

丙烯酸异辛酯装置中控样品组分分析方法的改进

朱正德*

(中海油能源发展股份有限公司惠州石化分公司 化验中心, 广东 惠州 516086)

摘要:国内丙烯酸异辛酯装置中控样品组分分析方法通常采用填充柱气相色谱法, 实际应用中存在组分检出限高、重复性差等问题, 根据实验室现有条件对中控分析采用毛细管柱法进行改进。结果表明, 新方法降低了组分分析检出限, 组分重复性更好, 提高了分析准确度, 满足了装置生产实际需求。

关键词:气相色谱; 丙烯酸异辛酯; 中控样品; 方法改进

中图分类号: TQ216

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0168-02

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.046

Improvement of composition analytic method for central-controlled samples in 2-ethylhexyl acrylate production unit

ZHU Zheng-de*

(CNOOC Energy Technology & Services-Petrochemicals Co., Ltd., Huizhou 516086, China)

Abstract: Packed column gas chromatography is generally used to analyze the composition of central-controlled sample in 2-ethylhexyl acrylate production unit in China. However, in practical applications, there are some problems such as high detection limit and poor reproducibility. Therefore, the improvement is conducted by using capillary method in this study, based on the existing conditions of the laboratory. The results show that the new method reduces the component analysis, detection limit, achieves better repeatability and improve the analysis accuracy, which meet the actual demand of equipment production.

Key words: gas chromatography; 2-ethylhexyl acrylate; central-controlled samples; improved method

丙烯酸异辛酯又名2-丙烯酸-2-乙基己基酯、丙烯酸(2-乙基己基)酯、丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、丙烯酸-2-乙基己酯、2-乙基己基丙烯酸酯, 是目前国内外产量最大的4种丙烯酸酯之一, 广泛应用于涂料、黏合剂、纤维和织物改性、加工助剂、皮革加工助剂等领域。

国内生产丙烯酸异辛酯的装置很多, 装置工艺技术基本相似。笔者在国内丙烯酸异辛酯生产装置的基础上对丙烯酸异辛酯装置中控样品组分分析方法进行了改进。

1 填充柱分析方法建立

1.1 仪器

安捷伦7890气相色谱仪, TCD检测器, 色谱柱: FAL-M; Shimalite-TPA(60/80目) = 10:100, 2 m × 0.32 cm 不锈钢柱, 色谱条件如表1所示。

表1 推荐色谱条件

项目	参数
进样口温度/°C	240
检测器温度/°C	250

载气流速/(mL·min ⁻¹)	20
进样量/μL	1
柱温	初温90°C保持2 min; 以20°C/min速率升至140°C保持2 min; 再以30°C/min速率升至180°C保持20 min
参比流量/(mL·min ⁻¹)	45
尾吹流量/(mL·min ⁻¹)	5

1.2 检出限测试

以CS₂为稀释液, 配制组分水、甲苯、丙烯酸、2-乙基己醇、醋酸辛酯、丙烯酸2-乙基己酯、羟基丙酸异辛酯质量分数分别为0.05%、0.01%、0.005%等

表2 各组分的检出限

化合物	检出限(是否出峰)		
	0.05%	0.01%	0.005%
水	是	是	否
甲苯	是	是	是
丙烯酸	是	是	是
2-乙基己醇	是	是	否
醋酸辛酯	是	是	否
丙烯酸2-乙基己酯	是	是	否
羟基丙酸异辛酯	是	否	否

一系列检出限溶液,在 1.1 所述色谱条件下进行分析,检查各组分的检出情况,如表 2 所示。由表 2 可以看出,质量分数为 0.05% 的检出限溶液中,所有组分都出峰;质量分数为 0.01% 的检出限溶液中,仅有 1 个组分未出峰;质量分数为 0.005% 的检出限溶液中,仅有 2 个组分出峰。由此表明,各组分在此色谱柱中响应较差。

1.3 重复性测试

在 1.1 所述的色谱条件下,对质量分数为 0.05% 的检出限溶液进行重复性测试($n=4$),结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,各组分在此色谱柱上重复性较差。

