

基于色谱仪对乙酸乙酯精制产品纯度测定方法的比较研究

曹林毅*, 黄志遥, 胡雅馨

(湖南石油化工职业技术学院石化工程学院, 岳阳 414001)

摘要: 为准确、高效测定出乙酸乙酯精制产品纯度, 基于气相色谱仪的分析条件下, 按照程序升温方式进行分离, 初设定温度 80°C, 保持 4 min 后并以 20°C/min 的升温速率开始升温, 终止温度 140°C, 分析得各峰分离度均大于 2.0, 峰型对称、尖锐且基线平稳, 可进行有效分离。经过面积归一化法、校正因子法与内标标准曲线法的定量分析对比, 校正因子法具有准确度高、稳定性强且经济节约的特点, 可得相对校正因子法对乙酸乙酯纯度的测定更具有适用性。

关键词: 乙酸乙酯; 色谱法; 内标法; 校正因子; 归一化法; 化学实验技术

Study on the purity determination method of ethyl acetate refined products based on chromatograph

CAO Lin-Yi*, HUANG Zhi-Yao, HU Ya-Xin

(School of Petrochemical Engineering, Hunan Petrochemical Vocational Technology College, Yueyang 414001, China)

ABSTRACT: In order to accurately and efficiently determine the purity of ethyl acetate refined products, the separation was carried out according to the programmed heating method based on the analysis condition of gas chromatograph. The initial temperature was set at 80°C, and after 4min, the heating rate started at 20°C/min, and the termination temperature was 140°C. The analysis showed that the separation degree of each peak was greater than 2.0, and the peak shape was symmetrical, sharp and the baseline was stable. Effective separation is possible. After the quantitative analysis of area normalization method, correction factor method and internal standard curve method, the correction factor method has the characteristics of high accuracy, strong stability and economy, and it is more suitable for the determination of ethyl acetate purity than the correction factor method.

KEY WORDS: ethyl acetate; chromatography; internal standard method; correction factor; normalization method; chemical experimental technique

基金项目: 2022 年度湖南省教育厅科学研究项目立项项目, 高灵敏度温度响应纳米传感器在分析检测中的应用研究 (22C1065)

Fund: 2022 Hunan Provincial Department of Education Science Research Project Approval Project, Application Research of High Sensitivity Temperature Response Nanosensors in Analysis and Detection (22C1065)

* 通信作者: 曹林毅, 助教, 实验师, 研究方向为油品分析及分析检验。E-mail: 18182008660@163.com

*Corresponding author: CAO Lin-Yi, Teaching Assistant, Experimentalist, Hunan Petrochemical Vocational Technology College, Yueyang 414001, China. E-mail: 18182008660@163.com

0 引言

随着中国制造迈向高质量发展的背景下,全国职业院校技能大赛^[1]作为标杆性赛事也在如火如荼进行,化学实验技术赛项作为每年比赛项,从2020年的试点赛至今,已连续举办了四届,均考察了酯类物质的合成及质量评价。酯类物质的合成过程主要以醇类物质与乙酸为原料,浓硫酸作催化剂,在加热条件下失水发生酯化反应而获得目标产品。制备过程中醇与酸会发生多重反应,容易造成的副反应发生,反应又是可逆反应,且进程一般,虽经过除杂与精制,产品中仍有较多的杂质,这样使得定性与定量检测变得较为复杂。精制产品纯度的检测是评价选手化学实验水平的核心环节,测定方法的优劣直接影响整个结果准确性。鉴于分析对象为多种有机混合成分,气相色谱法作为各种分析检验技术中效果最高和应用最广的一种精密仪器,一直是赛项专家重点推行的工具之一。气相色谱定量分析方法多种多样,各自优缺点不一,历届赛事主要采用面积归一法、校正因子法和内标标准曲线法进行纯度分析,但该三种方法测定结果的准确性和公平性,选手众说纷纭。现应用这三种定量分析法对乙酸精制产品的中乙酸乙酯的含量进行测定,并做测定结果的对比。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

HF-901型气相色谱仪、PEG毛细管色谱柱,山东惠分仪器有限公司;AE124C型电子分析天平,精度0.0001g,天津市德安特传感技术有限公司;50 mL容量瓶、10 mL移液管,德国赫斯曼实验室仪器。

乙酸乙酯精制产品,实验室自制;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;混标(含乙醇、丙醇、乙酸、乙酸乙酯、乙酸正丙酯,按质量比1:1:1:1:1进行混合)、校核样(99.50%乙酸乙酯、0.50%乙醇)、乙醇、乙醚、乙酸乙酯、乙酸、乙酸丙正酯标准品,色谱纯,阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 测定原理

