

毛细管电泳法对精对苯二甲酸中对羧基苯甲醛及对甲基苯甲酸的含量测定—国标方法

Determination of p-carboxybenzaldehyde and p-methyl benzoic acid in p-terephthalic acid by capillary electrophoresis

王文涛, 唐红梅, 罗继, 陈泓序, 郭立海

Wang Wentao, Tang Hongmei, Luo Ji, Chen Hongxu, Guo Lihai

SCIEX, 中国;

SCIEX, China;

Key words: Capillary electrophoresis, PTA, 4-CBA, p-TOL

1. 引言

精对苯二甲酸 (PTA) 为白色晶体或粉末状态, 低毒可燃。PTA是生产涤纶的主要原料。其生产方法以对二甲苯为原料, 经氧化生成粗对苯二甲酸, 再经加氢精制, 结晶、分离、干燥得到最终的PTA产品。PTA产品中会含有多种杂质, 如苯甲酸、对羧基苯甲醛 (4-CBA)、对甲基苯甲酸 (p-TOL)、羟甲基苯甲酸, 其中4-CBA和p-TOL是影响PTA产品纯度的重要指标, 是主要监控的杂质。4-CBA及p-TOL均是聚合物链终止剂, 会引起侧链反应, 并会影响到后续产品的质量, 因此需要建立一种能准确定量其含量的分析方法。毛细管区带电泳 (CZE) 方法是中华人民共和国国家标准¹和行业标准收录的方法, 可以同时测定PTA中4-CBA、p-TOL进行定量分析, 该方法具有灵敏度高、稳定性好、分析速度快等优点。

本文选用CZE方法对PTA中4-CBA和p-TOL含量进行测定并考察了该方法的稳定性。

2. 试剂及方法

2.1 仪器和试剂

MDQ Plus毛细管电泳仪, 匹配紫外检测器, 检测波长为200 nm, 均购自于SCIEX。正己烷磺酸钠、正庚烷磺酸钠、3-环己胺丙磺酸、氯化十四烷基三甲基铵 (TTAC)、十二水磷酸氢二

钠、十二水磷酸三钠、p-TOL、4-CBA、氢氧化钠、浓氨水溶液 (浓度为25%) 均购置于Sigma; 去离子水 (Millipore)。

2.2 溶液和样品配制

电渗流 (EOF) 改性剂, 即TTAC溶液配制: 精确称取 0.750 g TTAC, 加入适量去离子水溶解后, 转移到 50 mL 容量瓶中, 用去离子水定容后摇匀。

2.5%氨水溶液: 取10 mL浓氨水转移至100 mL容量瓶中用去离子水定容, 该氨水溶液浓度为2.5%。

电解液配制: 精确称取正己烷磺酸钠0.50 g以及十二水磷酸氢二钠0.18 g, 倒入100 mL烧杯中, 加去离子水49 mL, 然后移取1.0 mL TTAC溶液至烧杯中, 搅拌均匀, 滴加0.5 mol/L氢氧化钠溶液调节pH值为 10.5 ~ 11.0之间, 在使用前用0.45 μm的滤膜过滤再脱气15 min。

PTA试样的配制: 精确称取PTA标准品和试样各0.50 g, 分别倒入25 mL烧杯中, 然后各加入7 mL 2.5%的氨水溶液, 充分搅拌使其完全溶解, 转移至25 mL容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 使用前经0.45 μm的滤膜过滤。

2.3 CZE方法设置

毛细管: 熔融石英毛细管, 75 μm内径, 50/60.2 cm (有效/总长度); 进样条件: 0.5 psi, 5s; 分离: -25 kV, 10 min。毛细管温度: 20 °C; 样品室温度: 20 °C; 检测器波长: 200 nm; 数据采集频率: 4 Hz。

毛细管预处理和毛细管针与针之间的冲洗均进行如下操作：使用0.5 mol/L NaOH溶液在20 psi压力下冲洗毛细管1 min；再用去离子水在20 psi压力下冲洗毛细管2 min；最后用电解液在20 psi压力下冲洗毛细管3 min。

