

反相高效液相色谱法测定精对苯二甲酸 (PTA) 中杂质含量

LC-087

摘要: 本文建立了一种使用岛津高效液相色谱 LC-20A 测定精对苯二甲酸 (PTA) 中 4-CBA 和 p-TOL 两种杂质含量的反相高效液相色谱分析方法。该方法采用 C18 色谱柱和 0.06% 磷酸水溶液 / 乙腈溶液为流动相, 外标曲线法标定 PTA 标准溶液中 4-CBA 和 p-TOL 的含量, 通过外标一点法计算所测样品中 4-CBA 和 p-TOL 两种杂质含量。以测定结果计算考察测定方法的精密度和回收率, 结果显示 4-CBA 和 p-TOL 的测定结果相对偏差分别在 0.69~3.66% 和 0~3.71% 之间, 回收率分别为 101.0% 和 101.3%。

关键词: 精对苯二甲酸杂质反相高效液相色谱 HPLC

精对苯二甲酸 (PTA) 是重要的大宗有机原料之一, 广泛用于与化学纤维、轻工、电子、建筑等国民经济的各个方面。PTA 的生产同国家战略规划和经济发展及人民群众日常工作生活息息相关, 是重要并不可或缺的工业有机原料。

工业用精对苯二甲酸的生产过程当中存在着 4- 羧基苯甲醛 (4-CBA), 对甲基苯甲酸 (p-TOL) 等杂质, 控制和检测杂质含量对生产工艺研究和提供高质量的产品是至关重要的。对于 PTA 中杂质检测, 4-CBA 常用极谱法进行检测, p-TOL 使用液相色谱法检测, 同一样品需要两次测定, 费时费力; 少数使用毛细管电泳法测定, 但试剂要求高, 操作繁琐, 应用范围不广; 石油化工行业标准 SH/T16 12 7-1995 采用离子交换液相色谱法进行 4-CBA 和 p-TOL 的测定, 但由于所用流动相 pH 较低和样品本身酸性较强的缘故, 所用离子交换色谱柱的寿命往往受到很大影响。本文使用适用性广、稳定性高和操作相对简便的反相高效液相色谱法进行 PTA 相关杂质的检测。

高效液相色谱 (HPLC) 是实验室常用的分析检测手段。岛津公司研制高效液相色谱仪已有 40 年历史, 期间不断突破创新, 一直保持着液相色谱及其相关技术的领先水平, 目前是全球最大的液相色谱及相关产品的专业生产厂家之一。LC-20A 系列液相色谱是岛津目前的主力液相产品, 该系统具有稳定、灵敏、高效、适用性高, 扩展性强、易于维护等诸多卓越性能而深受市场好评。

检测波长: 4-CBA 254 nm; p-TOL 240 nm

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20A。具体配置为 LC-20AT (输液泵, 带四元低压梯度比例阀), DGU-20A5 (在线脱气机), SIL-20ACHT (自动进样器), CTO-20AC (柱温箱), CBM-20A (系统控制器), LcSolution Ver. 1.26 (色谱工作站)。

1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱: Zorbax Eclipse Plus C18 4.6 mm i.d×150 mm L, 5 μm

流动相: 0.06% 磷酸水溶液 / 乙腈 = 82.5/17.5(v/v)

流速: 1.05 mL/min

进样体积: 20 μL

柱温: 40°C

检测波长: 4-CBA 254 nm; p-TOL 240 nm

1.3 样品制备

标准溶液配制:

分别称取 0.025 g 4-CBA 和 0.020 g p-TOL 用少量氨水溶液 (1/3, V/V) 溶解, 用水定容到 50 mL, 得到浓度为分别为 500 μg/mL 和 400 μg/mL 的储备液, 以水稀释储备液得到浓度为 10 μg/mL 和 80 μg/mL 标准溶液。

称取 0.100 g PTA 用水溶解, 并加入少量氨水溶液 (1/3, V/V) 溶解, 加水定容到 50 mL。

样品前处理方法:

同 PTA 标准溶液处理方法。以 0.22 μm 微孔滤膜过滤后进样分析。

结果讨论

2.1 液相色谱图

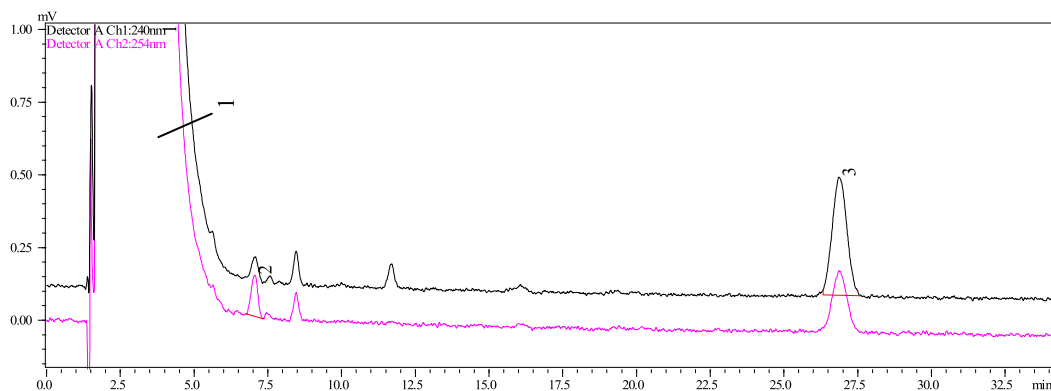


图1 PTA 样品高效液相色谱图
(1. PTA 2. 4-CBA 3. p-TOL)

