

工业丙烯腈中噻唑及其它有机杂质的气相色谱分析

薛慧峰^{*1,2} 叶 荣² 刘满仓¹ 胡之德¹

¹(兰州大学化学化工学院, 兰州 730000)

²(中国石油兰州石化公司石油化工研究院, 兰州 730060)

摘 要 提出了一种用毛细管气相色谱分析工业丙烯腈中微量噻唑及其它杂质的方法。用气相色谱-质谱法对丙烯腈中的噻唑及其它杂质进行了定性,并用化学法验证了噻唑的定性结果。采用有效碳数法计算出噻唑的质量相对校正因子为 2.396,内标法定测了国内不同公司生产的丙烯腈中微量杂质的含量。其中噻唑的质量含量为 0.001%~0.06%。方法已在某石化公司丙烯腈装置技术改造中应用于噻唑含量的控制分析。

关键词 丙烯腈,噻唑,毛细管气相色谱法

1 引 言

丙烯腈(AN)是生产腈纶、聚丙烯酰胺、SAN 树脂、ABS 树脂和丁腈橡胶等高分子材料的主要聚合单体之一,丙烯腈的质量直接影响其后加工产品的性能,其中噻唑含量不仅影响丙烯腈的色度和储存的稳定性,还影响到合成后高分子材料的色泽。文献报道丙烯腈中噻唑含量超过 75 mg/kg 就可能引起丙烯腈的某些化学反应^[1]。国外 20 世纪 70 年代末就开始研究从丙烯腈中除去噻唑的实验方法^[2,3]。

分析丙烯腈的方法有化学法^[4]、光谱法^[5]和色谱法^[6~10],但是有关丙烯腈中噻唑分析的报道极少,而且对噻唑的分析未进行定量校正^[10]。本实验通过筛选了比较适合于丙烯腈中微量噻唑及其它杂质分析的毛细管柱,用气-质(GC-MS)联用仪测定出了噻唑,并用化学法进行验证,采用有效碳数法^[11]计算得到噻唑的质量校正因子,内标法定量。方法在某石化公司降低丙烯腈中噻唑含量的技术改造中得到应用,圆满解决了该公司丙烯腈聚合产品——腈纶发黄的质量问题,效果满意。

2 实验部分

2.1 仪器及分析条件

气相色谱仪 HP5880A(Hewlett-Packard 公司),50 m×0.2 mm×0.5 μm 聚甲基硅氧烷毛细管柱,柱温 40℃,进样器 150℃,检测器(FID)150℃。气相色谱-质谱联用仪 Trace GC-MS(Finnigan 公司);HP 6890 GC-5973MS(Hewlett-Packard 公司);GC17A-QP5050(Shimadzu 公司)。EI 电离源,70 eV 电离能。

2.2 试剂和样品

乙腈、丙腈、丁腈均为色谱纯。丙烯腈、丙酮、丁酮、环己烷、浓硫酸均为分析纯。

测试样:国内 4 家著名石化公司的工业丙烯腈 HL-AN、HJ-AN、SF-AN、SJ-AN(自编代码),上海试剂一厂化学纯丙烯腈 SH-AN,进口丙烯腈 IM-AN 一种(产地不详)。

以环己烷为溶剂,以乙腈、丙腈、丁腈、丙烯腈、丙酮和丁酮为溶质,配制质量百分数分别为 1%、0.2%和 0.03%的标准溶液。

2.3 丙烯腈的预处理

用浓硫酸处理丙烯腈,将其中的噻唑与浓硫酸反应生成硫酸噻唑盐。硫酸噻唑盐水解,得水解产物。

3 结果与讨论

3.1 毛细管柱的选择

采用 25 m、50 m 的 XE-60、FFAP、PEG-20M 及聚甲基硅氧烷等不同极性和内径的毛细管柱,对工

2003-07-12 收稿;2004-02-18 接受

业丙烯腈进行分析,固定相的性质和柱长对丙烯腈中有机杂质的分离均有不同程度的影响,其中 50m 聚甲基硅氧烷柱的分离效果比较好,除含量较少的乙腈峰与含量极少的丙烯醛峰重叠严重外,其它杂质峰分离完全,丙烯腈主峰拖尾也较小(见图 1)。

