

# 用毛细管色谱法测定丙烯腈及其合成过程的副产物

吕兆萍

刘长欣

(山东省建材设计研究院,济南 250022) (山东建材学院应化系,济南 250022)

**摘要** 用毛细管色谱内标定量法,同时测定丙烯腈及其合成过程的副产物,此法快捷、方便、具有较高的准确度。

**关键词** 毛细管色谱内标定量 丙烯腈 副产物 柱温

采用丙烯氨氧化法合成丙烯腈<sup>[1]</sup>,在生成丙烯腈的同时,还有一些副产物如乙腈、丙烯醛、丙烯酸、一氧化碳、二氧化碳等生成。丙烯腈及其合成过程的副产物的分析方法<sup>[2]</sup>主要有极谱法、光谱法、色谱法,其中固定相色谱法最为常见,而该方法的主要缺点是使用一段时间后保留值改变、分离度下降,而且分析时间过长。为此,本实验采用毛细管色谱内标定量法(FFAP)<sup>[3]</sup>来测定反应主要产物丙烯腈,同时也测定乙腈、丙烯醛、丙烯酸等,提高了丙烯腈分析的灵敏度和准确度,是一种比较好的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

气相色谱仪:HP 5890 II型,配置 FID 检测器和 3395 B 积分仪;

丙烯腈、乙腈、丁酮、丙烯酸、丙烯醛:G.R 试剂。

### 1.2 样品制备

反应馏出物用酸溶液和蒸馏水吸收,将吸收液全部倒入 2000 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,混匀并移取 10 mL 至 250 mL 容量瓶中,加入 30 mL 丁酮混匀,待用。未吸收的尾气中含有 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 等,可另行分析。

### 1.3 分析条件

色谱柱:OV - 1 弹性石英毛细管柱,50 m × 0.25 mm(i.d.) × 0.20 μm;

预柱:15 m × 0.25 mm(i.d.),内径壁经去活处理,内壁与分析柱间通过玻璃压头联接(press-fit)并用聚酰亚胺固定,纯度大于 99.995%;

柱温:初温 45℃,保持 7 min,然后以 29℃/min 连续升温至 190℃,保持 8 min;测定其保留值;

载气:氮气,流速 1 mL/min,分流比 50:1;

进样量:0.6 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 柱温的选择

柱温是气相色谱中最重要的操作参数。当色谱

柱初始温度为 45℃ 时,丙烯腈、乙腈保留时间长,但分离效果好;另外,在此温度下,固定相流失少;可避免热不稳定的丙烯腈及其合成副产物分解。当柱温在 45℃ 以下时,柱效大大降低。采用程序升温基线飘移小,可防止丙烯酸拖尾,同时缩短分析时间。终点温度控制在 190℃,确保被分析成分充分汽化,避免色谱柱固定相的损坏。

### 2.2 标准曲线的制作

配制 5 份浓度不同的标准系列溶液。按分析条件测出不同浓度标准溶液的保留值,用最小二乘法求出线性回归方程:  $Y = 1.48 \times 10^5 X - 49.7$ ,  $r = 0.9996$  ( $n = 6$ )。在 0.00357 ~ 0.00358 mg/mL 浓度范围内线性关系良好。最低检出限浓度为 0.00132 mg/mL。所得丁酮标准品色谱图见图 1a。

### 2.3 样品测定

吸取样品吸收液 0.6 μL 进样,由不同化合物溶液对保留值的影响,测出各样品的保留值,试样中各种成分的色谱图见图 1 b。用内标法求出试样中各种成分的含量,结果见表 1。

表 1 丙烯腈及其副产物的测定值

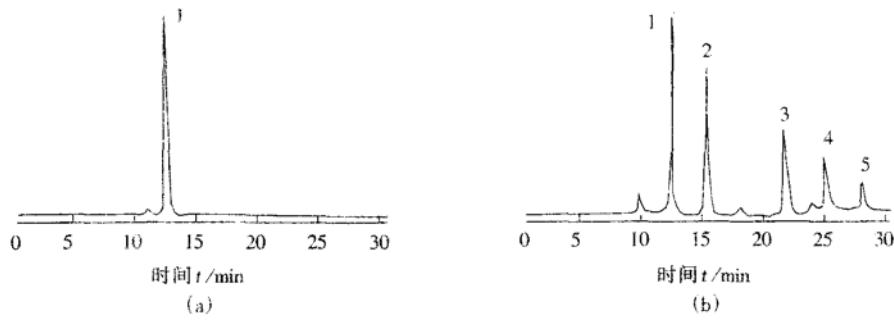
被测物	含量/mg·(100 g) <sup>-1</sup>	CV/%	回收率/%
丙烯腈	299.2 298.6 297.1	1.08	98.4 ± 0.70
乙腈	26.2 26.8 25.9	0.55	97.6 ± 0.35
丙烯醛	21.1 21.0 21.2	1.00	98.9 ± 0.67
丙烯酸	12.3 11.8 11.2	0.54	99.2 ± 0.43

