

Rtx-624 毛细管色谱法测定丙烯腈杂质

崔凤艳

(中国石化齐鲁分公司腈纶厂,山东淄博 255068)

摘要: 建立丙烯腈杂质分析的毛细管色谱分析方法。用氢火焰离子化检测器, Rtx-624 毛细管色谱柱分离, 校正归一化法定量计算。结果表明: 本方法灵敏度高, 分析准确度高, 且分析时间较短, 适合测定工业用丙烯腈纯度和杂质含量。

关键词: 气相色谱法 毛细管色谱柱 丙烯腈 杂质

中图分类号: O657.7 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)03-0258-07

工业用丙烯腈国家标准 GB/T 7717—2008 已于 2009 年 2 月 1 日实施, 新国标中采用 HP-FFAP 毛细管色谱法。在实际应用中, HP-FFAP 毛细管柱分离效果很难达到标准要求, 且柱寿命较短, 不能满足大量的中控及产品分析要求。本文建立了以 Rtx-624 毛细管色谱法测定丙烯腈纯度及杂质含量的方法, 其杂质乙醛、丙烯醛、丙酮、乙腈、甲基丙烯腈、丙腈、噁唑等组分能够有效地分离, 相对标准偏差小于 5.0%, 各组分回收率均在 96.70%~104.20%, 给出丙烯腈装置中控样品图谱, 分析了测定方法的准确性。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪: GC-2010 色谱仪及 GC-solution 工作站(岛津公司), 氢火焰离子化(FID)检测器; 配 Rtx-624 毛细管; 载气: 氮气、氢气, 纯度 99.99%。

试剂: 乙醛, 分析纯, 99.0%; 丙酮、丙烯醛、甲基丙烯腈、乙腈、丙腈、噁唑、顺-丁烯腈、甲苯(内标), 分析纯, 纯度大于 99.0%。

1.2 色谱操作条件(见表 1)

1.3 标样的配制

在 50 mL 容量瓶中加入约 35 g 丙烯腈样品, 分别用注射器移取适量的杂质组分和内标物至容量瓶并称重, 精确至 0.1 mg。计算丙烯腈混合标样中各杂质组分的含量。

本次试验中配置了 3 个标样, 标样 1 作为测

校正因子用标样(本试验标样中本不应加入内标物, 但因实际操作中, 不必单独配制标样, 使用国标配制标样, 故加入内标物, 操作时可以将各组分相对于内标物的校正因子直接用于校正归一化法中) 标样 2 和标样 3 作为重复性和回收率标样, 配制标样各组分含量见表 2。

表 1 GC-2010 色谱操作条件

色谱柱型号	Rtx-624
色谱柱规格	60 m×0.530 mm×1.50 μm
进样器温度/℃	230
检测器温度/℃	250
样品量/μL	1.0
流量/(mL·min ⁻¹)	1.0
分流比	15:1
柱温控制	
初温/℃	55
保持时间/min	20
升温速率/(℃·min ⁻¹)	10
终温/℃	90
保持时间/min	12
空气流量/(mL·min ⁻¹)	400
氢气流量/(mL·min ⁻¹)	40
补充气(N ₂)流量/(mL·min ⁻¹)	20

收稿日期: 2010-08-16; 修回日期: 2011-06-01。

作者简介: 崔凤艳(1970—), 女, 工程师。1993 年毕业于吉林工学院化学工程系石油加工专业, 现任中国石化齐鲁分公司腈纶厂中心化验室技术组长。电话: 0533-3576816。

表 2 配制标样各组分质量分数 %			
组分	标样 1	标样 2	标样 3
乙醛	0.003 5	0.005 8	0.008 4
丙烯醛	0.024 3	0.009 3	0.012 9
丙酮	0.024 8	0.007 8	0.014 6
乙腈	0.030 0	0.008 6	0.015 8
丙烯腈	99.94	99.57	99.88
噁唑	0.035 4	0.012 4	0.021 0
丙腈	0.035 9	0.010 8	0.023 2
甲基丙烯腈	0.035 4	0.011 3	0.014 7
甲苯	0.025 4	—	—
顺 - 丁烯腈	0.023 0	0.014 5	0.016 5

