

二异丙基酮定性定量方法的研究

Study of Qualitative and Quantitative Methods for Di-isopropyl Ketone

赵红/ZHAO Hong, 李静宇/LI Jing-yu, 韩东敏/HAN Dong-min

吉林石化公司化肥厂, 吉林吉林 132021

Fertilizer Factory of Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, Jilin Province, China

[摘要] 采用色谱-质谱联用技术对酸-酸化反应制得的二异丙基酮化冷凝液进行系统的定性,并且在色谱仪上利用外标法和面积归一化法对主要组分进行定量方法的比较,得到较好的定性定量结果。

[关键词] 二异丙基酮;定性定量;色谱-质谱联用

[中图分类号] TQ224.22

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)11-0026-03

Abstract: The qualitative determination was done by GC/MS (gas chromatography/mass spectrometry) systematically for ketonization condensate of Di-isopropyl ketone made from acid-acid reaction. And we compared the quantitative method of external standard and area normalization for main components in GC. A good qualitative and quantitative result was obtained.

Key Words: Di-isopropyl ketone; qualitative and quantitative; GC/MS

CLC Number: TQ224.22

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2006)11-0026-03

二异丙基酮是我厂甲丙酮装置的一种重要的副产品,广泛地应用于有机合成、染料中间体的合成以及贵金属和稀有金属的提纯等方面。样品的特点是组分复杂、沸点分布宽、不易分离等。我们利用色谱-质谱联用技术对冷凝液进行了充分的分离,采用美国 NBS 标准谱库对比和质谱解析对每一组分进行了定性,并在色谱仪上用标准样品叠加进一步确认,得到了准确的定性结果,为定量分析奠定了良好的基础。

目前,二异丙基酮控制分析多采用面积归一化法定量。该方法操作简便、易于掌握,且人为误差小,满足中控分析的要求。但因为组分复杂,有些组分分离得不太完全,定量有一定的系统误差。基于这种情况,我们用 GC-9A 色谱仪选择了填充柱的最佳分离条件,分别做出了外标法和面积归一化法的定量结果,并对两种定量方法进行了对比,阐明了各自的优缺点,供同行参考、借鉴。

1 实验部分

1.1 仪器

日本岛津公司的 GC-9A 气相色谱仪;美国惠普公司的 HP5890A/5970B 色谱-质谱

1.2 分析条件

1.2.1 色谱-质谱联用仪的分离条件

色谱柱: HP-5 5%苯基甲基硅酮交联石英;毛细柱 (25 m×0.32 mm×0.52 μm);载气:高纯氮气(99.9995%);柱流量:1.5 ml/min;分流比:40:1;进样量:0.5 μl;柱温:采用程序升温,30°C保持 3 min,以 20°C/min 的速率升温至 150°C保持 3 min;进样器温度:200°C;接口温度:200°C;电离方式:EI;倍增电压:2 000 eV。

1.2.2 气相色谱仪的分析条件

色谱柱: GDX-102 D3×m[(200~280) μm];不锈钢柱;检测

器:热导池检测器;载气:氢气;载气流量:60 ml/min;进样器温度:220°C;检测器温度:180°C;桥流:110 mA;柱温:采用程序升温,160°C保持 5 min,以 20°C/min 的速率升到 220°C,保持 5 min;进样量:2 μl。

2 结果与讨论

2.1 定性结果

2.1.1 定性方法的选择

采用色谱-质谱联用仪,选择不同极性的色谱柱进行分离并进行色谱条件优化,最后在惠普公司的 HP-5 石英毛细柱上得到了很好的分离效果,见图 1。

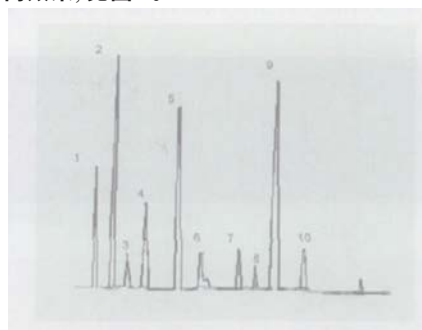


图1 二异丙基酮冷凝液的总离子色谱图

Fig. 1 Total ions chromatogram on ketonization condensate for Di-isopropyl ketone

2.1.2 定性结果的确定

在色谱-质谱联用仪上采用计算机检索和人工谱图解析得到

收稿日期: 2006-08-10

作者简介: 赵红,女,吉林省吉林市合肥路 27 号吉林石化公司化肥厂,工程师,主要从事企业标准的制订、修订工作;