### 2.4 回收率试验

在试样吸取液中加入一定量的丙烯腈、乙腈、丙烯醛、丙烯酸标准品,每种标样平行测定 3 次,算得各成分的回收率及标准偏差见表 1。

## 3 结论

采用毛细管内标法测定丙烯腈及其合成副产物的结果表明,数据重复性好,回收率高;采用石英毛



a-内标物 b-内标物加样品  
1-丁酮; 2-丙烯腈; 3-乙腈; 4-丙烯醛; 5-丙烯酸

细管柱在低温下测定，对进样没有太高的要求，适合操作人员常规分析，是一种较为理想的分析方法。

2 刘啸天.分析化学.北京:高等教育出版社,1995.366  
3 高嵒玉.色谱法在精细化工中的应用.北京:中国化工出版社,  
1992.14

参 考 文 献

- <sup>1</sup> 新传明, 等.丙烯腈的合成.新技术新工艺, 1998, 25(1):64

## DETERMINATION OF ACRYLONITRILE AND ITS BY-PRODUCTS BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

Liu Zhaoping

(Building Materials Design Institute of Shandong Province, Jinan 250022)

Liu Changxin

(Department of Applied Chemistry, Shandong Institute of Building Materials Industry, Jinan 250022)

**ABSTRACT** The method of capillary gas chromatography was used to determine acrylonitrile and its by-products. The method is simple and rapid and shows satisfactory selectivity and repeatability.

**KEYWORDS** interal identified quantitative using capillary gas chromatography, acrylonitrile, by-product, column temperature

(上接第 11 页)

细管色谱技术定量( $n = 5$ , S. D. = 0.03)测定本样品中黄芩甙的含量为 37.5 mg/mL。

3 结论

本项研究工作表明：胶束电动毛细管色谱技术完全可以应用于由草药的定性和定量分析。

参 考 文 献

- Hsu, H.Y. et al. Chinese Materia Medica-a Concise Guide. Taipei: Medo.

- m Drug Press, 1984, 120

  - 2 丁黎,等.高效毛细管电泳在中药分析中的应用.药学进展,1995, 15(2):78
  - 3 刘志松,等.高效毛细管电泳在药物分析中的应用.色谱,1996, 14(5):364
  - 4 安登魁,等.药物分析.分析实验室,1994, 13(2):83
  - 5 傅小芸,等.用毛细管电泳法对某些药物的分离试验.分析化学, 1994, 20(5):524

## STUDY ON MAJOR FLAVONOIDS IN CRUDE SCUTELLARIAE RADIX BY MICELLAR ELECTROKINETIC CAPILLARY CHROMATOGRAPHY

Qi Li, Zou Rong, Wang Yafen, Zhu Yichuan

( Beijing New Technology Application Institute 100035 )

**ABSTRACT** A method of micellar electrokinetic capillary electrophoresis for determining the six flavonoids in scutellariae radix, i.e., baicalin, baicalein, wogonin 7-O-glucuronide, wogonin, oroxylin A-7-O-glucuronide and oroxylin A, was developed. A buffer solution (pH 7.24) was composed of 20 mmol/L sodium dodecyl sulphate (SDS), 20 mmol/L sodium dihydrogenphosphate and 25 mmol/L sodium borate was found to be the most suitable electrolyte for the separation. The contents of the six flavonoids in crude scutellariae radix could easily be determined within about 15 min. On-column UV (254 nm) monitoring allowed quantity determination of baicalin. The effects of pH, surfactant concentration and applied voltage on the migration behavior of the solutes were studied.

**KEYWORDS** micellar electrokinetic capillary chromatography(MECC), flavonoids, *scutellariae radix*