丙烯腈本底需经色谱检查,扣除本底。本次试验所采用的丙烯腈样品本底中含有的杂质,均采用内加法定量。

- 2 试验结果与讨论
- 2.1 色谱条件及参数选择
- 2.1.1 色谱柱及参数对比(见表 3)
- 2.1.2 分析结果
- 方法一的谱图如图 1 所示^[1]。

表 3 丙烯腈分析各色谱方法参数对比					
项目	方法一 ^[1]	方法二 ^[1]	方法三 ^[2]	方法四	方法五
分析方法	GB/T 7717—94	GB/T 7717—94 改进	GB/T 7717—2008	GB/T 7717—2008 毛细管改进方法一	GB/T 7717—2008 毛细管改进方法二
色谱柱	GDX - 502 填充柱,长 6 m	GDX - 102 和上试 402 混装 填充柱,长 4.5 m	HP - FFAP 毛细管色谱柱,60 m × 0.320 mm × 0.50 μm	HP - FFAP 毛细管色谱柱,60 m × 0.530 mm × 1.50 μm	Rtx - 624 毛细管色谱柱,60 m × 0.530 mm × 1.50 μm
载体极性	较强	很弱	强	强	中等偏上
进样器参数	200 ℃ 不分流	200 ℃ 不分流	230 ℃,分流比 50:1	230 ℃,分流比 15:1	230 ℃,分流比 15:1
进样量/μL	2.0 ~ 5.0	1.0	2.0	1.0	1.0
柱温控制	145 ℃ 保持 38 min,升温速率 3 ℃/min,终温 175 ℃,保持 42 min	135 ℃ 恒温	柱初温 55 ℃ 保持 20 min,一阶升温速率 10 ℃/min,一阶终温 90 ℃,保持 10 min	柱初温 55 ℃ 保持 20 min,一阶升温速率 10 ℃/min,一阶终温 90 ℃,保持 11 min	柱初温 55 ℃ 保持 20 min,一阶升温速率 10 ℃/min,一阶终温 90 ℃,保持 12 min
载气控制	恒压;流量 30 mL/min	恒压;流量 30 mL/min	恒流;毛细管柱流量 1.0 mL/min	恒压;流量 32 mL/min	恒压;流量 33 mL/min
氢火焰检测器参数	温度 200 ℃	温度 200 ℃	温度 250 ℃	温度 250 ℃;补充气 30 mL/min	温度 250 ℃;补充气 30 mL/min
分析时间/min	80	50	54	40	35

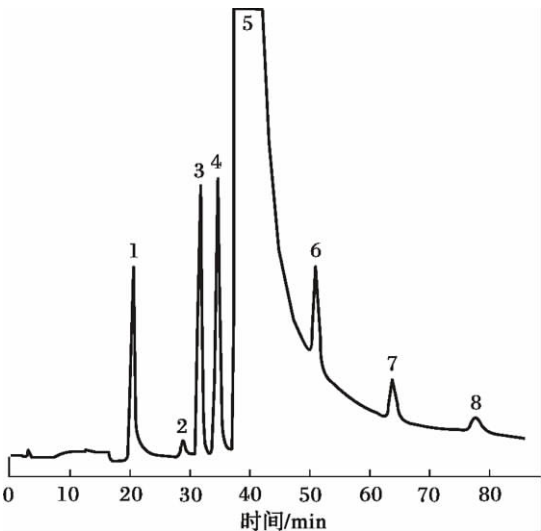


图 1 典型色谱图
1—乙醇;2—丙烯醛;3—丙酮;4—乙腈;5—丙烯腈;
6—丙腈;7—α - 甲基丙烯腈;8—β - 甲基丙烯腈

图 1 分析时间约 80 min,丙烯腈主峰后面拖尾严重,样品中的乙腈、丙烯醛、丙酮、丙腈组分的分离度大于 1.2。其他组分如苯、噁唑、丁烯腈不出峰,测定样品有一定的局限性。