E-mail: xiaocao92@sohu.com

一个初步定性结果, 再在 GC-9A 色谱仪上选择有较好分离的色谱柱和色谱分离条件, 用标准样品叠加法进一步验证, 最终得到了表 1 的定性结果。由此可见, 定性结果是可靠的。

表 1 二异丙基酮冷凝液的定性结果

Tbl. 1 Qualitative result on ketonization condensate for Di-isopropyl ketone

序号	组分	结构式
1	水	H_2O
2	丙酮	$CH_3-C(=O)-CH_3$
3	异丁醛	$CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-H$
4	丁酮	$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$
5	甲基异丙基酮	$CH_3-C(=O)-CH(CH_3)-CH_3$
6	2-戊酮	$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_3$
7	3-己酮	$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3$
8	异丁酸	$CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-OH$
9	二异丙基酮	$CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-CH(CH_3)-CH_3$
10	2-甲基-3-己酮	$CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-CH(CH_3)-CH_3$

2.2 定量结果

定量结果是运用色谱仪在填充柱上得到的, 分离效果如图 2 所示。

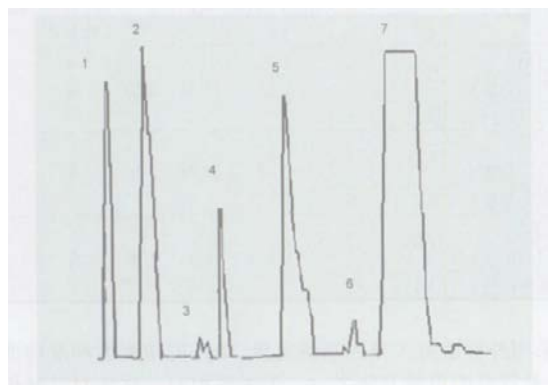


图 2 二异丙基酮冷凝液的色谱图

Fig. 2 Chromatogram on ketonization condensate for Di-isopropyl ketone

2.2.1 定量结果精密度的考查

相对标准偏差是反应数据相对波动大小的参数, 相对标准偏差越小, 数据的精密度越高。表 2 是用面积归一化法对一样品的 5 次测定值, 最大的相对标准偏差是 4.0%; 表 3 是用外标法对

一样品中的 3 种主要组分的 6 次测定值, 最大的相对标准偏差是 0.9%, 可见 2 种方法的精密度都是比较高的。

表 2 二异丙基酮冷凝液面积归一化法结果

Tbl. 2 Result of normalized method on ketonization condensate for Di-isopropyl ketone

组分	实验次数					平均值/%	相对标准偏差/%
w(%)	1	2	3	4	5		
水	10.12	9.95	9.92	9.78	9.75	9.9	1.5
丙酮	22.98	23.05	23.23	23.12	23.19	23.11	0.4
异丁醛	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0
丁酮	3.8	3.85	3.86	3.88	3.85	3.85	0.8
甲丙酮	7.57	7.72	7.78	7.71	7.8	7.72	1.2
异丁酸	0.24	0.25	0.24	0.24	0.26	0.25	4
双基酮	50.62	51.13	51.16	51.08	51.26	51.05	0.5

注: 部分未知组分结果未列出

表 3 二异丙基酮冷凝液外标法定量结果

Tbl. 3 Quantitative result of external standard method on ketonization condensate for Di-isopropyl ketone

组分	实验次数						平均值/%	相对标准偏差/%
w(%)	1	2	3	4	5	6		
丙酮	22.18	22.01	21.93	22.33	21.97	22.29	22.11	0.8
甲丙酮	8.13	8.23	8.17	8.26	8.14	8.25	8.2	0.7
双基酮	53.57	53.33	53.04	53.17	53.33	52.84	53.55	0.9

注: 表中所列为 3 种主要产品。

2.2.2 定量结果准确度的考查

回收率和相对误差都是衡量数据准确度的重要参数。在色谱图 2 中有一些未知峰存在, 所以无法配制和样品组成完全一致的人工模拟样品来检验面积归一化法的准确性。表 4 是用外标法测得的 3 种主要组分的标准样品测定值, 从中可以看出: 样品回收率都在 99.0%~101.0% 之间, 测定结果的平均值相对于标准样品的相对误差 $\leq 0.2\%$, 可见该方法的准确度是可靠的。

表 4 外标法测定标准样品的定量结果

Tbl. 4 Quantitative result of external standard method on determination for standard sample

