

气相色谱法分析双氧水工作液

肖建芳 (安徽金禾实业股份有限公司, 安徽 滁州 239200)

摘要: 双氧水在工业生产过程中发挥了十分关键的作用, 其涉及到的领域包括造纸、天然纤维、食品生产、合成化学原料等。而在实际开展工业生产的过程中, 考虑到双氧水工作液的不稳定性, 有必要定期通过气相色谱法对其成分进行分析。基于此, 本文对气相色谱法在双氧水工作液分析中的应用展开讨论, 并对重芳烃、磷酸三辛酯、2-甲基环己基醋酸酯以及重芳烃、蒽松醇和磷酸三辛酯两种溶液体系加以研究。

关键词: 气相色谱法; 双氧水; 工作液; 蒽醌法

在实际开展双氧水工艺的过程中, 往往会受到一部分不确定因素的影响, 为提升工艺稳定性, 有必要通过计算、分析来强调生产过程中的关键点。采用气相色谱法对双氧水装置工作液进行检测有助于对相关要素进行量化, 从而尽可能减少不确定因素对最终实验结果的影响。与此同时, 通过气相色谱法展开组成分析可以进一步提升整体过程的准确性与精密度, 从而为后续操作的安全顺利开展奠定坚实基础。

1 实验背景

1.1 双氧水工作液分析

在常温与常压的条件下, 纯过氧化氢为一种淡蓝色的黏稠液体, 其具体的物理性质包括熔点为 -0.43°C 、沸点为 150.2°C 。通常情况下, 生产双氧水的时候会将其浓度控制在 27.5%~30% 的范围内。双氧水的性质十分不稳定, 进而容易分解产生水和氧气, 因此在生产双氧水的过程中可以在其中加入一定的稳定剂, 并结合车间实际生产情况开展相应的稳定性试验。现阶段, 双氧水作为一种绿色化工原料在造纸、纺织、食品以及废水处理等领域均发挥出了十分关键的作用, 随着化工技术发展水平的不断提升, 双氧水也逐步应用到更为丰富的领域当中, 例如头发的染色与漂白、种子消毒以及木制品、烟草等物品的漂白中, 从而发挥了十分关键的作用。当前, 制成双氧水最广泛的方法为蒽醌法, 结合蒽醌氢化工艺的实际操作过程来看, 需要通过气、液、固三相反应来完成最终的实验处理^[1]。通常情况下, 蒽醌法生产双氧水工艺工作液会借助液膜形式流经钯催化剂表面, 进而同氢气一起在催化剂的影响下发生氢化反应^[2]。一般来说, 双氧水工艺工作液的主要构成部分包括 2-乙基蒽醌以及 2-乙基四氢蒽醌等, 其整体的构成体系比较复杂, 而通过 2-乙基蒽醌作为转换体与混合溶剂相结合, 从而最终构成了双氧水工作液。值得注意的是, 当前在进行化学生产过程中所使用的双氧水装置很多时候会存在一定杂质, 为避免因设备堵塞对运行造成影响, 有必要设置相应的过滤系统。总的来说, 双氧水工艺的开展离不开检测工艺、设备以及相关配套控制技术, 而通过气相色谱法进行检测不仅可以实现整体运行周期的延长, 还可以减少外界因素对生产装置的影响。

1.2 采用气相色谱法的必要性

重芳烃、2-乙基蒽醌以及 2-乙基四氢蒽醌等都是双氧水工作液中的组成成分, 但考虑到在实际生产的过程中, 重芳烃具备很强的挥发性, 同时 2-乙基蒽醌以及 2-乙基四氢蒽醌的浓度会很大程度上受到副反应的影响, 进而出现不断降低的情况。在这样的情况下, 如果不及时进行调整就会直接对生产过程造成不利影响。因此, 相关人员需要定期对双氧水工作液组成进行检测, 并对其中不满足要求的情况进行调整, 从而最大限度上确保工作液组成情况以及生产运行情况的稳定性。然而就现阶段的方法应用情况来看, 液相色谱法、极谱法以及气相色谱法都可以起到相应的检测作用并得出工作物质含量, 但应用液相色谱法需要以甲醇作为原料, 提升整体流程的繁琐程度; 极谱法中的汞也会加重污染, 因此采用气相色谱法落实测定工作液物质含量是最科学的, 不仅可以准确得出重芳烃以及磷酸三辛酯的含量, 还可以进一步起到为双氧水装置的稳定生产和降本增效的重要作用^[3]。

