

## 分析测试

10  
41-44  
A  
用气相色谱法分析甲缩醛纯度及其杂质含量

张淑惠 孙兰英 刘红梅 齐丽霞 霍晓航

(北京燕山石油化工公司研究院,北京 102549)

摘要 采用气相色谱法分析甲缩醛及其杂质含量,用带校正因子归一定量法,方法简便快速,重复性好,可满足工艺分析要求。

关键词 气固色谱 甲缩醛 校正因子

0.623, 541

## 1 引言

甲缩醛在抗氧剂 2246 合成工艺中用做溶剂和桥联剂。它的纯度,特别是甲醇和水含量直接影响工艺过程的进行。因此,测知甲缩醛纯度,对于抗氧剂合成工艺是十分重要的。

单测甲缩醛或甲醇及水的气固色谱方法比较成熟<sup>[1,2]</sup>,但同时测定甲缩醛及其甲醇、甲醛和水等 4 种物质的色谱分析尚未见文献报道。由于这 4 种物质极性相近,色谱分离困难,成为本分析研究的主要内容。我们采用高分子多孔微球 GDX-403 柱成功地解决了这一问题,建立了一个操作简单,分析速度快,重复性好的甲缩醛色谱全分析方法,可以保证合成工艺对甲缩醛的质量控制要求。

## 2 试验部分

## 2.1 仪器与试剂

气相色谱

仪, TCD 检测器, C-R3A 数据处理机。

甲醛为化学纯; 甲醇、甲缩醛和无水乙醇均为分析纯; 蒸馏水。

## 2.2 气相色谱条件

色谱柱:  $\phi 3\text{mm} \times 3\text{m}$  的不锈钢柱; 固定相为 GDX-403, 60—80 目; 柱温  $105^\circ\text{C}$ ; 检测温度

$120^\circ\text{C}$ ; 汽化温度  $150^\circ\text{C}$ ; 桥流  $150\text{mA}$ ; 载气 ( $\text{N}_2$ ):  $69\text{kPa}$ 。

## 2.3 定性分析

典型色谱分离图见图 1。采用标准样对照定性, 将未知物保留时间与标准物保留时间比较, 从而判定未知峰。

用内加法定性, 将已知标准物加入未知样中, 观察其峰形变化, 判定未知峰。

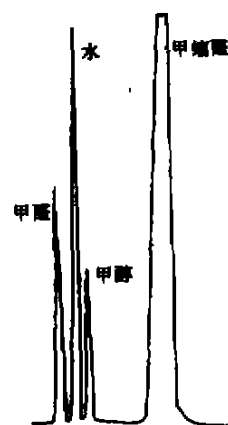


图 1 典型色谱分离图

## 2.4 定量分析

采用带校正因子面积归一定量法, 典型的分析结果列于表 1。

本稿于 1995-12-25 收到。

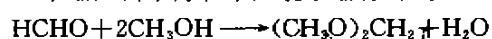
表 1 典型甲缩醛样品定量分析结果

组份	沸点/℃	定量结果		
		样 1	样 2	样 3
甲醛	-21	0.4765	0.0265	0.0986
水	100	1.5602	0.3589	0.9851
甲醇	64.7	1.0030	1.1193	0.9551
甲缩醛	42.3	95.066	98.495	96.804

### 3 结果与讨论

#### 3.1 被测样品组成的认识

甲缩醛由甲醇和甲醛脱水缩合而成:



因此,除主要产物甲缩醛外,样品可能含有一定量的甲醇、甲醛和水,即使纯度较高的产品也难免有这些杂质存在。所以,工业产品甲缩醛的分析是一个同时测定高含甲缩醛和含少量甲醇、甲醛与水的问题。

#### 3.2 筛选色谱分离柱

由表 1 可知,甲缩醛、甲醇、甲醛和水这 4 种物质的沸点相差很大,最高 100℃,最小只有 -21℃,选用按沸点顺序分离的固定相应可行。但是,由于有水存在,给固定液和载体的选择带来很多困难和限制。水对一般固体吸附剂的吸附系数太大,造成无法进行分离。由于水在分子多孔微球 GDX 系列固定相保留值小,峰形尖锐并对称,具有良好的选择性<sup>[3]</sup>,因此, GDX 类高分子多孔微球是含水样分析的首选固定相。

