

极性干胶中环氧氯丙烷含量方法的建立

柯武华

中国石化股份有限公司茂名分公司

摘要: 在生产极性化SBS工艺中, 需要引入环氧氯丙烷这一重要的中间体, 环氧氯丙烷在各环节中的含量, 直接影响产品的质量。通过试验确定气相色谱法测定极性干胶生产各环节中环氧氯丙烷含量的色谱条件后, 各环节中环氧氯丙烷的含量在色谱能得到较好的分离。采用标准曲线法进行定量分析, 相对标准偏差为3.4%-6.4%, 回收率93.9%-106.0%。解决了极性干胶生产中环氧氯丙烷检测的难题。

关键词: 极性干胶; 环氧氯丙烷; 气相色谱法; 程序控温

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-6261.2023.10.077

引言

环氧氯丙烷又名表氯醇, 是一种重要的有机化工原料和精细化工产品, 环氧氯丙烷由于分子结构中含有活泼的氯原子和环氧基, 化学性质活泼, 易水解, 在极性化SBS生产工艺中使用。需要健全环氧氯丙烷在橡胶装置中各个生产环节的检测, 为生产极性干胶提供环氧氯丙烷的监测数据, 保障极性干胶的生产。

一、实验条件

(一) 仪器及材料

1. 气相色谱仪: 6890型, 检测器: 氢火焰检测器(FID);
2. 色谱柱: HP-INNOWAX (60m*0.53mm*1.00um);
3. 载气: 99.99%氮气; 燃气: 99.99%氢气;
4. 助燃气: 压缩空气;
5. 1000mg/L环氧氯丙烷标准贮备液;

(二) 色谱参考条件

色谱柱: HP-INNOWAX (60m*0.53mm*1.00um), 进样口温度: 250℃

气流: 2.0mL/min, 检测器250℃, 分流比10: 1, 进样量: 1 μL,

程序控温(柱温): 60℃保持10分钟, 以10℃/分钟, 升温到200℃。保持5分钟结束。

二、试验结果与讨论

(一) 色谱分离条件的确定

1. 检测器的选择

目前色谱仪的检测器有热导池检测器、氢火焰离子化检测器、电子捕获检测器、火焰光度检测器、质谱检测器等多种类型, 它们各有优缺点, 热导池检测器几乎对所有的物质都有响应, 一般情况下与填充柱配套使用, 因为影响分离度。电子捕获检测器是一种专用型的检查器, 对卤素、硫、氧、氨基、羰基等有很高的响应。质谱检测器不仅能给出一般检查所得到的色谱图, 还能给出每个色谱法所对应的质谱图, 既能定量也能定性, 但是购置费用高, 且难于维护。氢火焰离子化检测器是通用型检测器, 几乎对所有的有机物都有响应, 且灵敏度高、线性范围宽、噪声小、死体积小、操作条件不苛刻, 因此选择氢火焰离子化检测器。我们用纯环氧氯丙烷标样在氢火焰离子化检测器上试验, 结果如下图1环氧氯丙烷在FID上的响应, 环氧氯丙烷在氢火焰离子化检测器上有很好的响应, 灵敏度也较高。

