

气相色谱法分析 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵中的微量有机杂质

刘付芳, 孙 洁, 孙惠莲

(中国石化集团公司齐鲁石化公司研究院, 山东 淄博 255400)

摘要 以氯仿为萃取剂,对 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTMA)水溶液进行萃取,用气相色谱法分析了 CHPTMA 溶液中的微量有机杂质环氧氯丙烷和 1,3-二氯丙醇。色谱柱为 2 m×3 mm i.d. 的不锈钢填充柱,固定相为 10% 的 PEG 20M,载体为 Chromosorb W/AW。环氧氯丙烷和 1,3-二氯丙醇的回收率分别为 97.5%~105.0% 和 93.3%~98.8%,相对标准偏差分别为 11.5% 和 13.1%,最低检测限分别为 5.0 μg/g 和 10.0 μg/g。

关键词 气相色谱法;萃取;环氧氯丙烷;1,3-二氯丙醇;微量有机杂质;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵

中图分类号 O658

文献标识码 A

文章编号 1000-8713(2002)04-0362-02

Gas Chromatographic Determination of Micro Organic Impurities in 3-Chloro-2-Hydroxypropyl Trimethyl Ammonium Chloride

LIU Fu-fang, SUN Jie, SUN Hui-lian

(Research Institute of Qilu Petrochemical Corp., Sinopec Corp., Zibo 255400, China)

Abstract: A simple, rapid and reliable method for the determination of micro organic impurities, epichlorohydrin and 1,3-dichloropropanol, in 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride (CHPTMA) by gas chromatography is reported. 2-Ethylhexanol was the internal standard. Epichlorohydrin and 1,3-dichloropropanol in CHPTMA were extracted by chloroform. The gas chromatographic separation was achieved on a stainless steel column packed with 10% PEG 20M/Chromosorb W/AW and with a flame ionization detector. The ranges of recovery were 97.5% - 105.0% and 93.3% - 98.8%, the RSDs were 11.5% and 13.1% and the minimum detectable concentrations were 5.0 μg/g and 10 μg/g for epichlorohydrin and 1,3-dichloropropanol respectively.

Key words: gas chromatography; extraction; epichlorohydrin; 1,3-dichloropropanol; micro organic impurity; 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride

3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(简称 CHPTMA)是一种重要的有机合成中间体,由三甲胺、盐酸和环氧氯丙烷在水中反应合成。它的最大用途是与淀粉、纤维素和木质素这些天然高分子化合物反应制成阳离子型淀粉、纤维素、木质素等可生物降解的高分子物质。合成的 CHPTMA 溶液中除有效成分 CHPTMA 外,还含有三甲胺盐、双季铵盐等季铵化合物以及微量的环氧氯丙烷和副产物 1,3-二氯丙醇。环氧氯丙烷和 1,3-二氯丙醇在碱性条件下会与淀粉发生交联反应,降低淀粉的溶解性和分散性,严重影响阳离子淀粉的质量和使用效果,因此必须对这两种物质进行严格的控制分析。目前,用作有机化工产品的环氧氯丙烷和 1,3-二氯丙醇用化学法和色谱法均可分析^[1,2],但 CHPTMA 水溶液中环氧氯丙烷和 1,3-二氯丙醇含量的测定方法尚未见报道。由于季铵盐在普通气相色谱仪中无法汽化,

且 CHPTMA 在 140 ℃ 分解,因此直接进样会造成色谱柱污染,并且无法进行准确定量。本文以氯仿为萃取剂,对 CHPTMA 进行萃取;以 2-乙基己醇为内标,采用气相色谱法测定了它们的含量。方法简便,结果准确可靠,是一种控制 CHPTMA 质量的实用方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

HP-5890 气相色谱仪,配有火焰离子化检测器(FID)和 HP-3392A 数据处理机。氯仿、环氧氯丙烷、1,3-二氯丙醇、2-乙基己醇均为分析纯试剂。CHPTMA 溶液由齐鲁石化公司研究院有机所助剂组提供,主成分 CHPTMA 的质量分数为 50%。

1.2 实验条件

2 m×3 mm i.d. 的不锈钢填充柱,10% 的 PEG

20M 涂于 60 目~80 目 Chromosorb W/AW 上作为固定相。氮气、氢气流速均为 40 mL/min,空气流速为 400 mL/min。汽化室温度 260 ℃,检测器温度: 350 ℃,柱温 初温 80 ℃,保持 2 min,终温 200 ℃,保持 10 min,升温速率 15 ℃/min。进样量 2 μL。

1.3 样品处理

用移液管准确移取 10 mL CHPTMA 水溶液置于 60 mL 分液漏斗中,再准确移取 2 mL 氯仿至上述分液漏斗中,充分振摇,静置。待完全分层后,将下层溶液放至具塞玻璃瓶中。重复萃取 5 次,将 5 次萃取液合并。