方法二为改进旧国标方法,其谱图如图 2 所示。

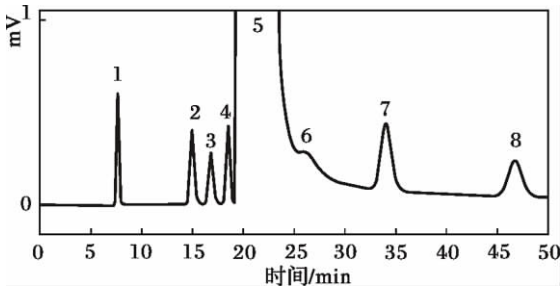


图 2 GDX - 102、402 混装典型色谱图
1—乙醇;2—乙腈;3—丙烯醛;4—丙酮;5—丙烯腈;
6—丙腈;7—α - 丙烯腈;8—β - 丙烯腈

图 2 分析时间 45 min, 丙烯腈主峰也有一定的拖尾现象, 样品中的乙腈、丙烯醛、丙酮、丙腈组分的分离度大于 1.2。其他组分如苯、噁唑、丁烯腈不出峰, 测定样品有一定的局限性。

方法三的谱图如图 3 所示。

图 3 分析时间 40 min, 甲基丙烯腈和丙烯腈

分离基线下移, 导致甲基丙烯腈定量误差。比较重要的杂质乙腈在丙烯腈主峰的后面, 长期使用可导致挂在丙烯腈峰后, 影响乙腈的定量。国标方法是安捷伦 HP6890 仪器测定的, 只有在足够精确控制仪器中各气体流量的条件下才能得到上面结果。

