

中华人民共和国国家标准

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

Test method of purified terephthalic acid (PTA) for industrial use—
Part 1: Determination of concentrations of 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA)
and *p*-toluic acid (*p*-TOL)

2014-07-08 发布

2014-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 30921《工业用精对苯二甲酸(PTA)试验方法》分为如下几部分：

- 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；
- 第2部分：金属含量的测定；
- 第3部分：水含量的测定 卡尔·费休容量法；
- 第4部分：钛含量的测定 二安替比林甲烷分光光度法；
- 第5部分：酸值的测定；
- 第6部分：粒度分布的测定 激光衍射法；
- 第7部分：*b**值的测定 色差计法。

本部分为 GB/T 30921 的第1部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由中国石油化工集团公司提出。

本部分由全国化学标准化技术委员会石油化学分技术委员会(SAC/TC 63/SC 4)归口。

本部分起草单位：中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院。

本部分主要起草人：彭振磊、郭一丹、张育红、庄海青、王川。

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

1 范围

GB/T 30921 的本部分规定了测定工业用精对苯二甲酸(PTA)中对羧基苯甲醛(4-CBA)和对甲基苯甲酸(*p*-TOL)含量的高效液相色谱法和高效毛细管电泳法。

本部分规定的高效液相色谱法适用于 4-CBA 和 *p*-TOL 的含量分别在 2 mg/kg 和 10 mg/kg 以上的精对苯二甲酸试样的测定;高效毛细管电泳法适用于 4-CBA 和 *p*-TOL 的含量分别在 1 mg/kg 和 5 mg/kg 以上的精对苯二甲酸试样的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则(GB/T 3723—1999, idt ISO 3165:1976)

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 高效液相色谱法

3.1 方法原理

在本部分规定的条件下,将适量溶解于氨水溶液中的 PTA 试样注入到高效液相色谱仪中,采用阴离子交换色谱柱,以乙腈(或甲醇)-磷酸盐水溶液为流动相,或采用十八烷基化学键合型色谱柱,以乙腈-磷酸水溶液为流动相,对试样中的 4-CBA 和 *p*-TOL 进行分离,用紫外检测器进行检测,外标法定量。

3.2 试剂与材料

3.2.1 磷酸二氢铵:分析纯。

3.2.2 甲醇:高效液相色谱(HPLC)级。

3.2.3 乙腈:高效液相色谱(HPLC)级。

3.2.4 磷酸:分析纯。

3.2.5 氨水:分析纯。

3.2.6 水:符合 GB/T 6682 中规定的二级水。

3.2.7 磷酸溶液:以磷酸和水配制成体积比为 1:4 的溶液。

3.2.8 氨水溶液:以浓氨水和水配制成体积比为 1:1 的溶液。

3.2.9 微孔滤膜:0.22 μm。

3.2.10 流动相:按以下方法配制:

- a) 离子交换色谱法:称取 11.50 g 磷酸二氢铵,溶于 850 mL 水中,滴加磷酸溶液,调节 pH 至 4.3,转移至 1 000 mL 容量瓶中,再加入 100 mL 乙腈(或甲醇),混匀后用水稀释至刻度。该流动相中,磷酸二氢铵溶液的浓度为 0.10 mol/L,使用前需经微孔滤膜真空过滤并脱气。
- b) 反相色谱法:量取 0.6 mL 磷酸,加至盛有约 900 mL 水的 1 000 mL 容量瓶中,再加入水稀释至刻度。用此溶液与乙腈配制成 82 : 18(体积分数)的流动相。使用前经微孔滤膜过滤并脱气。

3.2.11 PTA 标准样品:可使用市售的有证标准物质,如无法得到已知 4-CBA 和 *p*-TOL 含量的 PTA 标准样品时,可按照附录 A 进行标定。

3.2.12 PTA 标准溶液:按以下方法配制:

- a) 离子交换色谱法:称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)PTA 标准样品于 25 mL 烧杯中,加入 3 mL 氨水溶液(3.2.8),再加入水至约 10 mL,使其完全溶解,然后滴加磷酸溶液(3.2.7),调节溶液 pH 至 6~7,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。使用前过滤。
- b) 反相色谱法:称取约 0.5 g(精确至 0.000 1 g)PTA 标准样品于 25 mL 烧杯中,加入 3 mL 氨水溶液(3.2.8),再加入水至约 10 mL,使其完全溶解,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。使用前过滤。

