

# 聚丙烯酸高碳醇酯侧链烷基碳数的 HPLC 法测定

徐海红 李春漫

(中国石油管道科技研究中心 河北廊坊 065000)

**摘要** 本文用液相色谱法测定聚丙烯酸高碳醇酯的侧链碳数分布,聚丙烯酸酯在醇溶液中水解后,用热甲醇分离水解产物中的醇。这些长链醇用高锰酸钾和硫酸氧化后成为长链脂肪酸,又在三乙胺溶液中被溴苯乙酮衍生化,用液相色谱法测定衍生物。

**关键词** 液相色谱 聚丙烯酸酯 碳数分布

聚丙烯酸高碳醇酯是常用的原油管道输送降凝剂<sup>1</sup>。该聚合物的烷基侧链是与原油中石蜡发生作用的活性部分,其长度及碳数分布决定降凝剂对原油的感受性<sup>2</sup>。

使用核磁共振氢谱图法测定丙烯酸高碳醇酯聚合物的烷基侧链,仅能测出其平均碳数,无法确定侧链中各碳数的分布,且因降凝剂中的烃类溶剂很难被分离干净,从而测量的结果往往偏高,该方法具有局限性。

由于高效液相色谱法(HPLC)在高效分离和高灵敏度检测上独具优势,因而在脂肪酸混合物的色谱分析方面得到广泛利用<sup>3~5</sup>。本文在此基础上,建立一套方法,采用水解、氧化的手段将聚丙烯酸高碳醇酯烷基侧链转变为高级脂肪酸,再用 $\alpha$ -溴苯乙酮将其衍生化,形成紫外吸收极强的苯乙酮酯,实现色谱分离计算,测定某降凝剂的侧链烷基构成。该方法简便、准确,结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

HP-1050 高效液相色谱仪(美国惠普):配有紫外-可见检测器;色谱柱:100×4.6 mm, CDS Hypersil C18 柱(美国惠普),填料粒径 5 $\mu$ m。

十六酸、二十酸、二十二酸、二十四酸、 $\alpha$ -溴苯乙酮等,为进口试剂,色谱纯,其余均为国产试剂,分析纯。

丙酮用氯化钙干燥除水后,进行蒸馏; $\alpha$ -溴苯乙酮,配成 1.2 mg/mL 丙酮溶液,三乙胺蒸馏后,配成 1.0 mg/mL 丙酮溶液,低温储存。

### 1.2 操作步骤

**1.2.1 聚合物水解与氧化** 取某聚丙烯酸高碳醇酯样品 5 g,放入 NaOH 的水溶液中,再加入少许

甲醇。加热至沸,水解 2h。冷却,过滤。用甲醇提取水解所得高碳醇。

将水解产物与高锰酸钾、硫酸溶液混合,在水浴上加热氧化 1 h,冷却,用乙醚提取出白色产物脂肪酸。

**1.2.2 氧化产物衍生化** 取白色氧化产物 1 mg,加入 1 mL  $\alpha$ -溴苯乙酮溶液,1 mL 三乙胺溶液,振荡;将混合物静置过夜,反应 8 h 以上。取衍生物进行色谱分析。

**1.2.3 色谱条件** 流动相:乙腈,流速:3 mL/min;检测波长:254 nm;纸速:2 cm<sup>2</sup>/min;环境温度:19℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 绘制关系曲线

将 5 种高级脂肪酸标样等量混合,按上述方法衍生化,进样,得色谱图(见图 1)。将各组分的碳数  $n$  为纵坐标以相应保留因子对数值  $\log k$  为横坐标,绘制关系曲线(见图 2)。实验得出碳数在 16~24 范围内成线形,回归方程为  $\log k = -1.244 + 0.0696n$ ,  $r = 0.999989$ 。

### 2.2 实验结果

实验测定的降凝剂色谱图(见图 3)。百分比法定量,样品的侧链碳数分布(见表 1)。

表 1 聚丙烯酸高碳醇酯降凝剂侧链碳数分布

碳数 $n$	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24
含量%	37.5	11.3	1.4	10.5	3.4	33.8	0.2	2.0

