

精乙酸甲酯 (MAC) 产品的气相色谱分析法

石磊 郭俊峰 (陕西兴化集团有限责任公司, 陕西 兴平 713100)

摘要: 陕西兴化集团有限责任公司年产 10 万 t 合成气制乙醇项目生产过程中, 乙酸甲酯作为中间产品, 其品质的优劣决定了下游乙醇产品的生产环境。同时, 精乙酸甲酯也可作为终端产品进行销售, 其广泛应用于涂料、树脂、油墨等行业, 这对公司积极调整产品结构具有举足轻重的作用。本文介绍了用气相色谱法, 选择适当色谱柱, 采用校正面积归一化法, 通过绘制标准曲线来分析高纯度的精乙酸甲酯 (MAC), 试验结果表明, 该方法重复性好、准确度高、分析速度快, 能够为生产提供快速、准确的数据。

关键词: 气相色谱; 校正面积归一化法; 甲醇; 丙酮; 乙酸甲酯

兴化集团年产 10 万 t 合成气制乙醇项目是全球首套化学合成气制乙醇的示范项目, 是陕西省科技计划和延长集团产业结构调整的重点项目, 被列入陕西省重点工程。2017 年 1 月打通全流程、产出合格的乙醇产品。经过一系列的改造升级, 于 2018 年 5 月产出纯度较高的中间产品—乙酸甲酯。针对此工艺路线, 分析乙酸甲酯含量没有相关的国家标准, 但为了测定乙酸甲酯的准确含量, 经过大量反复试验, 最终确定了用气相色谱法能准确测定乙酸甲酯的含量, 并将这一测定方法制定为公司企业标准, 同时标准信息平台进行公示。

1 试验部分

1.1 仪器

珀金埃尔默 Clarus 580 气相色谱仪; 毛细柱进样口; 安捷伦 HP-5 毛细管色谱柱 (30m × 0.32mm); 氢火焰离子化检测器 (FID); PE 版色谱工作站; 10 微升微量进样器; 分析天平 0.1mg。

1.2 试剂

乙酸甲酯 (色谱纯); 甲醇 (色谱纯); 丙酮 (色谱纯)。

1.3 色谱分析条件

载气: 氮气 (纯度 99.99% 以上), 流速 1mL/min; 燃气: 氢气 (纯度 99.99% 以上), 流速 40mL/min; 助燃气: 空气, 流速 400mL/min; 柱箱温度: 70℃ 保持 5min, 以 15℃/min 的速率升到 120℃, 保持 5min; 气化室温度: 170℃; 氢火焰离子化检测器温度: 220℃; 分流比: 50:1。

1.4 测定步骤

1.4.1 方法原理

乙酸甲酯样品定量进入气化室后, 在载气 N₂ 的带动下, 进入色谱柱进行分离, 分离后各组分随载气先后流出色谱柱, 进入氢火焰离子化检测器, 由记录仪绘制相应的色谱出峰图, 最后根据色谱自动积分显示的测定结果得出甲醇、丙酮以及乙酸甲酯的含量。

1.4.2 定性分析

采用保留时间法进行定性。分别进含有少量甲醇、少量丙酮的乙酸甲酯样品 1 微升, 得到各组分保留时间 (表 1)。

表 1 各组分保留时间

	1	2	3
组分名称	甲醇	丙酮	乙酸甲酯
保留时间 /min	1.10	2.75	3.94

1.4.3 仪器调试

打开载气减压阀, 调节载气的出口压力为 0.4MPa, 按 3 设置好的分析条件, 等待仪器状态稳定、点火、基线平直后开始使用。

1.4.4 标准曲线

在标准曲线溶液的配制中, 色谱按照 4.3 调试完毕后, 先将色谱纯的乙酸甲酯准确进样 1 微升, 保证除了乙酸甲酯出峰外, 没有其他组分。取五个 10mL 具塞比色管, 按表 2 要求在分析天平分别称取不同量的乙酸甲酯、甲醇、丙酮, 混匀后, 制成标准曲线溶液, 同时计算各组分浓度, 配制浓度要与待分析样品实际浓度接近, 结果见表 2。

表 2 标准曲线溶液配制

序号	乙酸甲酯 (色谱纯) /g	乙酸甲酯 %	甲醇 (色谱纯) /g	甲醇 %	丙酮 (色谱纯) /g	丙酮 %
1	5.7891	99.90	0.0032	0.055	0.0025	0.043
2	5.5521	99.88	0.0032	0.057	0.0034	0.061
3	5.4597	99.86	0.0035	0.064	0.0040	0.073
4	5.3838	99.85	0.0036	0.066	0.0042	0.077
5	5.3014	99.83	0.0040	0.075	0.0045	0.084