2 蒽醌法的应用原理

自 20 世纪 60 年代, 我国开始采用蒽醌法生产过氧化氢, 也就是双氧水的相关生产技术, 其生产过程主要是依靠生产装置将氢气与工作液在氢化塔内进行加氢反应, 反应产物为氢化液。然后将这部分氢化液与压缩空气中的氧进一步在氧化塔内进行氧化反应, 得出一定产物。这部分产物还需要进一步通过萃取、净化、纯化等环节, 最终生产出浓度为 27.5% 的双氧水。在实际生产的过程中, 最终双氧水的产品质量、产量、单耗以及安全性等都与装置的运行质量息息相关。一般情况下, 蒽醌法生产双氧水的工序可以按照不同的标准进行区分, 其中主装置生产工序主要包括氢化、氧化、萃取、后处理、净化等, 而配制纯化则可以分为工作液配制以及双氧水纯化, 此外还会进一步涉及到空气压缩机辅助工序。装置在运行过程中最主要的反应为加氢与氧化, 整体的反应过程比较复杂, 同时也很容易出现物料易燃易爆等问题, 同时考虑到生产过程中的物料量, 因此也将其划分到甲级防火防爆装置行列中。现阶段, 双氧水工作液的配制已经得到了进一步的优化, 除了原始需要的

2-乙基蒽醌(EAQ),重芳烃(AR)以及磷酸三辛酯(TOP)以外,还可以进一步添加适量的醋酸酯,从而起到提升生产量、降低生产成本的目的。一般来说,对于相关人员还需要对材料的选用予以更多关注,在采购2-乙基蒽醌的时候可以对其纯度、水分等参数进行定量分析,避免对双氧水的后续生产环节产生影响;而在购进重芳烃以及磷酸三辛酯的时候则需要对现有基础上对其纯度、碘值,酸度等进行分析,如果没有达到相应的参数要求,则会直接影响到工作液的配置质量。除此以外,在添加醋酸酯的时候也需要遵循相应的要求,在完成工作液配制以后,还需要对其中的重芳烃、磷酸三辛酯及醋酸酯的含量进行定量分析,最终对蒽醌含量进行定量分析。完成工作液配制之后,就可以将其与氢气打入到氢化塔内,并在确保温度条件与压力条件稳定的时候进行相应的氢化反应,并得到氢化液。氢化液放置在空气中会被氧化,导致其中的氢蒽醌会被氧化还原为蒽醌,进而生成一定量的过氧化氢。随后,通过纯水将过氧化氢及工作液进行萃取使其分层,上层得到的是含有少量过氧化氢的工作液,下层即为分离出来的双氧水。在完成上述步骤以后,还需要进一步对过氧化氢的水溶液进行重芳烃净化处理,进而得到相应的过氧化氢产品。萃取后的工作液通过一定的处理条件打回氢化工序,进而实现氢化、氧化过程的反复,但这也一定程度上提升了其复杂程度,需要实施一定的安全管理。

3 对于重芳烃、磷酸三辛酯、2-甲基环己基醋酸酯三溶剂体系的测算

3.1 实验概述

实验对重芳烃、磷酸三辛酯、2-甲基环己基醋酸酯三溶剂体系为基础的双氧水装置工作液进行检测,在开展实验的过程中,为解决重芳烃与2-甲基环己基醋酸酯之间存在的分离问题可以选用Agilent DB-1701毛细柱。通过应用气相色谱法可以更好地对工作液中2-乙基蒽醌和2-乙基四氢蒽醌进行分析。此外,为提升测量结果的准确性,将实验结果同液相色谱法分析结果进行比对,得出偏差可以控制在3%以内。值得注意的是,由于整体的测算实验具备构成成分复杂以及沸点范围大的特点,因此在进样的时候容易出现明显的歧视效应。对于这样的问题,可以通过使用自动进样器来规避手动进样的弊端,同时进一步缩减了进样过程中歧视效应对最终测定结果的影响。通过测算,可以将重复测定结果的相对标准偏差(RSD)控制在3%以下。

3.2 实验环节

在实际开展实验的过程中,所需要的仪器包括气相色谱仪(配有氢火焰检测器,整机灵敏度应符合GB/T9722的规定)、记录仪(色谱工作站)以及配备自动进样器等。色谱柱选用Agilent DB-1701毛细柱,其规格为30.0m×320μm×1μm。对于试剂的选择来说,主要需

