

文章编号: 2095-0411 (2012) 01-0007-03

气相色谱内标曲线法测定酯交换反应体系中 苯甲酸乙烯酯含量^{*}

李 萍, 赵 文, 符孟乐, 于鼎杰, 郭登峰
(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用气相色谱内标曲线法测定醋酸乙烯和苯甲酸酯交换反应体系中苯甲酸乙烯酯含量, 对色谱柱、内标物等色谱条件进行了研究。结果表明: 选用乙二醇丁醚醋酸酯为内标物, FFAP 毛细管色谱柱, 采用程序升温, 样品中各组分能实现有效分离。采用内标曲线法测定反应液中苯甲酸乙烯酯, 线性关系良好, 线性回归方程为 $y = 6.0116x + 0.1036$, 线性相关系数为 0.9959。相对标准偏差 0.66%, 加标回收率为 98.99%—101.30%。该分析方法简单、快速、准确, 对苯甲酸乙烯酯生产和质量控制有一定的指导意义。

关键词: 气相色谱; 苯甲酸乙烯酯; 内标曲线法; 分析

中图分类号: TQ 415

文献标识码: A

Determination of Vinyl Benzoate in the Vinyl Interchange Reaction by Internal Standard Gas Chromatography

LI Ping, ZHAO Wen, FU Meng-le, YU Ding-jie, GUO Deng-feng

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A method for determination of vinyl benzoate in ester exchange reaction between vinyl acetate and benzoic acid was studied. With ethylene glycol monobutyl ether acetate as internal standard, Gas chromatographic analysis was made by using FFAP capillary column and programming temperature. The results showed that good separation effect was obtained. The linearity was good for vinyl benzoate. The linear equation was $y = 6.0116x + 0.1036$ and the linear correlation coefficient was 0.9959. The relative standard deviation was 0.66% and the average recovery ranged between 98.99%—101.30%. The analysis method proved simple, accurate and reproducible.

Key words: gas chromatography; vinyl benzoate; internal standard curve method; analysis

苯甲酸乙烯酯是一种性能良好的光固化溶剂, 广泛应用在涂料、油墨、胶粘剂、微电子和生物材料等领域^[1-3]。苯甲酸乙烯酯通常由苯甲酸和醋酸乙烯酯在催化剂的作用下通过酯交换反应制得, 副反应较多, 反应液组分较复杂。工业生产和实验室研究中经常采用气相色谱归一化法或内标法测定反

应体系中苯甲酸乙烯酯含量, 这两种方法均需测定相对质量校正因子, 测试步骤较多而且繁琐, 而且常常因为未知组分校正因子无法测定而影响测试准确度。本研究采用气相色谱内标曲线法测定反应体系中苯甲酸乙烯酯含量, 无需测定校正因子, 方法

^{*} 收稿日期: 2012-01-11

作者简介: 李萍 (1987-), 女, 江苏扬州人, 硕士生; 通讯联系人: 郭登峰。

快速、准确，重现性好，尚未见相关报道。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC9790 气相色谱仪 (浙江福立分析仪器有限公司), FID 检测器, N-2000 色谱工作站 (浙大智达信息工程有限公司), FA2004N 电子天平 (上海精密科学仪器有限公司), FFAP (聚乙二醇 20M 与 2-硝基对苯二甲酸反应物)、SE-54 (聚甲基苯基乙烯基硅氧烷)、PEG-20M (聚乙二醇 20M) 毛细管色谱柱, 规格 $30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.5\mu\text{m}$ 。

醋酸乙烯酯、苯甲酸、乙酸均为市售分析纯试剂 (国药集团化学试剂有限公司), 乙二醇丁醚醋酸酯等由江苏怡达化工有限公司提供。

1.2 标准溶液配制

称取一定量苯甲酸乙烯酯标准样品加入到乙二醇甲醚中, 配制不同浓度的苯甲酸乙烯酯标准溶液。

准确称取 1.620 0g 内标物乙二醇丁醚醋酸酯到 25mL 容量瓶中, 分别用不同浓度的苯甲酸乙烯酯标准溶液定容到刻度线后摇匀。

表 1 色谱柱固定液的 McReynolds 常数

Table 1 McReynolds constants of chromatography column stationary phases

固定液	$t_{\min}/^{\circ}\text{C}$	$t_{\max}/^{\circ}\text{C}$	X'	Y'	Z'	U'	S'	CP 值
SE-54	50	300	33	72	66	99	67	8
PEG-20M	50	180	323	536	368	572	510	55
FFAP	60	275	340	580	397	602	627	60