注:PTA 标准溶液中 4-CBA 不稳定,配制后宜尽快使用。

3.3 仪器与设备

3.3.1 高效液相色谱仪:配置紫外检测器。含量为 2 mg/kg 的 4-CBA 和 10 mg/kg 的 *p*-TOL 所产生的峰高应不低于噪声水平的 5 倍。

3.3.2 输液泵:高压平流泵。

3.3.3 分析天平:感量 0.000 1 g。

3.3.4 真空过滤器:配备孔径为 0.22 μm 的微孔滤膜。

3.3.5 超声波清洗器。

3.3.6 pH 计:精度 0.01 pH。

3.3.7 色谱柱:推荐的色谱柱见表 1。

3.4 仪器操作条件

推荐的典型操作条件见表 1,其典型色谱图见图 1 和图 2。满足本部分所规定的分离效果和定量要求的其他色谱柱和操作条件均可采用。

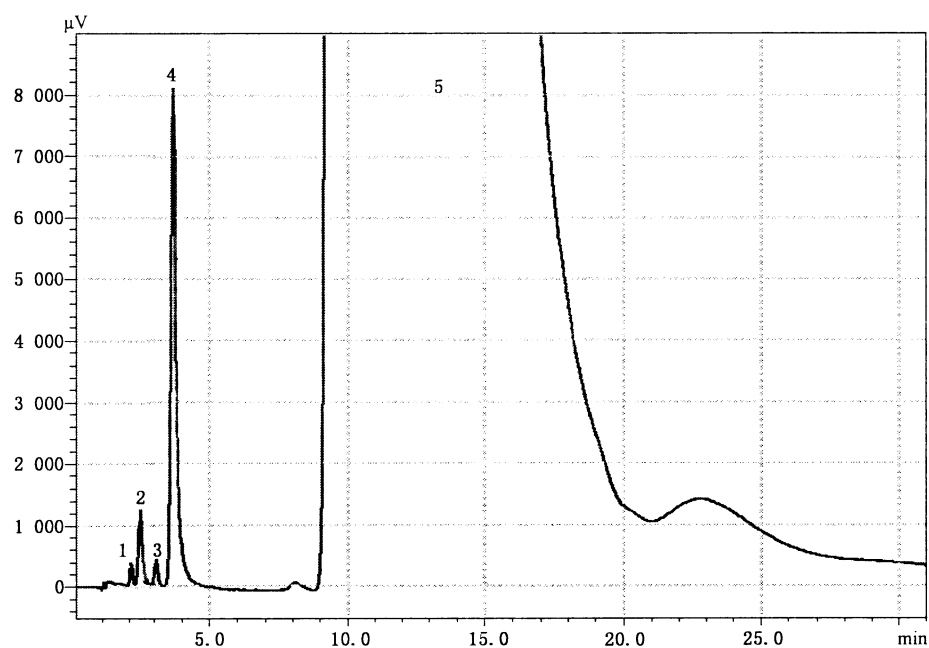
表 1 推荐的色谱柱及典型操作条件

检测方法	离子交换色谱法		反相色谱法
色谱柱	强碱性阴离子交换柱	弱碱性阴离子交换柱 ^a	C ₁₈ 柱
填料	季胺基化学键合型硅胶 如:Spherisorb SAX	叔胺基化学键合型硅胶 如:Shim-pack WAX	十八烷基化学键合相型硅胶 如:Zorbax Eclipse Plus C ₁₈
粒径	5 μm	3 μm	5 μm
内径	4.6 mm	4.0 mm	4.6 mm
柱长	250 mm	50 mm	150 mm
流动相	0.1 mol/L 的 NH ₄ H ₂ PO ₄ 水溶液(pH=4.3):乙腈(或甲醇)= 9:1(体积比)		水(含 0.06%的磷酸):乙腈= 82:18(体积比)

表 1(续)

流速	0.8 mL/min~1.2 mL/min	0.8 mL/min~1.0 mL/min
检测波长	4-CBA 258 nm <i>p</i> -TOL 236 nm	4-CBA 254 nm <i>p</i> -TOL 240 nm
进样量	20 μ L	20 μ L
柱温	30 $^{\circ}$ C~40 $^{\circ}$ C	35 $^{\circ}$ C~45 $^{\circ}$ C

