

丙烯酶催化氧化制环氧丙烷反应产物的气相色谱分析

易淑云

(中国科学院兰州化学物理研究所, 730000)

近年来, 生物技术在石油化工中的应用引起了人们的极大兴趣⁽¹⁾。很多有机化工产品都可由生物化学方法生产。生物催化法与化学催化法相比具有反应条件温和、选择性高等优点。在某些合成步骤比较复杂的精细化工产品的生产中, 生物催化将逐步取代化学催化法。环氧丙烷是一种重要的精细化工原料。采用酶催化氧化方法从丙烯制取环氧丙烷已引起人们的广泛注意⁽²⁻⁴⁾。本文选择不同担体制备的填充色谱柱, 在不同的检测器上进行考察, 建立了丙烯酶催化氧化制环氧丙烷及卤代醇的反应产物气相色谱分析测试方法。

实验方法

(一) 主要仪器: 上分厂 103 型气相色谱仪, 日本岛津 CR-2AX 微处理机。

(二) 试剂: 丙烯系兰化公司聚合级产品, 纯度为 99.96%; 环氧丙烷和氯丙醇系上海试剂厂产品, 色谱纯; 溴丙醇系自己合成, 光谱鉴定符合色谱纯要求。

(三) 标样和样品制备:

1. 配制浓度为 8.3×10^{-3} mg/ml 环氧丙烷作外标。样品: 吸取甲烷氧化菌液 1—2 ml, 离心后取上清液 1—2 μ l 分析。

2. 配制浓度为 0.41 mg/ml 正己醇作内标。取 1 ml 菌液加到 4 ml 氯过氧化酶的反应液中摇匀待 10 分钟后, 进 1 μ l 样分析。

结果和讨论

(一) 色谱柱的选择: 选择 Porapak-QS 柱 (柱 I) 用 TCD 检测低碳烃、水及环氧丙烷等 (图 1)。从图 1 可看出柱 I 对丙烯和环氧丙烷及其他可能存在的组分的分离较为理想, 但对卤代醇的分离时间周期较长, 峰形拖尾, 影响定量。选择 7% Tween-80/Chromosorb W 柱 (柱 II) 用不同的

柱温, FID 检测, 分别进不同条件的酶催化反应样。实验表明, 采用柱 II 十分钟内便能得到满意的分离结果 (图 2、3)

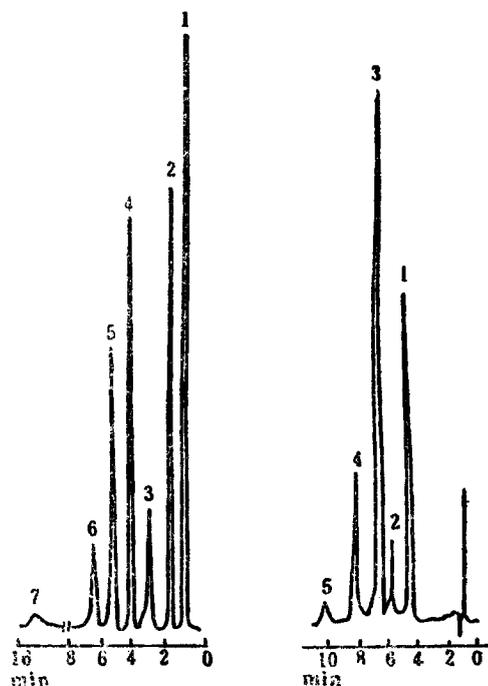


图 1 低碳烃分离图

1. 一氧化碳, 2. 乙烯, 3. 水, 4. 丙烯, 5. 甲醇, 6. 环氧乙烷, 7. 环氧丙烷。色谱条件: 柱 I 2m \times 3mm, 柱温 110 $^{\circ}$ C; TCD 检测; H₂ 流速 50 ml/min; 进样 0.2 ml。注: 1, 2 号峰的低速 8 mm/min, 其它峰均为 4 mm/min。

图 2 卤代醇分离图

1, 1-氯丙醇-2, 2, 1-氯丙醇-1, 3. 内标, 4. 1-溴丙醇-2, 5. 1-溴丙醇-1。色谱条件: 柱 II 2m \times 3mm; 柱温 115 $^{\circ}$ C; FID 200 $^{\circ}$ C 检测; N₂: 流速 40 ml/min; 进样 1 μ l。