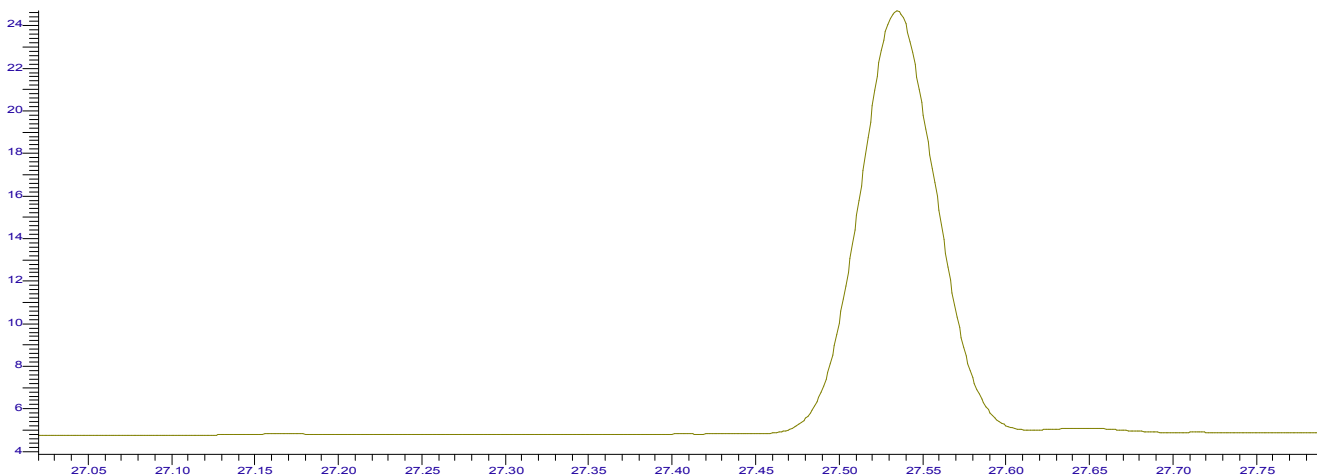


图1 环氧氯丙烷在FID上的响应

2. 进样量的选择

色谱进样量太高，会使组分峰叠加在一起，分离不开，进样量太低，含量低的组分因灵敏度不够检测不出，直接选择进样量为1 μL比较合适。

3. 色谱柱的选择

在现有色谱条件下，选择比较常用的HP-INNOWAX (60m*0.53mm*1.00um) 柱作为色谱柱。

4. 色谱参数的确定

(1) 定性分析

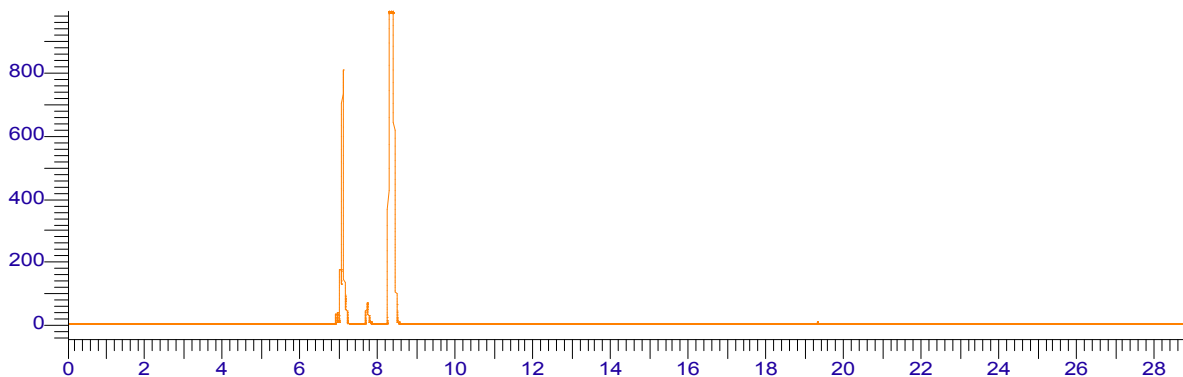


图2 装置采回的样品1色谱图

色谱条件为：色谱柱：HP-INNOWAX

(60m*0.53mm*1.00um)、进样口温度：250℃、气流：2.0mL/min、分流比10:1、检测器250℃、色谱柱温：采用程序升温，60℃保持10分钟，以10℃/分钟，升温到200℃。保持5分钟结束。在上述色谱条件下在样品1中加入标准物质环氧氯丙烷，得到的谱图如图2和图3，通过加标的方法从这两个谱图可以判断环氧氯丙烷的出峰时间为21.03分左右。

(2) 分离度



图3 样品1加标色谱图

对不同样品2、样品3、样品4、样品5中的其他组分和环氧氯丙烷分离情况如下，通过计算公式 $R=2(t_2-t_1)/(W_1/2+W_2/2)$ 计算出分离度分别为1.83、2.20、2.86、1.56。典型色谱图如图4。

表1 各种水样的分离情况

样品名称	分离度
样品2	1.83, 完全分离
样品3	2.20, 完全分离
样品4	2.86, 完全分离
样品5	1.56, 完全分离

5. 定量分析方法选择

(1) 溶剂的选择

水、二氯甲烷和环己烷等都可以作为溶剂，但是考虑到SBS橡胶装置本身用环己烷作为溶剂，为了使标样和样品的基底最为接近，最后选择环己烷制作曲线。

(2) 定量方法

色谱的定量方法有多种：单点校准外标法、标准曲线外标法、内标法、面积归一化法，每种方法都各有优缺点，面积归一化法操作最简单，但是必须所有组分都要出峰，且通常用于常量分析。内标法不受进样量的影响，但是要每次都要准确称量加入的内标物，操作繁琐。外标法操作简单，但是对进样量的准确性要求很高，适合微量组分分析，综合考虑最后选择标准曲线外

