

毛细管电泳法分析工业用精对苯二甲酸 (PTA) 中的杂质



作者

米健秋, 应用工程师,
安捷伦科技(中国)有限公司北京

摘要

精对苯二甲酸 (PTA), 是一种重要的工业化学品。主要用于生产聚酯树脂、增塑剂和家禽添加剂等。工业用精对苯二甲酸中, 存在着杂质对羧基苯甲酸 (4-CBA)、对甲基苯甲酸 (p-Tol)、苯甲酸 (BA) 等。PTA 中杂质的含量控制十分关键, 对于后续的聚合工艺有着显著的影响。

目前在中国, 分析 PTA 中的杂质含量实行的是石油化工行业标准 SH/T 1687-2000 (工业用精对苯二甲酸 PTA 中对羧基苯甲酸 4-CBA 和对甲基苯甲酸 p-TOL 含量的测定—毛细管电泳法 HPCE)。此标准采用毛细管电泳法, 方法简便经济, 符合工业化大规模应用的需要。本文中对于此工业标准方法以及另一种毛细管电泳方法均进行了讨论, 并概括了方法中需要注意的要点。

仪器与试剂

本文中的实验均采用安捷伦 7100 毛细管电泳系统

PTA 标样应标明 4-CBA 在 10~25 mg/kg, p-TOL 在 100~150 mg/kg 范围内的定值信息。

PTA 标样与 PTA 试样溶液的配制: 准确称取 0.5 g 于 25 mL 烧杯中, 加入 2.5% 氨水 7 mL。再加入少量的

水至 10 mL 左右, 搅拌使其完全溶解, 转移至 25 mL 容量瓶中, 以去离子水定容。过 0.45 μm 滤膜后超声脱气 5 min。

CTA 试样溶液的配制: 与 PTA 试样相同。

电渗流改性剂 (方法一中使用):

氯化十四烷基三甲基铵 (TTAC) 溶液, 内径 50 μm 毛细管用, 称取 0.75 g TTAC 溶于适量去离子水中, 定容到 50 mL

氯化十六烷基三甲基铵 (CTMAC) 溶液, 内径 100 μm 毛细管用, 称取 0.12 g CTMAC 溶于适量去离子水, 定容到 100 mL。

毛细管电泳方法一 (中国石油化工行业标准 SH/T 1687-2000) (以下简称方法一)

毛细管: 未涂层熔融石英毛细管, 内径 50~100 μm , 有效长度 60~70 cm

缓冲溶液: 准确称取 0.2 g 正己烷磺酸钠和 0.1 g 正庚烷磺酸钠于 100 mL 烧杯中, 加入 49 mL 去离子水, 移取 1 mL 电渗流改性剂至烧杯中, 搅拌后以 0.1 mol/L 氢氧化锂溶液调节 pH 至 10.65~10.75

分离电压: -20~-30 kV



Agilent Technologies

柱温：30°C

进样方式：压力进样，选择适合的进样压力与进样时间

检测波长：200 nm 或其他适宜的波长

方法要点：

本方法采用的缓冲溶液 pH 10.65 ~ 10.75，在此 pH 下电渗流很强，在负电压作用下，电渗流为反向。加入电渗流改性剂（TTAC 或者 CTMAC）后，电渗流变为正向，配合负电压的电场力推动，能够在使用较长毛细管时较快出峰。因此电渗流改性剂的添加浓度非常重要，如果浓度过低，不能够起到有效改变电渗流方向的作用，那么出峰就会后延甚至不出峰。

图 1 为采用方法一获得的 PTA 与 CTA 电泳图谱：
（毛细管内径 50 μm 检测窗口为 3 倍宽展光程，有效长度 60 cm，50 mbar 进样 20 s，分离电压 -30 kV）

