综合利用是可行途径。^[1]而实施废液资源化,其中有机成份的定性定量是基本

前提。为此,本文针对吐氏酸废母液,利用高效液相色谱,进行了分析分离方法的研究,并对废母液中的主要有机成份吐氏酸进行了定性与定量,这种废母液的成份分析国内外尚未见报导。

1 废水的来源及性质

吐氏酸废母液取自天津某化工厂吐氏酸生产工艺系统酸析排放水。吐氏酸的生产是在一定的工艺条件下,通过磺化、氨解与酸析而生成,酸析滤液即为吐氏废母液。

吐氏酸废母液的性质为:

	变化范围	实测值
COD _{Cr}	1×10 ⁴ —4×10 ⁴	1.2×10 ⁴ mg/L
食盐量	150—200 mg/L	124 g/L

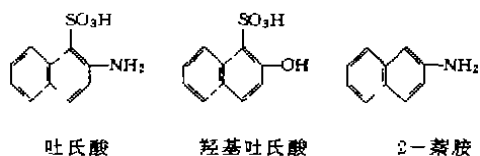
* 本文系国家“八·五”攻关研究课题,化工部科技发展基金资助。

朱乐辉,清华大学环境工程系硕士生,讲师。

蒋展鹏,博士生导师,教授。

PH 0-1 Q.33

其主要有机成份为:



2 实验部分

2.1 仪器

高效相色谱: HP 1050
检测系统: HP 1040M
计算机: VECTRA 486/25U
打字机: DESKJET 500
注射器: 25 μ L 平头注射器
进样装置: 六通定量进样阀(定量 20 μ L)
电子天平: PAmodeL BA210S

2.2 实验试剂和标样

甲醇: 优级纯
水: 高纯水
四甲基氯化铵(TMAB): 化学纯
氨水: 分析纯
盐酸: 分析纯
吐氏酸标样: 含吐氏酸 98.24%

2.3 色谱条件

2.3.1 流动相的选择

J. M. Kralawski^[1]用四(正)丁基磷酸铵(tetran-butylammonium)为流动相,在 μ BondapakC₁₈柱上分析了吐氏酸的系列偶氮化产品,分离效果较好,但流动相配成方法未见报导。刘彭兰^[3]在ODS C₁₈ 10 μ m的色谱柱上,以甲醇-水-0.5%的NH₄H₂PO₄为流动相,对吐氏酸工业品中的2-萘胺进行了定性定量分析。从其色谱图来看,分离效果并不十分理想。H. Grossenbacker等^[4]采用0.1M的磷酸钾(PH=6.7)-甲醇-水为流动相,在Nv-olesil C₁₈柱上采用梯度洗脱,很好地分离吐氏酸及其它一些芳磺酸,但分离时间长达50 min,日本分析标准中规定以乙腈-水为流动相分析吐氏酸中的2-萘胺,其分离时间也较长,而且乙腈毒性较大。本试验曾用NaH₂PO₄-甲醇-水为流动相,对吐氏酸废母液进行了分离,结果不能达到分离的目的。经过

大量试验探索后,发现采用甲醇-水为流动相,以溴化四甲铵为“反离子”,通过调整其配比,对吐氏酸废母液及吐氏酸标样均达到了很好的分离效果,且分离时间短,故确定作为吐氏酸废母液分析分离的流动相。

2.3.2 色谱条件

色谱柱: ODS Hypersil

5 μ m, 200 $\times$ 4.6 mm

流动相: 甲醇+水+TMAB=20+80+0.24 M

流动相流量: 1.0 mL/min

检测波长: 254 nm

柱温: 40°C

2.4 标准溶液的制备

用电子天平称取0.7401 g吐氏酸标样于100 mL的小烧杯中,加入少量的高纯水,用0.05 N的氨水溶解,再用0.01 N的盐酸调pH到6.8,最后用高纯水稀释到100 mL容量瓶中,摇匀待用。

2.5 水样的稀释

用移液管吸取2.5 mL过滤好的吐氏酸废母液于100 mL小烧杯中,加入少量高纯水,调pH到6.8,最后用高纯水稀释到100 mL容量瓶中,摇匀待用。

3 结果

3.1 定性分析

定性分析通常采用保留时间进行定性,试验发现,标样与待测水样色谱峰的保留时间不能一致,这是由于待测水样成份的复杂性,为确保定性的准确性,本试验采用在待测水样中加标样,将加标的色谱图与待测水样色谱图比较,确定待测物的色谱峰。其方法是在小烧杯中加入适量的稀释好的待测水样,再加入适量的吐氏酸标准溶液,将此加标溶液的色谱图与待测水样色谱图比较,定出吐氏酸相对应的色谱峰,见图1中保留时间为5.445 min的色谱峰所对应的物质即为吐氏酸。

