

文章编号:1002-1124(2007)06-0026-02

分析测试

# 以环己酮为原料合成十二烷二酸二甲酯的气相色谱分析法

陈尚标

(无锡市兴达尼龙有限公司, 江苏 无锡 214183)

**摘要:**以环己酮为原料合成十二烷二酸二甲酯粗品,含量测定采用气相色谱法:内标物选用癸二酸二甲酯,色谱柱选用大口径毛细柱 FFAP(25m×0.53mm×1.0μm)。结果表明:本方法具有简单、快速、准确、可靠。

**关键词:**环己酮;十二烷二酸二甲酯;气相色谱;分析

**中图分类号:**0657.7

**文献标识码:**A

**Gas chromatography method for dodecanedioic acid dimethyl ester synthesized by using cyclohexanone as raw material**

CHEN Shang-biao

(Wuxi Xingda Nylon Co., Ltd., Wuxi 214183, China)

**Abstract:** this paper introduced the method of using Gas chromatography to determine the purity of crude dodecanedioic acid dimethyl ester (which is synthesized by using cyclohexanone as raw material). Dimethyl sebacate is used as the internal standard marker, and FFAP(25m×0.53mm×1.0μm) type large caliber is used as the chromatography capillary. It is concluded that the method is simple, speedy, accurate and reliable.

**Key words:** cyclohexanone; dodecanedioic acid dimethyl ester(DAM); gas chromatography; analysis

十二烷二酸二甲酯是一种用途广泛的精细化工产品,其衍生产品较多,常用于医药、香料、热熔胶、聚氨酯、聚酯等行业的原料。

就合成方法而言,有两类:一是酯化法,由十二烷二酸与醇类物质通过甲酯化制得;另一种就是直接合成法,以环己酮为主原料通过过氧化开环二聚制得。其中,酯化法所得产品成分简单,分析相对容易;而直接合成法所得粗酯产品,组分偏多,各组分响应值悬殊较大,还有少量高沸点不出峰物质,加上挥发性溶剂干扰,分析相对较难,因此,如何建立一种快速准确有效的分析方法,具有重要意义。本文便给出了用气相色谱仪定量检测十二烷二酸二甲酯粗品含量的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GC900 气相色谱仪(上海科创);FID 检测器;上海计算机研究所色谱工作站;大口径毛细柱 FFAP(25m×0.53mm×1.0μm)。

丙酮(A.R.);癸二酸二甲酯≥99.8%;十二烷二酸二甲酯标样≥99.8%。

### 1.2 色谱条件

汽化室 250℃,检测器 250℃,柱温:初温 120℃,保持 2min,以 10℃·min<sup>-1</sup> 速率升温至 230℃,保持 5min。高纯 N<sub>2</sub> 做载气,体积流量 5mL·min<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub> 体积流量为 30mL·min<sup>-1</sup>,空气体积流量 300mL·min<sup>-1</sup>,进样量 0.2~0.3μL。

### 1.3 标准溶液及样品的制备

**标准溶液:**称取 0.4000g(精确至 0.0001g)十二烷二酸二甲酯于 100mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度。

**内标溶液:**称取 0.5000g(精确至 0.0001g)癸二酸二甲酯于 100mL 容量瓶中,用丙酮稀释至刻度;

**样品溶液:**称取 0.0500g(精确至 0.0001g)十二烷二酸二甲酯于 25mL 容量瓶中,用移液管移取 5mL 内标溶液,用丙酮稀释至刻度。

### 1.4 质量校正因子的测定及结果计算

1.4.1 用精密移液管分别移取 1、2、5、10mL 标准溶液于 25mL 容量瓶中,分别加入 5mL 内标液,用丙酮稀释至刻度,按规定 1.2 色谱条件,进样分析。

收稿日期:2007-03-14

作者简介:陈尚标(1970-),男,江苏盐城人,大学,工程师,主要从事尼龙树脂的合成及中间体的开发研究。

1.4.2 由  $m_i = f_i A_i$ ;  $m_s = f_s A_s$ ; 所以  $\frac{f_i}{f_s} = \frac{m_i A_s}{m_s A_i}$

