

气相色谱法快速测定乙硫氨酯含量

纪爱亮*, 吴桂叶, 刘崇峻, 刘惠南, 朱阳戈

(北京矿冶科技集团有限公司, 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160)

摘要: 研究设计了用气相色谱仪快速检测多种不同工艺生产的乙硫氨酯含量的方法。对于选矿用乙硫氨酯, 采用 TP-WAX 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μL)、氢火焰离子化检测器, 以程序升温面积归一法进行检测, 各组分完全分离, 范围内线性关系良好 ($R^2=0.9979$), 相对标准偏差 0.06%~0.18%, 回收率 97.4%~100.5%。实验表明, 该方法精密性、稳定性及重复性均符合要求; 通过与其他气相色谱方法比较发现, 此方法解决了检测过程中不能使乙硫氨酯中全部组分出峰、部分杂质不能与目标物完全分离等缺陷, 从而使检测误差降低。该方法已成功用于实际检测。

关键词: 乙硫氨酯; 气相色谱法; 捕收剂

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0306-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.069

Rapid determination of *o*-isopropyl-*N*-ethyl thionocarbamate by GC

Ji Ai-liang*, Wu Gui-ye, Liu Chong-jun, Liu Hui-nan, Zhu Yang-guo

(State Key Laboratory of Mineral Processing, BGRIMM Technology Group, Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Gas chromatograph is developed to detect rapidly the content of *o*-isopropyl-*N*-ethyl thionocarbamate produced by different processes. TP-WAX capillary column (30 m×0.25 mm×0.25 μL), hydrogen flame ionization detector and temperature programmed area normalization method are used for detection of *o*-isopropyl-*N*-ethyl thionocarbamate for ore dressing. All components are completely separated and the linear relationship is good ($R^2=0.9979$). The relative standard deviation is in the range of 0.06%–0.18% and the recovery is in the range of 97.4%–100.5%. The test results show that the precision, stability and repeatability of this method meet the requirements. Compared with other gas chromatography methods, it is found that this method can solve the defects such as the failure to peak all components in *o*-isopropyl-*N*-ethyl thionocarbamate, the failure to separate completely some impurities from the target in the detection process, thus reducing the detection error by 2.1%–19.5%. It is of great significance to the improvement of production process and the design of ore dressing process. It has been applied in the actual detection and has very good practicability.

Key words: *o*-isopropyl-*N*-ethyl thionocarbamate; gas chromatography; collector

乙硫氨酯 (*O*-异丙基-*N*-乙基硫氨酯) 是一种非离子型酯类捕收剂, 具有高效环保、无毒、选择性好等特点, 是硫化矿浮选分离过程中的重要药剂, 也是全球铜矿浮选的主要药剂^[1-3]。目前随着矿山对绿色环保选矿的重视, 作为高效环保选矿药剂, 全球矿业对乙硫氨酯的需求不断增加, 但由于生产厂家及工艺不同^[4-6], 现行检测方法已经很难满足乙硫氨酯含量的检测。到目前为止, 对乙硫氨酯的生产工艺及选矿使用已有很多研究, 但是对其含量分析方法的相关研究较少。乙硫氨酯主要的检测方法有硝酸汞滴定法^[7]、凯氏定氮法^[8]、气相色谱法, 滴定法和凯氏定氮法由于存在检测缺陷, 现均已被气相色谱法取代。随着近几年乙硫氨酯价格飞涨, 导致市场出现恶意添加其他组分等情况, 致使行业标准^[9]及厂家使用的气相色谱法^[10]在实际检测中存在缺陷, 检测误差在 2.1%~19.5%, 不能准确检测乙硫氨酯的含量及主要副产物、添加物的种类及含量, 乙硫氨酯含量的波动严重影响其在矿山选矿中

的使用。综上所述, 制定一种准确快速检测乙硫氨酯的新方法迫在眉睫。在此基础上研究了一种检测方法可以很好地解决上述方法存在的问题, 该方法用于不同厂家、不同工艺生产的乙硫氨酯准确度高、重复性好、适用范围广。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SP-2100A 气相色谱仪, 北京北分瑞利分析仪器; 氢火焰检测器 (FID)、N2000 双通道色谱工作站, 杭州塞尔泰; 超声仪, 昆山市超声仪器有限公司; Agilent 7890N-5975C 质谱质谱联用仪 (GC-MS), 美国安捷伦。