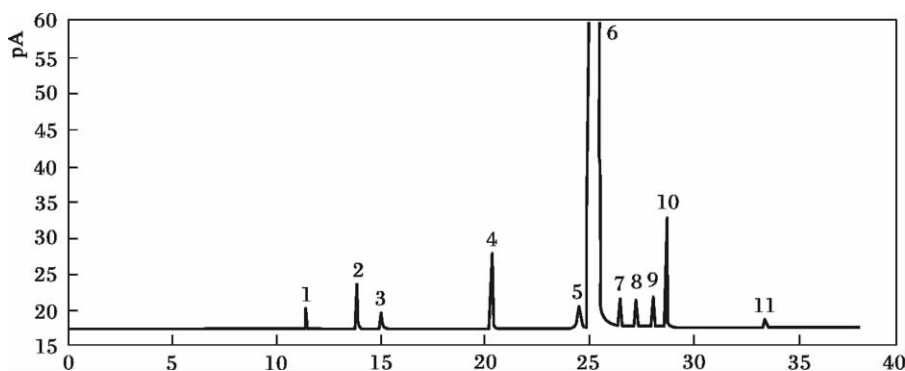


图 3 丙烯腈标样在 HP-FFAP 上典型色谱图

1—乙醛; 2—丙酮; 3—丙烯醛; 4—苯; 5—甲基丙烯腈; 6—丙烯腈;
7—乙腈; 8—噁唑; 9—丙腈; 10—甲苯(内标); 11—顺-丁烯腈

图 4 是 GC-2010 色谱仪严格按照国标方法测定的丙烯腈标样谱图。

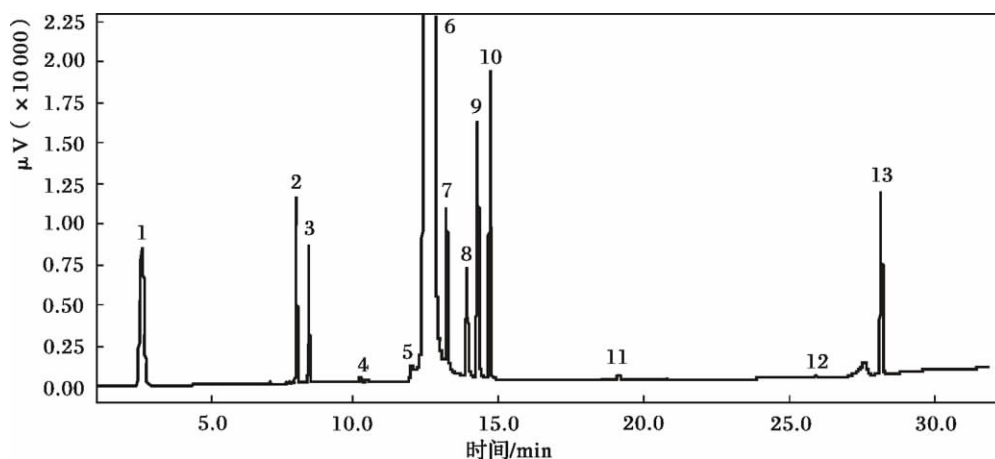


图 4 丙烯腈标样在岛津 GC-2010 仪器国标条件下色谱图

1—乙醛; 2—丙酮; 3—丙烯醛; 4—苯; 5—甲基丙烯腈; 6—丙烯腈; 7—乙腈; 8—噁唑; 9—丙腈;
10—甲苯(内标); 11—未知物; 12—丁烯腈; 13—顺-丁烯腈

由图 4 可知, 甲基丙烯腈峰型非常不规整, 不符合色谱峰的对称形状, 不像是甲基丙烯腈的峰。乙腈和丙烯腈分离效果不好, 影响乙腈、丙烯腈定量。噁唑、丙腈、甲苯(内标物)保留时间比较接近。

方法四的谱图如图 5 所示。

方法四使用厚液膜、大口径的 HP-FFAP, 进样量减小为 1.0 μL , 分流比减小为 15:1, 不会使毛细管过载, 分离效果较好。乙腈峰在丙烯腈峰后, 稍有拖尾, 只有到毛细管柱运行后期, 丙烯腈、乙腈峰才有可能越来越接近, 影响乙腈的定量。

方法五的谱图如图 6 所示。

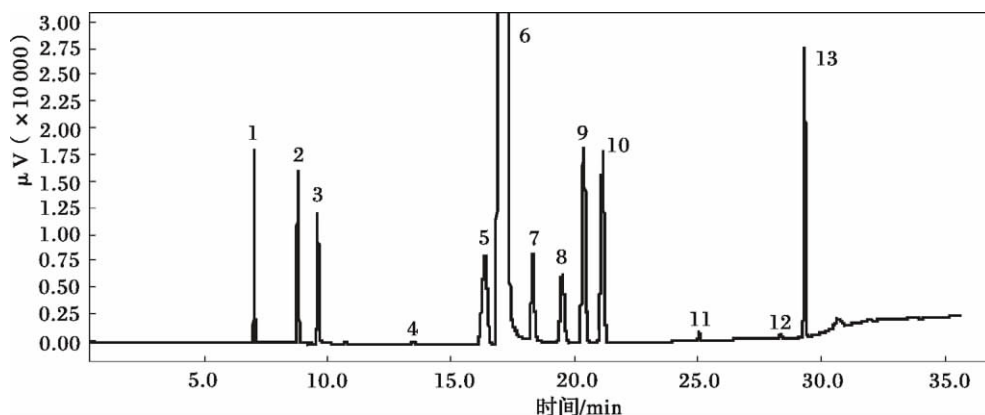


图5 丙烯腈标样在岛津 GC-2010 仪器改进 HP-FFAP 色谱图

1—乙醛; 2—丙酮; 3—丙烯醛; 4—苯; 5—甲基丙烯腈; 6—丙烯腈; 7—乙腈; 8—噁唑;
9—丙腈; 10—甲苯(内标); 11—未知物; 12—丁烯腈; 13—顺-丁烯腈

