

PTMEG 中微量甲醇钠测定方法优化研究

先元华

(宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644003)

摘要:准确测定 PTMEG 中微量甲醇钠含量是生产优质 PTMEG 产品的重要保证,而传统测定方法由于未能完全游离甲醇钠,往往致使检测值偏低。为此,对 PTMEG 中微量甲醇钠含量测定方法进行了系统优化,分别考察了溶剂溶解性、滴定液浓度、溶剂量、样品质量对甲醇钠检出量的影响。结果表明:选用 50.00 mL 无水甲醇、5.0 g PTMEG 样品及 0.005 0 mol/L HCl 标准滴定液进行滴定时,甲醇钠检出量达到最大,测定结果最接近真实值,且方法准确可靠。

关键词:PTMEG; 甲醇钠; 检测; 优化

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0172-03

Optimization of determination method for trace methanol sodium in PTMEG

XIAN Yuan-hua

(Yibin Vocational and Technical College, Yibin 644003, China)

Abstract: Accurate determination of trace methanol sodium content in PTMEG is an important guarantee for producing high quality PTMEG products. However, the traditional methods often result in low detection value due to the failure to completely free of sodium methoxide. Therefore, the method for determining the content of sodium methanol in PTMEG is systematically optimized in this study. The effects of solvent solubility, solution concentration, solvent amount, sample volume on the detection of sodium methoxide are performed. The results show that the maximum sodium methoxide detectable amount can be achieved under the following titration conditions: 50 mL of anhydrous methanol, 5 g of PTMEG and 0.005 0 mol/L of HCl standard titration solution. The determination results are close to the true value, indicating the accuracy and reliability of this method.

Key words: PTMEG; sodium methoxide; detection; optimization

聚四氢呋喃醚二醇简称 PTMEG,在工业化生产中主要由四氢呋喃(THF)经阳离子开环聚合而成,该反应由聚合、脱色、醇解及分解 4 个反应组成。甲醇钠作为催化剂在 PTMEG 醇解工段被引入^[1],但 PTMEG 产品中存在甲醇钠会对下游产品开发产生干扰,影响产品品质。因此,在反应末段必须对甲醇钠进行脱除,严格控制其质量分数。准确、及时的测定 PTMEG 中微量甲醇钠质量分数是生产优质 PTMEG 产品的重要保证。

通常情况下,甲醇钠的质量分数按英威达公司分析资料中给定的方法进行测定^[2],即将 PTMEG 样品溶于水中游离出甲醇钠(甲醇钠与水反应生成氢氧化钠),加入酚酞指示剂,用 HCl 标准液滴定至无色,记录终点,通过 HCl 标准液消耗量计算甲醇钠的质量分数。然而,测定时发现样品在溶剂中不能完全溶解,致使甲醇钠未完全游离出来,直接影响了甲醇钠的测定结果,从而影响 PTMEG 产品的质量。

笔者对 PTMEG 中甲醇钠质量分数的测定进行了系统优化实验^[3]。采用有机溶液代替水作溶剂,主要考察了溶剂溶解性、滴定液浓度、样品质量和溶

剂用量对甲醇钠质量分数测定结果的影响。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

905 自动电位滴定仪;L204 电子天平;吸管;容量瓶。

1.2 试剂

样品 PTMEG;37.5% HCl(AR);THF(AR);无水甲醇(AR);乙醇(AR);异丙醇(AR)。

1.3 实验步骤

实验开始时,取一定量的有机溶剂将称样样品溶解,样品中的甲醇钠则会与溶剂中的微量水反应生成氢氧化钠,再向混合液中加入酚酞试剂,用盐酸标准溶液对氢氧化钠进行滴定,自动电位滴定仪记录终点,通过盐酸消耗量计算得出微量甲醇钠的质量分数。

2 结果与分析

2.1 优化方法的实验设计

选取工艺单元中的 PTMEG 作为试样,分别在 THF、异丙醇、乙醇和无水甲醇溶剂中进行溶解性实

验^[4],首先选出PTMEG中甲醇钠含量测定的最佳溶剂,然后在最佳溶剂环境中进行滴定条件的优化选择,最后开展优化质量控制。

2.2 溶剂对PTMEG溶解性的影响

取12只干燥洁净的100 mL烧杯并分为4组,分别对应无水甲醇、无水乙醇、THF和异丙醇4种有机溶剂,每组3个编号。准确称量 (10 ± 1.0) g PTMEG样品置于各烧杯中,再向各烧杯内分别移入50.00 mL有机溶剂,加热、搅拌、混合均匀后,用0.005 mol/L标准HCl溶液进行低水自动电位滴定^[5]。此外,为消除试剂引入的误差,同时设置了空白试验。样品溶解情况如表1所示。

