



在线衍生 HPLC 快速测定聚酯纤维中 TPA 与 IPA 的含量

郎巧文, 陈海相, 李 冲, 王大伟, 冯 敏

(浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘 要: 聚酯纤维在氢氧化钾-乙醇溶液中解聚, 解聚液用水定容后采用在线衍生高效液相色谱法(HPLC)分析苯二甲酸, 建立了快速测定聚酯纤维中对苯二甲酸(TPA)与间苯二甲酸(IPA)含量的方法。结果表明: 聚酯纤维在 65 °C 氢氧化钾-乙醇溶液中振荡处理 35 min 后完全解聚; 在 190~360 nm 检测波长范围内, TPA 和 IPA 的最大吸收波长分别为 196、212 nm, 次吸收波长分别为 241、220 nm, 流动相为乙腈-水(0.1% 甲酸, $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{水}}=15:85$)时的保留时间分别为 6.038、7.776 min; TPA 和 IPA 的检出限分别为 0.50、1.58 mg/L, 加标回收率高, 相对标准偏差小。该方法样品前处理简单, 分析快捷, 结果可靠。

关键词: 聚酯纤维; 对苯二甲酸; 间苯二甲酸; 在线衍生; 高效液相色谱; 快速测定

中图分类号: TQ340.7

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)11-0795-06

引文格式: 郎巧文, 陈海相, 李冲, 等. 在线衍生 HPLC 快速测定聚酯纤维中 TPA 与 IPA 的含量[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(6): 795-800.

Reference Format: LANG Qiaowen, CHEN Haixiang, LI Chong, et al. Rapid determination of TPA and IPA content in polyester fibers by HPLC with online derivatization[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(6): 795-800.

Rapid determination of TPA and IPA content in polyester fibers by HPLC with online derivatization

LANG Qiaowen, CHEN Haixiang, LI Chong, WANG Dawei, FENG Min

(National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polyester fibers were depolymerized in potassium hydroxide-ethanol solution, and the depolymerized solution was determined by constant volume with water. The benzene dicarboxylic acid was analyzed by online derivatization high performance liquid chromatography (HPLC), and a rapid method was established for the determination of terephthalic acid (TPA) and isophthalic acid (IPA) content in polyester fibers. The results showed that polyester fibers were completely depolymerized by shaking treatment in potassium hydroxide-ethanol solution at 65 °C for 35 min; within the detection wavelength range of 190~360 nm, TPA and IPA had maximum absorption wavelengths at 196 nm and 212 nm, respectively, with secondary absorption wavelengths at 241 nm and 220 nm, respectively. The retention time was 6.038 min and 7.776 min, respectively when the mobile phase was acetonitrile-water (0.1% formic acid, $V_{\text{acetonitrile}}:V_{\text{water}}=15:85$); the limit of detection of TPA and IPA were 0.50 mg/L and 1.58 mg/L, respectively, and the spiked recoveries were high with the small relative standard deviations. The method exhibits rapid analysis and reliable results with simple pretreatment.

Key words: polyester fibers; terephthalic acid; isophthalic acid; online derivatization; high performance liquid chromatography (HPLC); rapid determination

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是对苯二甲酸(TPA)和乙二醇直接酯化缩聚或间歇缩聚制得的线性热塑性树脂,具有优异的力学性能和耐化学性能。聚合时加入少量的间苯二甲酸(IPA)能有效降低聚酯的结晶速率^[1],制得的PET可用于加工安全性强、抗紫外线强和透明度高的聚酯切片^[2],或用于生产柔软度高、染色性能好、吸湿性能和抗静电性能强的聚酯纤维产品^[3-4]。2023年,中国涤纶产量为5702万t^[5],瓶级聚酯产量达1306万t^[6]。中国提出“双碳”目标后,倡导低碳循环经济,一部分聚酯瓶经物理回收后加工成再生聚酯纤维^[7]。为增加瓶片透明度,在生产中须引入IPA,但这会降低共聚酯的断裂强度和熔点,从而影响再生聚酯纤维的性能^[8]。因此,聚酯纤维中TPA、IPA含量的测定对于监管和消费都具有重要意义。

