

聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯检测方法的研究

高 娟 (中国石化长城能源化工(宁夏)有限公司, 宁夏 灵武 750409)

摘 要: 采用顶空-气相色谱法对聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯进行检测, 以四氢呋喃为内标物, N,N-二甲基乙酰胺为溶剂。实验表明, 此方法克服溴化法分析聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯存在的分析误差大, 平行性低, 重复性差, 对环境不友好性等问题。本实验的相对标准偏差 1.79%~5.99% 之间, 加标回收率在 97.7%~103% 之间。

关键词: 聚乙酸乙烯酯; 乙酸乙烯酯; 顶空-气相色谱法

1 绪论

聚乙烯醇是白色或微黄色絮状、片状、颗粒状、粉状固体^[1]。聚乙烯醇的规格型号不同, 其用途也会不同。例如, 规格为 100-27 的聚乙烯醇产品可用于纸和纸板的内部施胶和表面施胶, 因为这种规格的聚乙烯醇产品的成膜性很好, 膜的强度高, 耐磨、有韧性、粘接力强; 一般选用 088-50 型号的聚乙烯醇作为邮票纸、壁纸、胶带纸等背涂, 因这种型号聚乙烯醇产品的再湿粘接力大, 受湿度影响小, 皮膜柔韧等特性。聚乙烯醇是由乙酸乙烯酯在甲醇溶剂中, 通过引发剂引发, 聚合生成聚乙酸乙烯酯树脂, 聚乙酸乙烯酯树脂在氢氧化钠的甲醇溶液的催化下生成。聚乙酸乙烯酯树脂不溶于水, 具有粘稠性。聚乙酸乙烯酯树脂的质量如何, 直接影响到下游产品聚乙烯醇的质量, 一旦此处有不合格的物料进入到醇解单元开始醇解, 醇解流程具有不可逆性, 会对工艺生产造成严重的经济损失。其中, 乙酸乙烯酯是衡量聚乙酸乙烯酯树脂品质一项重要指标, 乙酸乙烯酯含量如果偏高, 会影响聚乙烯醇的醇解度, 使得聚乙烯醇产品的乙酸钠、灰分增高, 聚乙烯醇产品颜色泛黄; 一旦树脂中乙酸乙烯酯含量过高而又不能完全反应, 会导致聚乙烯醇产品中的乙酸乙烯酯含量过高。

目前, 行业内普遍采用溴化法检测聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯, 分析过程为将溴素和冰乙酸按一定比例混合配制成溴醋酸溶液, 使得过量的溴与乙酸乙烯酯反应完全, 剩余溴与碘化钾反应生成碘, 用硫代硫酸钠标准溶液返滴定生成的碘。但此方法存在以下不足。首先, 溴化法要使用到溴素和冰乙酸。溴素具有腐蚀性, 对化验室仪器设备和实验设施危害很大; 冰乙酸具有强烈刺激性, 且冰点较高, 不利于冬季样品分析。其次, 溴醋酸对环境不友好, 影响分析人员的身体健康。再次, 溴化法是化学分析方法, 溴素和醋酸都具有很强的挥发性, 在外部环境温度较高时, 检测结果容易出现负值, 造成分析结果不准确。

为了提高聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯分析的准确性, 减少溴素和冰乙酸的使用, 保护分析人员的健康, 现在迫切需要改进聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯的分析方法。本实验采用顶空-气相色谱法检测聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯的含量, 不仅能够提高分析准确性,

而且不再使用溴素和冰乙酸, 避免了仪器设备和实验设施损害, 降低化学试剂对分析人员健康的损害。

2 实验部分

2.1 仪器、试剂及其他材料

顶空-气相色谱仪: 安捷伦 7820A, FID 检测器, 配有 Agilent 7697A 顶空进样装置, 111 位盘位; 电子天平: 梅特勒 ME220; 容量瓶: 100mL; 顶空瓶: 20mL; 移液器: 10mL; 注射器: 100μL、1mL。乙酸乙烯酯(≥99.8%); N,N-二甲基乙酰胺(优级纯); 正丙醇(优级纯); 四氢呋喃(优级纯); 甲醇(优级纯)。