2.2 PTA 标准溶液的标定

将浓度分别为 10 $\mu\text{g/mL}$ 和 80 $\mu\text{g/mL}$ 的 4-CBA 和 p-TOL 标准液分别加入到 5 份 PTA 均匀的样品中 (PTA 样品本底中 4-CBA 约为 2 mg/kg, p-TOL 约为 63 mg/kg), 以样品处理方法进行处理后进样分析。分析结果以峰高对加入量制作标准曲线, 如图 2-3 所示。

#	4-CBA		p-TOL	
	加入量(mg/kg)	峰高(mV)	加入量(mg/kg)	峰高(mV)
1	0	0	0	0.46
2	100.0	2.0	78.8	1.0
3	250.2	5.0	197.0	1.8
4	400.3	7.8	315.2	2.6
5	500.4	9.7	472.8	3.7

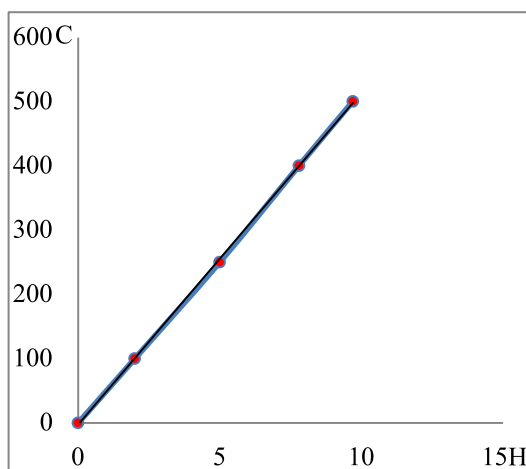


图2 4-CBA 标准曲线

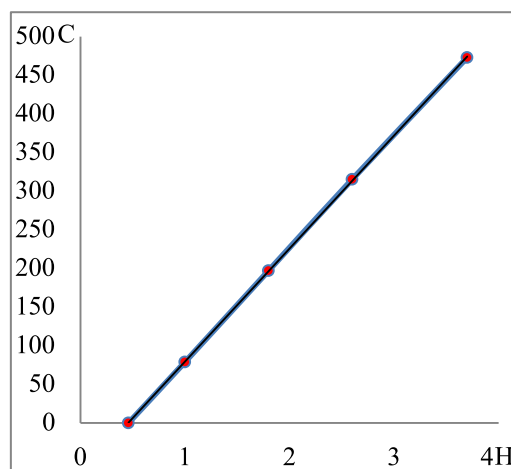


图3 p-TOL 的标准曲线

表 1 PTA 中两种杂质的标准曲线参数

编号	名称	标准曲线	相关系数 r
1	4-CBA	$C = 51.621 \times H - 2.7491$	0.9999
2	p-TOL	$C = 146.2 \times H - 66.783$	0.9999

将 PTA 标准溶液进样分析, 所测得 4-CBA 和 p-TOL 的峰高带入上述线性方程中计算, 得到 PTA 标准溶液中 4-CBA 和 p-TOL 的含量, 根据外标一点法计算待测样品中两种杂质的含量。

2.3 精密度和回收率实验

将浓度分别为 10 $\mu\text{g/mL}$ 和 80 $\mu\text{g/mL}$ 的 4-CBA 和 p-TOL 标准溶液加入到 PTA 标准溶液中, 以测定结果计算考察测定方法的精密度和回收率, 结果显示 4-CBA 和 p-TOL 的测定结果相对偏差分别在 0.69~3.66% 和 0~3.71% 之间, 回收率分别为 101.0% 和 101.3%。

表 2 4-CBA 和 p-TOL 的精密度和回收率测定结果 (n=5)

4-CBA加标量 (mg/kg)	测定结果(mg/kg)					平均值(mg/kg)	RSD(%)	回收率(%)	平均回收率(%)
	1	2	3	4	5				
10.1	10.1	10.6	11.0	10.6	10.1	10.5	3.66	104.0	
20.2	19.9	19.9	19.9	19.9	19.4	19.8	1.13	98.2	101.0
30.2	31.5	31.0	31.5	31.5	31.0	31.3	0.87	103.5	
40.3	39.9	39.9	39.9	39.4	39.4	39.7	0.69	98.5	

表 3 p-TOL 的精密度和回收率测定结果 (n=5)

p-TOL加入量 (mg/kg)	测定结果(mg/kg)					平均值(mg/kg)	RSD(%)	回收率(%)	平均回收率(%)
	1	2	3	4	5				
78.8	83.0	83.0	83.0	83.0	83.0	83.0	0.00	105.3	
157.6	149.5	162.8	162.8	162.8	162.8	160.1	3.71	101.6	101.3
236.4	242.7	242.7	242.7	242.7	242.7	242.7	0.00	102.7	
345.2	335.8	322.5	335.8	322.5	335.8	330.5	2.20	95.7	

2.4 实际样品分析结果

表 4 精对二苯甲酸标准溶液两种杂质标定结果和实际样品分析结果

样品名称	4-CBA (mg/kg)	p-TOL (mg/kg)
PTA 标准溶液	10.0	127.0
1#	8.1	139.9
2#	296.1	25.4

■ 结论

使用岛津高效液相色谱 LC-20A 建立了精对苯二甲酸 (PTA) 中杂质 4- 羧基苯甲醛 (4-CBA) 和对甲基苯甲酸 (p-TOL) 的反相高效液相色谱测定法, 该方法具有准确、稳定、灵敏、可靠等特点。4- 羧基苯甲醛 (4-CBA) 和对甲基苯甲酸 (p-TOL) 的测定结果相对偏差分别在 0.69~3.66% 和 0~3.71% 之间, 回收率分别为 101.0 和 101.3。满足石油化工行业对 PTA 中杂质 4- 羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸的测定要求。