氢火焰离子化检测器(Flame Ionization Detector, FID)^[2],以氢气作为燃料,空气提供氧气,两者在适当的比例下混合并燃烧。待检测的有机化合物随着载气(氮气)进入火焰区域。在火焰高温环境下,有机化合物发生化学电离,产生大量的正离子和负离子。火焰上方有一个金属部件,通常被称为收集极,并加上一定的电压,形成电场。电离产生的正离子和负离子在电场的作用下向收集极移动,正离子和负离子在收集极上积累,形成微弱的电流信号,这个电流信号与进入火焰的有机化合物的量成正比。收集到的电流信号经过放大器放大,并被检测和记录下来,最终的检测结果可以以色谱图的形式呈现,其中色

谱峰的面积与有机化合物的浓度成正比。

1.3 分析条件选择

在乙酸乙酯制备过程中^[3],因反应具有可逆性,乙醇与乙酸未完全发生反应,在产品中有大量残留,同时乙醇在浓硫酸的作用下会发生分子间脱水生成乙醚,虽经过精制仍有部分残留,乙酸正丙酯作为内标物,无水乙醇做样品稀释剂,在色谱分析中需对乙醇、乙醚、乙酸乙酯、乙酸和乙酸正丙酯这5种有机物质进行分离。

1.3.1 进混标样品进行条件分析

根据GB/T 12717-2007工业用乙酸酯类试验方法^[4],初设气化室温度200℃,柱温120℃,检测器温度200℃,载气平均流速50.00 cm/s,空气流量300.00 mL/min,氢气流量30.00 mL/min,分流比50:1。将混标样品置于2 mL色谱进样瓶中,设置进样量1.0 μL,待仪器各参数稳定后对含有5种标准物的混合标样进行分析,所测结果谱图如图1所示。

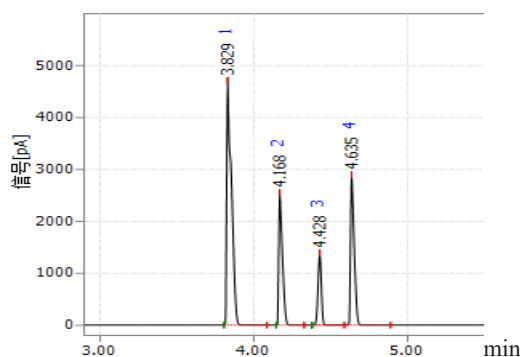


图1 初设参数下的混标分离图谱

Fig.1 Mixed label separation map with initial parameters

通过对混标分离图谱分析,该图谱基线平稳、峰型尖锐、对称性好、无前沿和拖尾峰、无杂质峰,但图谱中只有4种色谱峰,并未将混标中的5种物质进行有效分离。

1.3.2 单标样品进样分析

为了确定1.3.1中哪两种物质未完全分离,需要对图谱各峰名称进行定性,利用已知标准物进行对照性检测是最常用的定性方法^[5]。在1.3.1的测定条件下,对乙醇、乙醚、乙酸、乙酸乙酯、乙酸正丙酯标准品单独进样分析。乙醇、乙醚、乙酸乙酯、乙酸和乙酸正丙酯其保留时间分别为3.825 min、3.834 min、4.264 min、4.549 min和4.765 min。

通过5种标准物品保留时间对比,乙醇与乙醚的时间相近且极差只有0.01 min,在当前分析条件下无法将其分离,若要全部分离,需要进一步优化分析条件。

1.3.3 程序升温法分析

因乙醇与乙醚出峰相对过早^[6],乙酸正丙酯出峰时间最晚,乙酸、乙酸乙酯、乙酸正丙酯的保留时间相差较大,为有效分离出乙醇与乙醚,可采取程序升温^[7]的方法进行分析,同时在

确保良好峰型的条件下,适当提高后期温度,加速检测。设置程序升温初始温度为 80°C,保持 4 min 后以 20°C/min 的升温速率开始升温,终止温度为 140°C,其测定的结果谱图如图 2 所示。