2.2 顶空-气相色谱色谱条件

气相色谱条件: 进样口温度 250℃, 分流比 10:1; 检测器温度 300℃; 色谱柱型号 DB-1 (30m × 320 μm × 0.5 μm), 柱流量为 7mL/min, 柱温 150℃。

顶空条件: 样品瓶平衡温度: 80℃; 定量环温度: 90℃; 传输线温度: 100℃; GC 循环时间: 20min; 样品瓶平衡时间: 20min。

2.3 标准曲线的建立

内标物的配制: 在 100mL 容量瓶加入一定量 N,N-二甲基乙酰胺, 再准确移取 50μL 四氢呋喃加入容量瓶中, 然后用 N,N-二甲基乙酰胺定容。

取 5 个洗净、干燥 100mL 的容量瓶, 以水为底液, 分别配制 0%、0.01%、0.02%、0.04%、0.08% 乙酸乙烯酯的标准溶液。准确吸取 100μL 不同浓度的乙酸乙烯酯标准溶液分别加入已加入 1mL 内标溶液的顶空瓶中, 加盖密封后, 放入顶空-色谱仪中按操作条件进行测定, 并制作标准曲线, 如图 1。

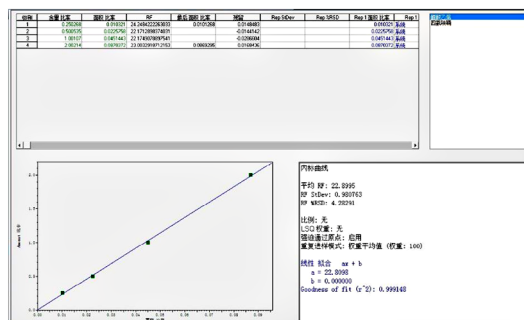


图 1 顶空-气相色谱法乙酸乙烯酯校准曲线

2.4 分析步骤

在顶空瓶中准确加入 1mL 内标溶液, 在称取 0.1g

温度设置为 150℃。甲醇、乙酸乙烯酯、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺的保留时间分别为: 3.72min、3.62min、4.13min、7.82min 左右。在此温度下, 甲醇、乙酸乙烯酯、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺已经可以完全分离, 且当 N,N-二甲基乙酰胺完全出完峰后, 运行时间不超过 9min。150℃对甲醇、乙酸乙烯酯、四氢呋喃、N,N-二甲基乙酰胺已经是一个很好的分离温度, 如若再升高温度, 样品在色谱中的流出速度会加快, 乙酸乙烯酯与四氢呋喃的保留时间会接近。由于四氢呋喃为内标物, 一旦乙酸乙烯酯与四氢呋喃有峰重合, 会影响检测结果的准确性。因此柱箱温度设置为 150℃。

3.5 样品平衡温度和平衡时间的确定

样品的平衡温度越高, 顶空瓶中气体的浓度越高, 分析灵敏度就越高^[2]。待测组分的沸点越低, 对温度越敏感。平衡时间本质上取决于被测组分从样品基质到气相的扩散速度^[3]。扩散速度越快, 所需平衡时间越短。温度越高, 扩散系数越大。所以, 提高温度可以降低平衡时间。

对于平衡温度和平衡时间的设计方案如表 3:

表 3 平衡温度和平衡时间的正交试验表

方案	平衡温度 (°C)	平衡时间 (min)	VAC 含量 (mg/mL)	峰面积 (mV*min)
1	50	15	0.007864	1024
2	50	20	0.007864	1477
3	50	25	0.007864	1776
4	50	30	0.007864	2078
5	60	15	0.007864	1566
6	60	20	0.007864	2075
7	60	25	0.007864	2080
8	60	30	0.007864	2052
9	70	15	0.007864	1788
10	70	20	0.007864	2082
11	70	25	0.007864	2066
12	70	30	0.007864	2019

