

# 气相色谱测定 1,4- 丁二醇精馏工艺样品的组成及含量

GC-301

**摘要：** 本文采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪建立了 1,4- 丁二醇精馏工艺样品的组成及含量的测定方法，使用极性毛细管色谱柱实现了多种主要组分的分离并用氢火焰离子化检测器检测。该方法稳定可靠，连续六次峰面积重复性 RSD% < 1%；杂质组分检出限 < 0.001%；面积归一化法定量简便易操作，分析时间快速，30 min 以内完成，可广泛应用于 1,4- 丁二醇生产企业的精馏工艺中间过程质量控制和产品检测。

**关键词：** 气相色谱仪 1,4- 丁二醇 氢火焰离子化检测器

## 技术特点：

- ❖ 采用 60m SH-Polarwax 毛细管色谱柱，13 种组分分离良好，分析时间 30 min 以内。
- ❖ 面积归一化法定量简便易行，方法稳定重复性好，满足质控需要。

1,4- 丁二醇 (BDO) 作为一种重要的有机化工原料，下游广泛应用于合成纤维、塑料、橡胶、医药、化妆品等众多行业，近年来，作为可降解塑料产业中的关键原料，需求十分旺盛。BDO 生产过程中的精馏工艺对于产品纯度和质量起着至关重要的作用，因此，了解精馏工艺样品的组成及含量是控制并优化工艺条件，确保产品质量的基础。

由于 1,4- 丁二醇生产工艺较多，其生产过程涉及复杂的化学反应和物料转化，虽然目前炔醛法占主导地位，但其精馏工艺样品也往往包含多种组分，

不仅有未完全反应的原料，还有加氢、缩合等反应生成的多种产物。尽管以往大多已采用气相色谱分析了这种复杂样品，但目前仍缺乏统一标准分析方法，导致工艺控制技术水平参差不齐。

本文结合现有炔醛法反应工艺特点和产物分布情况，采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪，使用极性毛细管色谱柱，建立 1,4- 丁二醇精馏工艺样品的组成及含量的测定方法，实现了多种主要杂质组分的分离并准确定量，满足了 BDO 生产中间过程质量控制和产物检测的需求，方法简单易操作。

## 实验部分

### 1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪

### 1.2 分析条件

色 谱 柱	: SH-Polarwax 60 m×0.32 mm×0.5 μm		
柱 温	: 40°C (4 min) → 15°C /min → 160°C (6 min) → 7°C /min → 181°C → 10°C /min → 235°C (3 min)		
柱 流 量	: 1.5 mL/min (6 min) → 0.5 mL/min → 3.5 mL/min (20 min)		
载 气	: N <sub>2</sub>	进 样 量	: 0.4 μL
载气控制方式	: 恒流	分 流 比	: 50:1
进样口温度	: 300°C	FID 温 度	: 300°C
进样方式	: 分流进样		

## ■ 样品前处理

### 2.1 标准品的制备

准确称取四氢呋喃、甲醇、正丙醇、正丁醇、4-羟基丁醛、 $\gamma$ -丁内酯、1,4-戊二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、环缩醛、1,4-丁烯二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,4-丁炔二醇等标准物质，加入一定质量 1,4-丁二醇溶解，称准至 0.0001 g，配制各组分的浓度接近于实际测试样品中的浓度，混匀后作为标准样品使用。本次实验配制的标准样品各组分浓度列于表 1。

测试前，准确移取上述标准品 500  $\mu$ L，使用纯水按照等体积稀释后用于气相色谱分析。

表 1 标准样品中各组分浓度 % (m/m)

No.	中文名称	浓度 %	No.	中文名称	浓度 %
1	四氢呋喃	0.0592	8	1,4-丁二醇	92.0431
2	甲醇	0.0393	9	2-甲基-1,4-丁二醇	0.0956
3	正丙醇	0.0449	10	环缩醛	0.1138
4	正丁醇	6.7627	11	1,4-丁烯二醇	0.2062
5	4-羟基丁醛	0.0566	12	2-甲基-2,4-戊二醇	0.0089
6	$\gamma$ -丁内酯	0.0241	13	1,4-丁炔二醇	0.0013
7	1,4-戊二醇	0.0059			

### 2.2 样品制备

准确移取 BDO 精馏工艺样品原液约 500  $\mu$ L，加入相同体积的纯水于色谱瓶中，充分摇动混合均匀，制备得到待测的 BDO 精馏工艺样品。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准样品色谱图

