

分析混合二甲苯中微量过氧化物含量操作方法的改良

李久龙 (宁波中金石化有限公司, 浙江 宁波 315204)

摘要: 本文阐述了利用化学处理法处理后, 使用分光光度计测定油品的过氧化物。由于样品在空气中活度高, 接触空气后容易对样品结果产生干扰。本文对样品的化学处理工具进行了改良, 提高分析准备度计分析操作难度。

关键词: 过氧化物; 油品; 分光光度计; 操作方法改良

过氧化物^[1]是指含有过氧基 $-O-O-$ 的化合物。可看成过氧化氢的衍生物, 分子中含有过氧离子是其特征。过氧化物分为无机过氧化物和有机过氧化物。过氧化物包括金属过氧化物、过氧化氢、过氧酸盐和有机过氧化物。周期表中 I A、II A、III B、IV B 族元素以及某些过渡元素 (如铜、银、汞) 能形成金属过氧化物。过氧化物在纺织业, 漂白工业里有重要的作用。我们文中所要分析的主要是有机过氧化物, 它大致可分为过氧化氢型的过氧化物 $ROOH$ 、二烷基过氧化物 $ROOR$ 、二酰基过氧化物 $RC(O)OO(O)CR$ 、酯过氧化物 $RC(O)OOR$ 、过氧酸 $RC(O)OOH$ 及环状过氧化物等。因此有机过氧化物由于分子结构不同, 反应性也不同, 故大致可分为易还原、较稳定和还原苦难等三类。我们主要分析的低分子数的有机过氧化物, 化学稳定性比较活跃。

本文中提到的过氧化物含量是指分析存在于我司的一种原材料混合二甲苯中的微量过氧化物含量的分析, 过氧化物对我司吸附分离装置的吸附剂来讲是一种毒物, 过氧化物类物质进入吸附剂内后会使吸附剂的吸附分析效率降低, 将会大大影响公司装置的长周期运行和降低产品收率, 顾要快速准确的分析此含量时非要重要的。

目前国际上应用的方法主要是使用 ASTM DE299 的方法, 参考国内石化行业标准 SH/T 1746-2004 工业用异丙苯中过氧化物含量的测定^[2]。此类分析方法是利用样品溶解在合适的溶液中, 对溶液进行脱气除氧, 加入碘化钾试剂溶液。让此混合物在暗处反应, 释放出等当量的碘。在特定的吸收波长处测定溶液的吸光度, 根据不同浓度的吸光度进行定量分析样品中微量的过氧化物含量。

而目前存在的难点在于利用现有的分析方法, 在分析过程中制作曲线、实际分析样品等过程, 极容易因为空气中的氧解除, 导致过氧化物含量偏高以及分析结果的平行性超出范围, 需要有熟练操作经验的员工反复多次分析, 从而确保分析结果的准确性, 费时、费力、费试剂。鉴于此种情况, 我们希望通过对此种分析方法分析过程中的一些步骤进行改良, 提高分析准确度, 节省分析时间, 使分析过程更加容易、简单。

1 ASTM E299 方法的简介^[2]

1.1 范围

①本试验方法包括了活性氧含量 $\geq 5-80\text{ppm}$ 的有

机溶剂。使用特定的反应吸收池, 本试验方法可扩展到 $0-5\text{ppm}$ 。本试验方法可用于确定活性不同的过氧化物类型, 如过氧化氢, 过氧化二酰, 过酸酯及酮过氧化物。在分析条件下, 稳定的二烷基过氧化物不反应; ②包括饱和和不饱和芳烃, 醇, 醚, 酮和酯的溶剂可以成功的分析。另外, 试验方法可用于本试验方法可用于烯类溶剂以及含 α , β 和共轭不饱和结构的特定化合物。可溶于醋酸-氯仿溶剂的固体样品也可被分析; ③本试验方法未打算提及所有与其应用有关的安全考虑。在使用前, 本标准的用户有责任建立适当的的安全和健康规则并确定规章限制的应用; ④对于关于毒性, 初次辅助规则以及安全警告的细节信息, 参阅当前的 MSDS。