一般常以内标物为基准,则  $f_s = 1$ , 因此,上式可简化成:  $f_i = m_i A_s / m_s A_i$ ,  $m_i = f_i m_s A_i / A_s$ 。

1.4.3 样品中十二烷二酸二甲酯含量( $i\%$ ):  $i\% = (m_i / m) \times 100\% = (f_i m_s A_i / A_s m) \times 100\%$

式中  $i\%$ :待测组分的百分含量; $m$ :待测样品质量; $m_i$ :待测组分质量; $m_s$ :内标物的质量; $A_s$ :内标物的峰面积; $A_i$ :待测组分的峰面积; $f_i$ :待测组分质量校正因子; $f_s$ :内标物质量校正因子。

## 2 结果与讨论

### 2.1 内标物的选定

以环己酮为原料合成十二烷二酸二甲酯粗酯产品组成见图1。

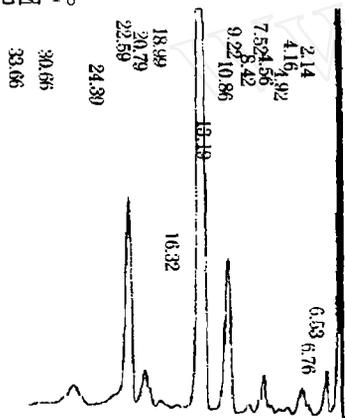


图1 十二烷二酸二甲酯粗酯产品组成

从图1中可看出,保留值在13~25min范围内共有4个组分,即:2-丁基-辛二酸二甲酯,十二烷二酸二甲酯,2-丁基-辛二酸单甲酯,十二烷二酸单甲酯。而作为内标物应符合以下条件:(1)应与体系完全相容;(2)性质上应与待测组分尽可能相近;(3)色谱峰应位于被测组分的色谱峰附近,而且要与其它组分峰完全分开。

依据上述条件,并考虑内标物及分析组分对同一色谱柱的适应情况,选定癸二酸二甲酯作为内标物;试验证明,其保留值在11~13min之间,同待测组分及杂峰能完全分离,响应值与待测组分接近,对同一色谱柱适应情况良好,同体系完全相容。

### 2.2 分析溶剂的选择

十二烷二酸二甲酯属酯类产品,在醇类溶剂中溶解度较大,体系均一稳定,如甲醇、乙醇等,但是因内标物选用了癸二酸二甲酯,和待测组分是同系物,若用醇类溶剂,待测组分与内标物之间有酯交换反应发生,会严重影响分析结果,故醇类溶剂不能使用。因此,本方法选用了丙酮作溶剂,避免了上述反应的发生,唯一不足之处是丙酮的溶解性能没醇类溶剂好。

### 2.3 质量校正因子确定(表1)

表1 质量校正因子的确定

序号	1	2	3	4
重量因子	1.0787	1.0785	1.0784	1.0784

4次检测  $f_i$  很接近,平均值为1.0785。

### 2.4 回收率的测定(表2)

表2 回收率的测定

序号	加入量/g	实测得量/g	回收率%
1	0.0152	0.0154	101.32
2	0.0163	0.0162	99.39
3	0.0148	0.0147	99.32
4	0.0168	0.0169	100.40

## 3 结论

(1)以癸二酸二甲酯为内标物,丙酮做溶剂与待测样品体系相容性好,无化学反应发生。

(2)使用上海科创GC900气相色谱仪,FFAP(25m×0.53mm×1.0μm)大口径毛细柱,色谱峰分离效果好。

(3)以环己酮为原料合成十二烷二酸二甲酯的粗品,使用本方法具有简单、快速、准确、可靠。

### 参考文献

- [1] 朱振中. 仪器分析[M]. 上海:上海交通大学出版社,2000:135-181.
- [2] 杜芸. 气相色谱法分析醚菊酯[J]. 化工生产与技术,2005,58(12):44-45.
- [3] 王立,汪正范,牟世芬,丁晓静. 色谱分析样品处理[M]. 北京:化学工业出版社,2001:148-153.
- [4] 梁汉昌. 痕量物质分析气相色谱法[M]. 北京:中国石化出版社,2000:1-30.