表 3 重复性测试表

化合物	测试结果(AREA)				相对标准偏差/%
	1	2	3	4	
水	215545451	205494548	246184544	204565405	8.9
甲苯	391471978	341773550	403585263	431676900	9.6
丙烯酸	461247545	384634445	467244867	423745677	8.8
2-乙基己醇	364548755	341445454	348441219	324878715	4.8
醋酸辛酯	348454854	305484274	294251284	316548784	7.4
丙烯酸 2-乙基己酯	541521541	494551154	491112444	505484887	4.5
羟基丙酸异辛酯	215418515	294511121	236752487	294755441	15.6

经过一系列测试表明,此方法所得分析数据不能满足生产装置的要求。

2 分析方法改进

结合实验室现有条件对此方法进行了改进。

2.1 仪器

安捷伦 7890 气相色谱仪, TCD 检测器, 色谱柱为 HP-5(50 m × 0.200 mm × 0.5 μm), 色谱条件如表 4 所示。

表 4 推荐色谱条件

项目	参数
进样口温度/°C	280
检测器温度/°C	300
载气流速/(mL·min ⁻¹)	1
进样量/μL	1
柱温	初温 150°C 保持 2 min; 以 10°C/min 速率升至 280°C 保持 5 min
参比流量/(mL·min ⁻¹)	24
尾吹流量/(mL·min ⁻¹)	11
分流比	50:1

2.2 检出限测试

在 2.1 所述的色谱条件下,分析 1.2 中配制的 0.05%、0.01%、0.005% 等一系列检出限溶液,检查各组分的检出情况,结果如表 5 所示。由表 5 可以看出,各组分的检测限均可达到 0.005%, 由此说明,各组分在此色谱柱中响应较好。

表 5 各组分的检出限

化合物	检出限(是否出峰)		
	0.05%	0.01%	0.005%
水	是	是	是
甲苯	是	是	是
丙烯酸	是	是	是
2-乙基己醇	是	是	是
醋酸辛酯	是	是	是
丙烯酸 2-乙基己酯	是	是	是
羟基丙酸异辛酯	是	是	是

2.3 重复性测试

在 2.1 所述色谱条件下,对质量分数为 0.05% 的检出限溶液进行重复性测试($n=4$),结果如表 6 所示。由表 6 可以看出,各组分在此色谱柱上重复性较好。

表 6 重复性测试表

化合物	测试结果(AREA)				相对标准偏差/%
	1	2	3	4	
水	545415111	551154541	536841515	551245451	1.2
甲苯	626444155	624541454	623554546	631546545	0.6
丙烯酸	721154515	735415414	725454184	723641456	0.9
2-乙基己醇	594545454	592354564	586648345	589624861	0.6
醋酸辛酯	615548544	623454189	635748750	630876041	1.4
丙烯酸 2-乙基己酯	695278712	691048620	681630112	697241254	1.0
羟基丙酸异辛酯	420248411	435825679	423579611	426974354	1.6

2.4 标准溶液配制及方法建立

在 10 mL 容量瓶中加入水、甲苯、丙烯酸、2-乙基己醇、醋酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、羟基丙酸异辛酯,其加入量要分别称量,并均精确至 0.000 2 g,充分摇匀,配制与样品中各组分质量分数相近的校准用标准溶液。标准溶液数量由采样点的数量决定。参照 2.1 所述的色谱条件,运行所配制的一系列标准溶液(每种化合物至少 2 种不同的浓度),

(下转第 171 页)

均购自 Sigma-Aldrich 公司;六水合氯化镁、三羟甲基氨基甲烷(Tris)为进口分装试剂;乙酸铵、冰乙酸、盐酸、氯化钠、甘油为国产分析纯试剂;乙腈为色谱纯试剂。

1.2 溶液配制

腺苷标准溶液:精密称取 USP 腺苷,制备质量浓度为 2.5×10^{-5} mg/mL 的腺苷溶液。

系统适用性溶液:质量浓度为 5×10^{-7} mg/mL 的腺苷溶液。

核苷鉴别溶液:每 1 mL 溶液中含胞苷、2'-脱氧胞苷、尿苷、鸟苷、2'-脱氧鸟苷、5-甲基-2'-脱氧胞苷、胸苷、2'-脱氧腺苷 2.5×10^{-5} mg 的混合液。

