

# 聚乙烯醇生产过程中丁烯醛含量的气相色谱分析

冷革辉<sup>1,2</sup>, 顾丽莉<sup>1</sup>

(1 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224, 2 云南云维集团有限公司, 云南 曲靖 655338)

**摘要:** 探讨了采用气相色谱法, 氢火焰离子化检测器测定聚乙烯醇生产过程各种有机物料中的烯醛含量的方法以及操作条件、内标校正因子的求法。为在聚乙烯醇实际生产过程中控制各种物料中的烯醛含量提供了较为准确的分析方法及可靠的数据。

**关键词:** 气相色谱法; 烯醛; 聚乙烯醇

**中图分类号:** TQ 325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2007)06-0077-04

## Detem ination of Crotonaldehyde in PVA Producing Line by Gas Chrom atography

LENG Ge-hui<sup>1,2</sup>, GU Li-li<sup>1</sup>

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China

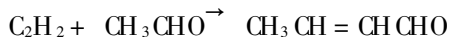
2. Yunnan Yunwei Group Co., Ltd, Qujing, Yunnan 655338, China)

**Abstract** The methods of detem ination of crotonaldehyde in various samples of the PVA (poly vinyl alcohol) producing line by gas chrom atography and flame ionization detector are discussed in this paper. Suitable operating conditions of the instruments and a fast solution method of calibration factor of internal standard are also investigated. A more accurate analytical method and dependable data are then provided to control the content of crotonaldehyde in the different steps of the PVA producing line.

**Key words** gas chrom atography; crotonaldehyde; polyvinyl alcohol

### 0 引言

聚乙烯醇 (PVA) 是一种用途相当广泛的水溶性高分子聚合物, 国内主要有电石乙炔、天然气乙炔、石油乙烯 3 种原料路线<sup>[1]</sup>, 云南云维股份有限公司采用电石乙炔法工艺生产聚乙烯醇。PVA 的生产工艺流程可分为: 醋酸乙烯 (VAC) 的合成、VAC 的精馏、VAC 的聚合、聚醋酸乙烯 (PVAC) 的醇解及甲醇与醋酸的回收等五个部分。在 VAC 的合成工序中丁烯醛的生成属于副反应, 其反应方程式如下:



丁烯醛作为杂质存在于 VAC 中, 将使 VAC 的聚合反应受到较大的影响<sup>[2]</sup>。因此, 分析各种物料中的丁烯醛含量对于在生产过程中控制 VAC 的质量, 使 VAC 的活性度 (活性度指标反映的是 VAC 中阻聚杂质总含量的多少, 丁烯醛是这一指标的主要影响因素) 达到聚合工序的要求具有重要意义<sup>[2]</sup>。

过去工业分析丁烯醛含量采用极谱法<sup>[3]</sup>, 由于测定过程中要使用汞, 长期接触对人体伤害很大, 后改为气相色谱法。但实际操作中发现, 采用气相色谱法时, 若固定相、仪器条件及定量方法的选择不当, 将导致丁烯醛检测灵敏度不足, 重复性不好, 样品流出时间过长 (达 30 多 min) 等问题。本方法主要在固定相、仪器条件及定量方法的选择上做了改进, 从而提高了灵敏度和重复性, 大大缩短了样品流出色谱柱的时间。

收稿日期: 2007-04-06

第一作者简介: 冷革辉 (1969-), 男, 硕士, 高级工程师。主要研究方向: 化工分析。

E-mail lenggh@ywgf.cn

## 1 实验部分

### 1.1 方法

采用气相色谱法<sup>[4]</sup>, 氢火焰离子化检测器, 使用 SC-3000 色谱数据处理工作站处理分析数据, 峰面积内标校正曲线法测定聚乙烯醇生产过程中各种物料的丁烯醛含量。

### 1.2 仪器和试剂

标准溶液的配制均按国标要求进行。所用主要仪器及试剂如下:

- 1) SC-200 气相色谱仪 (氢火焰离子化检测器): 重庆川仪九厂生产。
- 2) SC-3000 气相色谱数据处理工作站: 重庆川仪九厂生产。
- 3) 固定相: 402 有机担体, 上海试剂一厂生产。
- 4) 流动相: 载气——氮气 (纯度不低于 99.9%); 燃气——氢气 (纯度不低于 99.9%); 助燃气——空气 (不含有灰尘、烃类、水分及腐蚀性化合物)。
- 5) 色谱标准试剂: a 精 VAC—来源于云维股份有限公司; b 丁烯醛—化学纯, 外购, 现用现标定其浓度。
- 6) 内标物: 无水乙醇 (分析纯)。