GDX-101 的色谱分离图(见图 2),峰形较好,但是甲醛和甲醇为合峰。表明被分析组份在分子多孔微球固定相上并不按沸点顺序流出,单纯非极性固定液不能满足分离要求。兼顾极性与适合的分析,改用中等极性固定液,结果如图 3 所示,水和甲醛不能完全分离且峰形拖尾严重,固定液对水的选择性变差。有文献<sup>[4]</sup>报道用 TDX-02 炭分子筛能很好分离水、甲醇、乙醛,经试验测试,这种多孔中性固体吸附剂不能解决甲醇和甲缩醛的分离问题(见图 4)。经对十几种不同极性的固定相进行分离试验,得到

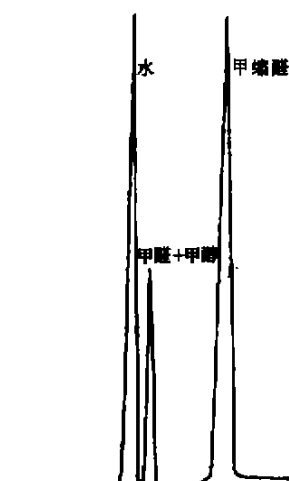


图 2 GDX-101 柱色谱分离图

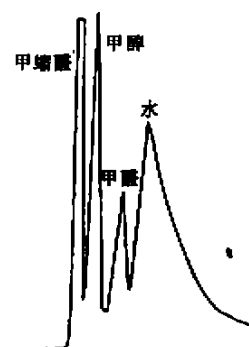


图 3 聚乙二醇丁二酸酯柱色谱分离图

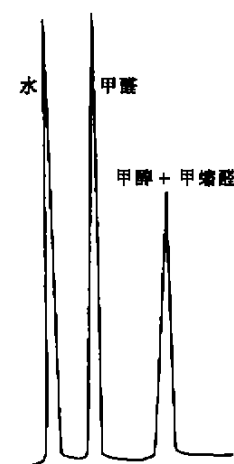


图 4 TDX-02 柱色谱分离图

同上类似的试验结果。表明水和甲醛,甲醇和甲醛,甲醇和甲缩醛这 3 个难分离物质对,沸点虽相差较大,但不能分开。原因是它们的极性非常接近,因此必须适度增强固定相的极性。经过探索,采用中等极性高分子多孔微球类固定相 GDX-403 可以获得 4 种被测组份理想的分离结果(见图 1)。

### 3.3 校正因子测定

文献[5]有水和甲醇校正因子,但甲醛和甲缩醛校正因子未见报道,通过试验得知,几种物质响应值相差较大,因此必须实测定量校正因子。然而我们无法获得色谱级的甲醛标准物,因此,测定校正因子前对甲缩醛、甲醛、甲醇 3 种试剂分别用面积归一法得到面积百分含量,见表 2。

在万分之一天平上分别称取不同量的水和甲缩醛,甲醇和甲缩醛,甲醛和甲缩醛(以甲缩醛为标准物)准确到 0.0001g,然后分别溶于一定量乙醇溶剂中,摇匀后进样分析,结果列于表 3 至表 5。

### 3.4 方法精密度考察

在确定的色谱条件下,对一样品进行 10 次分析,测定结果见表 6,由标准偏差  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{N-1}}$  和变异系数  $\sigma/\bar{x} \times 100\%$  值可见,标准偏差均在 0.2 以下,变异系数在 1.2% 以下,重复性良好。

表 2 甲醛、甲醇、甲缩醛面积百分含量

测试项目	水	甲醛	甲醇	甲缩醛
甲缩醛试剂	1.9403	0.5176	1.4955	95.97
甲醛试剂	61.6316	28.4886	9.6899	—
甲醇试剂	3.2770	—	95.5503	—

表 3 水校正因子实测结果

水		甲缩醛		校正因子 $A_s \cdot m_i / A_i \cdot m_s$
质量 $m_i/g$	峰面积 $A_i$	质量 $m_s/g$	峰面积 $A_s$	
0.1548	130060	0.1252	54566	0.5187
0.1364	119633	0.1106	49483	0.5101
0.2279	188566	0.1985	85426	0.5201
0.2365	185056	0.2006	82239	0.5239
平均值 0.5182				

表 4 甲醇校正因子测定结果

甲 醇		甲缩醛		校正因子 $A_s \cdot m_i / A_i \cdot m_s$
质量 $m_i/g$	峰面积 $A_i$	质量 $m_s/g$	峰面积 $A_s$	
0.1044	98282	0.1343	82548	0.6529
0.1004	86728	0.1270	63984	0.5832
0.2096	160765	0.2046	96666	0.6160
0.1817	152761	0.1976	105138	0.6329
0.2510	120317	0.2815	91560	0.6785
0.2522	137923	0.2949	108981	0.6757
0.3260	154809	0.3635	115812	0.6709
0.3157	136302	0.3596	104142	0.6708
平均值 0.6476				