目前,聚酯纤维中TPA、IPA含量的测定常采用高效液相色谱法(HPLC)。采用这种方法时,样品前处理采用醇碱联合法,在高温或高压下经较长时间解聚聚酯纤维^[9],解聚产物为苯二甲酸钾($\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK}$),解聚液需用大量酸中和,再将游离析出的苯二甲酸进行溶剂萃取、浓缩等步骤^[10],才能进行TPA、IPA的HPLC分析,步骤繁多,耗时耗力。

本文使用氢氧化钾-乙醇溶液快速解聚聚酯纤维,解聚液无需酸碱中和、萃取和浓缩等步骤,仅用水稀释定容后直接进样,以流动相中的甲酸为衍生剂,将苯二甲酸钾在线转化为苯二甲酸,建立了聚酯纤维中TPA、IPA含量的HPLC快速测定分析方法,并用样品实试验证了方法的可靠性。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

实验材料:氢氧化钾(优级纯,上海麦克林生化科技有限公司);乙醇(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸(分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司);甲酸(分析纯,杭州双林化工试剂有限公司);乙腈、甲醇(色谱纯,美国Spectrum Chemical公司);0.22 μm 聚四氟乙烯过滤膜(上海兴亚净化材料厂)。

仪器:Agilent 1100 高效液相色谱仪(美国Agilent公司)、SHA-B型恒温水浴振荡器(温州标诺仪器有限公司)、KQ-250DB型数控超声波仪(昆

山市超声仪器有限公司)、DELTA 320型pH计(瑞士Mettler-Toledo公司)、ES1035B型分析天平(上海析分科学仪器有限公司)、DHG-9036A型恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 苯二甲酸标准溶液的配制

苯二甲酸有3种同分异构体。分别称取20 mg邻苯二甲酸(PA)、间苯二甲酸和对苯二甲酸,用甲醇溶解并转移至100 mL容量瓶中定容,再用甲醇逐级稀释,得到5、10、20、50 mg/L和100 mg/L的系列混合标准溶液。

1.3 加标试验方法

取100 mg聚酯纤维样品,分别加入1.0 mL的50、100 mg/L和200 mg/L的苯二甲酸混合标准溶液,平行试验3次。另取未加标的样品同时进行本底试验。

1.4 样品前处理

取0.5 g氢氧化钾置于三角烧瓶,用10.0 mL乙醇溶解。称取100 mg聚酯纤维样品放入三角烧瓶的氢氧化钾-乙醇溶液中,在恒温水浴中以100 r/min振荡解聚一定时间;解聚完成后,加水稀释解聚液,滤液转移至25.0 mL容量瓶中,用水定容,过滤后供HPLC检测分析IPA;移取2.5 mL稀释液至100.0 mL容量瓶中,用水定容,过滤后供HPLC检测分析TPA。

1.5 解聚率测定

收集解聚液中未解聚的纤维,用水清洗干净,放入恒温干燥箱中烘干并称重,按式(1)计算聚酯纤维的解聚率($\eta_{\text{聚酯纤维}}$):

$$\eta_{\text{聚酯纤维}}/\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: m_0 为聚酯纤维原料的质量,mg; m_1 为未解聚的纤维的质量,mg。

1.6 色谱条件

色谱柱为ZORBAX SB-C18(150 mm \times 4.6 mm, 5 μm),柱温为30 $^{\circ}\text{C}$,流动相为甲醇或乙腈-水(含0.1%或1%甲酸),流速为1 mL/min, DAD波长检测范围为190~360 nm。