表1 不同溶剂对PTMEG中微量甲醇钠测定的影响

溶剂	THF(0.1)		无水甲醇(0.1)		无水乙醇(0.3)		异丙醇(0.2)	
	试剂空白	PTMEG (400 $\mu\text{g/g}$)	试剂空白	PTMEG (400 $\mu\text{g/g}$)	试剂空白	PTMEG (400 $\mu\text{g/g}$)	试剂空白	PTMEG (400 $\mu\text{g/g}$)
1 [#]	0.50	390	0.00	399	0.03	385	0.01	410
2 [#]	0.50	405	0.00	401	0.03	390	0.01	415
3 [#]	0.50	413	0.00	403	0.03	391	0.01	420

实验中各溶剂均能满足非水酸碱滴定质子理论,其饱和水含量均符合低水滴定要求。由表1可知,THF作溶剂时试剂空白值不为0,即每次测定都需要做空白实验,且THF作溶剂挥发性大,吸水性强,气味重,毒性大。因此,THF并非最佳溶剂。其余三者作溶剂时,空白值都很小或为0,不需做试剂空白实验。然而,3种溶剂中,异丙醇价格较高,需要购买;而乙醇相对杂质较多且易挥发,甲醇溶剂易得且不易带入杂质。因此,无水甲醇作为溶剂最为理想。

2.3 最佳滴定条件的选择

根据上述实验结果,优选出无水甲醇作为实验对象,分别调整滴定液浓度、样品的质量和溶剂量,各组实验分别进行3次平行滴定求平均值^[6]。

2.3.1 滴定液浓度对滴定效果的影响

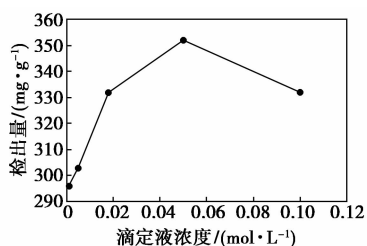


图1 滴定液浓度对滴定效果的影响

PTMEG样品质量固定为 (10 ± 1.0) g,无水甲醇溶剂量为50.00 mL,分别取浓度为0.001 0、0.005 0、0.010 0、0.050 0、0.100 0 mol/L的HCl标准滴定液进行实验,结果如图1所示。

2.3.2 样品质量对滴定效果的影响

无水甲醇溶剂量为50.00 mL,HCl标准液浓度为0.050 0 mol/L,分别称取样品1.0、5.0、10.0、15.0、20.0 g进行滴定分析,结果如图2所示。

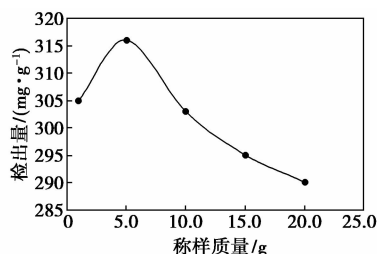


图2 样品称样量对滴定效果的影响

2.3.3 溶剂量对滴定效果的影响

PTMEG样品质量固定为 (5 ± 1.0) g,HCl标准液浓度为0.050 0 mol/L,分别移取5.00、10.00、20.00、50.00、100.00 mL的溶剂进行溶解,滴定分析结果如图3所示。

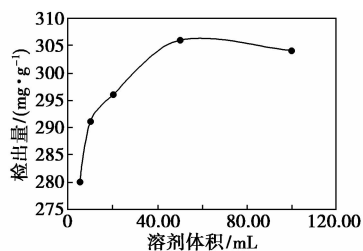


图3 溶剂量对滴定效果的影响

由图1、图2和图3可知,甲醇钠检出量随滴定液浓度、样品质量及溶剂量增加均呈现先增后减的趋势,即存在最佳滴定条件。甲醇钠质量分数测试的最佳滴定条件为:滴定液浓度为0.050 0 mol/L,样品质量为5.0 g,溶剂体积为50.00 mL。

2.4 标准方法与优化方法的比较

为检验优化方法的可行性,根据英威达资料提供的标准分析方法以及笔者提出的优化方法各进行6次测试,结果如表2所示。

表2 标准方法与优化方法测试结果比较

方法名称	测试次数	甲醇钠平均值	相对标准偏差/%
标准方法	6	308.23	1.25
优化方法	6	402.35	1.27

从表2可以看出,采用优化方法对PTMEG中微

量甲醇钠进行检测时,甲醇钠检出量更大,检测优势显著。与标准方法相比,优化方法在溶剂量、样品质量、滴定剂浓度针对性强,甲醇钠检出量更符合实际,更加有利于对 PTMEG 质量的控制。

3 优化质量控制

为判断优化方法是否存在系统误差,实测值是否达到预期效果,最低检出浓度是否满足相应要求,分别进行了 20 次空白试验和加标回收试验,结果见表 3。同时绘制了空白试验和加标回收的质量控制图,以确保优化方法分析结果的准确性和精密性^[7]。