表 5 甲醛校正因子实测结果

甲 醛		甲缩醛		校正因子 $A_s \cdot m_i / A_i \cdot m_s$
质量 $m_i/g$	峰面积 $A_i$	质量 $m_s/g$	峰面积 $A_s$	
0.0459	30294	0.1109	49184	0.6720
0.0429	31130	0.1144	51533	0.6193
0.0722	44926	0.1874	75281	0.6456
0.0730	49399	0.1933	79618	0.6087
0.1053	60838	0.2832	114219	0.6985
0.1025	67542	0.2656	124744	0.7127
0.1341	73999	0.3623	133274	0.6666
0.1217	61712	0.3571	115381	0.6372
平均值 0.6576				

表 6 精密度结果

组份	10 次测定 平均值 $\bar{x}$	标准偏差 $\sigma$	变异系数 %
甲 醛	5.7045	0.066	1.16
水	9.5503	0.046	0.48
甲 醇	2.1327	0.025	1.17
甲缩醛	14.3689	0.157	1.09
乙 醇	68.2437	0.057	0.08

## 4 结论

(1) 在充分研究不同固定相对被测组份色谱分离效果的基础上,筛选出 3mGDX-403 高分子多孔微球柱,对甲缩醛、甲醇、水和甲醛进行分析,可以得到理想的分离和定量结果。

(2) 在没有纯标样情况下,利用化学试剂实测了以高含量组份甲缩醛为基准的甲醇、甲醛和水的定量校正因子,并已用于样品实测中。

(3) 所建立的方法精密度良好,可满足工艺分析要求。

参 考 文 献

- 1 宋泽华,李健.石油化工,1991,20(2),127
- 2 化学工业部科学技术情报研究所编.化工产品手册(有机化工原料上).化学工业出版社,1985:172
- 3 孙传经著.气相色谱分析原理与技术.北京,化学工业出版社,1979:190
- 4 天津试剂二厂产品说明书.TDX 固定相应用
- 5 吉林化学工业公司研究院.气相色谱实用手册.北京,化学工业出版社,1990:48

The Analysis of Methylal Purity and the Contents of Impurities by GC

Zhang Shuhui, Sun Lanying, Liu Hongmei, Qi Lixia and Huo Xiaohong  
(Research Institute of Yanshan Petrochemical Corporation, Beijing 102549)

Abstract

The purity of methylal and the contents of impurities are analyzed with gas chromatography. Normalization with the correction factor is used to obtain quantitative results.  
Keywords: gas-solid chromatography, methylal, correction factor

双柱切换分析顺酐生产中的 CO、CO<sub>2</sub> 和苯浓度

11

沈 能 熙  
(上海华亭化工厂, 上海 200062)

0.623, 0.623, 3

摘要 使用一台色谱仪,通过六通阀双柱切换分析顺酐生产中的 CO、CO<sub>2</sub>、残苯和进口苯浓度,探讨了定量管的长度、双柱的阻压、固定相和定量方法四个问题。色谱分析条件为:热导池检测器,柱温 60℃,柱 A 为活性炭,柱 B 为 XE-60。  
关键词 顺酐 双柱切换 CO、CO<sub>2</sub> 和苯的分析

1 引言

以苯为原料固定床催化氧化制顺酐,分析反应气体中的 CO、CO<sub>2</sub> 通常使用热导池检测器,残苯使用氢火焰检测器。该方法操作麻烦,分析周期长。现将分析 CO、CO<sub>2</sub> 和苯的两根柱装于同一台色谱仪中,用热导池检测器和相同柱温,通过六通阀切换较好地完成了上述分析。

2 试验部分

2.1 仪器和色谱条件

上海分析仪器厂的 102G 气相色谱仪,热

导池检测器;CDMC-1 色谱数据处理机;柱 A:活性炭 60—80 目,φ3mm×3.4m 玻璃柱;柱 B:XE-60(2%)/102 白色载体(60—80 目),φ3mm×2.4m 玻璃柱。柱温为 60℃;电流为 180mA;灵敏度为 1:1;载气(H<sub>2</sub>)流量:测苯时为 13 ml/min,测 CO 和 CO<sub>2</sub> 时为 18ml/min。

2.2 气路改装

在色谱仪的上部钻一洞,用于切换的平面六通阀的阀体装置于柱箱内胆的上部,阀杆通

本稿于 1995-12-09 收到。

• 原上海染料化工七厂

一氧化碳, 二氧化碳