正辛烷 (色谱纯)、异丙醇 (色谱纯)、乙酸异戊酯 (99%)、巯基乙酸异丙酯 (96%)、乙硫氨酯 1# 样 (98.7%); 国内主要 3 家乙硫氨酯供应商产品, 编号分别为 2# 样 (81.2%)、3# 样 (90.5%)、4# 样 (96.7%); 乙硫氨酯 5 种不同含量样品 (沈阳有研化工)。

收稿日期: 2020-01-17; 修回日期: 2020-04-29

作者简介: 纪爱亮 (1987-), 男, 大专, 工程师, 主要从事浮选药剂的研发与检测方法设计, 通讯联系人, 18310308416, laoji123@126.com。

1.2 溶剂配置

分别准确称取 2 g 异丙醇、10 g 乙酸异戊酯、10 g 巯基乙酸异丙酯、95 g 乙硫氨酸 1[#]样,用正辛烷稀释至质量浓度为 2%、10%、10%、95%,均超声 10 min,静置 2 h。

1.3 气相色谱条件

用气相色谱面积归一法程序升温检测,汽化室温度 240℃,检测器温度 245℃。检测条件:TP-WAX 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μL),起始柱温 130℃保持 1 min,以 10℃/min 升至 150℃,保持 4 min,以 20℃/min 升温到柱温 210℃,保持 30 min 检测,分流比 1:10,载气流量 60 mL/min,进样量 0.2 μL。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

分别对比了 TP-WAX 毛细管色谱柱、SE-20 色谱柱(30 mm×0.53 mm×1.0 μL)和聚乙二醇毛细管柱(30 mm×0.32 mm×0.5 μL)对乙硫氨酸与副产物杂质的分离效果。结果表明,TP-WAX 毛细管色谱柱对样品的分离效果良好,各组分峰型对称、响应高,柱流失小,保留时间合适,而其他色谱柱的酯类杂质与主峰分离度均小于 1.5,所以实验选用 TP-WAX 毛细管色谱柱作为分析柱。

2.2 色谱柱升温条件选择

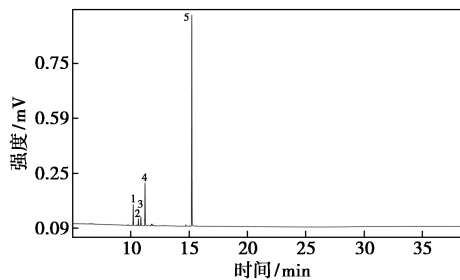
分别对比了恒温 and 程序升温条件下各组分出峰、峰型及分离度。实验发现,在柱温小于 200℃时部分酯类杂质不能出峰;柱温大于 150℃时部分醇类分离度较差;150℃保持 4 min,再以 20℃/min 升至柱温 210℃,可以有效将目标物与杂质巯基乙酸异丙酯分离。

2.3 色谱条件优化

运用正交试验法对色谱条件进行了优化。选择分流比、进样口温度和检测器温度进行三因素三水平实验,分流比 1:5、1:10 和 1:60,进样口温度 210、230 和 240℃,检测器温度 190、230 和 245℃。实验以分离度和峰面积为评价指标,确定最优色谱条件为:分流比为 1:10;起始柱温 130℃保持 1 min,以 10℃/min 升至 150℃保持 4 min,再以 20℃/min 升温到柱温 210℃保持 30 min;载气流量 60 mL/min,进样量 0.2 μL。在该条件下,乙硫氨酸所有组分全部出峰,能完全分离且有合适的保留时间,分析速度快,峰型基本对称。

2.4 主要组分定性及分离度验证

如图 1 所示,通过用 GC-MS 检测验证,主峰是目标产物乙硫氨酸,并且证明主峰中没有未分离的杂质峰,表明该方法可以很好地将主峰(乙硫氨酸)与其他杂质峰完全分开,分离度 $R>1.5$,可以准确测出乙硫氨酸含量。