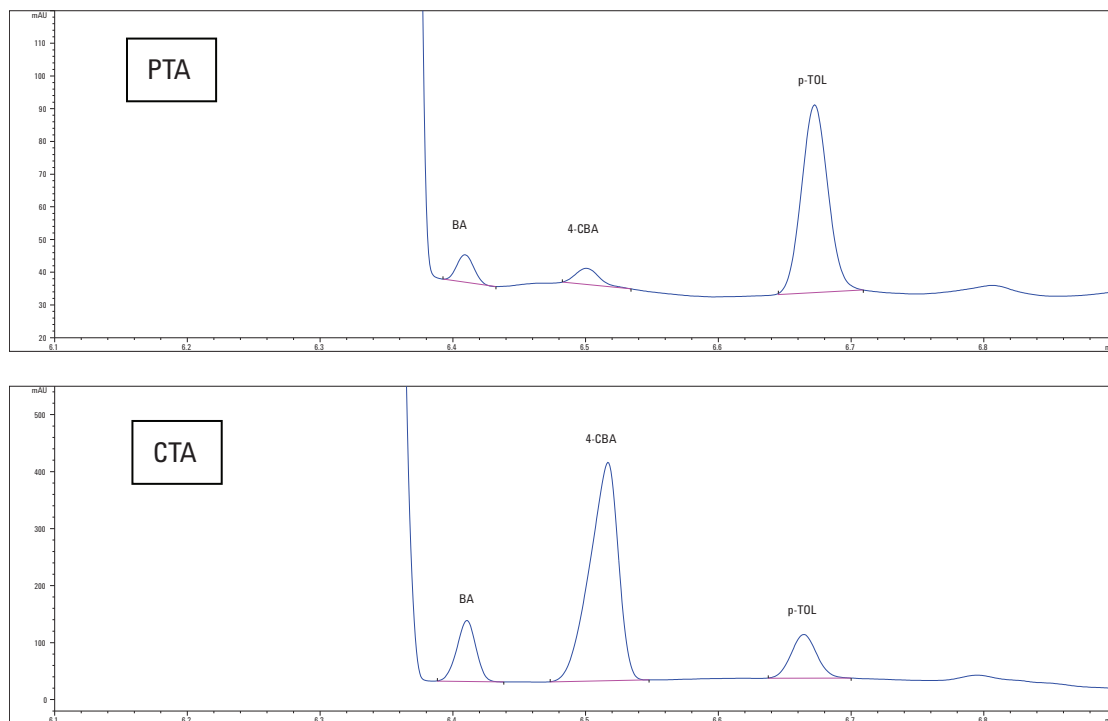


图 1. PTA 与 CTA 样品的电泳图谱

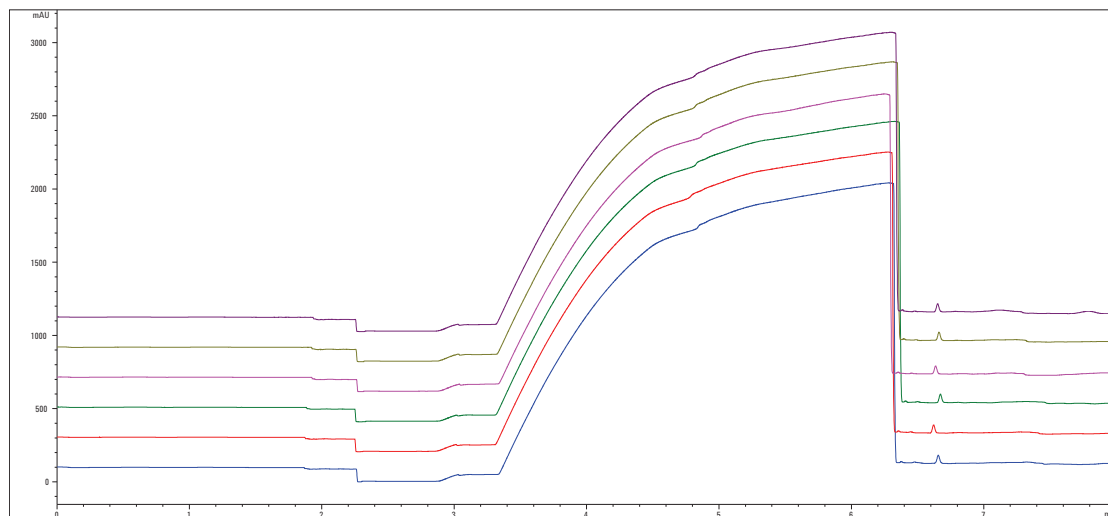


图 2. 连续 6 次进样的重现性 (PTA 样品)

毛细管电泳方法二

毛细管：未涂层熔融石英毛细管，内径 50 μm ，有效长度约 40 cm

缓冲溶液：称取 10.113 g 正庚烷磺酸钠于 1000 mL 容量瓶中，加 0.721 g 磷酸三钠，加水溶解并定容至刻度，摇匀

分离电压：+20 kV

柱温：25°C

进样方式：50 mbar 进样 20 s

检测波长：200 nm 或其他适宜的波长

方法要点：

本方法采用的缓冲溶液 pH 为，在此 pH 下电渗流很强，在正电压作用下，电渗流为正向且远大于电场力的作用。因此主成分与各杂质成分仍然能出峰，但出峰顺序与方法一中相反。