按 1.4 色谱条件, 分别采用不同毛细管色谱柱对样品进行检测, 发现在 SE-54 毛细管色谱柱上分析时, 目标产物苯甲酸乙烯酯的峰形为前置峰, 且与醋酸分离度差, 不能完全分开; 在 PEG-20M 毛细管色谱柱上分析时, 柱温调整为 180°C (该色谱柱最高使用温度为 180°C), 其他条件同 1.4。发现高沸点组分不能出峰, 且苯甲酸色谱峰拖尾严重。

样品在 FFAP 毛细管色谱柱上分析时, 各主要物质的分离效果好, 色谱峰形对称, 所以选择极性较高的 FFAP 毛细管色谱柱进行检测分析。

2.2 内标物选择

采用内标标准曲线法定量时, 内标物筛选应满足以下条件: ①内标物与试样互溶, 不能发生化学

1.3 样品溶液制备

准确称取 1.620 0g 内标物乙二醇丁醚醋酸酯到 25mL 容量瓶中, 用待测样品定容到刻度线后摇匀。

1.4 色谱条件

汽化室温度为 270°C ; 检测器温度为 260°C ; 柱温采用程序升温, 在 50°C 保持 1min, 然后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 260°C , 并在 260°C 保持 10min; 载气: 高纯氮气, 柱头压为 0.08MPa。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱选择

本研究体系主要组分为醋酸乙烯酯、醋酸、苯甲酸乙烯酯和苯甲酸等, 既有弱极性化合物又有强极性化合物。拟对 FFAP (聚乙二醇 20M 与 2-硝基对苯二甲酸反应物)、SE-54 (聚甲基苯基乙烯基硅氧烷)、PEG-20M (聚乙二醇 20M) 3 种毛细管色谱柱进行筛选, 这 3 种毛细管色谱柱固定液的 McReynolds 常数^[4]见表 1, 由表中 CP 值可见, 3 种固定液极性依次升高。

反应; ②试样中不存在与内标物相同组分; ③待测组分与内标物能够完全分离, 且色谱峰位置比较接近; ④内标物峰面积与待测组分的峰面积相差不大。⑤内标峰不能与试样中杂质峰重叠。本研究分别选取了乙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯和丙二醇甲醚醋酸酯作分析比较, 以筛选出合适的内标物。

分别将上述标样加入到试样中, 在 1.4 色谱条件下进样分析。计算标样与待测物苯甲酸乙烯酯分离度, 结果如表 2 所示。

表 2 内标物与苯甲酸乙烯酯的分离度

Table 2 Separation efficiency between internal standard and vinyl benzoate

内标物	保留时间/min	分离度
丙二醇甲醚醋酸酯	4.432	6.872

乙二醇乙醚醋酸酯	4.890	5.247
乙二醇丁醚醋酸酯	6.273	3.420
二乙二醇乙醚醋酸酯	7.782	1.147

从表 2 可见，二乙二醇乙醚醋酸酯与苯甲酸乙烯酯分离度仅为 1.147，色谱峰部分重叠，没有完全分离。乙二醇乙醚醋酸酯虽然与苯甲酸乙烯酯分离较好，但出峰位置与组分中乙酸峰部分重叠。丙二醇甲醚醋酸酯色谱峰与杂质峰重叠，故丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇乙醚醋酸酯不适合做内标物。乙二醇丁醚醋酸酯与待测物保留时间相近，色谱峰形尖锐且对称，分离良好，故选择其为内标物。

