

## 分析测试

# 反相离子对色谱法测定甲苯法生产己内酰胺过程中的磺化副产

吴春燕

(广西现代职业技术学院资源工程系, 广西 河池 547000)

**摘要:** 提出一种用反相离子对色谱测定甲苯法生产己内酰胺过程中的磺化副产( $\alpha$ -羧基环己烷磺酸)的方法。使用甲醇-磷酸盐缓冲溶液作为流动相, 在 Shim-pack VP-ODS 色谱柱(250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m)上, 等度洗脱工业生产样品中的酸性副产、磺化副产、环己烷羧酸等组分。该流动相为体积分数 37.5% 甲醇, 7.0 mmol/L 的四丁基溴化铵, 75 mmol/L 磷酸二氢钾缓冲溶液(pH=3.0); 紫外检测波长 213 nm。用本方法分析样品, 证实该方法对  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸具有良好的分析测定效果, 同时还可以测定样品中环己烷羧酸的含量和酸性副产相对值, 为工业生产优化和中控提供有利的依据。

**关键词:** 反相离子对色谱;  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸; 甲苯; 己内酰胺

中图分类号: O657.75

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)11-0089-04

## Analysis on sulfonated by-product in the process of producing caprolactam from toluene by reversed phase ion pair chromatography

WU Chun-yan

(Department of Resources Engineering, Guangxi Modern Vocational Technology College, Hechi 547000, China)

**Abstract:** A reversed phase ion pair isocratic elution liquid chromatographic method has been developed and validated for determination of sulfonated by-product ( $\alpha$ -carboxyl cyclohexane sulphonic acid) during the production of caprolactam from toluene (SNIA). The mixture of methanol-phosphate buffer containing tetrahexylammonium bromide as the ion-pairing reagent is used as the mobile phase. The acidity by-products such as sulfonated by-product, cyclohexane carboxylic acid, have been separated on Shim-pack VP-ODS (250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu$ m) with UV absorbance detector ( $\lambda = 213$  nm). The mobile phase contains 37.5% methanol (v/v%), 75 mmol/L dipotassium hydrogen phosphate buffer (pH 3.0) and 7.0 mmol/L tetrahexylammonium bromide. The method has been applied to the analysis of samples with satisfactory result for  $\alpha$ -carboxyl cyclohexane sulphonic acid. At the same time, the content of cyclohexane carboxylic acid and acidity by-product relative level can also be determined by this method. It provides a favorable basis for industrial production optimization and control.

**Key words:** reversed phase ion pair chromatography;  $\alpha$ -carboxyl cyclohexane sulphonic acid; toluene; caprolactam

甲苯法生产己内酰胺(SNIA法)是意大利斯尼亚(SNIA Viscosa)公司于1960年开发的以甲苯为原料生产己内酰胺的方法, 工艺过程如图1所示<sup>[1]</sup>。该工艺生产成本低, 适宜甲苯资源丰富的国家。

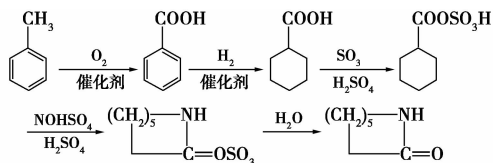


图 1 SNIA 工艺流程

李朝辉等<sup>[2]</sup>就环己烷羧酸的亚硝化过程反应机理进行推测, 提出在工艺优化的过程中影响反应选择性和收率的主要原因在于环己烷羧酸的预混合和亚硝化反应存在环己烷羧酸  $\alpha$  位的磺化副反应,

生成了  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸。因此, 对该工艺的优化, 必须首先建立准确、简单可行的定量分析方法。

对于  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸的定量分析, SNIA 公司提供的方法是通过多次萃取样品中的弱酸性物质后, 根据  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸中的磺酸基团和羧酸基团存在 2 个电位等当点, 采用电位滴定法。该方法由于样品的复杂性和被测物的热稳定性差等原因, 使得分析过程条件控制苛刻、溶剂耗费严重(二氯甲烷 6 次洗涤)、重复性差; 且对关键部分的预混合样品 P411 中  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸不能进行分析, 无法达到工业生产控制和优化的要求。