要2-乙基蒽醌、磷酸三辛酯以及2-甲基环己基醋酸酯的优级纯,以二甲苯作为溶剂,以正十四烷标准品为内标物等进行色谱采样,同时需要确保重芳烃满足工业级的试验标准。

3.3 实验结果

对于实验结果的分析主要可以分为三个环节。首先,需要完成对操作条件的选择。考虑到双氧水工作液中存在2-甲基环己基醋酸酯的成分,因此妥善解决其余重芳烃的分离问题是实现优化操作的关键所在。因此可以通过Agilent DB-1701毛细柱对二者进行优化,进而得出较为满意的实验结果。与此同时,应完成对典型色谱条件的确认,其中汽化温度为290℃,检测器温度290℃,分流比为10:1。在对柱温进行调节的过程中,应先在100℃的情况下保持11min,再以40℃/min的速度升温到260℃,进而在保持12min。其次,在以往展开实验的时候,大多是通过手动进样的方法,然而受到工作液中各组分沸点差值较大的影响,会出现较为严重的歧视效应。在这样的情况下,轻组分浓度变大、重组分浓度变小,从而在很大程度上增加了平行测定时的相对偏差,最大可以达到5%以上。为减少手动进样的避免,可以将自动进样器引进到实验中,确保可以显著减小歧视效应并将相对偏差控制在3%以内。最后,在完成以上环节的基础上开展方法准确度试验,也就是通过气相色谱法完成对多个标准溶液的测定,其具体的测算结果如表1所示。

表1 准确度试验结果

		重芳烃	2-甲基环己基醋酸酯	2-乙基四氢蒽醌	2-乙基蒽醌	磷酸三辛酯
		mL/L	mL/L	g/L	g/L	mL/L
1#	配置浓度	300	300	91.7	59.8	400
	测定浓度	308.06	291.10	89.80	59.27	390.02
	相对偏差	2.69	-2.97	-2.07	-0.89	-2.50
2#	配置浓度	500	200	64.2	94.2	300
	测定浓度	510.60	197.91	64.78	93.54	303.28
	相对偏差	2.12	-1.05	-0.90	-0.70	1.09
3#	配置浓度	700	100	33.1	122.2	200
	测定浓度	709.86	102.57	33.25	119.85	201.77
	相对偏差	1.41	2.57	0.45	-1.92	0.89

对表中的数据结果进行分析可以得出,在对不同浓度样品进行测定的时候气相色谱法的相对偏差可以控制在3%以内。

总体来说,应用气相色谱法对双氧水工作液组成进行测定,可以有效对重复性试验与准确度试验的相对标

准偏差 (RSD) 进行有效控制, 同时还可以通过应用自动进样器来规避歧视效应对测定结果产生的影响, 从而确保方法重复性的进一步提升。

4 对于重芳烃、磷酸三辛酯、萘松醇三溶液体系的测算

4.1 实验概述

随着双氧水工艺水平的提升, 对实验的活性以及选择性提出了更高的要求^[4]。现阶段, 在溶解 2-乙基蒽醌过程中较为常用的混合溶剂还包括重芳烃、萘松醇以及磷酸三辛酯, 而以上三种物质的配比会对后续实验中的最佳反应条件以及转化率等造成直接影响, 因此要想实现对整个反应过程的有效控制, 就需要加强对三者的测定。在这样的情况下, 气相色谱法在应用过程中具备简便、准确、快捷等优势, 保证可以有效对双氧水工作液中的重芳烃、萘松醇和磷酸三辛酯进行监控。本次实验中选择 2m OV-1 填充柱对三者进行分析, 同时提出重芳烃内标曲线实现定量分析方法的应用。气相色谱法的应用不仅可以提升整体实验过程的简便性与准确性, 还可以尽可能避免因操作因素而带来的误差, 为生产控制过程的顺利推进奠定基础。

4.2 实验过程

在实际开展实验的过程中, 所需要的仪器包括气相色谱仪 (配有热导检测器, 整机灵敏度应符合 GB/T9722 的规定)、记录仪 (色谱工作站)。对于实验试剂来说则需要重芳烃、磷酸三辛酯、磷酸三丁酯以及萘松醇标准物等。随后, 相关人员需要对色谱条件进行确认, 主要包括 $\phi 4 \times 2\text{m}$ 不锈钢色谱柱、5% OV-1 固定液、柱温 215℃, 同时需要将速度控制在 85mL/min。确认色谱条件之后就可以开展内标曲线的制作, 对于重芳烃标准系列来说应将其配制含量控制在 20%~100%, 其中稀释剂为磷酸三辛酯, 而内标则是磷酸三丁酯, 同时需要确保内标和标准液之间的比重为 1:20, 完成之后即可对实验结果进行讨论。

