

使用 Agilent 7100 毛细管电泳系统对工业用精对苯二甲酸中的杂质进行分析

作者

周洁, 孟颖, 鲁锐
安捷伦科技 (中国) 有限公司

摘要

依据《工业用精对苯二甲酸 (PTA) 试验方法 第 1 部分: 对羧基苯甲醛 (4-CBA) 和对甲基苯甲酸 (p-TOL) 含量的测定》(GB/T 30921.1-2014) 中的高效毛细管电泳法, 利用 Agilent 7100 毛细管电泳系统考察工业用精对苯二甲酸中的杂质对羧基苯甲醛、对甲基苯甲酸、苯甲酸和 4-羟甲基苯甲酸的分离情况。结果发现, 这些杂质均获得良好分离, 并满足 GB/T 30921.1-2014 中规定的方法检测限要求。

前言

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对羧基苯甲醛 (4-CBA)、对甲基苯甲酸 (p-TOL)、苯甲酸 (BA) 和 4-羟甲基苯甲酸等杂质。PTA 中杂质含量的控制非常关键, 对于后续的聚合工艺具有显著的影响。

现有的 PTA 杂质含量检测方法包括三种标准方法: 其一, SH/T 1612.7-1995^[1], 利用高效液相色谱法实现工业用精对苯二甲酸中对羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸含量的测定, 其中高效液相色谱以离子交换色谱法为主, 存在的主要问题在于缓冲盐浓度过高、单波长检测灵敏度不够、色谱柱寿命短等; 其二, SH/T 1687-2000^[2], 利用高效毛细管电泳电渗流反转法实现工业用精对苯二甲酸中对羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸含量的测定, 安捷伦已有应用文集报道此方法的结果^[3]; 其三, GB/T 30921.1-2014^[4], 该方法作为 SH/T 1612.7-1995 与 SH/T 1687-2000 的升级版, 包含液相方法与高效毛细管电泳法, 其中液相方法分为离子交换色谱法和反相色谱法, 高效毛细管电泳法又分为正电压模式与负电压模式, 液相色谱与高效毛细管电泳法均可实现工业用精对苯二甲酸中对羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸含量的测定。

毛细管电泳具有溶剂与耗材成本低、有机溶剂污染小、分离效率高等优势, 特别对于 PTA 中含量较低的 4-CBA 具有良好的灵敏度, 因此本文对 GB/T 30921.1-2014 中的两种毛细管电泳法进行考察, 并对仪器的重现性进行验证。

实验部分

仪器与试剂

本实验采用 Agilent 7100 毛细管电泳系统。

电渗流改性剂：称取 0.75 g 氯化十四烷基三甲基铵 (TTAC) 溶于适量去离子水中，定容至 50 mL，摇匀后待用。

缓冲液按以下方法配制：

- 方法 A 缓冲液（方法 A 的详细信息见下文）：称取 0.5 g 正己烷磺酸钠和 0.18 g 十二水磷酸氢二钠，溶于 49 mL 去离子水中，移取 1 mL 电渗流改性剂，搅拌后用 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液将 pH 调节至 10.8。使用前用 0.45 μm 滤膜过滤并脱气 15 分钟
- 方法 B 缓冲液（方法 B 的详细信息见下文）：称取 0.5 g 正庚烷磺酸钠和 0.18 g 十二水磷酸三钠，用去离子水定容至 50 mL，摇匀。使用前用 0.45 μm 滤膜过滤并脱气 15 分钟

检测样品按以下方法配制：

- 认证样品前处理：称取 0.5 g 经过含量认证的 PTA 粉末（包含 127.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p-TOL、25.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 4-CBA 和 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BA），溶于 0.75% 氨水中，并定容至 25 mL
- 混合杂质标样前处理：分别称取 5 mg p-TOL、4-CBA、BA 和 4-羟甲基苯甲酸，溶于 0.75% 氨水中，定容至 50 mL，得到浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混标溶液

毛细管电泳方法 A (GB/T 30921.1-2014, 负电压模式) (简称“方法 A”)

毛细管：未涂层熔融石英毛细管，内径 75 μm ，总长度 60 cm，有效长度 51.5 cm
冲洗：0.1N NaOH：100 s，H₂O：150 s，缓冲液：240 s
分离电压：-15 kV
柱温：25 $^{\circ}\text{C}$
进样方式：压力进样，33 mbar \times 5 s
检测波长：200 nm (4 nm)，5 Hz

毛细管电泳方法 B (GB/T 30921.1-2014, 正电压模式) (简称“方法 B”)

毛细管：未涂层熔融石英毛细管，内径 75 μm ，总长度 60 cm，有效长度 51.5 cm
冲洗：H₂O：600 s，缓冲液：360 s
分离电压：+20 kV
柱温：25 $^{\circ}\text{C}$
进样方式：压力进样，33 mbar \times 15 s
检测波长：200 nm (4 nm)，5 Hz