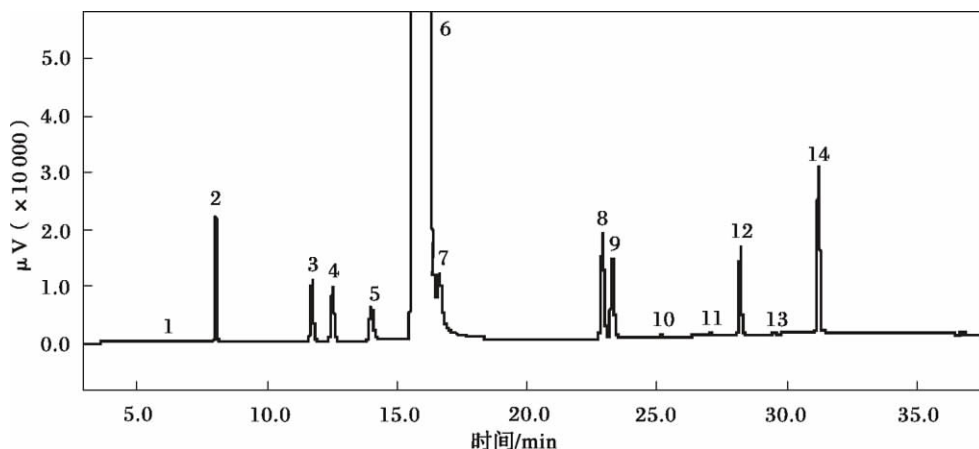


图6 丙烯腈标样在岛津 GC-2010 仪器改进 Rtx-624 谱图

1—未知物; 2—乙醛; 3—丙烯醛; 4—丙酮; 5—乙腈; 6—丙烯腈; 7—噁唑; 8—甲基丙烯腈;
9—丙腈; 10—未知物; 11—未知物; 12—丁烯腈; 13—未知物; 14—顺-丁烯腈

方法五使用了厚液膜、大口径的 Rtx-624, 柱内充甲基聚硅氧烷类为中等极性, 专为挥发性优先污染物而设计, 对活性化合物如噁唑、丙腈有一定的分离惰性, 使之有效分离。该方法把 HP-FFAP 中组分乙腈峰前移到丙烯腈主峰前, 噁唑和丙烯腈较为接近, 丙腈、甲基丙烯腈和丙烯腈相距较远。对于乙腈的定量非常有益。由于噁唑离丙烯腈峰太近, 增加了噁唑的检测下限。实际样品中噁唑含量不高, 特别是丙烯腈中控样品噁唑可以不用精确定量。

2.2 丙烯腈装置实际样品分析结果

利用 Rtx-624 毛细管柱, 分析丙烯腈装置回

收塔塔顶馏出物、粗乙腈塔塔顶馏出物及乙腈装置减压共沸塔塔顶馏出物、乙腈塔侧线馏出物, 其谱图分别为图 7 至图 10。

丙烯腈装置回收塔塔顶馏出物组分比丙烯腈产品组分多, Rtx-624 毛细管柱能够完全分离各组分, 效果较好, 后面的组分没有定性。

丙烯腈装置粗乙腈塔塔顶馏出物杂质组分比丙烯腈产品组分多, 噁唑含量较小, 峰形正常。组分 9, 10, 11, 12, 13, 14 均是相对分子质量较大的未知组分。

乙腈装置减压共沸塔塔顶馏出物杂质组分中, 噁唑含量较高, 丙烯醇含量高, 分离效果较好。

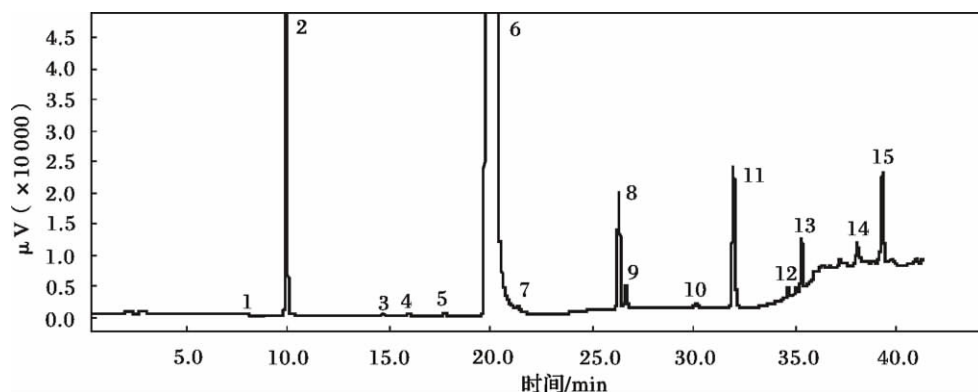


图 7 丙烯腈装置回收塔塔顶馏出物谱图

1—氢氰酸; 2—乙醛; 3—丙烯醛; 4—丙酮; 5—乙腈; 6—丙烯腈; 7—噁唑; 8—丙腈;
9—甲基丙烯腈; 10—反-丁烯腈; 11—丁烯腈; 12, 13, 14, 15—未知物