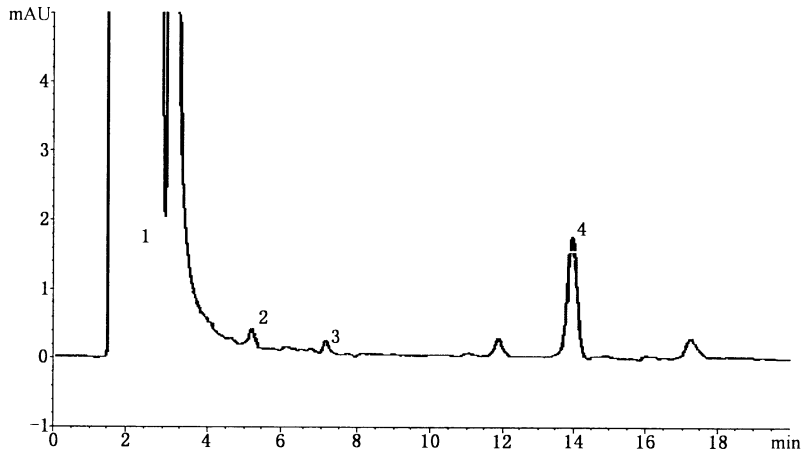
^a 使用弱碱性离子交换柱时,需加预柱,为不锈钢材质,内径一般为 3 mm~5 mm,柱长一般为 50 mm~100 mm,填料与分析柱相同或为与其配套的亲水化学键合型硅胶,粒径一般为 10 μ m~20 μ m。



说明:

- 1——羟甲基苯甲酸;
- 2——对羧基苯甲醛;
- 3——苯甲酸;
- 4——对甲基苯甲酸;
- 5——对苯二甲酸。

图 1 PTA 样品离子交换色谱法典型色谱图



说明：

- 1——对苯二甲酸；
- 2——对羧基苯甲醛；
- 3——苯甲酸；
- 4——对甲基苯甲酸。

图 2 PTA 样品反相色谱法典型色谱图

3.5 采样

按 GB/T 3723 和 GB/T 6679 规定的要求采取样品。

3.6 测定步骤

3.6.1 设定操作条件

开启色谱仪并进行必要的调试,以达到表 1 所示的典型操作条件或能获得同等分离的其他适宜条件。待基线稳定后可开始进行样品的测定。

注：新色谱柱达到平衡约需 4 h~6 h,使用前应按照说明书进行活化处理。

3.6.2 外标校准

将标准溶液(3.2.12)注入色谱仪中进行分离测定,记录色谱图,并由此得到相应的 4-CBA 和 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值。

3.6.3 试样测定

按照 3.2.12 称取样品并配制 PTA 试样溶液。将配制好的试样溶液注入色谱仪进行分离测定,记录色谱图,并由此得到待测试样中的 4-CBA 和 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值。

4 高效毛细管电泳法

4.1 方法原理

在本部分规定的条件下,将适量溶解于稀氨水中的 PTA 试样过滤后注入毛细管电泳仪中,对试样中的 4-CBA 和 *p*-TOL 进行分离,用紫外检测器进行检测,外标法定量。

4.2 试剂与材料

- 4.2.1 正己烷磺酸钠:纯度不低于99%(质量分数)。
- 4.2.2 正庚烷磺酸钠:纯度不低于99%(质量分数)。
- 4.2.3 3-环己胺丙磺酸(CAPS):纯度不低于99%(质量分数)。
- 4.2.4 十二水磷酸氢二钠:分析纯。
- 4.2.5 十二水磷酸钠:分析纯。
- 4.2.6 氨水:分析纯。
- 4.2.7 氯化十四烷基三甲基铵(TTAC):纯度不低于99%(质量分数)。
- 4.2.8 微孔滤膜:0.45 μm 。
- 4.2.9 水:符合GB/T 6682规定的二级水。
- 4.2.10 氢氧化钠溶液:0.5 mol/L,使用前经微孔滤膜过滤后再脱气15 min。
- 4.2.11 氨水溶液:2.5%(质量分数)。
- 4.2.12 电渗流(EOF)改性剂:称取0.750 g TTAC,加入适量水溶解后,移入50 mL容量瓶中,加水定容,摇匀。
- 4.2.13 电解液:按以下方法配制:
- a) 电解液A(用于方法A):称取正己烷磺酸钠0.50 g和十二水磷酸氢二钠0.18 g(或CAPS 0.06 g),精确至0.001 g,置于100 mL烧杯中,加水49 mL,移取1.0 mL TTAC溶液至烧杯中,搅拌均匀后滴加氢氧化钠溶液调节pH 10.5~11.0。使用前经0.45 μm 的滤膜过滤后再脱气15 min。
 - b) 电解液B(用于方法B):称取正庚烷磺酸钠0.50 g和十二水磷酸三钠0.19 g,精确至0.001 g,置于100 mL烧杯中,加50 mL水,搅拌均匀。使用前经0.45 μm 的滤膜过滤后再脱气15 min。
- 4.2.14 PTA标准样品:可使用市售的有证标准物质,如无法得到已知4-CBA和