反相离子对色谱使用 C<sub>18</sub> 等键合相和常规反相冲洗剂, 将各种离子对试剂添加到流动相中便可以进行离子化合物的分离。因此它同时具备离子色谱

和常规反相色谱的特性,可以同时分离离子型化合物和中性化合物,应用越来越广<sup>[3-9]</sup>。本课题建立了一种反相离子对色谱分析 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸的方法,并对影响相关物质色谱保留的因素进行考察与优化。该方法提高了分析的准确度,简化了分析过程,有助于进一步优化工艺过程,节约生产成本。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

日本导津 LC-20AT 高效液相色谱仪;美国热电 NICOLET 380 型傅里叶红外光谱仪;美国 HV400 Bruker 核磁共振仪;日本导津 UV-3000 双波长紫外扫描仪。

$\alpha$ -羧基环己烷磺酸标样(自制);测试样(石家庄化纤);甲醇(色谱纯);磷酸,磷酸二氢钾,四丁基溴化铵等试剂均为分析纯;实验用水为去离子水。

### 1.2 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸的制备

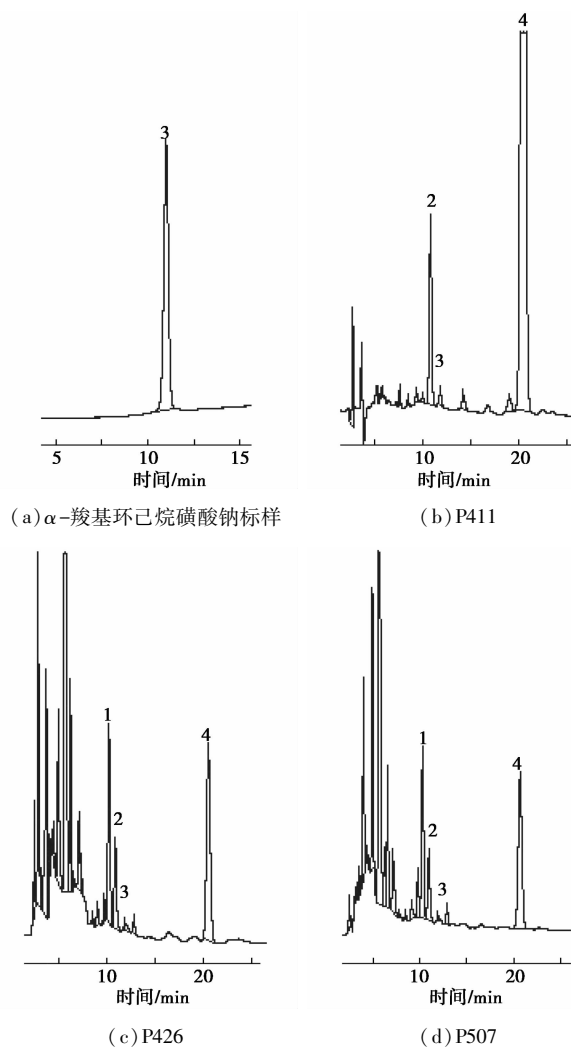
将酰胺化样品 100 g 用氨水中中和至 pH 2.5,结晶分离硫酸铵;再将样品通过  $\Phi 2.0 \text{ cm} \times 29 \text{ cm}$  的 OH 型强碱性阴离子柱,使环己烷羧酸、 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸、某些氨基酸(己内酰胺降解)等酸性物质被吸附,然后用质量分数为 5% 的盐酸溶液 300 mL 洗脱该阴离子柱,收集洗脱液;随后将该洗脱液经过 H 型强酸性阳离子柱,进一步吸附分离其中带有胺基官能团的物质。将流出的酸性溶液减压蒸馏至 100 mL,用 300 mL 二氯甲烷萃取 6 次,除去其中的环己基羧酸;溶液进一步浓缩至 30 mL,在冰水浴中,逐次加入少量氢氧化钠中和至 pH 2.5,结晶析出  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸初品,干燥后在乙醇/水中重结晶,110 $^{\circ}\text{C}$  干燥得到 2.0 g 样品。对样品进行色谱分离,显示为单峰。UV<sub>max</sub>: 213 nm;  $\nu_{\text{max}}$ : 2 929, 1 709, 1 451, 1 303, 1 226, 1 197, 1 073;  $\delta_{\text{H}}$ : 2.5, 1.78, 1.3;  $\delta_{\text{C}}^{13}$ : 173.5, 69.5, 29.9, 24.5, 23.1。