1.7 分离度的计算

按式(2)分别计算PA和TPA、TPA和IPA的分离度(R_{12} 、 R_{23}):

$$R = 2 \frac{t_{\text{R}} - t_{\text{R}}'}{W + W'} \quad (2)$$

其中: t_{R} 、 t_{R}' 为相邻两组分的保留时间,min; W 、 W' 为相邻两组分的峰宽,min。

2 结果与讨论

2.1 样品解聚前处理

2.1.1 解聚温度

解聚温度是影响聚酯纤维解聚率的重要因素之一,将聚酯纤维在不同温度下振荡解聚处理 60 min,测得的解聚率如图 1 所示。从图 1 中可以看出:解聚率先随着温度的升高而提高;当解聚温度达到 60 ℃ 以上,聚酯纤维完全解聚。

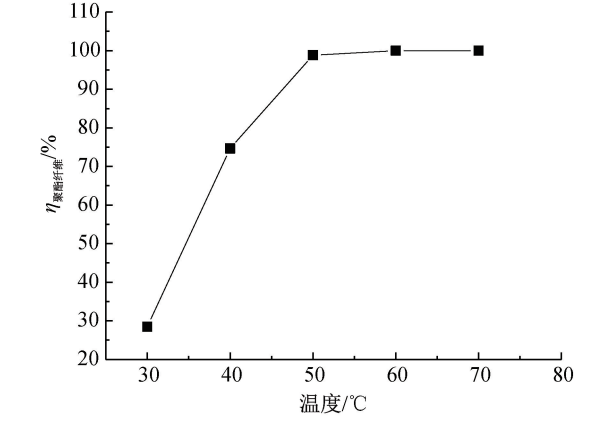


图 1 解聚率与温度的关系曲线

2.1.2 解聚时间

为探究时间对聚酯纤维解聚率的影响,将聚酯纤维在 65 ℃ 解聚温度下振荡解聚处理不同时间,测得解聚率的结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出:解聚率随着时间的延长而逐渐增加;当处理时间为 30 min 以上时,聚酯纤维可完全解聚。

因此,为保证样品快速解聚前处理质量,解聚温度选择 65 ℃,解聚时间选择 35 min,比现有方法 (3~10 h) 的解聚效率提高了 5 倍以上^[11-12]。

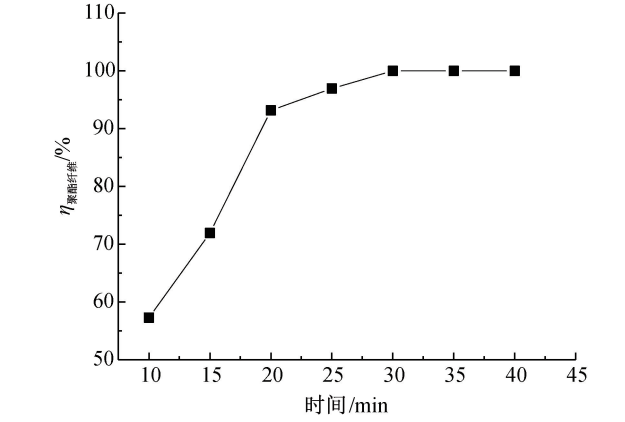


图 2 解聚率随时间变化的曲线

2.2 在线衍生方法条件

2.2.1 样品溶液 pH 值的影响

用氢氧化钾水溶液配制不同 pH 值 (11、12 和 13) 的苯二甲酸盐溶液,分别采用 0.1% 或 1% 甲酸水溶液作为流动相 (B) 分离,分析 3 种苯二甲酸盐混合溶液,并探究样品溶液的 pH 值和甲酸浓度对苯二甲酸盐衍生的影响,试验结果见图 3。从图 3 (a) 可见: pH ≤ 12 时,3 种苯二甲酸同分异构体分离良好且稳定,说明溶液中的苯二甲酸盐完全衍生转化为苯二甲酸; pH = 13 时,出现了 6 个色谱峰,可能是衍生化过程中 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (苯二甲酸) 及其 $\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (单钾盐) 共存产生的,说明羧酸盐未完全衍生转化;除了 3 种苯二甲酸色谱峰外,4.952、5.445 min 和 6.592 min 处可能为 $\text{KOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 同分异构体色谱峰。从图 3 (b) 可见, pH = 13 时只出现 3 个峰且分离良好,说明提高甲酸浓度可以促进苯二甲酸盐完全衍生转化为 3 种苯二甲酸同分异构体。但 1% 甲