-TOL含量的PTA标准样品时,可按照附录A进行标定。

4.2.15 PTA标准溶液:称取PTA标准样品0.500 g,精确至0.001 g,置于25 mL烧杯中,加入7 mL氨水溶液(4.2.11),使其完全溶解,移入25 mL容量瓶中,用水稀释至刻度。使用前经0.45 μm 的滤膜过滤。

4.3 仪器与设备

- 4.3.1 毛细管电泳仪:配置紫外检测器。含量为1 mg/kg的4-CBA和5 mg/kg的

-TOL所产生的峰高应不低于噪声水平的5倍。

4.3.2 分析天平:感量0.000 1 g。

4.3.3 pH计:精度0.01 pH。

4.3.4 超声波清洗器。

4.4 仪器操作条件

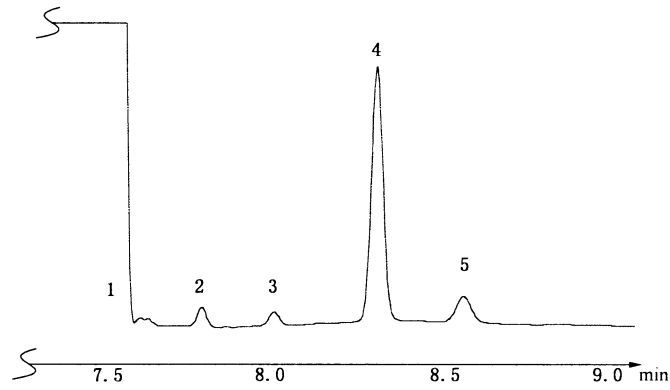
推荐的典型操作条件见表2,其典型电泳谱图见图3和图4。满足本部分所规定的分离效果和定量要求的其他电解液和条件均可采用。

表2 推荐的典型操作条件

操作条件	方法A(负电压模式)		方法B(正电压模式)
施加电压	-15 kV~-25 kV		+15 kV~+25 kV
进样方式及条件	电动进样 -10 kV×90 s	压力进样 3.3 kPa×5 s	压力进样 3.3 kPa×15 s

表 2 (续)

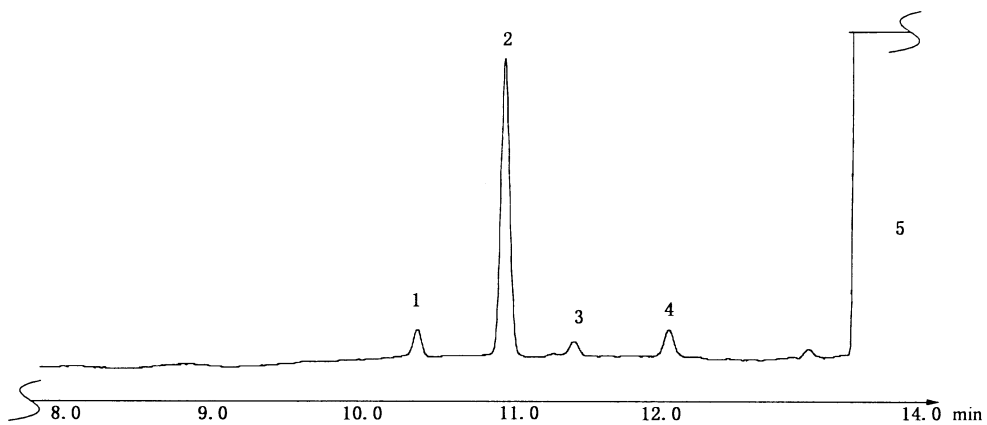
毛细管冲洗程序	氢氧化钠溶液 1 min; 水 2 min; 电解液 3 min	水 10 min; 电解液 6 min
熔融石英毛细管	内径 50 μm~100 μm; 有效长度 40 cm~70 cm	
检测波长	200 nm 或其他适宜波长	
柱温	20 °C~30 °C	



说明:

- 1——对苯二甲酸;
- 2——苯甲酸;
- 3——对羧基苯甲醛;
- 4——对甲基苯甲酸;
- 5——羟甲基苯甲酸。

图 3 PTA 样品方法 A 的典型毛细管电泳图



说明:

- 1——羟甲基苯甲酸;
- 2——对甲基苯甲酸;
- 3——对羧基苯甲醛;
- 4——苯甲酸;
- 5——对苯二甲酸。

图 4 PTA 样品方法 B 的典型毛细管电泳图

4.5 采样

按 GB/T 3723 和 GB/T 6679 规定的要求采取样品。

4.6 测定步骤

4.6.1 设定操作条件

按仪器说明书开启电泳仪并进行必要的调节,以达到表 2 所示的典型操作条件或能获得同等分离的其他适宜条件。在达到设定的操作条件后即可开始进样分析。

注:初次使用的毛细管,一般应用氢氧化钠溶液(4.2.10)和水分别冲洗,以进行活化处理。

4.6.2 外标校准

将标准溶液(4.2.15)注入毛细管电泳仪中进行分离测定,记录电泳图,并由此得到相应的 4-CBA 和 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值。

4.6.3 试样测定

按照 4.2.15 称取样品并配制 PTA 试样溶液,将配制好的试样溶液注入毛细管电泳仪中进行分离测定,记录电泳图,并由此得到待测试样中 4-CBA 和 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值。

5 分析结果的表述

5.1 计算

PTA 试样中 4-CBA 或 *p*-TOL 的含量以 w_i 计,数值以毫克每千克(mg/kg)表示,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{m_s \cdot H_i \cdot w_s}{m_i \cdot H_s} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w_s ——标准样品中 4-CBA 或 *p*-TOL 的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

H_s ——标准样品中 4-CBA 或 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值;

H_i ——试样中 4-CBA 或 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值;

m_s ——所称取标准样品的质量,单位为克(g);

m_i ——所称取试样的质量,单位为克(g)。

5.2 结果的表示

以两次重复测定结果的算术平均值报告其分析结果,按 GB/T 8170 的规定修约至 1 mg/kg。

6 精密度

6.1 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 3 列出的重复性限(r),以大于重复性限(r)的情况不超过 5%为前提。

表 3 分析方法的重复性限(r)

单位为毫克每千克

化合物含量范围	液相色谱法	毛细管电泳法
4-CBA 含量 w_i		
$2 \leq w_i \leq 10$	1	1
$10 < w_i \leq 25$	2	2
p -TOL 含量 w_i		
$50 \leq w_i \leq 100$	5	5
$100 < w_i \leq 250$	10	10

6.2 再现性

在不同的实验室,由不同操作者操作不同的设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试所获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 4 列出的再现性限(R),以大于再现性限(R)的情况不超过 5%为前提。

表 4 分析方法的再现性限(R)

单位为毫克每千克

化合物含量范围	液相色谱法	毛细管电泳法
4-CBA 含量 w_i		
$2 \leq w_i \leq 10$	2	2.5
$10 < w_i \leq 25$	5	5
p -TOL 含量 w_i		
$50 \leq w_i \leq 100$	10	15
$100 < w_i \leq 250$	20	30

7 报告

报告应包括以下内容:

- 有关试样的全部资料,例如样品名称、批号、采样日期、采样地点、采样时间等;
- 本部分编号;
- 分析结果;
- 测定过程中所观察到的任何异常现象的细节及其说明;
- 分析人员姓名,分析日期。

附 录 A (规范性附录)

PTA 样品中 4-CBA 和 *p*-TOL 的标定方法

当使用者无法得到已知 4-CBA 和 *p*-TOL 含量的 PTA 标准样品时,可选用 4-CBA 含量在 10 mg/kg~20 mg/kg, *p*-TOL 含量在 100 mg/kg~150 mg/kg 之间,粒度在 100 μm~125 μm (120 目~150 目)之间的 PTA 样品,按照本附录推荐的标准加入法,对 4-CBA 和 *p*-TOL 的含量进行标定,标定后的 PTA 样品可作为 PTA 标准样品使用。

A.1 试剂

A.1.1 对羧基苯甲醛(4-CBA):纯度不低于 98.0%(质量分数)。

A.1.2 对甲基苯甲酸(*p*-TOL):纯度不低于 98.0%(质量分数)。

A.2 标准溶液的制备

A.2.1 4-CBA 标准溶液

称取 0.025 g (精确至 0.000 1 g)4-CBA 于 25 mL 烧杯中,加入适量水,滴入数滴氨水溶液(3.2.8),搅拌使其完全溶解,然后滴加磷酸溶液(3.2.7),调节 pH 至 6~7,移入 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。得到浓度为 500 μg/mL 的溶液,再用水稀释 50 倍,得到浓度为 10 μg/mL 的 4-CBA 标准溶液。使用前配制。