3.2 噁唑及其它杂质定性

用标样法确定出丙烯腈中的乙腈、丙烯醛、丙腈、丙酮及丁腈等杂质,用 GC-MS 联用仪对色谱图中的其它杂质峰进行定性分析。用 Trace MS、HP5973MS 和 QP5050 对丙烯腈进行分析,均从丙烯腈中检测出噁唑(图 2)及其它腈,质谱中噁唑的基峰 m/z 69 为其分子离子峰。

文献[1]报道硫酸与噁唑反应生成硫酸噁唑盐,硫酸噁唑盐水解后又可得到噁唑。为了验证 GC-MS 定性噁唑的准确性,用 GC 对经硫酸处理前后的丙烯腈进行分析。结果表明,经处理后 GC-MS 定性的噁唑峰明显减小(见图 3a、3b),其峰面积含量降低了近 28 倍。将生成的硫酸噁唑盐沉淀物水解,再用 GC 分析水解产物,噁唑峰又明显增大(见图 3c),实验现象均与文献相符。用 GC-MS 分析噁唑硫酸盐水解产物,同样得到噁唑的检索结果。说明 GC-MS 定性正确。

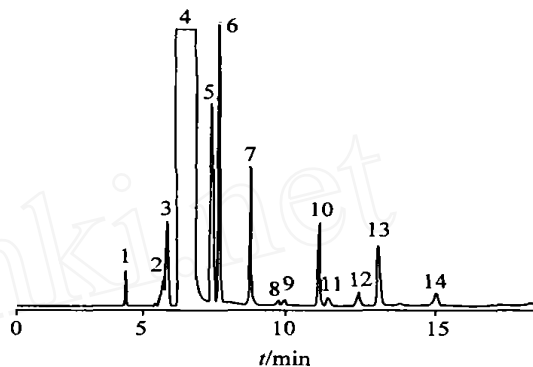


图 1 丙烯腈的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of acrylonitrile

1. 丙烯(propene); 2. 乙腈+丙烯醛(acetonitrile + acrolein); 3. 丙酮(acetone); 4. 丙烯腈(acrylonitrile); 5. 噁唑(oxazole); 6. 丙腈(propanenitrile); 7. 2-甲基丙烯腈(2-methylpropenenitrile); 8. 未知(unknown); 9. 2-甲基丙腈(methylpropanenitrile); 10. 2-丁烯腈(2-butenenitrile); 11. 丁烯腈(butenenitrile); 12. 丁腈(butanenitrile); 13. 2-丁烯腈(2-butenenitrile); 14. 戊烯腈(pentenitrile)。

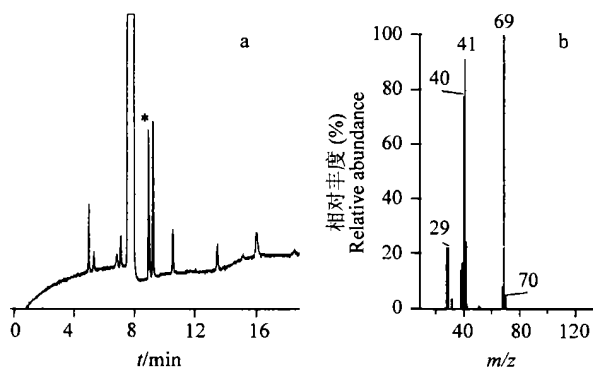


图 2 丙烯腈的总离子流图(a)及噁唑的质谱图(b)

Fig. 2 Total ion chromatogram of acrylonitrile (a) and mass spectrum of oxazole in acrylonitrile (b)

* 噁唑(oxazole)

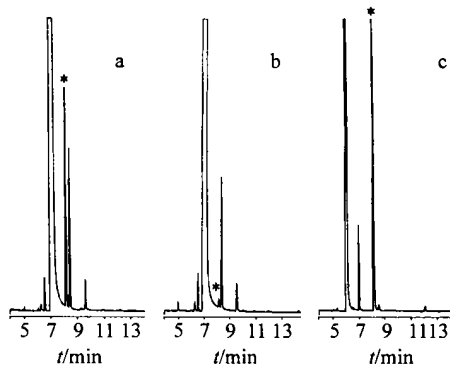


图 3 丙烯腈经浓硫酸处理前后的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of the acrylonitrile before and after treated by sulfuric acid

a. 处理前(before treatment by sulfuric acid); b. 处理后(after treatment by sulfuric acid); c. 噁唑盐水解物(hydrolysate of oxazole sulfate); * 为噁唑(oxazole)。