### 1.3 液相色谱分析方法的建立

甲苯法生产己内酰胺的各个单元主要有硫酸、

己内酰胺、环己烷羧酸(CCA)、 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸( $\alpha$ -sulfo CCA)、酸性副产、中性副产、挥发性碱及其他有机杂质。针对这种分析体系,有效的分析方法是采用反向离子对色谱对该体系进行分离,然后用外标法对目标产物进行定量分析。

由于分析体系包含环己烷羧酸与发烟硫酸的预混合,酞化酸碱性存在差别,有强酸性预混合样品



1—酸性副产;2— $\alpha$ -羧基环己烷磺酸;3—未知产物;4—环己烷羧酸

图2 色谱分离图

(上接第88页)

- [6] 张兵,凌建华.超滤作为反渗透预处理的应用研究[J].包钢科技,2010,36(3):53-54.
- [7] 芳顿巴赫 R,阿尔布雷希特 R.膜分离方法:超滤和反渗透[M].北京:化学工业出版社,1991.
- [8] Mariola Rajca, Michal Bodzek, Krystyna Konieczny. Application of mathematical models to the calculation of ultrafiltration flux in water treatment[J]. Desalination, 2009, 239(1/2/3): 100-110.
- [9] Malek A, Hawlader M N A. Design and economics of RO seawater

desalination[J]. Desalination, 1996, 105(3): 245-261.

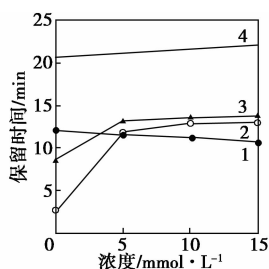
- [10] 卢彦越.反渗透膜法海水淡化过程最优化设计的研究[D].青岛:中国海洋大学,2008:40-50.
- [11] Beaton N C, Klinkowski P R. Industrial Ultrafiltration Design and Application of Diafiltration process[J]. Separ Proc Technol, 1983, 4(2): 1-10.
- [12] Antonio Guadix, Eva Sorensen, Lazaros G. Papageorgiou, et al. Optimal design and operation of continuous ultrafiltration plants[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 235(1/2): 131-138. ■

P411, 酸团 P426 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  50%), 中性体系酰胺油 P507, 为保证保留时间的一致性, 流动相需要有较高的缓冲容量。因此流动相选择体积分数 37.5% 甲醇, 磷酸盐摩尔浓度 75 mmol/L, pH 3.0; 四丁基溴化铵摩尔浓度 7 mmol/L, 流速 1.0 mL/min。色谱柱: Shim-pack VP-ODS 250 mm  $\times$  4.6 mm; 柱温 40°C; 紫外检测波长 213 nm。在该色谱条件下, 标样及各个样品的色谱分离如图 2 所示。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 离子对试剂摩尔浓度的影响

流动相缓冲溶液是以四丁基溴化铵为离子对试剂, 溶于磷酸/磷酸二氢钾溶液中。实验证明离子对试剂的浓度对样品中各组分分离影响很大。图 3 为样品中各组分在不同浓度的四丁基溴化铵缓冲液等度洗脱时的保留时间和分离情况。四丁基溴化铵浓度在 0 ~ 2.5 mmol/L 时,  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸保留太弱, 与样品中的碱性物质无法分离; 四丁基溴化铵浓度在 2.5 ~ 7.0 mmol/L 时,  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸与酸性副产及未知产物分离困难, 随着四丁基溴化铵浓度的增大, 各组分的分离度逐渐增大, 但同时保留时间也相应延长。当四丁基溴化铵浓度为 7.0 mmol/L 时, 可以使待测组分完全分离, 且时间较短。在缓冲液 pH 条件下, 环己烷羧酸以分子形态存在, 与固定相之间主要存在范德华作用力, 故在该 pH 条件下四丁基溴化铵浓度对环己烷羧酸的保留影响不大。