1—异丙醇;2—乙酸异戊酯;3—二乙基硫脲;
4—巯基乙酸酯;5—乙硫氨酸

图 1 GC-MS 检测总离子流图

2.5 主要组分校正因子测定

以正辛烷为基准物,用 1.3 检测方法分别测定 1.2 配置样品,用式(1)计算主要杂质异丙醇、乙酸异戊酯、巯基乙酸异丙酯和主含量乙硫氨酸的相对质量校正因子 $f_{m(i)}$ 。

$$f_{m(i)} = f_{m(i)'} / f_{m(s)'} = m_i A_s / m_s A_i \quad (1)$$

式中: f' 为该组分的绝对校正因子,表示单位响应值所代表的待测物质的量;下标 i 与 s 分别为组分与基准物; m 为质量,g; A 为峰面积^[11]。

根据式(1)分别计算异丙醇、乙酸异戊酯、巯基乙酸异丙酯和乙硫氨酸相对质量校正因子 f_m 为 1.87、2.08、2.03、2.02,由于异丙醇在实际样品中含量低于 1%,乙酸异戊酯、巯基乙酸异丙酯含量低于 2%,可以满足行业标准中误差不大于 0.2% 的检测要求,故各组分含量 X_i 用式(2)计算,满足面积归一法。

$$X_i = [f_i A_i / \sum (f_i A_i)] \times 100\% \quad (2)$$

2.6 方法验证

2.6.1 标准曲线

用正辛烷将 1[#]乙硫氨酸分别稀释为 2×10^{-4} 、 1×10^{-3} 、 5×10^{-3} 、 1×10^{-2} 、 2×10^{-2} 、 5×10^{-1} g/mL 系列溶液,进样后绘制标准曲线,以试样浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,进行回归计算。浓度与峰面积呈良好的线性关系,乙硫氨酸在 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ g/mL 浓度范围内的回归方程为 $Y = 1.7898X - 0.0585$, $R^2 = 0.9979$,检出限 0.0098 g/L。

2.6.2 加标回收率

准确称取 3 份 1[#]样品各 4 g,分别向其中加入

4 g 2[#]、3[#]、4[#] 3 种 (含量 81.2%、90.5%、96.7%) 乙硫氨酸样品,将混合试剂超声混合 5 min,静置 2 h。用 1.3 的方法检测,回收率为 97.4%~100.5%,回收稳定性较好。说明该方法测定的乙硫氨酸结果准确度高。加标回收实验结果见表 1。

表 1 加标回收实验

编号	1 [#] 样品/%	加标量/%	测定值/%	回收率/%
1	98.7	96.7	98.2	100.5
2	98.7	90.5	93.3	98.6
3	98.7	81.2	87.6	97.4

2.6.3 实际样品分析和方法精密度实验

用 1.3 的方法对沈阳有研化工公司 5 种不同含量乙硫氨酸进行测定,连续 6 次测定的实验结果如表 2 所示。测定结果相对标准偏差在 0.06~0.18 之间,表明该方法具有良好的精密度和准确性。

表 2 不同含量样品检测及精密度测定 (n=6)

编号	样品含量/%	乙硫氨酸质量分数检测结果/%						RSD/%
		第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	
1	86.9	86.85	86.92	86.53	86.84	86.84	86.72	0.18
2	88.9	88.62	88.58	88.94	88.88	88.82	88.42	0.18
3	90.5	90.53	90.73	90.62	90.41	90.57	90.55	0.13
4	96.3	96.33	96.26	96.43	96.32	96.32	96.31	0.06
5	84.6	84.57	84.48	84.60	84.45	84.63	84.52	0.09

2.7 与其他气相色谱法的对比

分别用 1.3 的方法、行业标准、厂家使用的气相色谱法对市场上主要 3 个生产厂家的乙硫氨酸样品(2[#]、3[#]、4[#])进行检测,结果见表 3。通过实验图形、结果及方法对比分析,只有 1.3 的方法检测结果接近样品纯度,行业标准和厂家使用的方法检测误差在 2.1%~19.5%之间,严重影响实际使用。