1.2 参考文件

① ASTM D1193 试剂水的指标; ② ATSM E180 工业和特定化学品 ASTM 分析方法精确度的测定的规则。

1.3 试验方法概述

①样品溶解在醋酸-氯仿混合物中。溶液脱气, 加入碘化钾试剂溶液。混合物在暗处反应 1h, 释放出等当量的碘。在 470nm 处测定溶液的吸光度, 样品中活性氧的量通过碘校准曲线测定; ②对于活性氧含量 $0-5\text{ppm}$ 的样品, 使用一个特定的反应-吸收池。样品脱气和反应在池内进行。在 410nm 处测定吸光度以提高灵敏度。

1.4 意义及应用

在常用的不同的用作催化剂或反应引发剂的溶剂中稀释过氧化物溶液。过氧化物也可以通过自动氧化特定类型的化合物得到, 如醚, 乙缩醛, 二烯烃, 烷基芳香烃并说明潜在的安全伤害。本试验方法提供了一个测定过氧化物或活性氧的方法。

1.5 干扰

样品中的氧化或还原物干扰测定。如果做过吸光度校正, 有色溶液也可分析。

1.6 设备

①分光光度计- 1cm 比色池; ②特定的反应-吸收池 (图 1)-当使用此池时, 比色池用试管吸光度测定附件取代。

1.7 试剂

①试剂纯度-本试验中所用的试剂均为试剂级。除非另行指明, 它指的是所有试剂均应符合美国化学会分析试剂委员会指定的指标。如果事先能证明其纯度足够高不会降低测定的准确度, 其他级别的试剂也可以使用;

②水的纯度：除非另行制定，所指的水应理解为符合 D1193 的 II 型或 III 型试剂水；③醋酸-氯仿溶剂（2+1）：混合两体积的醋酸和 1 体积的氯仿；④醋酸-氯仿溶剂（含约 4% 的水）：在 1L7.3 中制备的溶剂中加入 40mL 水；⑤碘；⑥氮气瓶；⑦碘化钾溶液（50%）：溶解 20g 碘化钾（KI）于 20mL 脱气水中。此试剂应在用前新鲜配制；⑧脱气水：用前，在蒸馏水中通几分钟氮气。

1.8 步骤

1.8.1 高范围——0-400 μg 活性氧

1.8.1.1 校准曲线的制备

①溶解 0.1270g 碘于醋酸-氯仿溶剂（2+1）并在容量瓶中稀释至 100mL。此溶液含等价于 80.0 μg 活性氧 / mL 的 1.27mg/L；②分别移取 0, 1, 2, 3, 4, 5mL 的溶液于 25mL 容量瓶中，分别用醋酸-氯仿稀释至刻度。混匀；③用皮下注射针或玻璃毛细管，用氮气鼓溶液 1-1.5min，加入 1mL 新鲜制备的 KI 溶液，继续通氮 1min。塞好，混匀；④在 470nm 处，1cm 比色池，以水为参比测定每个溶液的吸光度；⑤吸光度减去空白，以吸光度对 mg 活性氧 / 25mL 作图。

1.8.1.2 样品分析

①移取活性氧含量可高至 400 μg 的样品于 25mL 容量瓶中，用醋酸-氯仿溶剂（2+1）稀释至刻度（注 1）。混匀。注 1：只要能与醋酸-氯仿溶剂混溶，所用样品体积可高至 15mL；②用氮气鼓溶液 1-1.5min，加入加入 1mL 新鲜制备的 KI 溶液，继续通氮 1min；③塞好，混匀。溶液置于暗处 1h。注 2：很活泼的过氧化物可在 10min 内完全反应，活性低的过氧化物则可能需要 1h 才能完全反应。因此，指定反应时间为 1h；④在 470nm 处用 1cm 池以水为参比测定吸光度。注 3：根据样品的量和类型，可能会发生 KI 的沉淀。然而，在吸光度测定中，KI 晶体很容易沉到底部；⑤减去空白，从校准曲线得到样品中的 mg 活性氧量。