按照 1.2 方法条件分析标准样品，其色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 2 中。

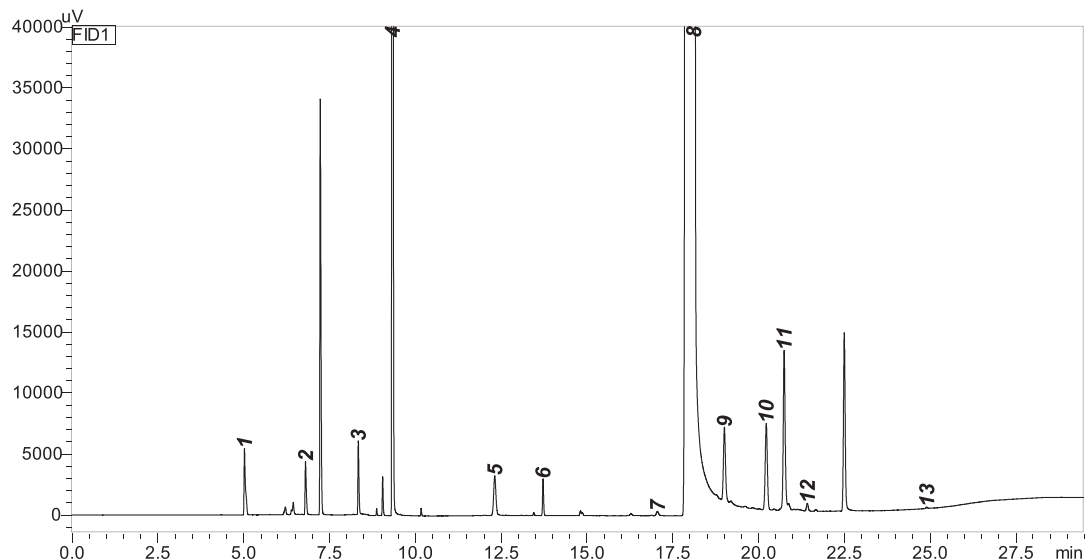


图 1 标准样品色谱图

表2 标准样品中各组分名称、CAS 号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间
1	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	5.040
2	甲醇	Methanol	67-56-1	6.818
3	丙醇	1-Propanol	71-23-8	8.357
4	正丁醇	1-Butanol	71-36-3	9.346
5	4- 羟基丁醛	4-hydroxybutyraldehyde	25714-71-0	12.332
6	$\gamma$ - 丁内酯	1,4-Butyrolactone	96-48-0	13.740
7	1,4- 戊二醇	1,4-Pentanediol	626-95-9	17.072
8	1,4- 丁二醇	1,4-Butanediol	110-63-4	18.132
9	2- 甲基 -1,4- 丁二醇	2-methylbutane-1,4-diol	2938-98-9	19.024
10	环缩醛	Cyclic acetals	/	20.247
11	1,4- 丁烯二醇	2-Butene-1,4-diol	110-64-5	20.768
12	2- 甲基 -2,4- 戊二醇	2-Methyl-2,4-pentanediol	107-41-5	21.442
13	1,4- 丁炔二醇	2-Butyne-1,4-diol	110-65-6	24.923
14	低沸物	出峰在 BDO 之前的所有未知组分		
15	高沸物	出峰在 BDO 之后的所有未知组分		

### 3.2 重复性和检出限

使用 2.1 标样连续进样 6 次，考察仪器的重复性。峰面积重复性结果列于表 3 中，从表中可以看出，各组分的重复性良好，RSD 均小于 1%，计算仪器检出限 ( $S/N=3$ ) 列于表 3，除主组分 BDO 外其他组分均小于 0.001%。

表3 标准样品中各组分的峰面积重复性 RSD% (n=6) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (%)
1	四氢呋喃	0.48	0.0006
2	甲醇	0.53	0.0005
3	丙醇	0.42	0.0004
4	正丁醇	0.39	0.0003
5	4- 羟基丁醛	0.26	0.0010
6	$\gamma$ - 丁内酯	0.53	0.0004
7	1,4- 戊二醇	0.20	0.0009
8	1,4- 丁二醇	0.38	0.0018
9	2- 甲基 -1,4- 丁二醇	0.49	0.0009
10	环缩醛	0.35	0.0009
11	1,4- 丁烯二醇	0.75	0.0009
12	2- 甲基 -2,4- 戊二醇	0.53	0.0008
13	1,4- 丁炔二醇	0.85	0.0006
14	低沸物	0.53	/
15	高沸物	0.78	/

## ■ 结论

本文利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪建立了 1,4- 丁二醇精馏工艺样品的组成及含量的测定方法，使用极性毛细管色谱柱实现了 13 种主要组分的分离，并用面积归一化法定量。方法稳定可靠，简便易操作，分析时间快速，可广泛应用于 1,4- 丁二醇生产企业的精馏工艺中间过程质量控制和产品检测。