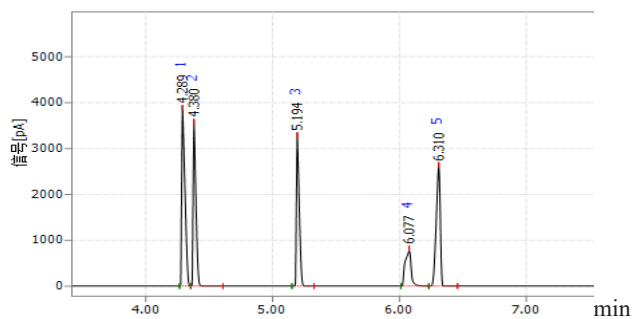


图 2 程序升温下的混标分离图

Fig.2 Mixed label separation diagram under programmed temperature

为判断相邻两色谱峰的分离情况,可用色谱柱总分离指标分离度 (R)^[8] 进行描述,通各分离度如表 1 所示。

表 1 色谱峰分离度的计算

Table 1 Calculation of chromatographic peak separation

标准品	乙醇	乙醚	乙酸	乙酸乙酯	乙酸正丙酯
保留时间 (min)	4.289	4.380	5.194	6.077	6.310
半峰宽 (min)	0.0283	0.0242	0.0242	0.0558	0.0350
分离度	—	2.040	19.80	12.99	3.021

一般来说,当 $R=1.5$ 时,两相邻组分分离度可达 99.7%,5 种标准物的分离度均大于 2.0,利用程序升温的方式可较好地分离 5 种标准物进行分离。

1.4 测定方法

1.4.1 面积归一化法

在 1.3. 优化的测定条件下,对实验室合成的乙酸乙酯精制

样品进行定量分析。取原始样装入 2 mL 色谱进样瓶中,直接上机检测,平行测定 3 次,根据乙酸乙酯峰面积与所有峰面积之和的比值作为乙酸乙酯的含量^[9],取三次测定结果的平均值作为最终测定结果,结果精确至小数点后 2 位。同时做校核实验,校核样浓度为 95.00% 的标准样品,所测各样品谱图数据及分析结果如表 2 所示。

校核样测定结果乙酸乙酯的平均含量为 94.08,三次测定结果的标准偏差为 0.16,与真值相比,相对误差为 1.03%。

1.4.2 校正因子法

(1) 相对校正因子的测定^[10]:准确称取 1 g 乙酸乙酯标准品于 5 mL 色谱进样瓶中,然后加入 1 g 的乙酸正丙酯标准品(内标物),精确至 0.0001 g,混合均匀,上机分析,根据所得色谱图获取对应峰的峰面积,利用公式(1)计算出内标物的相对校正因子(f_{is}),结果精确至小数点后 3 位。所测各样品谱图数据及分析结果如表 3 所示。

$$f_{is} = \frac{A_s \times m_i}{A_i \times m_s} \quad (1)$$

式中:

A_i ——乙酸乙酯标准品峰面积; m_i ——乙酸乙酯标准品质量;

A_s ——内标物峰面积; m_s ——内标物的质量。

(2) 样品含量测定:乙酸乙酯标准品替代 1.4.2 (1) 的乙酸乙酯标准品,其他步骤和方法一致。利用公式(2)计算出乙酸乙酯样品中乙酸乙酯的含量(w_i)结果精确至小数点后 2 位。所测各样品谱图数据及分析结果如表 4 所示。

$$w_i = f_{is} \times \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m} \quad (2)$$

表 2 面积归一化法的谱图数据和分析结果

Table 2 Spectral data and analysis results of area normalization method

样品测定	次数	峰面积 (pA.s)				乙酸乙酯面积比 (%)	乙酸乙酯含量 (%)	乙酸乙酯平均含量 (%)	RSD (%)
		乙醇	乙醚	乙酸乙酯	乙酸				
	1	477.5	234.2	14252	2.34	95.23	95.23		
	2	455.3	223.2	13834	2.23	95.31	95.31	95.24	0.13
	3	481.1	235.8	14361	2.46	95.23	95.23		

表 3 相对校正因子的谱图数据及分析结果

Table 3 Spectral data and analysis results of relative correction factors

相对校正因子测定	次数	称量		查谱图		相对校正因子	相对校正因子平均值	RSD (%)
		乙酸乙酯标样质量 (g)	乙酸正丙酯标样质量 (g)	乙酸乙酯峰面积 (pA.s)	乙酸正丙酯峰面积 (pA.s)			
	1	1.0809	1.0023	15157	18032	1.283		
	2	1.0532	0.9989	14452	17559	1.281	1.283	0.19
	3	1.0456	1.0080	14313	17717	1.284		

表4 校正因子法的谱图数据及分析结果
Table 4 Spectral data and analysis results of correction factor method

次数	称量		查谱图		计算		
	乙酸乙酯样品质量 (g)	乙酸正丙酯标样质量 (g)	乙酸乙酯样品峰面积 (pA.s)	乙酸正丙酯峰面积 (pA.s)	乙酸乙酯含量 (%)	乙酸乙酯平均含量 (%)	RSD (%)
样品测定							
1	1.0783	0.9998	14683	18265	95.63		
2	1.0924	1.0532	14936	19247	95.69	95.66	0.11
3	1.0633	1.0245	14258	18483	95.66		

