

气相色谱法测定 1,3 丁二烯中微量二聚残物和残留抽提剂

SYS-GC-019

摘要：丁二烯中二聚物和残留抽提剂含量是重要的分析指标，二聚物和抽提剂的准确分析，是丁二烯的产品质量的重要保证。GB/T 6015-2021 规定了工业用丁二烯中微量二聚物和残留抽提剂的含量和测量方法，本文按照此标准，使用高压液体阀进样，对 1,3 丁二烯中微量二聚物和残留抽提剂进行了测定，方法满足国标要求。

关键词：GC2030 液体阀 丁二烯 二聚物

技术特色：

- ❖ 岛津高压液体阀与闪蒸气体进样相比，重复性更好。
- ❖ 岛津高压液体阀带视窗和针型阀，能直观的观察进样，保证了结果的稳定性。

裂解碳四在通过萃取蒸馏抽提工艺生产 1,3 丁二烯时，常用乙腈，N,N-二甲基酰胺等作为抽提溶剂。如果残留抽提剂的含量高，会导致聚合催化剂的中毒，影响产品的质量，此外，1,3 丁二烯非常容易自聚反应形成 4-乙烯基环己烯，该二聚物既影响产品质量，同时形成安全隐患。

目前实施的 GB/T 6015-2021《工业用丁二烯中微量二聚物和残留抽提剂的测定 气相色谱法》标准中，明确规定，二聚物的最低测定浓度为 5 mg/kg，抽提剂的最低测定浓度为 1 mg/kg，本文选用标准规定的条件 A，选用 FFAP 类型色谱柱进行分析。

由于 1, 3- 丁二烯的抽提剂均属于含氧化合物，具有一定的吸附性，并且沸点稍高，因此进样管线、定量环和色谱进样口均经过惰化处理，且尽可能缩短钢瓶与仪器的连接管线，以减少目标物在进样过程中的吸附及残留。由于样品容易发生自聚反应，堵塞阀体和管路，因此进完样品后需要对样品流路进行吹扫。

本文使用配备高压液体阀的岛津 GC-2030 气相色谱仪建立了测定丁二烯中二聚物和抽提剂的外标方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

带高压液体阀的岛津 GC-2030 气相色谱仪

1.2 分析条件

色 谱 柱：FFAP，60 m×0.32 mm×1 μm

柱 温 程 序：50°C (5 min)_3°C /min_75°C (0 min)_20°C /min_210°C (20 min)

进 样 口 温 度：280°C

检 测 器：FID

载气控制方式：恒线速度 (33.5 cm/s)

接 口 温 度：320°C

分 流 比：1:1

进 样 方 式：四通液体进样阀 (0.5 μL)

1.3 高压液体标样

大连大特气体有限公司提供的 8 L 高压液体标样，具体含量组分如表 1。

表 1 标样组成与含量

No.	中文名称	浓度 (mg/kg)
1	4- 乙烯基环己烯	1563.6
2	乙腈	4.54
3	甲苯	3.69
4	1,5 环辛二烯	9.36
5	N-N 二甲基甲酰胺	102.58
6	1,3 丁二烯	余

■ 结果与讨论

2.1 标准样品色谱图

使用以上高压标样得到如图 1 所示色谱图。

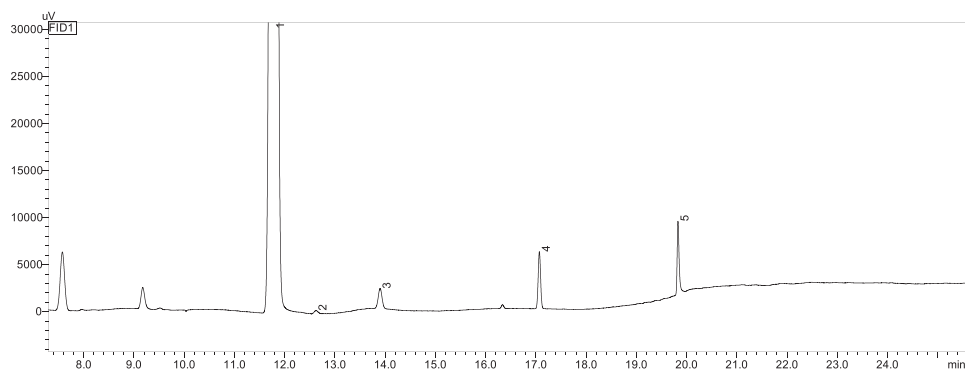


图 1 各组分的色谱图

表 2 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 (min)
1	4- 乙烯基环己烯	4-Vinyl-1-Cyclohexene	100-40-3	11.786
2	乙腈	Acetonitrile	75-05-8	12.630
3	甲苯	Toluene	108-88-3	13.906
4	1,5 环辛二烯	1,5-Cyclooctadiene	111-78-4	17.076
5	N-N 二甲基甲酰胺	N,N-Dimethylformamide	68-18-2	19.836

2.2 实验重复性和检出限

标样连续进样 5 次，考察仪器的重复性。实验测定结果见表 3。根据标准品数据，计算气体组分的检出限 (S/N=3)，如表 3 所示。

表 3 气体组分的峰面积重复性 RSD% (n=5) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (mg/kg)
1	4- 乙烯基环己烯	3.9	0.34
2	乙腈	1.8	1.57
3	甲苯	1.5	0.19
4	1, 5 环辛二烯	2.7	0.17
5	N-N 二甲基甲酰胺	3.9	1.42

■ 结论

使用带高压液体进样阀的 GC-2030 岛津色谱仪建立了测定丁二烯中微量二聚物和残留抽提剂的测定方法。取标准样品连续 5 次进样，各组分面积 RSD 值均小于 4%。该方法完全满足日常检测的要求，可为丁二烯中二聚物和残留抽提剂的质量控制提供参考。

岛津应用云