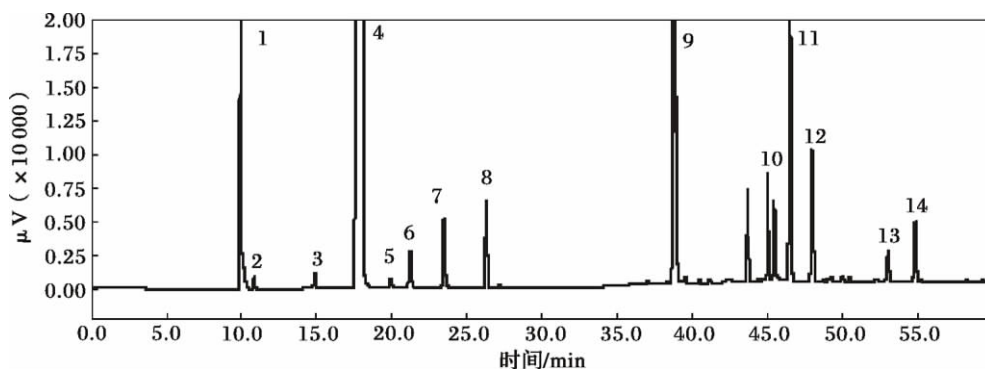


图 8 丙烯腈装置粗乙腈塔塔顶馏出物谱图

1—氢氰酸; 2—乙醛; 3—丙烯醛; 4—丙烯腈; 5—噁唑; 7—丙烯醇; 8—丙腈;
6, 9, 10, 11, 12, 13, 14—未知物

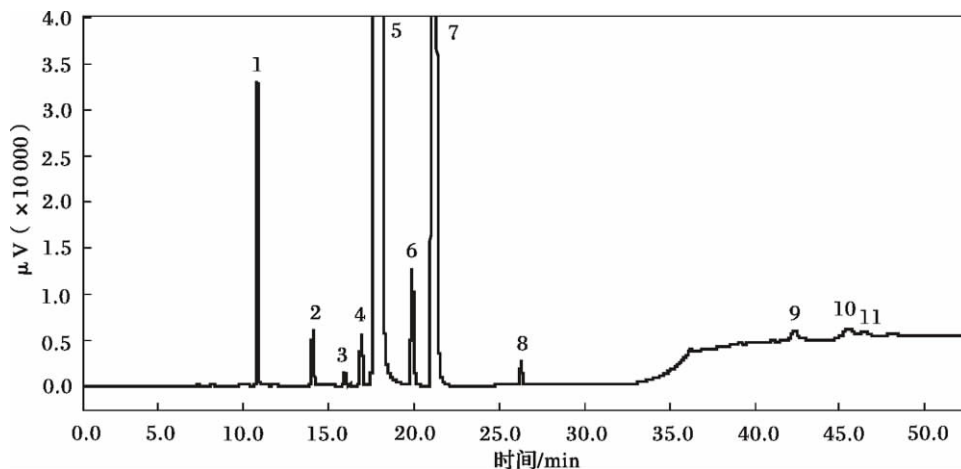


图 9 乙腈装置减压共沸塔塔顶馏出物谱图

1—氢氰酸; 2—丙烯醛; 3—丙酮; 4—乙腈; 5—丙烯腈; 6—噁唑; 7—丙烯醇; 8—丙腈

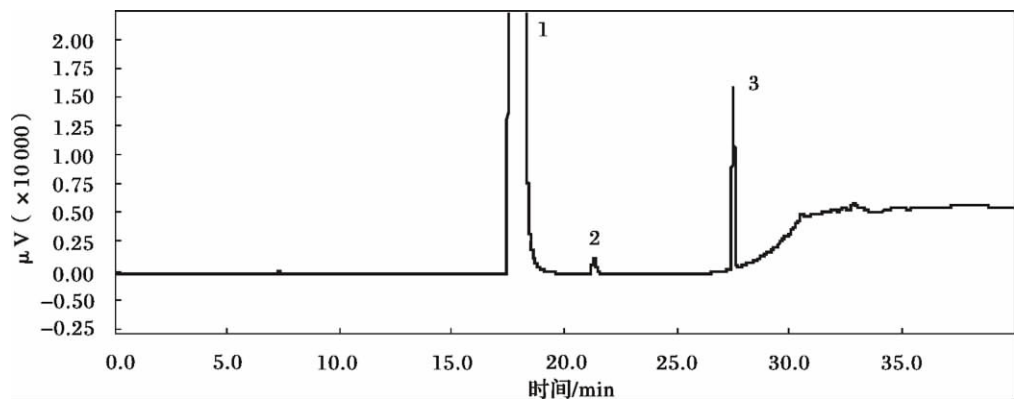


图 10 乙腈装置乙腈塔侧线馏出物谱图
1—乙腈; 2—丙烯醇; 3—丁酮(内标物)

乙腈装置乙腈塔侧线馏出物杂质较少,无噁唑,丁酮为内标物。

操作条件进行分析,得出每个杂质相对于内标甲苯的校正因子列于表 4 中。表 4 中的数据仅供参考,在实际分析中,需根据自己的实际情况测定各组分的校正因子。

2.3 校正因子的测定

对表 2 中的标样 1,按表 3 中方法五的色谱

表 4 各组分的相对校正因子(甲苯为内标物)

组分	乙醛	丙烯醛	丙酮	乙腈	丙烯腈	噁唑	丙腈	甲基丙烯腈	甲苯	反-丁烯腈	顺-丁烯腈
DB-FFAP	2.21	2.20	2.17	2.22	1.44	3.27	1.66	1.41	1.00	1.43	1.43
Rtx-624	2.34	2.19	2.32	2.73	2.85	4.26	1.80	1.58	1.00	1.61	1.61

2.4 重复性和回收率试验

按 1.3 配制丙烯腈样品,将其和标样 2 按表 3 中方法五的色谱操作条件进行分析,得出各组分的峰面积及杂质的浓度,并计算出丙烯腈中各个杂质的重复性和回收率,结果见表 5。