3.3 丙烯腈中的微量有机杂质的定量

以丁酮为内标物,通过测定标准溶液,求得乙腈、丙腈、丁腈和丙酮的相对质量校正因子分别为 1.559、1.071、0.880 和 1.306。由于无法得到高纯度的噁唑,采用有效碳数的方法^[11]计算噁唑的理论质量校正因子。视噁唑含有两个烯碳、一个腈碳和一个醚氧,噁唑相对于丁酮的质量校正因子为:

$$f = (C_s / C_i) \times (M_i / M_s) = (3 / 1.2) \times (69 / 72) = 2.396$$

式中 C_s 、 C_i 分别为丁酮和噁唑的有效碳数; M_s 、 M_i 分别为丁酮和噁唑的摩尔质量。因为缺少丁烯腈的标样,通过有效碳数计算的丁烯腈的理论校正因子与丁腈的非常接近,所以用丁腈的校正因子来代替丁烯腈的校正因子。

用内标法对国内几大丙烯腈装置上生产的丙烯腈、进口丙烯腈和化学纯丙烯腈进行了分析,在试样

中均检测出噁唑及其它丁烯腈(见表 1),这说明丙烯氨氧化生产的丙烯腈中含有噁唑,由于各公司丙烯腈生产原料和工艺的差异,丙烯腈中噁唑及其它杂质含量相差较大。

表 1 不同公司的丙烯腈中杂质的质量含量 (%)
Table 1 Mass percent of the impurities in acrylonitriles produced by different companies (%)

组分 Components	HF-AN	HL-AN	IM-AN	SF-AN	SH-AN	SI-AN
乙腈 + 丙烯醛 Acetonitrile + Acraldehyde	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000
丙酮 Acetone	0.007	0.003	0.007	0.003	0.002	0.004
噁唑 Oxazole	0.009	0.048	0.004	0.048	0.007	0.001
丙腈 Propanenitrile	0.009	0.012	0.008	0.018	0.015	0.001
2-甲基丙烯腈 2-Methylpropenenitrile	0.008	0.001	0.010	0.008	0.005	0.010
2-丁烯腈 2-Butenenitrile	0.001	0.004	0.000		0.006	0.002
2-丁烯腈 2-Butenenitrile		0.001	0.007		0.004	0.014

本方法在国内某公司腈纶发黄原因研究中得到应用,经分析其原料丙烯腈中的噁唑含量较高,约为 0.03 %~0.12 %。根据分析数据,该公司对丙烯腈生产精制工艺进行了改造,改造后丙烯腈中的噁唑含量降为 0.007 %以下(见表 2),丙烯腈的色度由 45~48 降至 20 以下。丙烯腈精制工艺改造之后,丙烯腈聚合物腈纶的色度由 0.24~0.27 降到 0.10~0.11,圆满解决了腈纶泛黄的质量问题,效果良好。

表 2 丙烯腈精制工艺改造前后丙烯腈中杂质的含量分析 (%)
Table 2 Mass percent of impurities in acrylonitriles before and after improvement of refine processing (%)

组分 Components	改造前 Before improvement	改造后 After improvement	组分 Components	改造前 Before improvement	改造后 After improvement
乙腈 + 丙烯醛 Acetonitrile + Acraldehyde	0.003	0.001	2-甲基丙烯腈 2-Methylpropenenitrile	0.006	0.004
丙酮 Acetone	0.005	0.002	2-丁烯腈 2-Butenenitrile	0.060	0.005
噁唑 Oxazole	0.059	0.006	2-丁烯腈 2-Butenenitrile	0.002	0.000
丙腈 Propanenitrile	0.034	0.003			