由实验可知,该降凝剂是由丙烯酸与 C17~C24 的高级脂肪醇反应制得的,其中 C18、C20、C22、C24 与标准混合酸的保留时间十分吻合,C17、C19、C21、C23 的保留时间与插入法求得的保留时间一致。

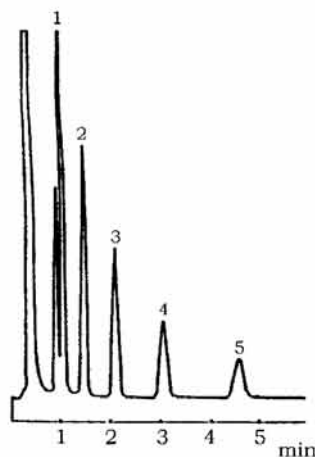


图1 脂肪酸混合标样衍生化产物色谱图

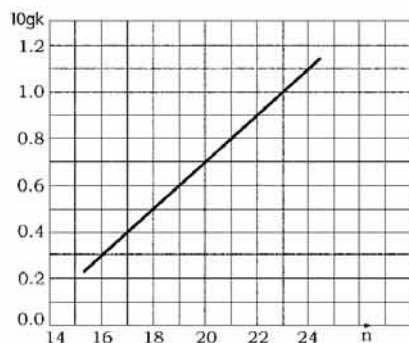
1. C<sub>16:0</sub>酸; 2. C<sub>17:0</sub>酸; 3. C<sub>20:0</sub>酸; 4. C<sub>22:0</sub>酸; 5. C<sub>24:0</sub>酸

图2 碳数与容量因子的关系

### 3 结论

利用聚丙烯酸高碳醇酯水解-氧化产物的衍生

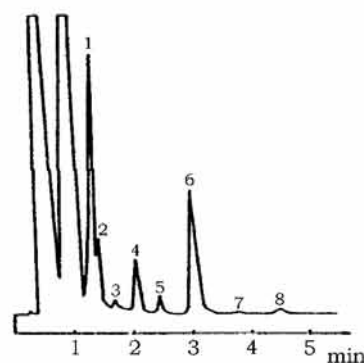


图3 聚丙烯酸高碳醇酯支链衍生化产物色谱图

1. C<sub>17:0</sub>酸; 2. C<sub>18:0</sub>酸; 3. C<sub>19:0</sub>酸; 4. C<sub>20:0</sub>酸;  
5. C<sub>21:0</sub>酸; 6. C<sub>22:0</sub>酸; 7. C<sub>23:0</sub>酸; 8. C<sub>24:0</sub>酸

化而建立的侧链碳数高效液相色谱测定方法,而且还可以获得碳数分布的数据,混合酸衍生物的色谱容量因子与烷基碳数成线性不仅可以获得准确的侧链烷基碳数关系,有利于未知产物的推测。

### 参考文献

- 1 刘同春, 巍强等. 油田地面工程, 1993, 12(6):37~39
- 2 刘同春. 石油学报, 1992, 13(4):121~125
- 3 L R Plitzer, G W Griffin B J Dovy, and J L Laseter  
Anal lett, 1973, 6: 539
- 4 M J Cooper and M W Anders Anal Chem., 1974, 46:1849
- 5 R E Borch; Anal chem., 1975, 47:2438

## Determination of branched carbon number distribution of polyacrylate by HPLC

Xu Hailong Li Chunman

(PetroChina Company limited R&amp;D Center of Petrochina Pipeline Company Hebei Langfang 065000)

**Abstract** This paper deals with the determination of branched carbon number distribution of polyacrylate by liquid chromatography after hydrolyzing the polyacrylate in basic alcohol solution. The products of hydrolysis are alcohols which can be separated by hot methanol. The long chain alcohols are oxidized in potassium permanganate and sulfuric acid. The long chain fatty acids thus obtained are derivatized by phenacyl bromide in triethylamine solution. The derivatives were determined by liquid chromatography.

**Key words** Liquid chromatography Polyacrylate Carbon number distribution

(上接第 33 页)

## Determining the contents of K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, B, S, P in leaves of flowers by ICP-AES

Wu Yueying

(Central Laboratory of Nankai University Tianjin 300071)

**Abstract** The contents of K, Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, B, S, P in Leaves of Flowers were determined by using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. The results were satisfied.

**Key words** Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Leaves of Flowers