结果与讨论

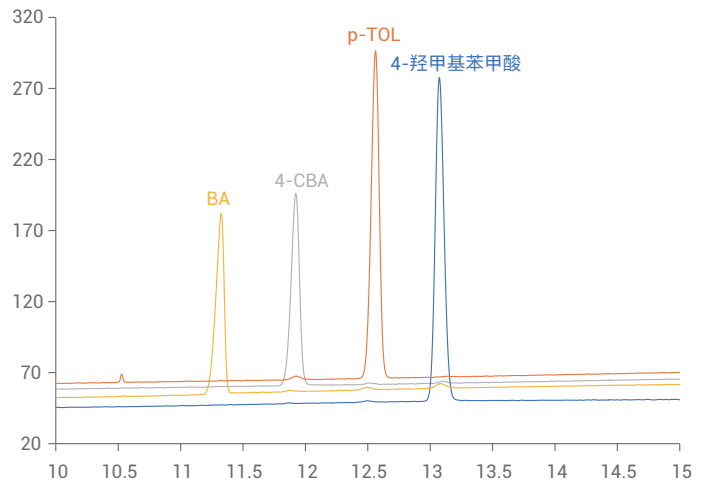


图 1. 采用方法 A 获得的混合杂质标样色谱图

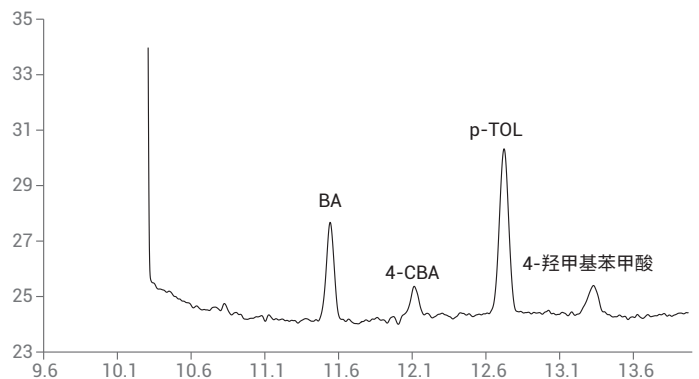


图 2. 采用方法 A 获得的认证样品色谱图

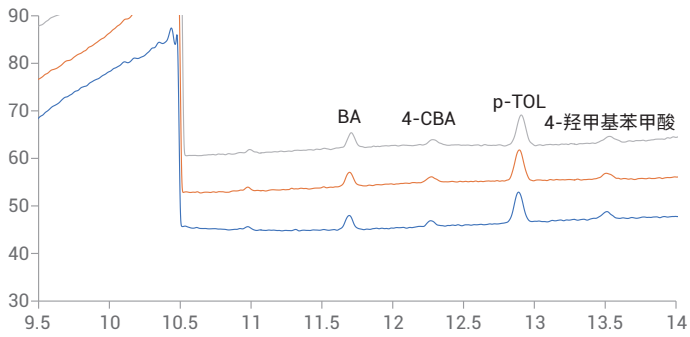


图 3. 方法 A 三针认证样品重现性考察色谱图

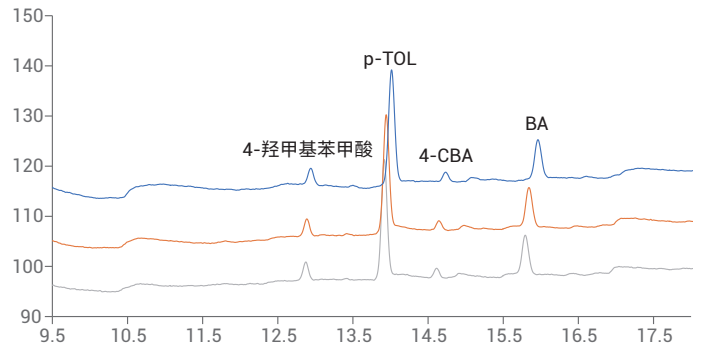


图 5. 方法 B 三针认证样品重现性考察色谱图

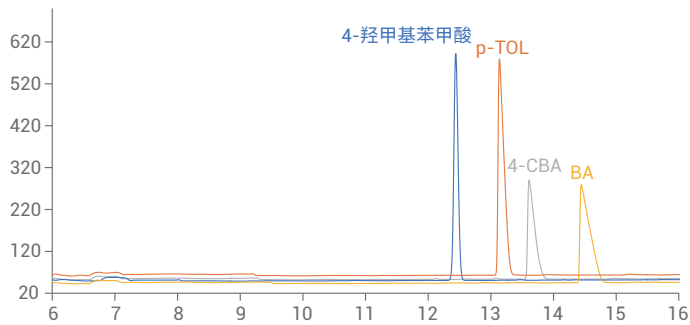


图 4. 采用方法 B 获得的混合杂质标样色谱图

利用 Agilent 7100 毛细管电泳系统，考察其在 GB/T 30921.1-2014 方法中的负电压模式（方法 A）与正电压模式（方法 B）中是否满足检测要求。