### 1.3 试验步骤

#### 1.3.1 色谱柱的制备

色谱柱采用长 3 m, 直径 3 mm 的不锈钢填充柱。先经过 5% 的 NaOH 溶液洗——水洗——无水乙醇洗——通气吹干处理, 然后装入过筛的 60-80 目的 402 有机担体, 柱两端用玻璃棉塞住。按装柱的方向次序将柱的进口端连接到恒温箱中注样器的一端, 柱的出口端待老化过程结束之后再接检测器, 以免老化过程中吹出的杂质污染检测器。老化柱温控制在 160℃, 并持续 10 h。

#### 1.3.2 操作条件的选择

经过试验, 在以下的操作条件下仪器可达到较好的分离分析效果和较高的灵敏度。进样量为: 0.6 μL, 其它参数见表 1。

表 1 气相色谱的操作条件

Tab 1 Operating conditions of the instruments

	温度 /℃	入口压力 /MPa	柱后流速 / (mL·min <sup>-1</sup> )
注样器	140	载气 0.3	载气 40
气柱	130	燃气 0.3	燃气 40
检测室	160	助燃气 0.3	助燃气 400

#### 1.3.3 内标物的确定

由于生产工艺基本上不产生乙醇, 且乙醇峰在该柱子上能在合适的位置 (乙醛与丙酮之间) 流出, 与相邻谱峰能较好的分离, 故选择乙醇作为内标物。

#### 1.3.4 标准溶液的配制

##### 1.3.4.1 配样用丁烯醛试剂的浓度标定

因配样用的丁烯醛没有色谱标准试剂, 也没有分析纯试剂, 只有浓度没有准确标明的化学纯试剂, 故采用溴化法 (测定碳碳双键)、盐酸羟胺法 (测定醛基) 与色谱法 (定性判定是否含有乙醛) 3 个方法联合用来标定其浓度。标定结果:  $C_{\text{丁烯醛}} = 89.06\%$ 。

##### 1.3.4.2 配样用丁烯醛试剂密度的测定

用密度计在配制标准溶液时的温度下测定该丁烯醛试剂密度。  $d_{\text{丁烯醛}} = 0.850$  (g/mL)。

#### 1.3.5 标准曲线的制作与内标校正因子的求得

1) 用精 VAC 配制丁烯醛体积分数分别为 0.004, 0.008, 0.015, 0.030, 0.050, 0.10, 0.20, 0.35, 0.50, 0.75, 1.00 的系列标准溶液各 100 mL。

2) 在预先洗净干燥过的 50 mL 容量瓶中加入 0.50 mL 分析纯的无水乙醇作为内标物, 分别用丁烯醛系列标准溶液稀释至刻度, 摇匀。

3) 将配有内标物的丁烯醛系列标准溶液各进样三针, 进样量 0.6 μL。根据色谱图计算出丁烯醛与内标物的峰面积比, 即:  $pA \text{ 比} = A_{\text{丁烯醛}} / A_{\text{内标}}$ 。

4) 以  $pA \text{ 比}$  的平均值为纵坐标, 丁烯醛体积分数为横坐标作图如下:

4) 从图 1 求出标准曲线的斜率  $k = 1.157$ , 已知  $d_{\text{丁烯醛}} = 0.850$  (g/mL),  $C_{\text{丁烯醛}} = 89.06\%$ , 则内标法丁烯醛的重量校正因子由下式求出:

$$f_{\text{丁烯醛}} = (1/k) \times d_{\text{丁烯醛}} \times C_{\text{丁烯醛}} = 0.654 (\%, \text{g/mL})$$

### 1.3.6 样品中丁烯醛含量的测定

#### 1.3.6.1 测定步骤

于 50mL 容量瓶中加入 0.50mL 无水乙醇 (分析纯), 然后用待测样品稀释至刻度, 摇匀, 在与求校正因子相同的操作条件下进行色谱分析. 同时, 测定该温度条件下待测样品溶液的密度. 待测样品为聚乙烯醇生产过程中各段物料, 即合成加入的醋酸 (HAC)、三循环液、精馏一塔加料、二塔釜出、五塔中采、聚合的进料 VAC 等等几十个样品. 典型色谱图如图 2 表示了合成三循环液 VAC 样品的测试结果.