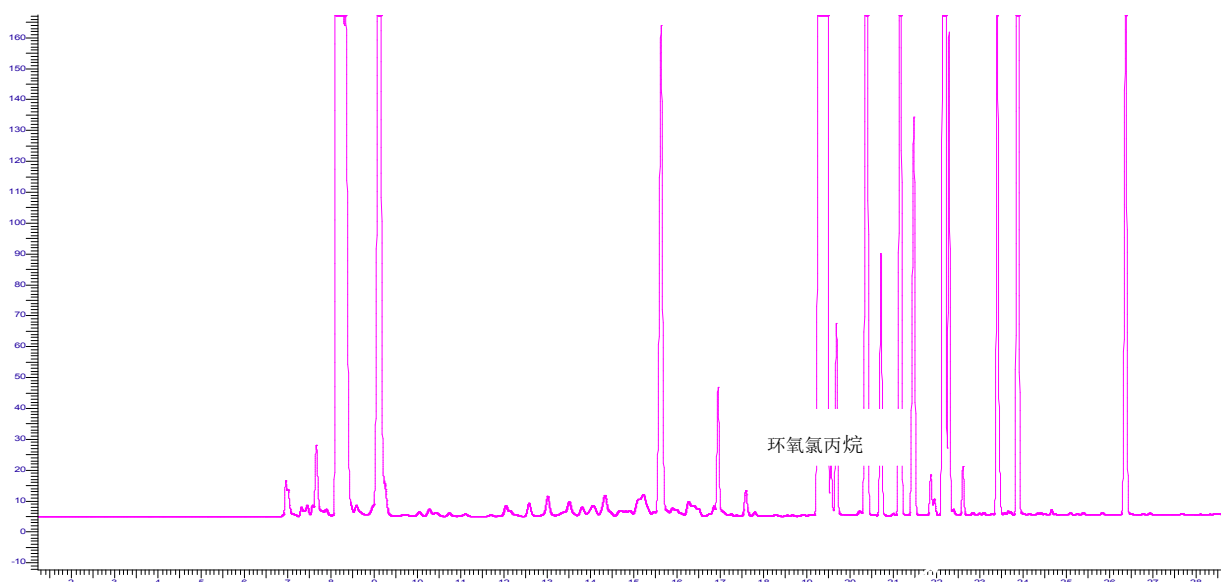


图4 样品2典型色谱图

标法。曲线的建立过程：以环己烷为溶剂，加入纯度为99.95以上的环氧氯丙烷，配制约1.0mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L、30.0mg/L、60.0mg/L浓度的系列环氧氯丙烷标准溶液。分别进标准样品1 μ L，通过积分环氧氯丙烷的色谱峰的峰面积和标准浓度对应，建立相关定量曲线。

表2 工作曲线表

浓度/mg/L	峰面积
1.15	17.94
5.70	93.12
11.26	186.55
29.56	456.26
59.68	916.86

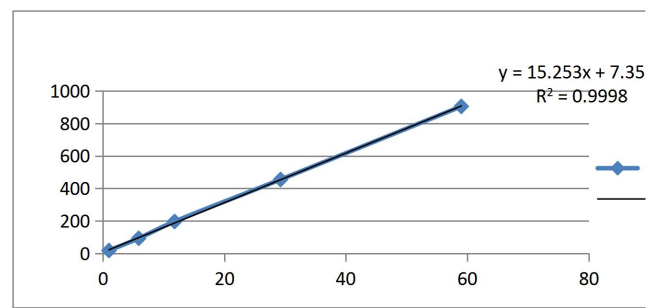


图5 线性关系图

三、精密度和回收率

采用建立的分析方法，选取比较复杂的样品（环氧氯丙烷含量均为0.00mg/L），加入标准环氧氯丙烷样品进行重复性试验和回收率计算，在最佳色谱条件下，重复12次测定，相对标准偏差在3.4-6.4%之间，比预期小；回收率在94.7%-102.6%之间，达到了预期的目标。

四、方法的检出限

采用新建立的分析方法，选取两个组分比较复

杂的样品（环氧氯丙烷含量均为0.000mg/L），加入0.011mg/L环氧氯丙烷，重复测试9次，三倍标准偏差值是0.004mg/L和0.003mg/L，理论检出限是0.004mg/L。

五、方法的应用

采用已建立的色谱条件和定量分析方法，对生产过程各种水样测定，同时也进行回收率试验，结果回收率在94.0%-106%之间，进一步验证了方法的可靠性。

结语

通过反复试验，得到了凝聚釜水、粗溶剂、小塔残液、AS2013R塔底残液、一线塔底重组分和MS2010残液等复杂环境下的色谱分离条件：HP-INNOWAX（60m*0.53mm*1.00 μ m）柱，进样口温度：250 $^{\circ}$ C，气流2.0mL/min，分流比为10:1，检测器250 $^{\circ}$ C，色谱柱温：采用控温程序，60 $^{\circ}$ C保持10分钟，以10 $^{\circ}$ C/分钟，升温到200 $^{\circ}$ C。保持5分钟结束。

参考文献

- [1] 唐励文等. 饮用水中环氧氯丙烷分析方法的研究[J]. 分析试验室, 2008, 27(5): 145 - 146.
- [2] 贾朝辉等. 气相色谱同时测定环氧氯丙烷及中间体[J]. 精细化工中间体, 2008, 38(3): 68 - 70.
- [3] 王燕, 许雄飞, 丁庆云. 气相色谱法测定水中环氧氯丙烷的方法比较研究[J]. 中国环境监测, 2010, 26(5): 27-28.
- [4] 段钢, 孙伏恩. 顶空气相色谱法检测阳离子醚化剂中的环氧氯丙烷[J]. 广州化工, 2010, 38(9): 115-116.

作者简介：柯武华，1973年06月，男，民族：汉，籍贯：广东茂名，学历：大学专科，职称：高级技师，研究方向：化工。