1.8.2 低含量——0-40 μg 活性氧

1.8.2.1 校准曲线的制备

①在醋酸-氯仿溶剂（2+1）中溶解 0.0634g 碘并稀释至 100mL。移取 10mL 至另一个 100mL 容量瓶中并用醋酸-氯仿溶剂稀释至刻度。此溶液含 63.4mg/L，等价于 4.0 μg 活性氧 / mL；②分别移取 0, 1, 3, 5, 8, 10mL 于 25mL 容量瓶中，用含 4% 水的醋酸-氯仿溶剂稀释至刻度。混匀；③每一个标准移取一份于特定的吸收池中（图 1）。通过侧臂通氮气吹扫 3min；④加入 5 滴新鲜制备的脱气碘化钾溶液，重新塞紧。继续通氮气 3min；⑤塞紧塞子，关闭氮气管的旋塞，保持溶液处于弱正压下；⑥吸收管应匹配并提供一个玻璃耳使得吸光度测定时位置能重复。将此管插到池支架上并旋转直至玻璃耳与管夹接触。在 410nm 处以水为参比测定吸光度；⑦减去空白，以吸光度对 mg 活性氧 / 25mL 作图。

1.8.2.2 样品分析

①移取 5.00mL 样品于一个 25mL 容量瓶中，用含

4% 水的醋酸-氯仿（2+1）溶剂定容。混匀；②移取一份此溶液于特定的吸收池中，按 1.8.2.1 中③、④、⑤所述显色；③样品在暗处放置 1h；④以水为参比在 410nm 处测定溶液的吸光度；⑤减去空白，根据校准曲线得样品中活性氧的 mg 数。

1.9 计算

按下式计算样品中活性氧的含量：

$$\text{活性氧, ppm} = \frac{A}{BC} \quad (1)$$

其中：

A= 测得的活性氧，μg；

B= 所用样品量，mL；

C= 密度，g/mL。

如果已知一个特定的过氧化物存在，用合适的转化因子，将这部分 ppm 活性氧转化为过氧化物：

$$\text{过氧化物, X, ppm} = \text{样品中的活性氧, ppm} \times F \quad (2)$$

其中：F= 过氧化物 X 的转化因子。

通常的过氧化物的转化因子，如下所示：

异丙苯过氧化氢：9.5125。

过氧化苯甲酰：15.1400。

t- 丁基过氧化氢：5.6328。

Lauroyle peroxide：24.9150。

1.10 报告

①高含量范围：0-1ppm；②低含量范围：0-0.1ppm。

2 分析方法改良主要问题描述

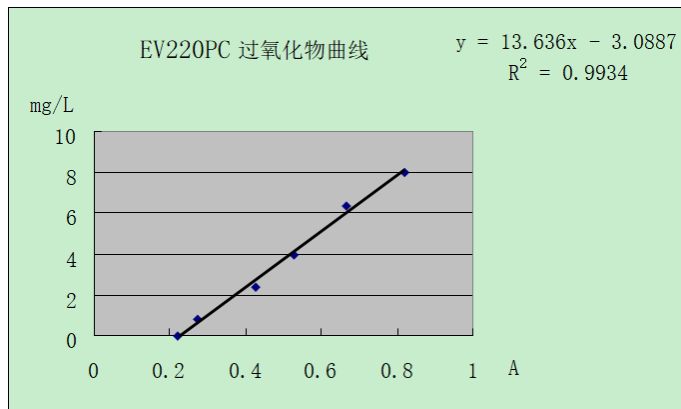
分析数据表 1

紫外分光光度计	EV220PC	R=0.9967
浓度范围	0-8mg/L	
文件名	O ₂ .fit	
分析者	李久龙	
吸光度	浓度	
0.222	0	
0.275	0.8	
0.428	2.4	
0.529	4	
0.667	6.4	
0.822	8	

在我们化验室需要分析油品中的过氧化物含量，使用的分析方法是 ASTM E299，使用的仪器的分光光度计，赛默飞的 EV220PC 及哈希的 DR5000 出现的情况是做出

来曲线的线性不是很好,增加了大量的分析工作,即便是用我们化验室现在分析手法最好的员工制作工作曲线线性依然不是很好。

见分析数据表 1 及曲线图 1。



曲线图 1

3 分析分析

经过多次试验及反复分析,得出主要原因是由于每个点的标样在空气中的暴露时间不同,暴露在空气中标样会与氧气发生反应,由于每个点接触空气的时间不同导致发生的增量有大有小,所以导致标样曲线线性不好。