A.2.2 *p*-TOL 标准溶液

称取 0.020 g (精确至 0.000 1 g)*p*-TOL 于 25 mL 烧杯中,按 A.2.1 相同步骤进行配制,得到浓度为 400 μg/mL 的溶液。再用水稀释 5 倍,得到浓度为 80 μg/mL 的 *p*-TOL 标准溶液。使用前配制。

A.2.3 加标标准溶液

加标标准溶液中加入的标样含量分别是:4-CBA 0.0 mg/kg,10.0 mg/kg,20.0 mg/kg,30.0 mg/kg,40.0 mg/kg;*p*-TOL 0.0 mg/kg,80.0 mg/kg,160.0 mg/kg,240.0 mg/kg,320.0 mg/kg。溶液的配制分别按照以下步骤进行:

- a) 离子交换色谱法:准确称取 5 份 0.500 g 混匀后的 PTA 实样,按照 3.2.12a)步骤溶解,并移入 5 只 50 mL 容量瓶中。然后移取浓度为 10 μg/mL 的 4-CBA 标准溶液(A.2.1):0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL,分别加入上述 5 只容量瓶中;再移取浓度为 80 μg/mL 的 *p*-TOL 标准溶液(A.2.2):0.00 mL,0.50 mL,1.00 mL,1.50 mL,2.00 mL,分别加入上述 5 只容量瓶中;最后用水稀释至刻度,混匀。
- b) 反相色谱法:准确称取 5 份 0.500 g 混匀后的 PTA 实样,按照 3.2.12b)步骤溶解样品,并移入 5 只 250 mL 容量瓶中。然后按照 A.2.3a)配制 4-CBA 和 *p*-TOL 加标标准溶液。
- c) 毛细管电泳法:准确称取 5 份 0.500 g 混匀后的 PTA 实样,按照 4.2.15 步骤溶解样品,并移入 5 只 25 mL 容量瓶中。然后按 A.2.3a)配制 4-CBA 和 *p*-TOL 加标标准溶液。

A.3 测定步骤

按照 3.6.2 或 4.6.2 步骤,分别测定上述 5 个加标标准溶液中 4-CBA 和 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值,每个样品重复测定两次以上,取其峰高或峰面积的平均值。

A.4 计算

以加入的 4-CBA 或 *p*-TOL 标样含量(w_i)为纵坐标,以峰高值或峰面积值(H_i)为横坐标,绘制标准曲线,标准曲线的回归方程见式(A.1):

$$w = a + bH \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

w ——加入的 4-CBA 或 *p*-TOL 含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

a ——标准曲线的截距;

b ——标准曲线的斜率;

H ——测定的 4-CBA 或 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值。

斜率 b 按式(A.2)求得:

$$b = \frac{\sum w_i H_i - \frac{1}{n} \cdot (\sum w_i)(\sum H_i)}{\sum H_i^2 - \frac{1}{n} \cdot (\sum H_i)^2} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

w_i ——加入的 4-CBA 或 *p*-TOL 标样的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

H_i ——测定的 4-CBA 或 *p*-TOL 的峰高值或峰面积值;

n ——配制的加标标准溶液的个数。

截距 a 按式(A.3)求得:

$$a = \bar{w} - b\bar{H} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

\bar{w} —— w_i 的平均值;

\bar{H} —— H_i 的平均值。

标准曲线的相关系数的平方(R^2)不得小于 0.99,否则需要重新标定。相关系数按式(A.4)求得:

$$R = b \sqrt{\frac{\sum (H_i - \bar{H})^2}{\sum (w_i - \bar{w})^2}} \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

PTA 样品中 4-CBA 或 *p*-TOL 的含量即为($-a$)。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
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

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

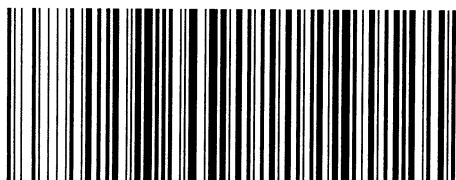
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字
2014 年 12 月第一版 2014 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-50373 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 30921.1—2014