1.4.3 内标标准曲线法

(1) 绘制标准曲线: 先配制一定浓度的乙酸乙酯和乙酸正丙酯标准溶液, 浓度如表5所示。用吸量管分别准确移取2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL的乙酸乙酯标准溶液置于5个50 mL的容量瓶中; 再分别用移液管向5个容量瓶中加入4.00 mL内标液, 用乙醇稀释, 配制成5个梯度溶液, 并上机分析, 所得谱图数据及计算结果如表5所示。以乙酸乙酯标准溶液浓度为横坐标, A_i/A_s 为纵坐标, 绘制标准曲线^[11], 经过线性拟合, 所得乙酸乙酯浓度-内标产标面积比的函数关系如图3所示。

表5 标准曲线绘制的谱图数据及计算结果

Table 5 Spectral data and calculation results of standard curve drawing

序号	1	2	3	4	5
产品标样浓度 (g/L)	5.99	11.98	17.97	23.96	29.95
产品标样面积 A_i (pA.s)	22.22	57.11	80.93	108.5	162.3
内标物面积 A_s (pA.s)	75.37	98.07	91.59	91.46	109.1
面积比 A_i/A_s	0.2948	0.5823	0.8836	1.186	1.487

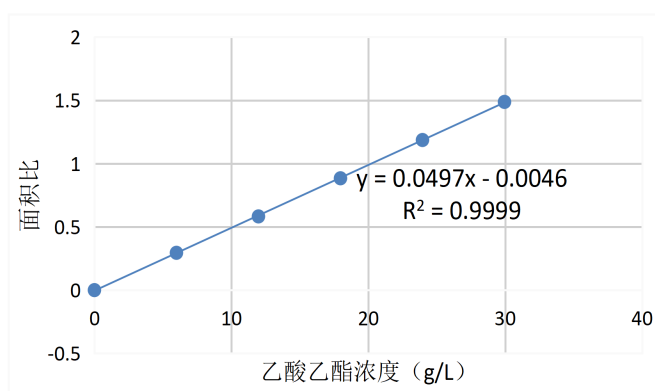


图3 乙酸乙酯标准曲线图

Fig.3 Standard chart of ethyl acetate

(2) 乙酸乙酯含量的测定^[12]: 准确称取0.3 g乙酸乙酯样品于50 mL容量瓶中, 加入0.4 mL内标液, 用乙醇稀释至刻度, 摇匀。所得谱图数据根据图3中的公式和稀释倍数对样品中乙酸乙酯的含量 (w_i) 进行计算, 所得样品纯度如表6所示。

表6 内标标准曲线法的谱图数据及分析结果

Table 6 Spectral data and analysis results of internal standard curve method

次数	1	2	3
称取产品质量 /g	0.2942	0.3016	0.2972
产品标样面积 A_i (pA.s)	64.41	64.27	61.02
内标物面积 A_s (pA.s)	92.53	90.01	86.66
样品测定 面积比 A_i/A_s	0.6984	0.7151	0.7049
产品实际质量 (g)	0.2816	0.2892	0.2852
乙酸乙酯含量 (%)	95.71	95.75	95.82
乙酸乙酯平均含量 (%)		95.76	
RSD (%)		0.11	

(3) 标准曲线校核: 准确称取0.3 g (精确至0.0001 g) 乙酸乙酯标准品, 参照1.4.3 (2) 中的方法进行校核样的配制和计算, 得校准含量为100.6%, 相对误差为0.60%。

2 结果与分析

2.1 精密度分析

从三种色谱定量分析方法的重复性^[13]实验得出, 面积归一化法、校正因子法、内标标准曲线法测得乙酸乙酯纯度的相对标准偏差分别为0.13%、0.11%、0.11%, 相对校正因子与校核样的相对标准偏差分别为0.16%、0.19%, 均小于0.2%。从整体反映了色谱仪稳定性强, 进样系统精确、检测系统灵敏且稳定, 外界干扰因素较少, 为本实验提供了可靠的外部环境。标准曲线拟合的线性相关系数为0.9999, 同时也反映出实验人员操作规范、细节把控严谨、一致性操作稳定, 综合实验能力较强, 进而为本次定量分析方法的探究提供了较高的可信度。

2.2 准确度分析

在较高的精密测定条件下, 对同一乙酸乙酯精制样品分别通过面积归一化法、校正因子法、内标标准曲线法进行测定, 测定纯度结果为95.24%、95.66%、95.76%, 经数据比对, 校正