校正因子的获取是分别吸取表 2 中标准溶液各 1 微升, 进样。利用 PE 色谱工作站求得各组分的相对校正因子, 见表 3。

表 3 各组分相对校正因子

组分名称	乙酸甲酯	甲醇	丙酮
<i>f</i> (相对校正因子)	8.80×10^{-5}	6.21×10^{-5}	5.89×10^{-5}

2.4.5 样品的测定

在色谱仪状态按照 2.3 的参数设置稳定后, 现场取样, 充分置换取样容器, 保证取到的乙酸甲酯样品具有代表性。样品取回到实验室后, 在排风柜内多次用待测

样品置换,准确取样 1 微升,快速扎入进样口,迅速按下“开始”键,色谱工作站显示出峰情况。

2.4.6 计算公式

$$w_{\text{乙酸甲酯}}/\% = \frac{A_1 \times f_1}{A_1 \times f_1 + A_2 \times f_2 + A_3 \times f_3} \times (100 - w_{H_2O})$$

其中:

A_1 是乙酸甲酯的峰面积;

f_1 乙酸甲酯的相对校正因子;

A_2 是甲醇的峰面积;

f_2 甲醇的相对校正因子;

A_3 是丙酮的峰面积;

f_3 丙酮的相对校正因子;

W_{H_2O} 样品中水分含量。

3 结果与讨论

3.1 定量

PE 色谱工作站自动根据设置好的校正归一法,采用峰面积、校正因子定量,在工作站上自动显示样品中乙酸甲酯、甲醇、丙酮的含量。

3.2 精密度试验

表 4 精密度试验结果

样品	测定次数	甲醇		丙酮		乙酸甲酯	
		保留时间 /min	含量 /%	保留时间 /min	含量 /%	保留时间 /min	含量 /%
样品 1	1	1.104	0.055	2.745	0.043	3.942	99.90
	2	1.098	0.054	2.752	0.044	3.938	99.90
	3	1.102	0.055	2.753	0.046	3.947	99.89
	平均值	1.101	0.055	2.750	0.044	3.942	99.90
	SD	0.0031	0.0006	0.0044	0.0015	0.0045	0.0058
	RSD/%	0.28	1.06	0.16	3.45	0.11	0.01
样品 2	1	1.104	0.057	2.747	0.061	3.942	99.88
	2	1.102	0.056	2.752	0.058	3.944	99.87
	3	1.105	0.055	2.753	0.062	3.936	99.88
	平均值	1.104	0.056	2.751	0.060	3.941	99.88
	SD	0.0015	0.0010	0.0032	0.0021	0.0042	0.0058
	RSD/%	0.14	1.79	0.12	3.45	0.11	0.01
样品 3	1	1.103	0.064	2.749	0.073	3.947	99.86
	2	1.104	0.061	2.753	0.078	3.943	99.87
	3	1.106	0.066	2.755	0.073	3.947	99.86
	平均值	1.104	0.064	2.752	0.073	3.946	99.86
	SD	0.0015	0.0025	0.0031	0.0029	0.0023	0.0058
	RSD/%	0.14	3.95	0.11	3.87	0.06	0.01

分别选取表 2 中样品 1、2、3,每个样品测定 3 次其中的甲醇、丙酮以及乙酸甲酯含量,计算标准偏差(SD)及相对标准偏差(RSD),结果见表 4。

由表 4 可知,以上的标准偏差以及相对标准偏差都符合仪器说明书中重复性误差要求,所以测定结果能满足分析测量要求。

3.3 回收率试验

以本方法进行回收率实验,结果见(表 5)。回收率数据表明,本实验回收率达 99.96%,符合要求。

表 5 回收率实验表

序号	标样加入量 /%	回收量 /%	回收率 /%
1	99.96	99.95	99.98
2	99.84	99.85	100.01
3	99.87	99.77	99.90

3.4 色谱条件温度的选择

①柱温:由于甲醇沸点 64.7℃、丙酮沸点 56.5℃、乙酸甲酯沸点 57.8℃,三者平均沸点 59.7℃,为了保证良好的分离效果,所以选择起始温度 70℃。由于乙酸甲酯生产过程中会产生少量乙酸,为了让沸点在 117.9℃的乙酸快速从色谱柱中流出,所以在 70℃保持 5min 后,程序升温至 120℃。

②气化室:气化温度 170℃,温度过高,乙酸甲酯样品易分解。

3.5 测定过程注意事项

①样品取样过程中充分置换,保证取到代表性的样品;

②乙酸甲酯具有刺激性,取样、分析过程中必须佩戴相应的防护用品;

③由于乙酸甲酯样品沸点低,配制标准溶液时,操作必须迅速,配置好的样品必须密闭,同时低温环境保存。

4 结论

本方法测定乙酸甲酯含量,色谱出峰保留时间稳定,测定方法简便、易于操作,分析速度快、重现性好、准确度高,测定的精密度和准确度都能满足分析要求,适合于工厂分析。

参考文献:

- [1] 陆宽.气相色谱面积归一法测定氯乙酸甲酯[J].杭州化工,2002(02):36-38.
- [2] 赵雅芳.气相色谱法测定大气中的乙酸甲酯[J].污染防治技术,2013(1):43-44.
- [3] 柯建道,朱丽霞.精乙酸甲酯产品的气相色谱分析[J].维纶通讯,2014.

作者简介:

石磊(1971-),男,汉族,陕西咸阳人,工程师,本科学历,主要从事主管安全环保研究。

郭俊峰(1987-),男,汉族,陕西宝鸡人,工程师,本科学历,主要从事有机分析,环保分析研究。