酶反应缓冲液:每 1 mL 溶液中含氯化镁、Tris 各 2 mol,氯化钠 1 mol 的溶液,并以 1 mol/L 的盐酸调节 pH 为 (7.9 ± 0.1) 。

酶消化液:将酶反应缓冲液与甘油等比例混合制得 PDE I 稀释剂,精密称取 PDE I、核酸酶和碱性磷酸酶,以 PDEI 稀释剂为溶剂,使每毫升溶液中含 PDE I 2.5 U,核酸酶 500 U,碱性磷酸酶 22.2 U。

供试品溶液:配制质量浓度为 20 mg/mL 的样品溶液,将样品溶液与酶消化液等体积混合即得,进样前在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下放置 6 h。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱:Phenomenex Synergi FUSION-RP C₁₈

(上接第 169 页)

用峰面积与浓度进行线性回归。定量方法使用归一化法。

2.5 新旧方法分析数据对比

利用丙烯酸异辛酯反应物料在新、旧方法各自的色谱条件下进行分析,分析结果对比如表 7 所示。由表 7 可以看出,2 种分析方法的结果相差较大。

表 7 分析结果对比表

化合物	分析结果/%	
	旧方法	新方法
水	0.351	0.746
甲苯	5.265	4.738
丙烯酸	7.247	8.225
2-乙基己醇	20.842	21.073
醋酸辛酯	0.120	0.251
丙烯酸 2-乙基己酯	64.354	62.086
羟基丙酸异辛酯	未检出	未检出

(4.6 mm × 250 mm, 4 μm); 流动相 A: 0.02 mol/L 乙酸铵溶液,以冰乙酸调节 pH 为 (4.4 ± 0.2) ; 流动相 B: 乙腈; 采用低压线性梯度洗脱,流动相 A、B 的初始体积比为 97:3, 5 min 时变为 84:16, 20.1 min 变回 97:3, 平衡 8.5 min。

1.3.2 实验方法

酶解时间:按 1.2 所述方法配制供试品溶液,从 0 h 开始,每隔 1 h 进样 1 次,确定适当的酶解时间。

酶解后放置稳定性:酶解完成后溶液置于 5°C 下,从酶解后第 0 h 开始,每隔 4 h 进样 1 次,确定酶解后溶液放置稳定时间。

回收率:向供试品溶液中添加 USP 腺苷标准品,使各供试品溶液中分别含有低、中、高 3 种不同质量浓度的腺苷,每个浓度制备 3 份样品,按 1.2 所述进样,计算腺苷回收率。

1.3.3 计算方法

记录色谱图,按美国药典规定的方法计算,公式如下:

$$Q = (10A)/(S/N) \quad (1)$$

$$\text{核苷酸}(\%) = \frac{\sum [(CS/AS) \times A_i \times (M_w/RRFi)] \times (DF/W) \times 100\%}{\quad} \quad (2)$$

式中:Q 为最小积分峰面积;A 为系统适用性溶液色谱图峰面积;S/N 为信噪比;CS 为腺苷标准溶液质量浓度(mg/mL);AS 为腺苷标准溶液色谱图峰面积平均值($n=6$);A_i 为供试品所含核苷 i 的峰面积,

经过一系列测试表明,新方法的分析数据更能满足生产装置的要求。

3 结束语

将不锈钢填充柱色谱法改为毛细柱色谱法后,分别对方法改进前后各组分的检出限、重复性和实际样品等分析数据进行分析,结果表明,改进的分析方法解决了分析工作中存在的实际问题,为保证装置长周期平稳运行并指导工艺生产提供了更准确的分析数据。

参考文献

- [1] 饶兴鹤. 丙烯酸及酯产需分析与技术进展[J]. 中国石油和化工, 2004, (11): 63-66.
- [2] 钱伯章. 丙烯酸及酯的技术进展和应用[J]. 精细化工原料及中间体, 2011, (11): 33-36.
- [3] 吕常钦. 丙烯酸及酯生产与管理[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009: 468-472. ■