实验结果表明，四种杂质与主成分分离结果良好，并为其他可能存在的杂质分离提供了更多的可能性（见图 1、图 2 和图 4）。按照这两种方法分别进样三针，针对保留时间与峰面积重现性进行考察，结果良好，均在可接受范围内，结果见图 3、图 5、表 1、表 2。通过认证样品信噪比来计算方法灵敏度。该样品含量可满足检测限 ($S/N = 3$) 甚至定量限 ($S/N = 10$) 要求，具体结果如表 3 所列。而国标 GB/T 30921.1-2014 规定，所检测样品中的 4-CBA 和 p-TOL 最低含量为 1 mg/kg 和 5 mg/kg，远远高于本文所用方法的定量限。因此，利用 Agilent 7100 毛细管电泳系统执行 GB/T 30921.1-2014 中的两种毛细管电泳法所获得的灵敏度均远远优于国标要求，适用于低浓度杂质的控制。

表 1. 方法 A 三针认证样品保留时间与峰面积重现性考察

	苯甲酸		对羧基苯甲醛		对甲基苯甲酸		4-羟基苯甲酸	
	RT (min)	峰面积	RT (min)	峰面积	RT (min)	峰面积	RT (min)	峰面积
第 1 次进样	11.693	12.5	12.269	5.9	12.889	31.2	13.512	8.2
第 2 次进样	11.695	12	12.273	6.2	12.894	30.3	13.508	8.2
第 3 次进样	11.708	12.2	12.283	6.3	12.908	30.4	13.531	8.1
RSD%	0.07%	2.06%	0.06%	3.39%	0.08%	1.61%	0.09%	0.71%

表 2. 方法 B 三针认证样品保留时间与峰面积重现性考察

	4-羟基苯甲酸		对甲基苯甲酸		对羧基苯甲醛		苯甲酸	
	RT (min)	峰面积	RT (min)	峰面积	RT (min)	峰面积	RT (min)	峰面积
第 1 次进样	12.873	19.6	13.961	128.8	14.613	9.9	15.793	49.3
第 2 次进样	12.886	18.5	13.942	129	14.644	10.4	15.843	49
第 3 次进样	12.939	19.2	14.014	131.7	14.733	9.9	15.962	52
RSD%	0.27%	2.92%	0.27%	1.25%	0.42%	2.87%	0.55%	3.30%

表 3. 分别按照方法 A、B 分析认证样品所得到的灵敏度结果

名称	含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	方法 A 信噪比	方法 B 信噪比
对羧基苯甲醛	25.1	3.7	6.3
对甲基苯甲酸	127.3	15.5	76.5
苯甲酸	12	6.8	26.5

结论

依据 GB/T 30921.1-2014 中的高效毛细管电泳法，利用 Agilent 7100 毛细管电泳系统考察工业用精对苯二甲酸中的杂质对羧基苯甲醛、对甲基苯甲酸、苯甲酸和 4-羟甲基苯甲酸的分离度、灵敏度及方法重现性。结果发现，该杂质均获得良好分离，且检测灵敏度远远优于国标 GB/T 30921.1-2014 中规定的方法检测限度，同时重现性良好。

Agilent 7100 毛细管电泳系统具有业界最为灵敏的二极管阵列检测器，如检测杂质含量限度低于本方法定量限，可尝试使用扩展光程毛细管，以进一步提高检测灵敏度。在精对苯二甲酸分析中，由于主成分对苯二甲酸的含量很高，用于分析的缓冲溶液在做完一次样品分析后就发生了明显变化，从而导致后续样品分析时重现性较差。Agilent 7100 毛细管电泳系统标配的缓冲溶液自动更新功能，能够为每次分析自动更换新鲜的缓冲溶液，从而保证出色的重现性。

Agilent 7100 毛细管电泳系统采用出色的半导体控温配合空气对流冷却技术，确保分离过程不会受到焦耳热的影响。更为重要的是，空气对流冷却技术不会消耗液态冷却介质，不用担心冷却液的渗漏，省略了购买冷却液及密封胶的成本。同时降低了毛细管卡盒安装的复杂度，更加简便、易操作。

参考文献

1. SH/T 1612.7-1995, 工业用精对苯二甲酸中对羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸含量的测定 高效液相色谱法
2. SH/T 1687-2000, 工业用精对苯二甲酸 (PTA) 中对羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸含量的测定 高效毛细管电泳法 (HPCE)
3. 米健秋. 毛细管电泳法分析工业用精对苯二甲酸 (PTA) 中的杂质. 安捷伦科技公司出版物 5990-6856CHCN, 2010
4. GB/T 30921.1-2014, 工业用精对苯二甲酸 (PTA) 试验方法 第 1 部分: 对羧基苯甲醛 (4-CBA) 和对甲基苯甲酸 (p-TOL) 含量的测定

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn



微信搜一搜

安捷伦视界

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2019
2019年6月21日, 中国出版
5994-1234ZHCN