这里面包括两个暴露的时间,第一个是通过容量瓶进行氮气吹扫间断是有于空气接触,另一个比较重要的是将标液转移到比色皿的过程及分析的过程。

采用的整改措施是,将原来分析样品用的容量瓶及比色皿进行改良,尽量使其更少的进入空气及暴露在空气中,最后选用了哈希做 COD 的样品管,由于哈希 COD 的样品管是一次性的,上面有盖且可以比色,将比色皿均用哈希 COD 的样品管进行替换,然后在标样通气前将样品先转移到哈希 COD 的样品管中,然后通气反应,这样标样反应及比色均在一个管中。这样做的好处有:①减少反应后标样转移的过程;②哈希 COD 的样品管上面有盖子,反应完后即可更好的密封。

具体改良后的操作步骤如下:

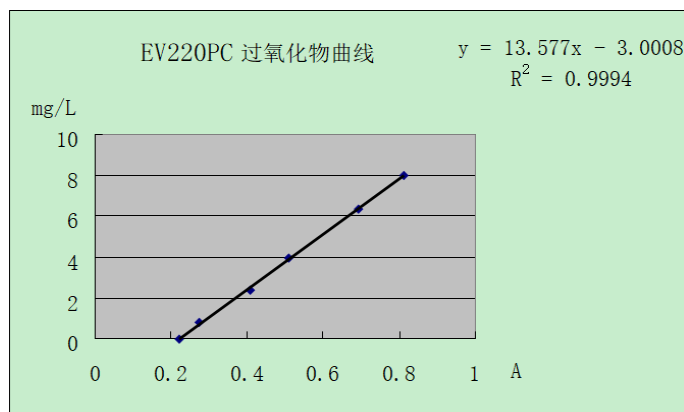
①分别取 0, 1, 3, 5, 8 和 10mL 的标准母液 A 于 25mL 的容量瓶中,并用含 4% 水的醋酸-氯仿溶剂稀释到刻度,混合均匀;②将配置好浓度的标样每个点均取 7mL 转移到哈希 COD 样品管中;③分别向每一种标准液的 COD 样品管中通氮气 3min;④然后加 5 滴新配制的脱气 KI 溶液,松开塞子,通氮气 3min;⑤在 410nm 处使用 COD 样品管对溶液测定其吸光光度,并以在另一个 COD 样品管中的试剂空白作为参比液;⑥减去空白的吸光度,以吸光度对应每个标准溶液浓度 mg 活性氧化物 /25mL 绘制曲线图;⑦曲线文件名: O₂-GL.fit。

备注:改良的时候使用的风光光度计是哈希的 DR 5000,如果没有,可以将 COD 样品管固定在其他风光光度计上进行测量。以前没改良是也在 DR5000 上做过曲线,用比色皿做的,线性也不好。

改良后的分析数据表 2 及曲线图 2 如下:

分析数据表 2

紫外分光光度计	EV220PC	R=0.9994
浓度范围	0-8mg/L	
文件名	O ₂ .fit	
分析者	Use1	
吸光度	浓度	
0.222	0	
0.275	0.8	
0.408	2.4	
0.509	4	
0.692	6.4	
0.811	8	



曲线图 2

4 改良结果讨论

改良结果:经过对分析过程容量瓶及比色皿的改良,很好的解决了分析过氧化物操作过程中引进的误差,增加了操作方法的精确度,提高了分析结果的准确度,降低了操作者对分析手法的难度。在以前遇到的分析困难得到了很好的解决。

结果讨论:经过上述的改良,在不增加分析成品的情况下,避免了分析中容易产生误差的空气暴露问题,从而使分析曲线及分析操作过程更加容易、准确度更高,经过多名化验员新建此曲线以及多名化验员多次分析样品的结果来看,此改良达到了预期的目的,可以在我们化验室内进行推广实施。

参考文献:

- [1] 金可刚,肖锦平,王华周.有机过氧化物的基本特性和风险预防[J].精细化工原料及中间体,2007(3):18-20.
- [2] SH/T 1746-2004.工业用异丙苯中过氧化物含量的测定分光光度法[S].中华人民共和国国家发展和改革委员会,2004.