2.3 内标曲线的测定

按 1.4 色谱条件设定仪器各项参数，待仪器稳定后将标准溶液 1.2 进样分析。以苯甲酸乙烯酯与内标物乙二醇丁醚醋酸酯峰面积比 A_i/A_s 为横坐标，苯甲酸乙烯酯的质量分数为纵坐标作标准曲线，见图 1。从图中可以看出，苯甲酸乙烯酯质量分数与峰面积比 A_i/A_s 具有良好的线性关系，其线性回归方程为 $y = 6.0116x + 0.1036$ ，线性相关系数为 0.9959。

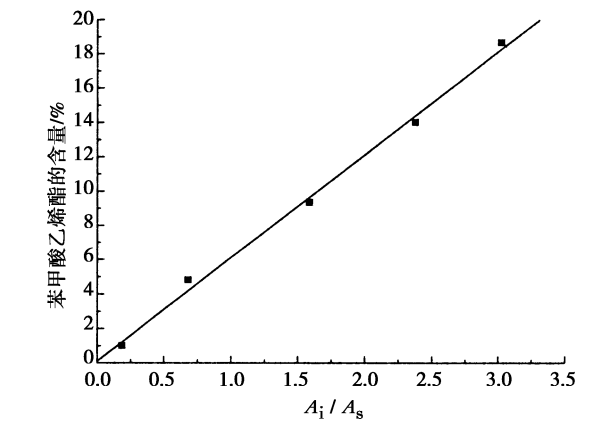


图 1 苯甲酸乙烯酯测定的标准曲线
Fig. 1 Standard curve of vinyl benzoate

2.4 样品测定

按 1.4 色谱条件设定仪器各项参数，待仪器稳定后将样品溶液 1.3 进样分析。根据样品中测定的苯甲酸乙烯酯与内标物乙二醇丁醚醋酸酯峰面积比 A_i/A_s ，与标准曲线对照，得出样品溶液中待测组分苯甲酸乙烯酯含量。测量 5 组不同浓度的样品，结果为 11.47%、7.07%、16.14%、7.93%、18.20%。

2.5 方法精密度的测定

对一组苯甲酸乙烯酯样品平行测定 5 次，结果如表 3 所示，相对标准偏差为 0.66%。该分析方法精密度较高。

表 3 分析方法精密度测定结果
Table 3 Precision of the test method

测定序号	1	2	3	4	5
质量分数/%	8.213	8.226	8.190	8.280	8.325

2.6 加标回收率的测定

在样品中加入不同质量的苯甲酸乙烯酯标样，在 1.4 色谱条件下进样分析，结果见表 4。

表 4 苯甲酸乙烯酯加标回收率测定
Table 4 The recovery of vinyl benzoate in samples

测定序号	加入质量/g	检出质量/g	回收率/%
1	0.367 2	0.372 1	101.30
2	0.693 3	0.689 5	99.45
3	1.204 5	1.192 3	98.99

由表 4 可知，苯甲酸乙烯酯的加标回收率在 98.99%—101.30%。该分析检测方法简单、快速、准确度高，能应用于苯甲酸乙烯酯生产和质量控制。

3 结 论

本研究采用内标曲线法对目标产物苯甲酸乙烯酯进行定量分析。结论如下：①选用 FFAP 毛细管色谱柱，乙二醇丁醚醋酸酯为内标物，采用程序升温，样品中各组分能有效分离。②以乙二醇丁醚醋酸酯为内标物，采用内标曲线法测定反应液中苯甲酸乙烯酯，线性关系良好，线性回归方程为 $y = 6.0116x + 0.1036$ ，线性相关系数为 0.9959。相对标准偏差 0.66%，加标回收率为 98.99%—101.30%；该方法具有良好的精密度和准确度。③采用内标曲线法测定体系中各组分的含量，不需要测相对质量校正因子，方法简单、快速、准确。该方法同样可检测其他组分的含量，能应用于苯甲酸乙烯酯生产和质量控制。

参考文献：

[1] 刘红波，林峰．紫外光固化材料的研究热点 [J]．现代涂料与涂装，2008（9）：31—34.
[2] 魏杰，金养智．光固化涂料 [M]．北京：化学工业出版社，2008：69—98.
[3] 金养智．紫外光固化活性稀释剂的进展 [J]．影像技术，

2009 (2): 12—19.

1999: 536—550.

[4] 李浩春. 气相色谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社,