综上所述,丙烯氨氧化生产的丙烯腈中均含有噁唑。本方法可以应用于工业丙烯腈中噁唑及其它有机杂质的定性、定量分析。

致 谢 实验得到 Hewlett-Packard 公司、Shimadzu 公司的热诚支持,对此表示谢意。

References

1 Smiley. U. S. Patent , 4208329 , 1980
2 Vanderkooi W N, Jewett G L. U. S. Patent , 4177210 , 1979
3 Gatling. U. S. Patent , 4237303 , 1980
4 Robert D, Grasselli K. Applied Catalysis , 1985 , 15: 127~131
5 Maynard E H, John W S Jr. Anal. Chem. , 1977 , 49: 2277~2280
6 Li Yingxiu (李瑛绣), Yi Zhihui (尹志辉), Liu Jian (刘 建), Ji Hongjian (季鸿渐). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1996 , 24(11): 1305~1308
7 Li Jing (李 静), Fan Shurong (范淑蓉), Dou Baisheng (窦伯生), Xie Xiaofan (谢筱帆). Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析试验室), 1997,16(6): 57~60
8 Sun Yunpeng (孙云鹏), Sun Chuanjing (孙传经). Chinese J. Chromatogr. (色谱), 1997 , 15(1): 83~84
9 Gong Yongqiang (龚永强), Xu Xiulin (徐秀林), Lu Gang (鲁 刚). Chinese J. Anal. Chem. (分析化学), 1998 , 26(4): 492~492
10 Zhang Daidi (张代娣), Feng Libang (冯利邦). Analysis and Testing Technology and Instruments (分析测试技术与仪器), 2000 , 6(2): 95~97
11 Sun Chuanjing (孙传经). Theory and Technology of Gas Chromatography (气相色谱分析原理与技术). Beijing (北京): Chemical Industrial Press (化学工业出版社), 1979: 294

Determination of Oxazole and Other Impurities in Acrylonitrile by Gas Chromatography

Xue Huifeng^{*1,2}, Ye Rong², Liu Mancang¹, Hu Zhide¹

¹ (Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

² (Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, Lanzhou 730060)

Abstract An approach for the determination of trace amount oxazole and other impurities in industrial acrylonitrile by a capillary gas chromatography is presented. The oxazole and other impurities in acrylonitrile were determined by the gas chromatography-mass spectrometry. The determination of the oxazole in acrylonitrile was verified by the chemical method. The mass response of oxazole was calculated according to the effective carbon numbers method. The relative mass response of oxazole is 2.396. The internal standard method was utilized to the quantitative analysis of the impurities in acrylonitrile from different companies. The mass percent of oxazole is 0.001 % to 0.06 % in acrylonitrile from six companies. The method has been used to analyze the content of oxazole in acrylonitrile during the improvement of the unit for acrylonitrile production in a company.

Keywords Acrylonitrile, oxazole, capillary gas chromatography

(Received 12 July 2003; accepted 18 February 2004)

《岩矿测试》征订启事

《岩矿测试》杂志是中国地质学会岩矿测试专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的分析测试技术科技期刊 (ISSN 0254 - 5357, CODEN 码 YACEDJ, 国内统一刊号 CN11 - 2131/ TD)。

《岩矿测试》的宗旨是突出服务于地球科学和地质找矿事业以及促进岩矿测试技术的发展;主要报道国内与分析科学相关的新技术、新方法、新理论和新设备等研究成果、动态、评述以及相关实践经验。

《岩矿测试》1982 年创刊,近年来刊物地位不断提高,是中文核心期刊,中国期刊方阵双效期刊,目前被国内外多家检索数据库、文摘收录,影响因子连续五年全国排名前 10 位,曾先后被评为国家、原地矿部、北京市、中国科协的优秀科技刊物。适于地质、冶金、环保、石油、化工、煤炭等部门从事分析测试的科技工作者及大专院校分析化学及相关专业的师生阅读。

《岩矿测试》为国内外公开发行人物,国内邮发代号 2 - 313,国际书店发行代号 Q4089,广告经营许可证:京西工商广字第 0227 号。本刊 2005 年仍为季刊,定价 8.00 元/本,全年 32.00 元。漏订的读者可与编辑部直接联系。

《岩矿测试》编辑部地址:北京阜外百万庄大街 26 号 中国地质科学院院内

邮政编码:100037 电话:(010) 68999562 传真:(010) 68999563

E-mail: ykcs_zazhi@163.com