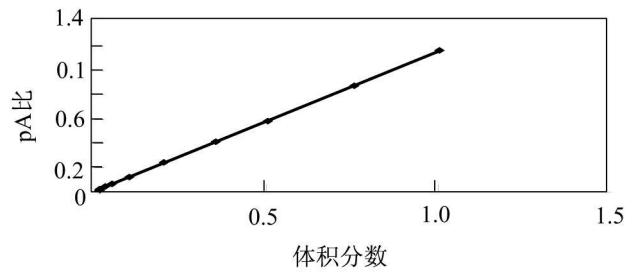


图1 pA比—体积分数图

Fig.1 PA comparison—volume fraction

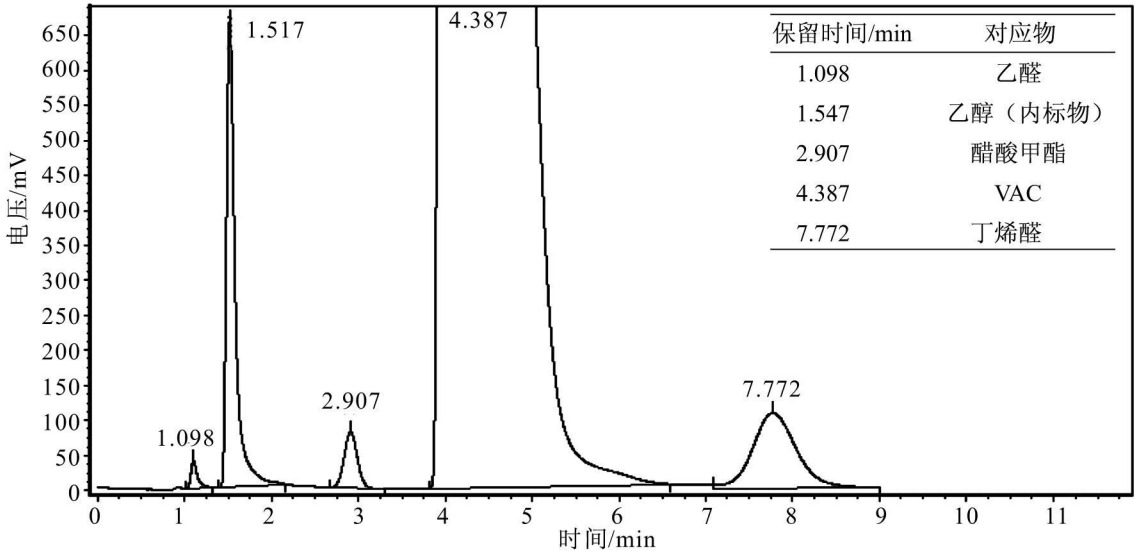


图2 VAC样品典型谱图

Fig.2 Gas chromatogram of VAC

#### 1.3.6.2 计算公式<sup>[3]</sup>:

$$W_{\text{丁烯醛}} = \text{pA 比} \times f_{\text{丁烯醛}} / d_{\text{样品}}$$

其中:  $W_{\text{丁烯醛}}$  —— 样品中丁烯醛的质量分数;

pA 比 —— 丁烯醛的峰面积与乙醇 (内标物) 的峰面积之比;

$f_{\text{丁烯醛}}$  —— 丁烯醛的重量校正因子 (%. g/mL);

$d_{\text{样品}}$  —— 样品的密度 (g/mL).

## 2 讨论

### 2.1 色谱担体的选择

作为固定相的 402 有机担体是一种由二乙烯基苯与乙基乙烯基苯共聚而成的高分子多孔微球, 它本身既是色谱载体又是固定液, 选择它作为固定相是基于下面几个特点: ①稳定性、耐腐蚀性较好, 在使用温度下无流失现象; ②混合物样品在此固定相上基本按照分子量从小到大的顺序流出. 当然, 组份的沸点及极性对其流出顺序亦产生一定的影响. ③极性和非极性化合物在此固定相上流出时, 它们的色谱峰型一般都较对称, 故可用于此两类化合物的分析. ④所承检的分析样品中的所有组分, 在该仪器条件下基本上都能在较短时间内流出色谱柱, 有利于快速分析.

### 2.2 数据评价

#### 2.2.1 仪器对丁烯醛的检测限<sup>[4]</sup>

##### ①检测器噪声 (N) 测定

在正常操作条件下, 不进样, 采集基线谱图, 测定噪声, 测定结果:  $N = 70 \mu\text{V}$

## ②检测器对丁烯醛灵敏度(S)测定

进丁烯醛含量为 1.02% (VAC 配制), 密度为 0.935 g/mL 的样品 0.6  $\mu$ L, 所得谱图见图 3.