表 3 3 种检测方法对比

检测方法	样品	乙硫氨酸质量分数检测结果/%			平均值/%
		第一次	第二次	第三次	
行业标准	2 [#]	98.1	98.1	98.2	98.1
行业标准	3 [#]	96.2	96.2	96.1	96.2
行业标准	4 [#]	98.0	98.1	98.0	98.0
厂家方法	2 [#]	96.1	96.1	96.1	96.1
厂家方法	3 [#]	96.2	96.2	96.1	96.2
厂家方法	4 [#]	96.1	96.1	96.2	96.1
新方法	2 [#]	82.0	81.9	82.2	82.0
新方法	3 [#]	86.7	86.8	86.8	86.8
新方法	4 [#]	96.1	96.2	96.1	96.1

2.7.1 行业标准误差分析

行业标准中由于加入 70%~80% 甲醇溶剂覆盖

了部分杂质峰,很难与副产品中醇类等组分分开,影响醇类等副产品的检出,导致检测结果比真实值高;检测时间短,未达到大多数副产品的出峰时间,致使主含量检测值偏高;柱温低使高沸点或极性大的副产品与主峰无法分离甚至无法出峰;所选色谱柱很难将主峰与杂质峰(巯基乙酸异丙酯)分开。所以行业标准只适用于以异丙基黄药、一氯乙酸、碳酸钠和一乙胺为原料合成的乙硫氨酸浮选药剂出厂检测,无法满足其他工艺生产乙硫氨酸的检测要求。

2.7.2 厂家方法误差分析

厂家方法虽然简单易操作,但其采用 170℃ 恒温的检测方法,不仅不能使醇类杂质峰有很好的分离度,同时部分高沸点杂质无法从色谱柱中流出,导致不出峰,使检测结果偏高;所选色谱柱及色谱条件不能将主峰与杂质峰(巯基乙酸异丙酯等)分开,与真实值偏离较大,严重影响实际使用效果。

3 结论

建立了一种简便、快捷、准确的乙硫氨酸气相色谱检测方法,实现了对乙硫氨酸定性和定量分析。通过对色谱柱和检测条件的优化,解决了现有检测方法存在的缺陷。不仅能够准确检出不同生产工艺乙硫氨酸的含量,而且可以对乙硫氨酸的副产物种类、含量进行检测,对于乙硫氨酸的选矿应用有着极其重要的指导作用。在实际检测中,该方法准确性明显高于目前所使用的方法,适用性强、准确率高,使选矿加药量更加精准化,并为今后的行业标准修改提供了理论参考依据。

参考文献

- [1] 朱玉霜,朱建光.浮选药剂的化学原理[M].长沙:中南工业大学出版社,1996.
- [2] 何桂春,吴艺鹏,冯金妮.低碱环境铜硫分离研究进展[J].有色金属科学与工程,2012,3(3):47-50.
- [3] 彭静,钟宏,王帅,等.非硫化矿捕收剂的研究进展[J].现代化工,2014,34(1):39-42.
- [4] 王彦军,张平军,刘学勇.酯类选矿药剂合成方法探讨[J].山东化工,2015,44(22):68-69.
- [5] 谭鑫.乙硫氨酸合成的新工艺研究[D].长沙:中南大学,2011.
- [6] 张泾生,阙焯兰.矿用药剂[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [7] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 357—1994 乙硫氨酸的技术条件[S].北京:中国标准出版社,1983.
- [8] 北京矿冶研究总院《有机浮选药剂分析》组.有机浮选药剂分析[M].北京:冶金工业出版社,1987.
- [9] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 357—2015 乙硫氨酸[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [10] 王培万,萧冬梅,刘慎常,等.大口径毛细管柱气相色谱法分析乙硫氨酸[J].黄金,2016,37(3):82-84.
- [11] 许国旺,侯晓莉,朱书奎.分析化学手册⑤气相色谱分析[M].北京:化学工业出版社,2016.■