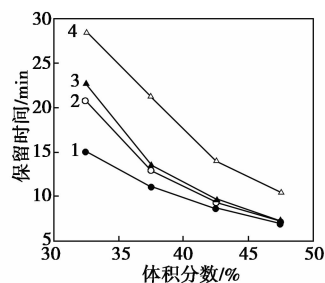


1—酸性副产; 2— $\alpha$ -羧基环己烷磺酸;  
3—未知产物; 4—环己烷羧酸

图 3 离子对试剂浓度对保留时间的影响

### 2.2 有机相浓度的影响

流动相中甲醇体积分数对分离的影响如图 4 所示, 主要是通过改变流动相的极性和表面张力达到改善分离度的目的。从图 4 可以看出, 当甲醇体积分数在 37.5% 时, 酸性副产、 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸、未知产物达到较好分离, 而且时间较短。

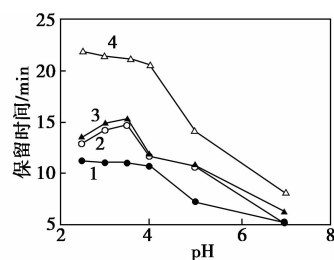
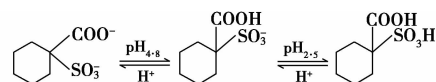


1—酸性副产; 2— $\alpha$ -羧基环己烷磺酸;  
3—未知产物; 4—环己烷羧酸

图 4 甲醇体积分数对保留时间的影响

### 2.3 流动相 pH 的影响

如图 5 所示, 随着 pH 增大, 样品中组分的保留时间缩短, 原因是组分的分子结构和离子对色谱机理 2 方面造成的。 $\alpha$ -羧基环己烷磺酸在缓冲液中存在下列离解平衡:



1—酸性副产; 2— $\alpha$ -羧基环己烷磺酸;  
3—未知产物; 4—环己烷羧酸

图 5 pH 对保留时间的影响

随着 pH 增大, 溶液中  $[\text{H}^+]$  减小, 化学平衡向着反方向进行,  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸以离子形态存在, 在有机相中的分配系数减小, 故溶质的容量因子  $k$  减小, 保留时间变短。从图 5 可以看出, pH 较小时有利于分离, 但当流动相 pH 长时间小于 2.5 时, 容易造成 C18 键合相晶格塌陷, 影响色谱柱的使用寿命; 而当 pH 大于 3.5 时,  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸的保留值降低, 无法和样品中的碱性组分分离。因此 pH 选择 3.0 既可以达到较好的分离, 又可以缩短保留时间。

### 2.4 检出限、标准曲线及回收率

取空白样进行分析, 测定  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸的  $t_R$  处的噪音强度 ( $N$ ), 取空白添加一定质量浓度的  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸进样分析, 测定  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸的峰高 ( $S$ ), 计算信噪比 ( $S/N$ ), 根据色谱峰高与其质量浓度成正比计算信噪比等于 3 的样品中

$\alpha$ -羧基环己烷磺酸的质量浓度,该质量浓度为检出限(LOD)。经测定检出限为 100.2  $\mu\text{g/L}$ 。将标准品用流动相稀释成质量浓度为 0.0100、0.0183、0.0458、0.0916、1.0000  $\text{g}/100\text{ mL}$ ,根据其色谱峰面积对浓度作标准曲线,其线性回归方程  $\text{Area} = 15\,248.7095 \times \text{Amt} + 0.6681$ ,相关系数 1.0000,线性范围 0.01 ~ 1.0  $\text{mg}/\text{mL}$ 。对工作样品 P507 进行加标回收实验,样品质量浓度 1.0700  $\text{g}/100\text{ mL}$ ,加入标准样品 0.0229  $\text{g}/100\text{ mL}$  和 0.0458  $\text{g}/100\text{ mL}$ ,经过 3 次重复测试分析,从工作曲线计算测值,得到实验回收率为 99.45% ~ 100.69%。

### 2.5 标准样品稳定性及现场样品测试

在该色谱条件下,通过对标准样品及工业样品进行连续性测试实验,表明标准样品在流动相中稳定性良好,标准偏差在 0.07% ~ 0.67%。在该色谱条件下,测试连续数天工作样品 P411、P426、P507 中的  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸得到满意结果,完全可以取代 2 个等当点的电位滴定法,且在同一色谱条件下,可以测得环己烷羧酸的质量分数和酸性副产的相对含量,为工业优化和生产中控提供了依据,节省了宝贵的资源。