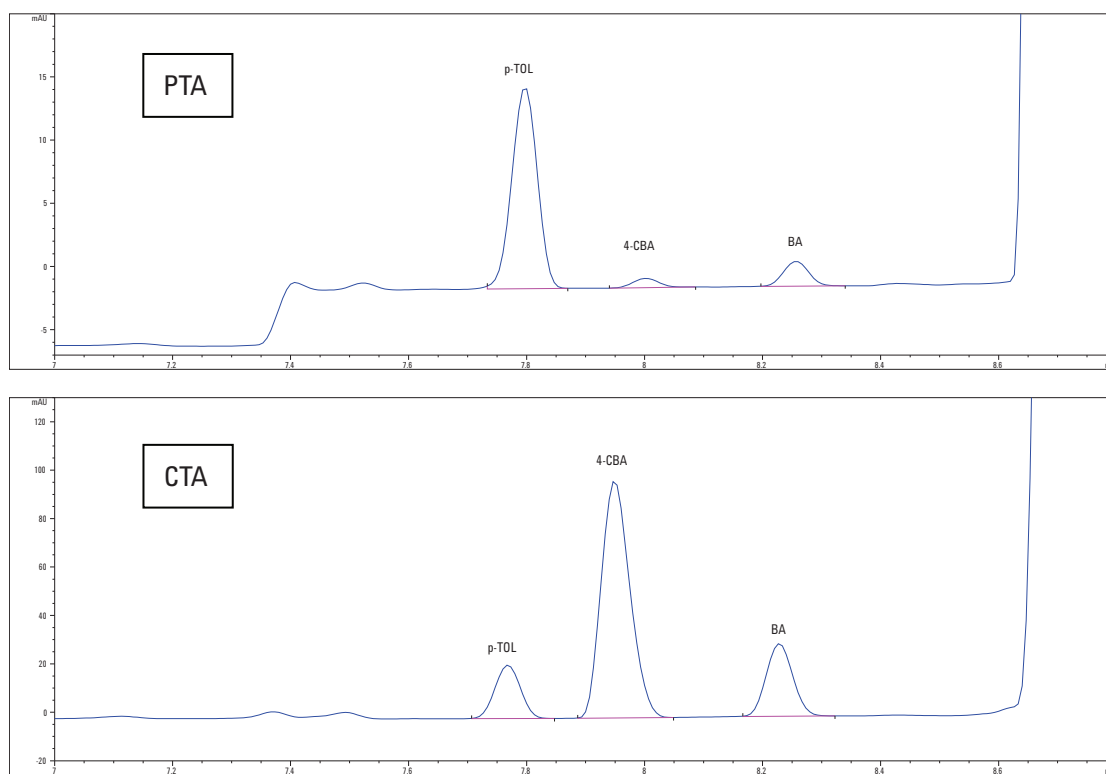


图 3. 为采用方法二获得的 PTA 与 CTA 电泳图谱

对比与讨论

1. 方法的进样量应当尽可能大。进样量过小则会造成检测灵敏度不够，无法准确测定含量较低的杂质。在方法一中，进样量的过大会影响主成分对苯二甲酸与后面杂质峰特别是 BA 峰的分离。因为受毛细管内径所限，随着进样量增大，主成分的谱带会扩散，会将后面的杂质峰掩盖。一般来说合适的进样量为 50 mbar 进样 15~20 秒。在方法二中，由于主成分对苯二甲酸在杂质后面出峰，因此进样量的大小不会明显影响主成分与前面杂质峰特别是 BA 峰的分离。
2. 与方法一比较，方法二采用的缓冲液体系不含电渗流改性剂，因此在实验中表现更为稳定，且成本更低。
3. 毛细管的长度太长会使得出峰过慢，而毛细管长度太短又会使得分离度不够。有效长度 60 cm 左右的毛细管比较合适。
4. 新的毛细管在使用前应当用 1 mol/L NaOH 冲洗 5 分钟以上以活化毛细管内壁。
5. 使用内径较大的毛细管或者扩展光程的毛细管能够获得更好的灵敏度，是因为光程的增加。

本文仅限研究使用。不用作诊断。本资料中涉及的信息、说明和规格，如有变更，恕不另行通知。

安捷伦科技公司对本资料中出现的错误或有关装备、性能或使用本资料而带来的意外伤害或相关损失不承担责任。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2010
中国印制 2010 年 5 月 14 日
5990-6856CHCN

