

应用实例

气相色谱法测定酯化反应液中的 甲基丙烯酸甲酯及甲醇

吴才玉

(镇江师范专科学校 镇江 212003)

曾崇余*

(南京化工大学 南京 210009)

提 要 用正庚烷作内标物, 10% PEG20M + 1% NaOH/酸洗201红色担体作固定相, 氢焰检测, 对酯化反应液中的甲基丙烯酸甲酯(MMA)及甲醇进行定量分析。测得 MMA 和 MeOH 的校正因子分别为1.65和4.10, 其相对误差分别小于1.5%和2.5%。方法便捷、可靠, 值得推广应用。

关键词 气相色谱法, 酯化反应, 甲基丙烯酸甲酯

分类号 O658/O621

1 前言

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是重要的化工原料, 多采用丙酮氰醇法生产^[1]。但在关键的酯化工段, 对于反应生成的 MMA, 长期以来缺乏有效的分析方法。国内曾用溴化法^[2], 不仅繁琐而且可靠性差, 国外报道过气相色谱法^[3], 又难以照搬。本文建立的分析方法用于测定酯化液中 MMA 和甲醇的含量, 具有快速、准确的优点。在相关的研究中应用^[4], 结果满意。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

GC-103型气相色谱仪(上海分析仪器厂), 氢焰检测器, CDMC-1B型色谱数据处理机。

甲醇、正庚烷均为色谱纯, MMA 标准样自制(由 CP 级 MMA 提纯而得)。

2.2 固定液选择

生产中对成品 MMA 分析是以邻苯二甲酸二壬酯、聚乙二醇(PEG)20M 及磷酸的混合物作为固定液^[2], 但它难以分离酯化后的中间产品; 只用 PEG 20M, 拖尾严重; 而用 PEG 20M 和 NaOH 作固定液时, 较为理想。

2.3 色谱条件

不锈钢柱: 10% PEG 20M + 1% NaOH/酸洗201红色担体(60~80目), 4m × 2.5mm; 柱温100℃, 检测器140℃, 汽化室190℃; 载气(N₂)流速27mL/min。在上述色谱条件下, 各组分的保留时间(m_{in}): 正庚

烷为0.94, 甲醇为1.60, 二噁烷杂质为2.10, MMA 为2.55, 二噁烷为3.5。色谱图见图1。

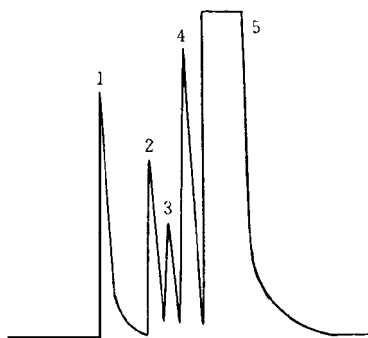


图1 酯化样品色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of esterified sample

1. 正庚烷(*n*-heptane), 2. MeOH, 3. 二噁烷杂质(impurity in dioxane), 4. MMA, 5. 二噁烷(dioxane)。

3 结果与讨论

3.1 校正因子测定

我们用正庚烷作内标物来定量。配制由正庚烷、MMA 和 MeOH 组成的标准溶液, 用二噁烷稀释后进样分析, 得表1。

由表1我们得到 MMA、MeOH 的校正因子分别为1.65和4.10。

3.2 准确度检验

准确称取 MMA、MeOH、水、硫酸等, 模拟酯化

* 本文收稿日期: 1996-01-12, 修回日期: 1996-03-09

反应液配制标准溶液, 用二噁烷稀释后加入草酸钾溶液中和除去硫酸, 加入内标分析, 结果见表2。

由表2看出, MMA 的相对误差小于1.5%, RSD 为1.02%, 准确度较好, MeOH 相对误差小于2.5%, RSD 为1.54%。

本法用于分析酯化反应液中的 MMA 和 MeOH 含量, 具有操作简便、分析速度快以及定量精度高的优点, 它可以跟踪合成 MMA 时的反应过程, 便于生产中控, 有一定的参考价值。

表1 MMA、MeOH 校正因子的测定

Table 1 Measurement of MMA and methanol correction factors

No.	正庚烷 <i>n</i> -Heptane (g)	MMA (g)	MeOH (g)	f_{MMA}	\bar{f}_{MMA}	f_{MeOH}	\bar{f}_{MeOH}
1	0.06824	0.06437	0.34842	1.649		4.242	
2	0.06886	0.09211	0.30047	1.635		4.207	
3	0.06795	0.18768	0.25143	1.657	1.65	4.008	4.10
4	0.06858	0.28549	0.18291	1.646		4.018	
5	0.06783	0.35473	0.10886	1.663		4.025	

表2 准确度检验

Table 2 Accuracy test

No.	MMA					MeOH				
	标准样 standard ($W_t\%$)	测定值 found ($W_t\%$)	相对误差 relative error(%)	回收率 recovery	RSD (%)	标准样 standard ($W_t\%$)	测定值 found ($W_t\%$)	相对误差 relative error(%)	回收率 recovery	RSD (%)
1	2.04	2.07	1.47	101.47		4.94	5.06	2.43	102.43	
2	7.91	7.82	-1.14	98.86		10.08	10.05	-0.30	99.70	
3	13.87	13.81	-0.43	99.57	1.02	18.98	18.77	-1.11	98.89	1.54
4	20.36	20.53	0.83	100.83		24.83	25.08	1.01	101.01	
5	30.04	29.76	-0.93	99.07		35.12	34.45	-1.91	98.09	

参 考 文 献

- 1 曾崇余, 李 山, 吴才玉. 江苏化工, 1987; (1): 8
- 2 上海珊瑚化工厂. 有机玻璃. 上海: 上海人民出版社,

- 1975: 98
- 3 Balak J, Czech Pat. 204426, 1980
- 4 吴才玉, 曾崇余, 张有衡. 南京化工学院学报, 1988; 10 (2): 73

Gas Chromatographic Analysis of Methyl Methacrylate and Methanol in Its Esterification Mixture

Wu Caiyu

(Zhenjiang Teachers College, Zhenjiang, 212003)

Zeng Chongyu

(Nanjing Univ. of Chem. Tech., Nanjing, 210009)

Abstract A fast, simple and accurate gas chromatographic method is established for determining the content of methyl methacrylate (MMA) and methanol in the esterification mixture of methacrylic acid with methanol in the presence of sulfuric acid. In the measurement, polyethylene glycol-20M/sodium hydroxide was adopted as liquid phase, coated on the acid-washed 201 pink support. *n*-Heptane was used as the internal standard and the correction factors of MMA and methanol obtained were 1.65 and 4.10, respectively. It is significant for this method to be used to control MMA production by acetone cyanohydrin method and to improve the production technology.

Key words gas chromatography, esterification, methyl methacrylate