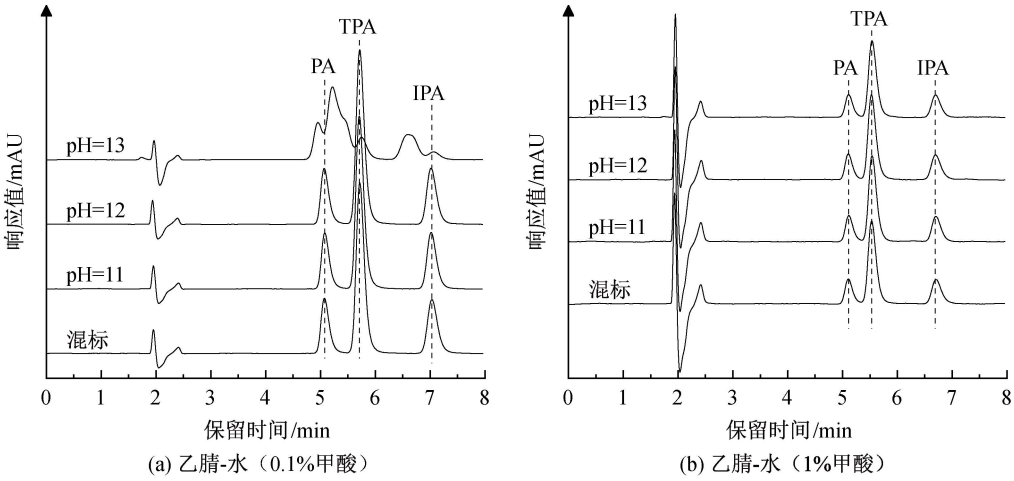


图 3 不同 pH 值溶液中苯二甲酸盐衍生转化色谱图

酸水溶液的 pH=2.2,已接近大多数 C18 色谱柱的使用下限(pH=2~3)。

2.2.2 进样体积的影响

用氢氧化钾水溶液配制 pH 值为 12 的苯二甲酸盐溶液,探究不同进样体积(1、5、10、20 μ L 和 50 μ L)对苯二甲酸盐在线衍生反应的影响,不同进样体积下的分离色谱图如图 4 所示。由图 4 可见:进样体积为 50 μ L 时,保留时间前移、色谱峰增加和分离效果变差,说明苯二甲酸盐未完全衍生为苯二甲酸,其原因可能是 50 μ L 样品溶液不能被流动相中甲酸在线完全中和;进样体积为 1~20 μ L 时,苯二甲酸盐均能完全衍生为苯二甲酸。因此,为确保在线衍生完全,建议样品溶液 pH 值低于 12,进样体积低于 10 μ L。

因此,苯二甲酸盐(KOOC—C₆H₄—COOK)中的两个—COOK 是逐步衍生转化为—COOH,在色

谱柱中存在 KOOC—C₆H₄—COOH 的过渡形态,衍生转化示意图见图 5。为了保证—COOK 完全衍生转化为—COOH 而避免测定误差,综合优化在线衍生方法条件,样品溶液 pH 值应低于 12,进样体积选择 5 μ L,甲酸浓度选择 0.1%。