### 3 结论

使用甲醇-磷酸盐缓冲溶液作为流动相,在 Shim-pack VP-ODS 色谱柱(250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ )上,等度洗脱工业生产样品中的酸性副产、磺化副产、环己烷羧酸等组分。使用流动相体积分数为 37.5% 甲醇,7.0 mmol/L 的四丁基溴化铵,75

mmol/L 磷酸二氢钾缓冲溶液(pH = 3.0);紫外检测波长 213 nm,在此条件下对  $\alpha$ -羧基环己烷磺酸具有良好的分析测定效果。同时还可以测定样品中环己烷羧酸的质量分数和酸性副产相对值,为工业生产优化和中控提供有利的依据。

### 参考文献

- [1] 刘冲. 斯尼亚公司甲苯法己内酰胺工艺[J]. 现代化工, 1990, (4): 46-51.
- [2] 李朝辉, 罗和安, 吴剑. 环己烷羧酸亚硝化的反应动力学模型[J]. 化工学报, 2005, 56(6): 1015-1019.
- [3] Bidlingmeyer B A, Deming S N, Price Jr W P, et al. Retention mechanism for reversed-phase ion-pair liquid chromatography[J]. Chromatography A, 1979, 186: 419-434.
- [4] Fransson B, Wahlund K G, Johansson I M, et al. Ion-pair chromatography of acidic drug metabolites and endogenous compounds[J]. Chromatography A, 1976, 125(1): 327-344.
- [5] Chen J G, Stephen G Weber, Laura L Glavina, et al. Electrical double-layer models of ion-modified (ion-pair) reversed-phase liquid chromatography[J]. Chromatography A, 1993, 656(1/2): 549-576.
- [6] Akos Bartha, Gyula Vigh, Jan Ståhlberg. Extension of the electrostatic retention model of reversed-phase ion-pair chromatography to include the simultaneous effect of the organic modifier and the pairing ion[J]. Chromatography A, 1990, 506: 85-96.
- [7] Ákos Bartha, Jan Ståhlberg. Electrostatic retention model of reversed-phase ion-pair chromatography[J]. Chromatography A, 1994, 668(2): 255-284.
- [8] Jan Ståhlberg. Retention models for ions in chromatography[J]. Chromatography A, 1999, 855(1): 3-55.
- [9] Liu H, Cantwell F F. Electrical double-layer model for ion-pair chromatographic retention on octadecylsilyl bonded phases[J]. Anal Chem, 1991, 63(18): 2032-2039. ■

### 聚氨酯类医用材料应用广泛备受关注

聚氨酯生物降解的过程可分为 2 个阶段:第一,天然分子化合物的降解使聚氨酯在表面上形成了许多微孔;第二,产生的微孔使得微生物容易侵袭其内部的天然高分子化合物,在内部形成微孔,加速聚氨酯的降解,直至聚氨酯完全降解。

由于聚氨酯具有良好的生物相容性和抗血栓性,因此,可生物降解聚氨酯在生物医学领域具有巨大的发展潜力。现已开发的生物降解的聚氨酯主要有低聚糖衍生聚氨酯,木质素、单宁及树皮衍生聚氨酯,纤维素衍生聚氨酯,淀粉衍生聚氨酯及其他类型可生物降解聚氨酯。

从长远看,组织工程是生物医学工程领域一个快速发展的新方向,这门交叉科学的核心是应用生物学和工程学的原理和方法来发展具有生物活性的人工替代品,用以维持、恢复或提高人体组织功能。因此,为了获得更长远的发展,必须对聚氨酯这种生物材料进行改性,才能适应组织工

程的发展。

由于价格的原因,在医用合成材料中,聚氨酯只占小份额,美国等国家的应用聚氨酯材料早已商业化,新材料、新用途仍在开发中。国内也有不少单位从事过或正在从事医用聚氨酯的应用,如中山大学、上海橡胶制品研究所、江苏省化工研究所等。但推广应用不够,影响不大,与发达国家相比差距很大。因此,国内应该加强该方面的研究和推广应用,使医用聚氨酯的应用前景更加广阔。

硅橡胶、聚氨酯作为一种性能优良的生物医用高分子材料,无论是在橡胶行业,还是在医疗领域都受到了业内人士的普遍关注。目前,从医用橡胶制品的发展趋势和医疗市场的需求来看,其品种、数量、用量在不断增加,用途也在不断扩大。今后,随着橡胶加工技术和医疗技术的不断提高,相信会有更好的医用橡胶制品投入临床应用,以满足广大患者的需要。