3.2 定量分析

定量分析采用外标法,以峰面积计算,将上述配好的标准溶液分别稀释50、100、150、200、300、400倍,配成不同浓度的溶液,然后每种浓度的溶液分别进样测定两次,获得标准曲线试验结果,见附表和图2。

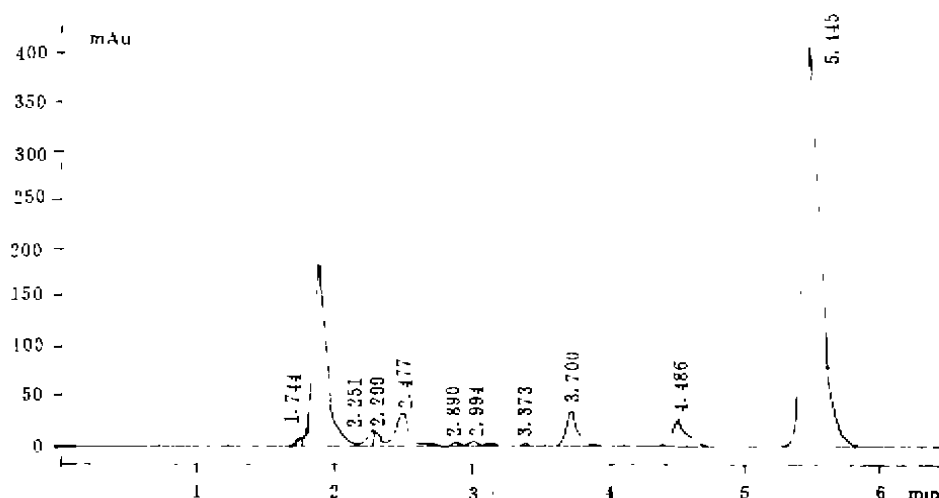


图 1 吐氏酸废母液色谱图

附表		实验结果表				
项 目		结 果				
稀释后浓度(g/L)	0.14082	0.07401	0.04934	0.03601	0.02467	0.01850
平均峰面积(mAU×sec)	11599	6007	3965	3080	2006	1557

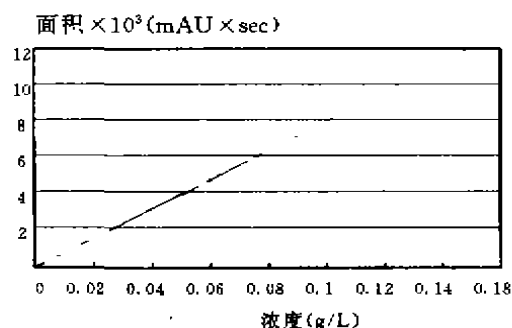


图 2 吐氏酸标准曲线

标准曲线斜率 $k=77532(\text{mAU} \times \text{secL/g})$

相关系数 $r=0.9998$

可见仪器的性能良好,误差小,准确度及精密度高。

吐氏酸废母液中吐氏酸的含量

$$\begin{aligned}
 m &= \text{峰面积} \times \text{稀释倍数} \times \text{标准纯度} / \text{斜率} \\
 &= 3694 \times 40 \times 98.24\% / 77532 \\
 &= 1.87(\text{g/L})
 \end{aligned}$$

4 结论

(1)本试验采用甲醇—水—溴化四甲基铵(反离子)作流动相对吐氏酸母液进行分离分析,选择的流动相具有很好的分离效果,本流动相对吐氏酸工业品的分析同样适用。

(2)采用加标法进行定性分析,可排除盐浓度(或 PH)对定性的影响,对分析有机成份复杂的其它废母液具有普遍的意义。

(3)采用外标法对废母液中的吐氏酸进行定量分析,相关系数达 0.9998,准确度及精确度高,能满足较高的分析要求。

参考文献

- 1 朱乐辉等.吐氏酸废母液资源化研究.环境与开发.1996,(11) 1.14~18
- 2 J. M. Kraslawski. Journal of chromatography. 1983. (254):322-326
- 3 刘彭兰.染料工业.1992,30(3),39—41
- 4 H. Grossenbøther et al. Journal of throat ography. 1986,(360):219—223

(收稿日期:1996年1月30日)