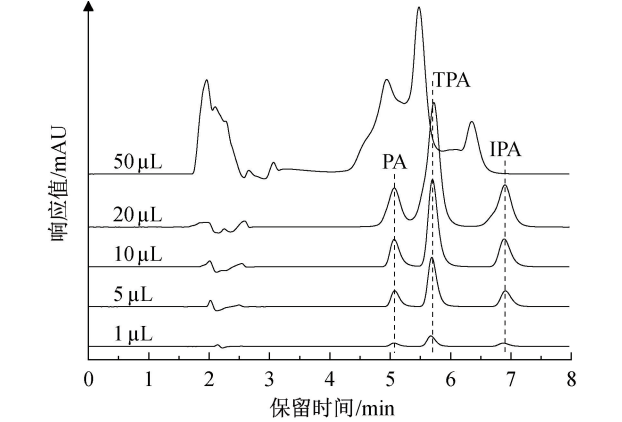
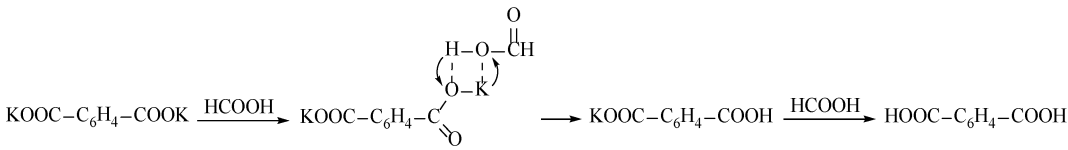


图 4 不同进样体积下的分离色谱图



2.3 紫外光谱特征和色谱保留特性

利用苯二甲酸异构体的不同紫外光谱特征及其色谱保留特性测定聚酯纤维中 TPA 和 IPA 的含量。

2.3.1 紫外光谱特征

图 6 是 3 种苯二甲酸同分异构体(PA、TPA 和 IPA)在 190~360 nm 波长范围内的 DAD 扫描紫外光谱图。图 6 表明:PA、TPA 和 IPA 各自有其明显的紫外光谱特征,最大吸收波长分别为 196、196 nm 和 212 nm,次吸收波长分别为 230、241 nm 和 220 nm,可用来定性鉴别 PA、TPA 和 IPA。由于大多数有机物在 200 nm 以下都有紫外吸收,为减少干扰并提高目标物检测的灵敏度,可分别选择 241 nm 和 212 nm 作为 TPA 和 IPA 的定量检测波长。

2.3.2 色谱保留特性

为考察不同的流动相比比例对 PA、TPA 和 IPA 色谱峰分离的影响,选择流动相(A)为甲醇或乙腈,流动相(B)为 0.1%甲酸水溶液,采用等度洗脱进行试验,结果(表 1)表明,乙腈-水(0.1%甲酸)体系比甲醇-水(0.1%甲酸)体系更有利于 TPA 与 IPA 之间的分离,达到相近分离度时,流动相中所需乙腈比

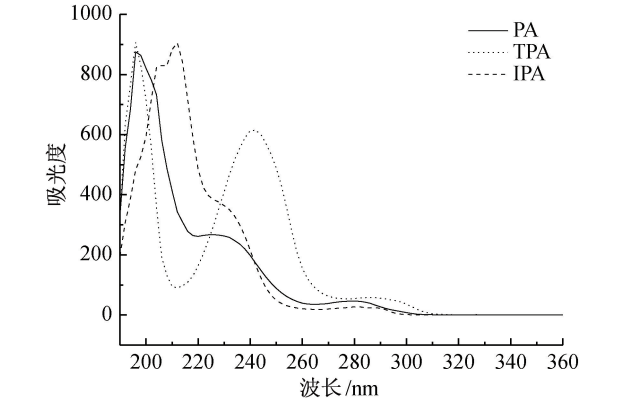


图 6 苯二甲酸 DAD 扫描光谱图

甲醇少,更环保经济。流动相为乙腈-水(0.1%甲酸, V_{乙腈}:V_水 = 15:85)时, R₁₂、R₂₃ 分别为 2.89、5.40,为定性定量提供了良好的色谱特性。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系和检出限

采用优化后的 HPLC 方法参数,即:流动相为乙腈-水(0.1%甲酸, V_{乙腈}:V_水 = 15:85),流速为 1 mL/min,PA、TPA 和 IPA 检测波长分别为 241、241 nm 和 212 nm 及进样体积为 5 μ L 进行方法学考察。