表 3 空白试验和加标回收试验的测试结果

试验名称	测定次数	测定值范围	平均值	标准偏差
空白试验	20	0.012 ~ 0.019	0.016	0.001
加标回收试验	20	95.5% ~ 102%	96.5	3.23

3.1 空白试验质量控制

根据表 3 空白样品的测试结果,按国际纯粹和应用化学联合会检出限(L)的建议,计算检出限:

$$L = [k, sb/(k)]/V =$$

$$[3 \times 0.001/(9.23 \times 10^{-3})]/100 = 0.003(\text{mg/L})$$

优化方法的检出限为 0.004 mg/L。

最低检出浓度为:

$$3.3 \times L = 3.3 \times 0.003 = 0.010(\text{mg/L})$$

根据表 3 测得的 20 个空白试验结果,绘制出如图 4 所示的质量控制图。

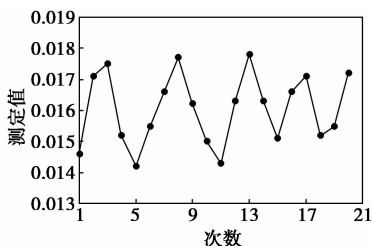


图 4 空白试验质量控制

X (平均值) = 0.016, s (标准偏差) = 0.001, 中心线 $CL = X = 0.016$, 上辅助线 $UAL = X + s = 0.017$, 下辅助线 $LAL = X - s = 0.015$, 上警告限 $UWL = X + 2s = 0.018$, 下警告限 $LWL = X - 2s = 0.015$, 上控制限 $UCL = X + 3s = 0.019$, 下控制限 $LCL = X - 3s = 0.013$ 。

由图 4 可以看出,所有空白试验值都落在上、下控制限内,其他指标也满足质量控制要求,即说明空白试验比较可靠。

3.2 加标回收率质量控制

根据表 3 测得 20 个加标回收率数据绘制质量控制图,如图 5 所示。相应数值计算如下:

X (平均值) = 96.6, s (标准偏差) = 3.23, 中心线 $CL = X = 96.6$, 上辅助线 $UAL = X + s = 99.83$, 下辅助线 $LAL = X - s = 93.37$, 上警告限 $UWL = X + 2s = 103.06$, 下警告限 $LWL = X - 2s = 90.14$, 上控制限 $UCL = X + 3s = 106.29$, 下控制限 $LCL = X - 3s = 86.91$ 。

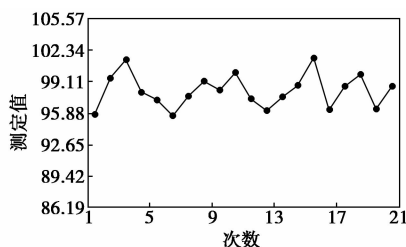


图 5 加标回收率质量控制

由图 5 可以看出,所有测得值都落在上、下控制限内,各项指标均满足和符合质量控制要求,说明加标回收率结果准确。

4 结论

基于笔者提出的优化实验方法,使用有机溶剂无水甲醇对 PTMEG 中微量甲醇钠质量分数进行测定时,检出效果好,无需进行试剂空白实验校准。在样品质量为 5.0 g,无水甲醇溶剂为 50.00 mL 及 HCl 标准滴定溶液浓度为 0.050 0 mol/L 条件下,滴定效果达到最佳。相对于标准测定方法,优化测定方法的相对标准偏差较低,且准确度和精密度均满足质量控制要求;甲醇钠的检出量更接近真实值,操作简便,更加有利于对 PTMEG 质量的控制。

参考文献

- [1] 澹谷继康. 地表水中阴离子表面活性剂测定方法的优化研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28(B12): 153-155.
- [2] 王庆蓉, 林三慧, 吴卫兵. 微量滴定法测定甲醇含量及其在四氢呋喃中的溶解度[J]. 分析科学学报, 2006, 5(22): 619-620.
- [3] 王秀丽. FF 现场总线在化工企业 PTMEG 项目中的应用[J]. 辽宁化工, 2010, 39(3): 265-266.
- [4] 孙伟, 殷东林, 叶兆伟, 等. 食品中铝含量测定方法的改进与研究[J]. 分析测试, 2013, (5): 219-222.
- [5] 李琳, 刘俊新. 真菌降解挥发性有机污染物的特性与影响因素[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 1-5.
- [6] 张蕊, 薛雅琳, 朱琳. 橄榄油中甾醇组成及总量测定方法的探讨[J]. 中国油脂, 2011, 36(8): 77-80.
- [7] 韩丽媛. 水体中阴离子表面活性剂(LAS)测定方法的改进[J]. 青海环境, 2009, 19(3): 127-131. ■