因子法与内标标准曲线法测定结果接近, 绝对偏差仅为 0.1%, 但面积归一化法绝对偏差较另两种方法绝对偏差高达 0.47%, 同时经校核实验验证, 较标准校核样的相对误差也高达 1.08%。经讨论分析, 面积归一化法测定结果有所偏离, 主要原因在于面积归一化法需要所有物质均出峰, 从图谱中明显发现有部分很小的杂质峰, 杂质峰相应程度较弱或不出峰, 在积分时积分错误或不积分, 这样就不能真实反映出乙酸乙酯的实际含量。综上所述, 校正因子法与内标标准曲线法测定乙酸乙酯纯度的准确度较高。

3 讨论与结论

在乙酸乙酯的色谱定量分析中^[14], 面积归一化法过程简单, 不需要添加其他试剂, 可直接上机测定分析, 具有效率高, 节约试剂等优点, 但测定结果偏差较大, 对于全国职业院校技能竞赛, 不能准确评定出选手产品纯度, 同时也不能对选手测定结果进行等级区分。校正因子法与内标标准曲线法, 测定结果准确且相近, 但内标标准曲线法过程烦琐, 使用了大量的无水乙醇和较多的标准品, 不经济也不环保^[15]。内标标准曲线法精细操作环节较多, 特别是在标准曲线绘制的实验中, 很容易就会出现操作失误, 影响最终的测定结果。相比较校正因子法, 仅用重量分析法, 过程中移液、无稀释等精细操作环节, 操作简单用时短, 方法可靠, 测定结果准确度高。故本实验认为在其他条件一致的情况下, 选用校正因子法进行定量分析为最优选择。

参考文献

- [1] 汪萍, 赵蒙蒙, 易承学, 等. 化学实验技术竞赛中乙酸乙酯合成实验的思考 [J]. 山东化工, 2024, 53(06): 192-194.
- [2] 翟华伟, 刘波. 2 种气相色谱检测器测定场所空气中氯乙酸甲酯和氯乙酸乙酯的比较 [J]. 江苏预防医学, 2022, 33(05): 509-511, 599.
- [3] 关宏宇, 林觅, 刘方正, 等. 乙酸乙酯制备实验的改进与创新设计 [J]. 化学工程与装备, 2023, (08): 4-6.
- [4] GB/T 12717-2007 工业用乙酸酯类试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 徐杨斌, 侯静林, 童俊, 等. 气相色谱保留指数在定性分析中的应用研究进展 [J]. 香料香精化妆品, 2017, (03): 59-63.
- [6] 邹孟瑶, 赵丽娜, 李银峰, 等. 气相色谱法测定阿戈美拉汀

原料药中乙酸和乙醚残留 [J]. 药物评价研究, 2018, 41(11): 2021-2024.

- [7] 樊美霞, 汪毅, 戴鹏, 等. 气相色谱法测定微量乙酸乙酯含量方法研究 [J]. 广东化工, 2024, 51(08): 104-108.
- [8] 陈志, 李倩倩, 孙加燕, 等. 色谱图中拖尾峰峰宽及分离度的新计算方法及其应用 [J]. 中国医药工业杂志, 2023, 54(09): 1374-1381.
- [9] 陆宽. 气相色谱面积归一法测定氯乙酸甲酯 [J]. 杭州化工, 2002, (02): 36-38.
- [10] 冯荣, 司晓萍, 唐辉, 等. 外标法与相对校正因子法测定天山花楸黄酮含量的比较 [J]. 医药导报, 2017, 36(07): 790-793.
- [11] 莫燕霞. 气相-内标标准曲线法同时测定白兰地中甲醇、乙酸乙酯、糠醛和高级醇 [J]. 食品研究与开发, 2015, 36(21): 5.
- [12] 陈坚刚, 孙佳明. 气相色谱内标法对糟烧白酒中甲醇含量的检测与应用 [J]. 酿酒, 2024, 51(02): 127-129.
- [13] 赵丹, 吴夏怡. 离子色谱仪测定水中阴离子的稳定性与精密度研究 [J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(01): 46-47, 55.
- [14] 易承学, 汪萍, 朱邵晴, 等. 化学实验技术竞赛中乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯的测定 [J]. 山西化工, 2024, 44(01): 56-58, 66.
- [15] 高梦, 王飞翼. 可持续发展与绿色化学在本科有机化学实验教学中的应用 [J]. 化工设计通讯, 2023, 49(12): 126-128.

作者简介



曹林毅, 分析检验技师, 研究方向为油品分析及分析检测。



黄志遥, 副教授, 研究方向为化学分析, 化工分析检测。



胡雅馨, 研究方向为分析化学与化工检测。