图 7 是以峰面积(mAU·s)为纵坐标(y)、苯二

表 1 不同流动相及比例下苯二甲酸的保留时间、峰宽和分离度

流动相	$V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$ ($V_{\text{乙腈}}:V_{\text{水}}$)	PA		TPA		IPA		R_{12}	R_{23}
		t_{R1}/min	W_1/min	t_{R2}/min	W_2/min	t_{R3}/min	W_3/min		
甲醇-0.1%甲酸	30:70	4.841	0.3236	7.658	0.4629	9.421	0.5023	7.16	3.65
	35:65	3.864	0.2492	5.816	0.3683	6.956	0.4401	6.32	2.82
	40:60	3.173	0.2077	4.426	0.3157	5.077	0.4030	4.79	1.81
乙腈-0.1%甲酸	10:90	9.264	0.4328	11.906	0.5205	16.954	0.6948	5.54	8.31
	15:85	5.221	0.2586	6.038	0.3060	7.776	0.3381	2.89	5.40
	20:80	3.567	0.1859	3.936	0.2455	4.636	0.2274	1.71	2.96

甲酸浓度(mg/L)为横坐标(x)绘制的苯二甲酸系列混合溶液的标准工作曲线。由图 7 可知:在 5~200 mg/L 质量浓度范围内 PA、TPA 和 IPA 的线性相关系数 R^2 均在 0.999 以上,线性方程分别为 $y = 11.68x - 2.01$ 、 $y = 38.35x - 2.06$ 和 $y = 14.35x - 0.39$,检出限分别为 1.62、0.50 mg/L 和 1.58 mg/L。

2.4.2 加标试验

按上述建立的 HPLC 法测定 PA、TPA 和 IPA 的加标回收率来验证方法的准确性,结果如表 2 所示。由表可知,3 种苯二甲酸同分异构体的加标回收率为 99.69%~104.80%, RSD 为 0.24%~

1.60%,说明方法具有较高的准确性和重复性。

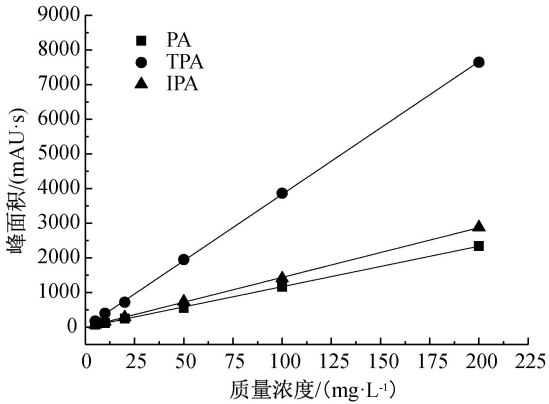


图 7 标准工作曲线

表 2 PA、TPA 和 IPA 的加标回收率

化合物	样品中含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	$RSD/\%(n=3)$
PA	0	50	52.40	104.80	1.22
		100	102.97	102.97	1.44
		200	208.18	102.95	1.60
IPA	58.16	50	109.97	103.62	0.90
		100	158.14	99.98	0.24
		200	259.49	100.66	1.30
TPA	85.81	50	135.65	99.69	0.62
		100	186.61	100.80	1.31
		200	286.75	100.47	0.71

2.4.3 样品实测

表 3 为 4 个不同颜色的聚酯纤维样品和 1 个瓶片样品按照本文建立的在线衍生 HPLC 法进行快速鉴别的结果。从表 3 可见:1[#] 原生聚酯纤维样品中未检出 IPA,2[#]、3[#] 和 4[#] 再生聚酯纤维样品中均

检出 IPA,含量分别为 1.69%、1.67% 和 1.56%,5[#] 瓶片样品中检出 IPA 含量为 2.07%,与工业聚酯瓶片中 IPA 含量 1%~3%相一致^[13];聚酯纤维样品的颜色不影响检测结果,本方法测定聚酯纤维中 TPA 与 IPA 具有普适性。

表 3 实际样品检测鉴别结果

编号	样品		含量/($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	颜色	类别	PA	TPA	IPA
1 [#]	白	原生聚酯纤维	n. d.	863.09	n. d.
2 [#]	白	原生聚酯纤维	n. d.	852.09	14.62
3 [#]	橙红	再生聚酯纤维	n. d.	847.91	14.37
4 [#]	藏蓝	再生聚酯纤维	n. d.	855.54	13.54
5 [#]	无色	瓶片	n. d.	848.84	17.98