本实验配制 0.007864% 的乙酸乙烯酯的水溶液, 取 0.1g 0.007864% 的乙酸乙烯酯的水溶液, 加入 1mL 内标溶液, 根据以上加热温度和加热时间的试验设计方案, 分别在 50℃、60℃、70℃下的对乙酸乙烯酯的水溶液进行气化, 平衡时间分别为 15min、20min、25min、30min, 分别注入色谱中, 乙酸乙烯酯在不同加热温度和加热时间下, 气相色谱仪检测出乙酸乙烯酯的峰面积如正交试验表所示。对于方案 1、方案 2、方案 3、方案 5 和方案 9, 乙酸乙烯酯峰面积未达到最大, 证明乙酸乙烯酯未充分气化, 不适合本实验; 对于方案 8、方案 11、方案 12, 在相应的加热温度下, 加热时间过长, N,N-二甲基乙酰胺挥发过多, 使得单位体积内乙酸乙烯酯的含量降低, 故色谱峰面积减小。方案 4、方案 6、方案 7、方案 10 是比较适宜本实验的方案, 但考虑分析效率, 选择方案 6 作为本实验的目标方案。

3.6 精密度实验

选择不同浓度的聚乙酸乙烯酯样品, 进行精密度实

验, 每个样品就进行 10 次平行实验, 相对偏差在 1.79%~5.99% 之间。不同浓度的样品相对偏差有一定差异, 随着乙酸乙烯酯浓度的逐渐变大, 相对偏差在不断减小(如表 4)。

表 4 乙酸乙烯酯的精密度

样品	检测结果 (%)					平均结果 (%)	相对标准偏差 (%)
1	0.0108	0.0099	0.0114	0.0107	0.0102	0.0106	5.99
	0.0097	0.0103	0.0114	0.0113	0.0101		
2	0.0501	0.0474	0.0511	0.0489	0.0482	0.0499	3.01
	0.0521	0.0495	0.0499	0.0518	0.0499		
3	0.1002	0.0988	0.1041	0.1023	0.0983	0.1003	1.79
	0.0988	0.0992	0.1011	0.1006	0.0999		

3.7 加标回收率实验

在一定浓度的聚乙酸乙烯酯的样品中添加不同浓度的乙酸乙烯酯, 进行加标回收率实验, 实验结果如表 5:

表 5 乙酸乙烯酯的加标回收率

原含量 (%)	加标量 (%)	测定值 (%)	回收率 (%)
0.0103	0.01	0.0206	103
	0.02	0.0299	98
	0.03	0.0396	97.7

4 结论

本实验利用顶空-气相色谱法代替溴化法分析聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯的含量, 具有以下优点:

①本实验过程中只用到四氢呋喃和 N,N-二甲基乙酰胺, 不再使用溴素、冰乙酸, 减少溴酸、冰乙酸对人体健康的损害;

②由于本实验是将样品气化成气体后进行色谱分析, 样品气干净, 对气相色谱仪的进样口损害较少, 避免粘稠性的聚乙酸乙烯酯树脂树脂污染气相色谱仪的进样口;

③本实验采用内标法, 而且用顶空进样器加热气化后自动进样, 避免实验过程中人为进样产生误差;

④通过精密度实验和加标回收率实验可知, 顶空-气相色谱法的相对偏差在 1.79%~5.99% 之间, 加标回收率在 97.7%~103% 之间, 证明本分析方法精密度和准确度都比较高。

因此, 选用顶空-气相色谱法检测聚乙酸乙烯酯树脂中乙酸乙烯酯的含量, 不仅避免溴素和冰乙酸对分析人员身体健康损害和实验室仪器设备设施的腐蚀, 而且本方法重复性好、准确度高、分析速度快, 且能自动进样, 节省化验室人力资源。

参考文献:

- [1] GB/T 12010.3-2010. 塑料 聚乙烯醇材料 (PVAL) 第 3 部分: 规格 [S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2011.
- [2] 王明勇. 用顶空-色谱法测定 VAE 乳液中残余单体醋酸乙烯含量 [J]. 天然气化工, 2009(34):24-25.
- [3] 姬厚伟, 刘剑, 叶冲等. 静态顶空-气相色谱质谱法测定烟用白乳胶中残余的乙酸乙烯酯 [J]. 烟草科技, 2011(11):32-35.