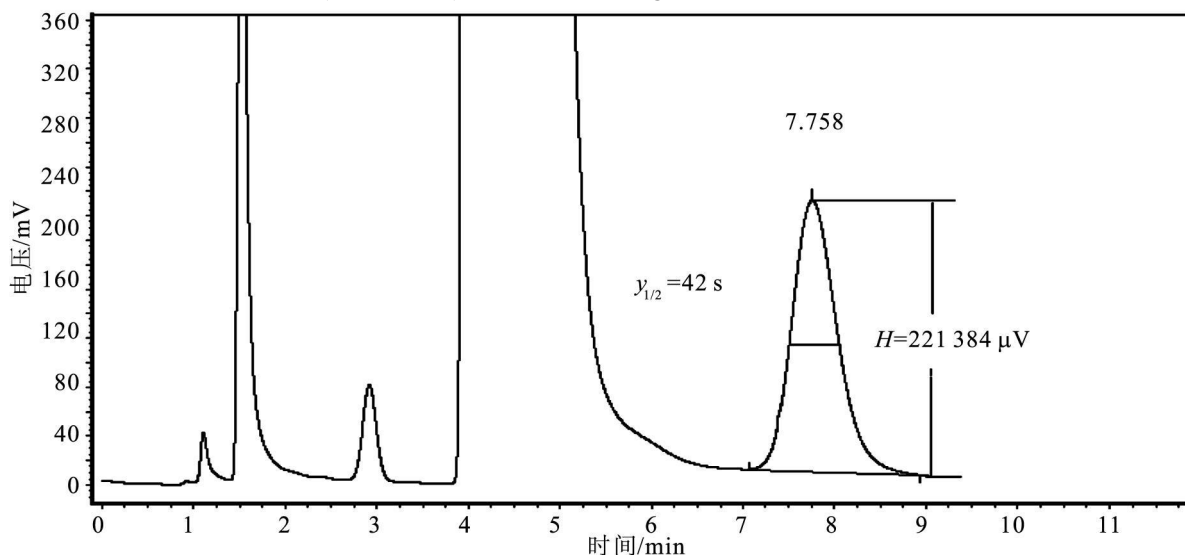


图3 丁烯醛含量为1.02%的VAC样品色谱图

Fig.3 Gas chromatogram of VAC(the Crotonaldehyde content is 1.02%)

进入检测器的液体中丁烯醛总质量为  $W$  (g), 则

$$W = 0.6 \times 10^{-3} \times 0.935 \times 1.02\% = 5.61 \times 10^{-6} \text{ (g)}$$

从图 3 中可知: 峰高  $h = 221.384 \mu\text{V}$ ; 半峰宽  $Y_{1/2} = 42 \text{ s}$  所以

$$\text{灵敏度 } S = (h \times Y_{1/2}) / W = (221.384 \times 42) / (5.61 \times 10^{-6}) = 1.66 \times 10^{12} \text{ (}\mu\text{V} \cdot \text{s/g)}$$

## ③仪器对丁烯醛的检测限(D)的计算<sup>[5]</sup>

$$D = 3N / S = 3 \times 70 / (1.66 \times 10^{12}) = 1.27 \times 10^{-10} \text{ (g/s)}$$

### 2.2.2 测定方法的重复性

分别将丁烯醛含量一定的同一样品连续进样 5 次, 测定浓度分别为 0.492%, 0.500%, 0.501%, 0.502%, 0.496%, 平均浓度为 0.498%, 标准偏差为 0.004, 可见, 本方法重复性较好。

### 2.2.3 加标回收率测定

进行回收率实验, 标准加入量在 0.256%, 0.692%, 1.422% 时回收率分别为 97.7%, 98.1%, 98.1%, 可见本方法的准确性能满足分析测定要求。

## 3 结论

1) 通过实验对色谱柱的制备、操作条件的选择、内标物的确定、标准曲线的制作与校正因子的求得等方面进行了较为详细的研究, 找到适用于生产实际的快捷检测方法;

2) 探讨了色谱担体的选择、仪器对丁烯醛的检测限等因素的影响, 对该方法的重复性与准确性进行了评价, 结果表明, 用该方法获得的数据可靠, 可应用于生产实际。

3) 方法自 2006 年 11 月投入应用于聚乙烯醇实际生产过程以来, 取得了较好的效果。

4) 从色谱图可以看出, HAC 及 VAC 峰存在着一定程度的拖尾, 对丁烯醛峰有一定的影响, 说明该方法仍需进一步完善。

## 参考文献:

- [1] 刘颖隆, 罗顺怡, 汤宏伟. 聚乙烯醇、维纶工业数据手册 [M]. 北京: 中国化纤工业协会出版, 1998: 64-65.
- [2] 吉林化学工业公司设计院. 聚乙烯醇生产工艺 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1975: 174-176.
- [3] 北京有机化工厂. 聚乙烯醇生产器械分析操作规程 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1970.
- [4] 庞增义, 李洪盛. 气相色谱仪及其运用 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1989: 159-165.
- [5] 朱明华. 仪器分析 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 44-45.