注:n. d. 表示未检出。

3 结 论

本文建立了聚酯纤维中 TPA、IPA 含量的 HPLC 快速测定方法,该方法使用氢氧化钾-乙醇溶液体系可快速完全解聚聚酯纤维样品,解聚液用水简单稀释定容后直接取样,采用优化的 HPLC 方法参数条件将碱性解聚液中的苯二甲酸盐成功在线衍生为苯二甲酸,主要结论如下:

- a)常压下在 65 ℃的氢氧化钾-乙醇溶液中仅需 35 min 即可完全解聚聚酯纤维,解聚液无需酸碱中和、溶剂萃取和浓缩等步骤,用水稀释后直接进行 HPLC 分析,可实现快速测定。
- b)以乙腈-水(0.1%甲酸, $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{水}}=15:85$)为流动相,当流速为 1 mL/min,碱性解聚溶液 pH 值 ≤ 12 ,进样体积 $\leq 20\ \mu\text{L}$ 时,苯二甲酸盐可完全在线衍生转化为苯二甲酸,PA 和 TPA 在 241 nm 检测波长下的检出限分别为 1.62 mg/L 和 0.50 mg/L,IPA 在 212 nm 检测波长下的检出限为 1.58 mg/L。
- c)PA、TPA 和 IPA 有着明显不同的紫外光谱特征与色谱保留特性,该方法不受样品的类别和颜色等因素的影响。

参考文献:

[1] 肖海燕. 间苯二甲酸改性 PET 的结晶行为研究[J]. 合成技术及应用,2001,16(1):6-8.
[2] 田华,戴志彬. 聚酯瓶片 PET 性能与间苯二甲酸含量影响因素的研究[J]. 化工科技,2007,15(3):21-22,31.

[3] 杨宝华,段树军,周先何,等. 间苯二甲酸对聚酯纤维性能的影响[J]. 现代纺织技术,2013,21(3):1-3.
[4] 顾书英,肖茹,顾利霞. 间苯二甲酸共聚酯的结晶特性及其对纤维性能的影响[J]. 材料导报,2001,15(8):67-69.
[5] 中国化学纤维工业协会. 2023 年中国化纤行业运行分析与 2024 年展望[EB/OL]. (2024-03-21)[2024-04-22]. <https://www.ccfa.com.cn/19/202403/4140.html>.
[6] 永安研究. 永安期货 2024 年度投资策略展望报告[R/OL]. (2024-01-05)[2024-04-22]. https://www.yaqh.com/yonganyanjiu_show.html?id=140.
[7] 董颖,Edward Socci. 食品级再生聚酯瓶对于实现中国“碳中和”目标的研究[J]. 中国包装,2021,41(7):31-34.
[8] 王雁. 低熔点聚酯的合成及应用研究[J]. 石油化工技术与经济,2011,27(5):31-35.
[9] Sanda O, Taiwo E A, Osinkolu G A. Alkaline solvolysis of poly(ethylene terephthalate) in butan-1-ol media: kinetics and optimization studies [J]. British Journal of Applied Science and Technology, 2017, 21(5): 1-12.
[10] 钱峰,马清芳,陈浩,等. 鉴定再生聚酯纤维的方法: CN102539549A[P]. 2012-07-04.
[11] 何铭坤. 一种聚酯中间苯二甲酸的检测方法: CN114414710A[P]. 2022-04-29.
[12] 王锐,王新宇,唐川江,等. 高效液相色谱法测定涤纶中的间苯二甲酸含量[J]. 色谱,2001,19(4):372-373.
[13] 李红华,袁娟,吕永梅,等. 瓶级聚酯切片生产中间苯二甲酸含量的控制[J]. 合成技术及应用,2017,32(4):55-58.

(责任编辑:张会巍)