3. 结果与分析

3.1 CZE方法对PTA及其杂质的分离

CZE方法主要基于待测分析物的电荷/体积之比的差异进行分离，如图1所示，PTA及其杂质可以实现很好的基线分离，分离度均大于1.0，其出峰顺序依次为：PTA、苯甲酸、4-CBA、p-TOL、羟甲基苯甲酸。结果证明：CZE方法对PTA及其杂质的分离度高，有助于PTA纯度的准确计算。

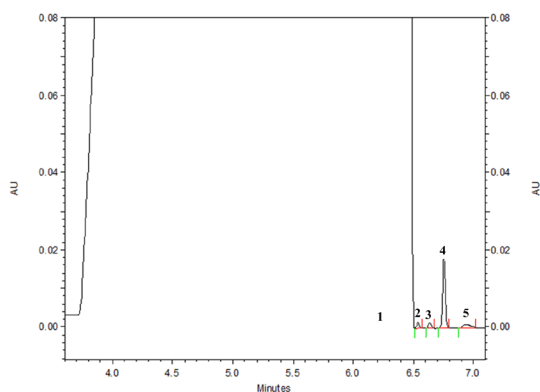


图1. PTA纯度分析 (1. PTA; 2. 苯甲酸; 3. 4-CBA; 4. p-TOL; 5. 羟甲基苯甲酸)

3.2 重复性考察

为了验证CZE方法用于PTA纯度分析的重复性，对同一样品进行连续5次进样，5针重复性谱图如下图2所示。4-CBA和p-TOL的迁移时间以及峰面积的RSD值如下表1所示，迁移时间的RSD均小于0.1%；4-CBA和p-TOL连续5针进样的峰面积RSD 分别小于4%和1%。结果表明：CZE方法用于PTA样品中杂质4-CBA和p-TOL的分析具有良好的重复性。

3.3 检出限和定量限

在检出限和定量限的分析中，使用的4-CBA和p-TOL目标浓度分别定为1 mg/kg，4-CBA和p-TOL的信噪比分别为：12.8、10.3。按照信噪比为3时对应的样品浓度定为检出限，信噪比为10时对应的样品浓度定为定量限。CZE方法对于4-CBA和p-TOL的检出限分别

表1. 4-CBA及p-TOL连续5针进样迁移时间和峰面积的重复性结果

编号	4-CBA		p-TOL	
	MT	Area	MT	Area
STD-1	6.64	2255	6.75	29804
STD-2	6.63	2298	6.75	29730
STD-3	6.63	2496	6.75	29986
STD-4	6.63	2316	6.75	29637
STD-5	6.63	2371	6.75	29971
RSD%	0.06	3.96	0.00	0.50

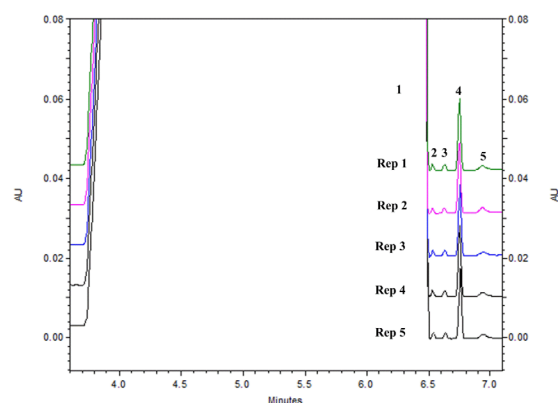


图2. 4-CBA及p-TOL连续5针进样的重复性谱图

为0.23 mg/kg和0.29 mg/kg；定量限分别为：0.78 mg/kg和 0.97mg/kg。实验结果证明：CZE方法灵敏度高，可准确应用于PTA中杂质4-CBA和p-TOL的定量分析。

4. 结论

本文按照中华人民共和国国家标准要求，利用CZE方法快速准确的判定PTA样品中4-CBA及p-TOL的含量，该方法主要的优势如下：

- 方法操作简便、分离速度快；
- 分离度高；
- 重复性好：对于4-CBA以及p-TOL的迁移时间的RSD均小于1%、峰面积的RSD均小于5%。
- 灵敏度较高，4-CBA和p-TOL的检出限分别为0.23 mg/kg和0.29mg/kg；定量限分别为：0.78 mg/kg和0.97mg/kg。

参考文献:

1. 中华人民共和国国家标准: GB/T30921.1 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

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息, 请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标, 也包括相关的标识、标志的所有权, 归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT-02-15055-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390

全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333

官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](#)