表 5 中丙烯腈样品中由于杂质组分含量较小,重复性控制在 96.70%~104.20%, C_V 值在 4.6% 以内;丙烯腈标准样品杂质的重复性控制在 98.07%~100.70%, C_V 值在 4.7% 以内;符合色谱定量的要求。

表 5 丙烯腈样品、标样 2 在 Rtx-624 柱上的定量分析结果

项目	丙烯腈产品组分含量 (w), %	5 次测定平均 值(w), %	回收率, %	C_V , %	标样 2 组分 含量(w), %	5 次测定平均 值(w), %	回收率, %	C_V , %
乙醛	0.000 1	0.000 1	100.00	1.3	0.005 82	0.005 71	98.11	4.6
丙烯醛	0.000 4	0.000 4	100.00	2.4	0.009 31	0.009 28	99.68	2.3
丙酮	0.001 5	0.001 6	104.00	2.2	0.007 84	0.007 78	99.23	2.1
乙腈	0.002 4	0.002 32	96.70	4.6	0.008 63	0.008 69	100.70	1.8
丙烯腈	99.550	99.554	100.00	1.3	99.571	99.571	100.00	0.2
噁唑	0.010 5	0.010 3	98.10	4.3	0.012 42	0.012 18	98.07	4.7
丙腈	0.008 6	0.008 8	102.30	3.4	0.010 83	0.010 92	100.46	3.4
甲基丙烯腈	0.014 6	0.014 8	101.40	2.2	0.011 34	0.011 25	99.12	2.9
顺-丁烯腈	0.002 12	0.002 21	104.20	2.7	0.014 51	0.014 42	99.31	1.9