(二) 定性和定量

1. 纯样用不同极性双柱定性。
2. 利用减除组分(5)的方法定性。
3. 采用柱 I, TCD 检测, 内标法定量, 以甲

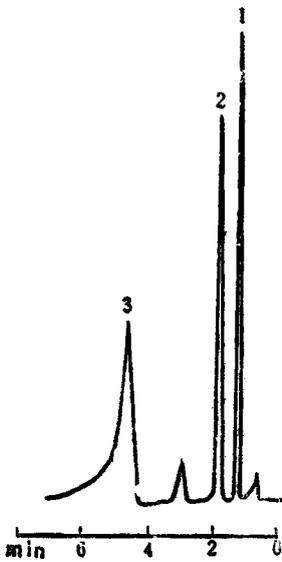


图3 环氧丙烷分离图

1. 丙烯, 2. 环氧丙烷, 3. 水, 色谱条件:
柱 I 2m×3mm, 柱温65—80℃, FID150℃
检测, N₂流速40—45ml/min, 进样1—2μl.

醇为内标, 从文献(6)中查得部分校正因子作参考(表1)。

4. 采用柱 I, FID检测, 丙烯和环氧丙烷配接近产物浓度的标样, 进行定量计算, 对于卤代醇, 用正己醇为内标, 求出卤代醇对正己醇的相对校正因子(表2), 定量计算卤代醇的含量。

为验证方法的可靠性, 我们配制一组已知浓度的混合样, 进行定量分析比较(表3)。

对于卤代醇的分析, 目前大多采用毛细管柱, ECD检测。对于在同一填充柱上能分离酶催化反应水溶液的环氧化合物和卤代醇的分析方法尚未见报道, 我们采用上述柱子对反应溶液的分离取得满意结果。色谱峰无拖尾现象, 且重现性良好, 为丙烯酶催化分析提供了快速、准确的方法。其寿命可达8个月以上。

在选定条件下, 环氧丙烷最小检测量为10⁻⁷ mg/ml, 卤代醇最小检测量为10⁻⁸ mg/ml, 采用ECD检测卤代醇有更高的灵敏度, 但使用EID检测更为方便, 适合卤代醇及环氧丙烷和丙烯的测定。

表1 化合物的保留值和相对校正因子

组 分	保留时间	相对保留值	相对校正因子 (重量)	组 分	保留时间	相对保留值	相对校正因子 (重量)
一氧化碳	0.2	0.17	0.87	丙 烯	3.21	0.76	0.98
二氧化碳	1.03	0.24	0.89	甲 醇	4.25	1.00	1.00
乙 烯	1.33	0.31	0.97	环氧乙烷	6.21	1.46	1.20
水	2.13	0.50	1.06	环氧丙烷	14.50	3.41	1.28

表2 不同浓度的卤代醇相对校正因子

样 号	组 分	浓 度 mg/100ml	相对校正因子 (重量)	平均 f 值	组 分	浓 度 mg/100ml	相对校正因子 (重量)	平均
1	1-氯丙醇-2	15.99	2.30	2.46	1-溴丙醇-2	11.97	5.25	5.00
2	1-氯丙醇-2	38.94	2.37		1-溴丙醇-2	29.45	5.00	
3	1-氯丙醇-2	8.60	2.79		1-溴丙醇-2	84.70	5.21	
4	1-氯丙醇-2	52.08	2.40		1-溴丙醇-2	48.60	4.86	
1	1-氯丙醇-1	6.38	2.82	3.13	1-溴丙醇-1	3.03	6.40	6.15
2	1-氯丙醇-1	15.56	3.10		1-溴丙醇-1	7.45	6.20	
3	1-氯丙醇-1	3.40	3.35		1-溴丙醇-1	21.50	5.96	
4	1-氯丙醇-1	12.82	3.6		1-溴丙醇-1	12.30	6.04	