准确称取萃取液,再准确加入内标物 2-乙基己醇,混合均匀,作为色谱试样。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

所选用的萃取剂既不能与水互溶,也不能溶解 CHPTMA,但要最大限度地从水相中提取环氧氯丙烷和 1,3-二氯丙醇。通过对四氯化碳、二硫化碳、氯仿等进行试验,最后选用氯仿作为萃取剂。

2.2 检测器温度的选择

由于所用萃取剂氯仿的可燃性较差,且试验初期 FID 的温度设定为 260 ℃,氯仿在这个温度下不能完全燃烧,经常造成 HP-5890 的 FID 短路,在清洗检测器时发现大量残渣积累在绝缘垫圈上。将 FID 的温度提高至 350 ℃,不再出现短路现象。因此选择检测器温度为 350 ℃。

2.3 定性与定量

由于萃取后的待测样品组成比较简单,故采用标准样进行定性。图 1 为样品萃取液在选定条件下的色谱图,由该图可知分离效果较好。

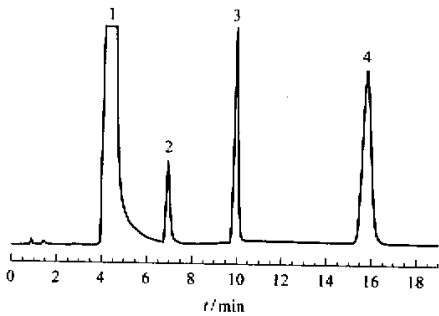


图 1 样品萃取液色谱图
Fig.1 Chromatogram of the sample extract
1. chloroform ;2. epichlorohydrin ;3. 2-ethylhexanol (internal standard) ;4. 1,3-dichloropropanol.

本文采用内标法定量。以信噪比为 2 计,得环

氧氯丙烷和 1,3-二氯丙醇的最低检测限分别为 5 μg/g 和 10 μg/g。

配制 5 个标准样,其中环氧氯丙烷含量分别为 7.0 μg/g, 25 μg/g, 50 μg/g, 75 μg/g和 100 μg/g ; 1,3-二氯丙醇含量分别为 15 μg/g, 40 μg/g, 60 μg/g, 80 μg/g和 100 μg/g 2-乙基己醇含量分别为 10 μg/g, 30 μg/g, 50 μg/g, 70 μg/g和 100 μg/g。每个样品测定 3 次,求得各组分的相对质量校正因子,结果列于表 1。

表 1 校正因子的测定 (n = 3)

Table 1 The determination results of correction factors (n = 3)

Component	Correction factor					
	1*	2	3	4	5	mean
2-Ethylhexanol	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Epichlorohydrin	2.23	2.34	2.19	2.28	2.36	2.28
1,3-Dichloropropanol	3.75	3.93	3.96	3.70	3.87	3.84

* sample code.

2.4 方法精密度和准确度考察

对同一个实际样品进行萃取,制备出 6 个色谱分析试样,进样分析。对所用方法的精密度进行考察,结果列于表 2。环氧氯丙烷和 1,3-二氯丙醇测定结果的相对标准偏差均小于 14.0 %。

表 2 精密度检验

Table 2 Precision test

Component	Content (μg/g)							RSD (%)
	1*	2	3	4	5	6	mean	
Epichlorohydrin	15	14	17	15	19	15	16	11.5
1,3-Dichloropropanol	42	52	60	62	55	55	54	13.1

* sample code.

用标准加入法进行回收率实验,对方法的准确度进行考察,实验结果列于表 3。从表 3 中数据可以看出,环氧氯丙烷的回收率为 97.5 % ~ 105.0 %, 1,3-二氯丙醇的回收率为 93.3 % ~ 98.8 %。

表 3 回收率试验结果

Table 3 Results of recovery test

Component	Original (mg)	Added (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
Epichlorohydrin	1.4	2.0	3.5	105.0
	3.8	4.0	7.7	97.5
	9.6	10.0	19.5	99.0
1,3-Dichloropropanol	2.1	3.0	4.9	93.3
	6.7	7.0	13.5	97.1
	24.8	25.0	49.5	98.8

参考文献 :

[1] CHEN Liang-yuan, CHEN Jun, PAN Yu-hong. Chemistry and Adhesion, 1994, 4 :211
陈良远,陈 军,潘宇虹. 化学与粘合,1994,4 :211
[2] MAO Li, LIAN Hong-zhen, DAI Jian-guo, et al. Chinese Journal of Chromatography, 1996, 14(1) :66
茅 力,练鸿振,戴建国,等. 色谱,1996,14(1) :66