注: C_V 为均方差与平均值的比值。

3 结论

采用 Rtx-624 毛细管柱分析丙烯腈成品及

中控样品的杂质,与丙烯腈国家标准方法相比,分析时间缩短 5~15 min,能够分析丙烯腈装置吸收

塔釜液、回收塔顶馏出物、粗乙腈塔顶馏出物;乙腈装置减压共沸塔顶馏出物、乙腈塔侧线馏出物,利用校正面积归一法定量,样品中乙腈组分峰前移到丙烯腈主组分前,乙腈定量不受丙烯腈的影响,比 GB/T 7717 方法分析效果更好,操作步骤简单,方法准确度高。本方法已经于 2009 年 4 月用于分析中国石化齐鲁分公司腈纶厂丙烯腈装置

丙烯腈中控样品,效果良好。

参考文献

- [1] GB/T 7717—94 工业用丙烯腈[S]. 北京: 国家标准出版社, 1995.
- [2] GB/T 7717—2008 工业用丙烯腈[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

COLUMN RTX-624'S APPLICATION IN ANALYSIS IMPURITIES OF ACRYLONITRILE

Cui Fengyan

(Acrylonitrile Plant of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo Shandong 255068)

Abstract: A method of capillary tube chromatographic analysis for the impurities of acrylonitrile was set up, in which the flame ionization detector and RTX-624 capillary tube were used, and the normalization with calibration was used as calculation means. Results showed that this method was sensitive, accurate, and efficient. It was fit for the measurement of the acrylonitrile purity and the impurities content.

Key words: gas chromatography; capillary tube column; acrylonitrile; impurity

中东产油国将进入重油开采时代

美国能源情报署(EIA)称,受中国和印度需求暴涨的推动,2010 年全球石油消耗量大增 230 万桶/d,同比增加 2.8%。与此同时,西方国家的石油产量却鲜有增加。全球将越来越依赖中东产油国、特别是沙特阿拉伯这个主要的石油生产国。而在过去的半个世纪中,阿拉伯半岛一直在用石油推动着全球经济的发展。但是,波斯湾的多数易开采油田已开采了数十年,轻质石油资源开始枯竭,而且该地区越来越多的新开发油田的原油品质日趋重质化,开采的难度正在变大。现有老油田和新油田的石油开采成本正在变得日益昂贵,而且需要更为先进的采油技术。(本刊摘编)

吉林石化调合生产国Ⅲ柴油

为实现产品质量升级,满足市场需求,吉林石化不断进行生产结构调整,对硫含量不同的俄罗斯原油和大庆原油实行集中炼制,用低硫直馏柴油和加氢柴油调合车用柴油,降低调合成本,提高车用柴油生产能力。吉林石化引进多环芳烃 GC-MS 气质联用仪等先进分析仪器,通过收集筛选各装置的柴油组分数据和试验结果,确定调合生产方案。

目前,吉林石化已调合生产国Ⅲ车用柴油 16 kt,各项指标均达到 GB17147—2009 车用柴油标准要求,实现了产品质量升级换代。(本刊摘编)

通过多级方法生产具有高流动性和优异表面质量的热塑性聚烯烃

具有高流动性和优异表面质量的反应器级热塑性聚烯烃,包含:质量分数为 40%~90%、MFR(10 min)不小于 200 g 的丙烯均聚或共聚物基质;质量分数为 2%~30%的弹性乙烯—丙烯共聚物(特性粘度 IV 不大于 2.8 dl/g 且乙烯质量分数大于 50%~80%)和质量分数为 8%~30%的弹性乙烯—丙烯共聚物(特性粘度 IV 为 3.0~6.5 dl/g 且丙烯质量分数 50%~80%)。该反应器级热塑性聚烯烃是通过至少 3 个聚合步骤的多级聚合方法来获得的,其催化剂体系包含:含低级醇与邻苯二甲酸酯的酯交换反应产物的齐格勒—纳塔主催化剂、有机金属助催化剂和由式 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{NR}_1\text{R}_2)$ 所表示的外部给体,其中 R_1 和 R_2 可以相同或者不同,表示具有 1~12 个碳原子的烷基。发明还包括该反应器级热塑性聚烯烃和由此生产的模塑制品的用途。(奥地利 BOREALIS AG 公司)/EP 2294129 2011-03-16 (宋晓军摘译)