4.3 实验结果

4.3.1 固定液含量的控制

重芳烃作为芳烃混合物若是在低柱温条件下分析色谱峰群往往会显著提升操作困难, 因此应提供一个高柱温环境, 从而确保只有一个色谱峰。值得注意的是, 实验中还需要考虑到磷酸三辛酯极性高、沸点高的特点, 因此应采用耐温非极性固定液来保证出峰的效率。实验中选取 OV-1 固定液, 分别以 5%、10%、20% 的含量通过柱长 2m 色谱柱进行涂渍量试验。结合实验的最终成果来看, 5%OV-1 色谱柱可以获得最突出的柱效, 同时磷酸三辛酯出峰的速度也最快。

4.3.2 柱温的控制

对于柱温的控制应以色谱图为基础, 结合实验的实际过程来看, 柱温在 200℃ 的时候色谱柱中磷酸三辛酯

开始凝聚; 而在 230℃ 的时候, 重芳烃与萘松醇混合峰并没有完全与磷酸三丁酯峰分离。因此在进行柱温选择的时候, 应将其控制在 215℃, 不仅可以确保色谱峰的分, 还可以保证在 5min 内完成。

4.3.3 计算过程

柱温在 215℃ 的时候, 重芳烃和萘松醇为混合峰, 磷酸三辛酯则为分离峰。通过重芳烃内标曲线对其进行定量计算, 并通过定量公式展开计算。随后, 还需要对峰面积比值和校正因子进行测定, 最终得出柱温在 215℃ 的时候可以求出磷酸三辛酯峰面积以及总峰面积比值。但同时又考虑到重芳烃和萘松醇为混合峰, 因此可以通过降低柱温使其分离。此外, 还需要对线性关系、精密度以及回收率等参数做出进一步考察, 得出重芳烃、萘松醇以及磷酸三辛酯之间具备良好的线性关系, 整体的变异系数在 3% 以内, 具有较强的精密度, 而回收率为 98% 以上。

4.3.4 结论分析

通过实验, 可以进一步得出以下结论: 第一, 通过 5% OV-1 色谱柱在柱温为 120℃、215℃ 的情况下进行实验, 进而得出相应的峰面积比, 再根据重芳烃内标曲线求其含量。第二, 在对重芳烃、萘松醇以及磷酸三辛酯进行定量的时候, 选用重芳烃内标曲线可以显著提升整体实验的便捷性、高效性与可靠性, 从而最大限度上避免了外界操作因素对外标法影响而产生的数据误差, 确保生产控制分析的顺利推进。第三, 为确保控制分析的可行性, 应将测定时间控制在 15min 左右。

5 结语

综上所述, 通过气相色谱法对双氧水工作液进行检测可以有效提升其稳定性, 同时在最大限度地减少进样过程中所产生的歧视效应, 进而避免对实验结果产生影响。结合其实际测定结果来看, 通过芳烃、磷酸三辛酯、2-甲基环己基醋酸酯以及重芳烃、萘松醇和磷酸三辛酯两种溶液体系展开实验都可以降低检测误差出现概率, 避免不确定因素对实验的影响, 进而确保相关双氧水工艺可以发挥出其应有的作用。

参考文献:

- [1] 余林源, 杨炎, 张焱焱. 双氧水装置再生工作液高效过滤技术 [J]. 化学工程与装备, 2021(06):29-31.
- [2] 郭向东, 杨琛. 蒽醌法双氧水生产安全控制要点 [J]. 山东煤炭科技, 2021, 39(07):231-233.
- [3] 康彬. 氢气纯度是保证双氧水装置运行稳定和降本增效的关键 [J]. 中氮肥, 2019(01):75-77.
- [4] 陈拥军, 王庆忠, 张三华, 等. 蒽醌法制双氧水加氢催化剂 EK-III 的研制及工业应用 [J]. 石油炼制与化工, 2021, 52(06):39-43.

作者简介:

肖建芳 (1976-), 女, 本科, 工程师, 从事质检工作。