组分	实验次数					平均	相对标准	标样
w(%)	1	2	3	4	5	值/%	偏差/%	含量/%
丙酮测定值	24.1	24.22	24.31	24.17	24.09	24.18		
丙酮回收率	99.9	100.4	100.8	100.2	99.9	100.2	0.2	24.12
甲丙酮测定值	9.48	9.61	9.57	9.46	9.52	9.53		
甲丙酮回收率	99.5	100.8	100.4	99.3	99.9	100	0	9.53
双基酮测定值	48.37	48.24	48.71	48.64	48.51	48.49		
双基酮回收率	99.8	99.6	100.5	100.4	100.1	100.1	0.1	48.46

2.2.3 面积归一化和外标法 2 种定量方法精密度比较

表 5 是在表 2、表 3 基础上得到的 F 检验相关数据。可以看出: 采用面积归一化法和外标法测定丙酮、甲丙酮、二异丙基酮 (简称双基酮) 含量, 此 2 种方法的精密度无显著差异。也就是说, 2 种定量方法的精密度相当。

2.2.4 面积归一化法和外标法 2 种定量方法的准确度比较

表 6 是在表 2、3 基础上得到的 t 检验的相关数据。可以看出, 采用面积归一化法和外标法对丙酮、甲丙酮、双基酮 3 种组分定量, 2 种方法的准确度上有显著性差异, 说明 2 种定量方法之间有系统误差。前面已经讨论了外标法定量的准确度是可靠的, 那么用面积归一化法对样品定量就会有一定的误差。但从表 6 中还可以看出, 面积归一化法测定结果的平均值相对于外标法的相对

特征统计算法及其在 NP 组合优化问题上的应用

Characteristic Statistic Algorithm (CSA) and Its Application to NP Combined Optimization Problems

刘志宏/LIU Zhi-hong¹, 胡永明/HU Yong-ming¹, 施工/SHI Gong²

1. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084
2. 清华大学工程物理系, 北京 100084

1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China
2. Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

[摘要] 特征统计算法是为了解决复杂多极值优化问题而开发的一种新的全局优化算法。为了检验该算法的性能,应用它在一类具有代表性的 NP 组合优化问题-旅行商问题(TSP)上作了计算。结果发现,该算法虽不是专为 TSP 问题而开发,却在该问题上取得了很好的结果。所得到的结果表明,特征统计算法可以作为解决这类 NP 组合优化问题的一个新的途径。

[关键词] 特征统计算法(CSA); NP 问题; 组合优化

[中图分类号] O 224

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2006)11-0028-03

收稿日期: 2006-06-12

作者简介: 刘志宏,男,清华大学核能与新能源技术研究院,助理研究员,研究方向为反应堆物理计算及优化算法等方面的研究;
E-mail: Lzh@tsinghua.org.cn

表 5 F 检验相关数据
Tbl. 5 F relative inspection data

组分	平均值 /%	自由度 n	标准偏差 S	标准偏差 S ²	F=S ² /S ² ₁	F	有无显著 性差异
丙酮 (面积归一化法)	23.1	5	0.11	0.01	2.51	6.26	无
丙酮(外标法)	22.11	6	0.17	0.03			
甲丙酮 (面积归一化法)	7.72	5	0.09	0.008	2.48	6.26	无
甲丙酮(外标法)	8.2	6	0.06	0.003			
双基酮 (面积归一化法)	51.05	5	0.25	0.06	3.24	6.26	无
双基酮(外标法)	53.55	6	0.45	0.2			

误差都小于 6.0%,对于准确度要求不太高(如中控分析)的场合是可以的。

3 结论

3.1 定性方法

运用色谱-质谱联用仪的计算机检索和标准样品叠加法对二异丙基酮冷凝液定性准确而方便,避免了单纯运用标样叠加法的繁琐性和局限性,是一较好的定性方法。

3.2 定量方法

表 6 t 检验相关数据
Tbl. 6 t relative inspection data

组分	平均值 /%	自由度 n	标准偏差 S	t 值	t _{0.05}	有无显著 性差异	相对误差 /%
丙酮 (面积归一化法)	23.11	5	0.15	11.37	2.26	有	4.5
丙酮(外标法)	22.11	6					
甲丙酮 (面积归一化法)	7.72	5	0.07	17.74	2.26	有	5.8
甲丙酮(外标法)	8.2	6					
双基酮 (面积归一化法)	51.05	5	0.37	11.06	2.26	有	4.7
双基酮(外标法)	53.55	6					

采用外标法对二异丙基酮定量,结果的精密度和准确度都非常高,是较好的定量方法之一。采用面积归一化法对二异丙基酮定量,精密度很好,准确度稍差,存在一定的系统误差,只适合于分析频次多、对定量结果准确度要求不太高的场合使用。若需准确定量时,必须采用外标法,以减少误差。

参考文献 (References)

- [1] 武汉大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1978: 125-130.
- [2] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

(责任编辑 赵佳)