表3 定量测定重现性

样 号	组 分	已知值mg/100ml	实测值 \bar{X} mg/100ml	标准偏差	相对偏差%
001	1-氯丙醇-2	15.90	16.21	0.45	2.78
001	1-氯丙醇-1	6.37	6.43	0.24	3.73
001	1-溴丙醇-2	11.9	11.34	0.33	2.91
002	-溴丙醇-1	7.45	7.50	0.21	2.80

X为7次测定平均值

致谢 本工作在李树本同志指导下进行。部分纯样和样品由官照阳、宁治中、王时征同志提供，在此表示感谢。

参 考 文 献

- (1) 姚逸民, 石油化工, (5), 301(1983).
- (2) J. A. M. de Bont, Enzyme Microb. Technol., 5, 55(1983).
- (3) United States Patent 4,247,641 Jan. 27, 1981.
- (4) United States Patent 4,584,723 Aug. 18, 1981.
- (5) M. Beroza, M. N. Inscor, "Ancillary Techniques of Gas Chromatography", Ed. L. S. Ettre, W. H. McFadden, John Wiley & Sons, New York, P.125, 1969.
- (6) W. A. Dietz, J. Gas Chromatogr., 5(2), 63 (1967).

(收稿日期: 1999年4月27日)

Gas Chromatographic Analysis of Reactive Products in Enzymic Oxidation of Propylene to Propane Epoxide
Yi Shuyun, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, 730000

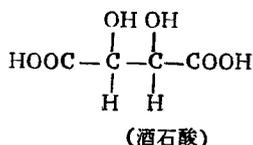
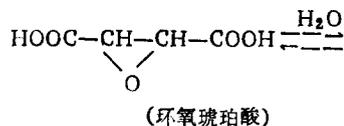
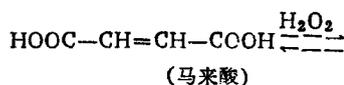
Packed chromatographic columns and TCD and FID detectors were used for selection of chromatographic conditions of different reactive products in gas chromatographic analysis of reactive products—propane epoxide and halogenated alcohol prepared by enzymic catalytic oxidation of propylene. Low carbon hydrocarbon water and propane epoxide were detected by TCD on Parapak-QS (column I). Propane epoxide and halogenated alcohol were detected by FID on Tween-80 column (column II). The minimum detectable concentrations of propane epoxide and halogenated alcohol were 10^{-4} — 10^{-5} mg/ml and 10^{-1} — 10^{-2} mg/ml respectively. The method is satisfactory and more convenient than that with ECD.

酒石酸合成液中有机的双检测器离子色谱法测定及计算

徐小马 苏丽明 尤大衡

(华东化工学院分析测试中心, 上海, 200237)

以马来酸为原料双氧水法合成酒石酸的反应历程如下:



为寻找其最佳工艺条件, 须及时分析在各种反应条件下各组分的变化及可能产生的副反应。作者曾用电位滴定计算分析法(1)同时测定合成液中的上述反应式中的三种有机酸(分析一个样品需20min), 在某些情况下易受副反应产物的干扰。本文探讨了HPICE法分离、检测酒石酸合成液中各有机酸的条件, 提出用电导、紫外双检测器法计算处理解决

难分离物质对(马来酸/环氧琥珀酸)定量分析问题。该法与电位滴定计算法相比, 分析速度提高了约一倍, 且基本不受副反应产物的干扰。

实 验 部 分

(一) 仪器、柱和试剂 Dionex2010i 离子色谱仪, HPICE-ASI分离柱, Ag⁺型抑制柱。酒石酸、马来酸均为分析纯, 环氧琥珀酸钙参照文献(2)制备。

(二) 色谱条件 淋洗液 0.001mol/LHCl; 流速0.8ml/min, 进样量: 50μl; 检测方法: 电导(10μs)和紫外光度(254nm); 纸速: 0.5cm/min。

(三) 实验步骤 样品稀释2500~5000倍直接进样, 色谱分离液先流经紫外检测器记录马来酸色谱峰, 然后经Ag⁺型抑制柱流经电导检测器记录酒石酸和马来酸与环氧琥珀酸叠加色谱峰。其标准色谱图如图1所示。

(四) 定量分析及计算 各组分面积确定为: 酒石酸峰面积=A_t, 马来酸峰面积=A_c·S; 环氧