

高分子色谱固定相 GDX203 的改性及其在色谱分离中的应用*

张抒峰

邹瑾 潘平来 袁国卿**

(宁夏大学化学科学与工程系 银川 750021)

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 通过对高分子色谱固定相 GDX-203 的硝化改性处理,得到新型色谱固定相改性 GDX-203.该固定相用于甲醇羰基合成醋酸的反应产物分析,可在恒温条件下快速分离反应介质中的全部组分,尤其是乙酸甲酯和碘甲烷可得到完全分离.

关键词 GDX203, 硝化反应, 气相色谱固定相, 甲醇羰基化

甲醇羰基化反应制醋酸,是一个重要的化学反应^[1],无论在实验室或在工业生产上,其反应过程的监测均是以色谱为分析手段^[2,3].由于该反应产物的组分多(甲醇、水、碘甲烷、乙酸甲酯、醋酸),通常采用色谱程序升温的方法才可达到各组分的分离^[4].这种方法由于存在分析周期长和由于反应物在色谱柱中的保留时间长而发生变化影响了定量的准确性的缺点,给对该反应进行的快速、准确的监测带来诸多不便.

交联二乙烯基苯聚合物 GDX 系列固定相,具有良好的分离性能,但就甲醇羰基合成而言,均无法在恒温条件下完成反应产物的全分析,尤其是碘甲烷和乙酸甲酯的分离是该反应分析中的一个难点.

本文对 GDX203 进行了定量的硝化反应,通过元素分析确定其含氮量,用此固定相对甲醇羰基化产物进行分离分析,选择出最佳的改性条件及固定相.

1 实验部分

1.1 硝化反应

将三份 2 g GDX203 固定相分别加入 25 mL CCl_4 至呈糊状液,在室温下边搅拌边逐滴加入不同量的 H_2SO_4 (98%) - HNO_3 (65%) 混合液.三份样品硝化反应时间均为 20 min.反应完毕后,用 200 mL 蒸馏水多次洗涤、过滤,再加 80 mL 蒸馏水与硝化后的 GDX203 一同加热,沸腾后保持 30 min,冷却后过滤.过滤物置干燥箱中烘干后放干燥器保存.

1.2 气相色谱分析

将上述三个 GDX203 改性固定相分别装入长 2 m, 直径 3 mm 的不锈钢柱中,于 180℃ 活化 5 h.

配制水、甲醇、碘甲烷、乙酸甲酯、醋酸五种标样的混合物,在 GDX203 改性柱上分析.色谱分析条件:GC-8810 气相色谱仪(上海分析仪器厂)、热导池检测器,柱温 150℃,检测器温度 150℃,汽化室温度 180℃,氢气载气,载气流速 40 mL/min.

1.3 红外及元素分析

将三个定量硝化的 GDX203 改性样品送中国科学院化学研究所有机元素微量分析室做元素分析,测定样品的含氮量.将硝化前后的两个 GDX203 样品送中国科学院化学研究所红外光谱分析室测试.红外分析仪为 Bruker EQUINOX55.

1.4 甲醇羰基化反应

将一定比例的甲醇、碘甲烷、吡啶甲酸铈配合物加到 FX-100 型高压釜(大连第四仪表厂)中进行羰基化反应.反应条件:压力 2.5 MPa,温度 180℃,时间 90 min.

2 结果与讨论

2.1 样品的含氮量

GDX203 硝化前后的红外谱图见图 1.从图中可看出,硝化前的 GDX203 没有硝基的红外吸收峰,而硝化后的 GDX203 在 1559、1346 cm^{-1} 处新增两个硝基吸收峰,说明改性后的 GDX203 含有极性硝基基团.

通过元素分析得到四个 GDX203 固定相的含氮量见表 1.

* 2000-09-27 收稿,2000-12-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 29974035)和宁夏自然科学基金(基金号 QT99001)资助项目;

** 通讯联系人

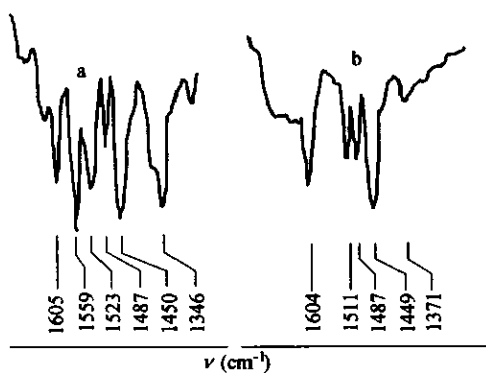


Fig. 1 IR spectra of GDX203
a) Nitrified GDX203; b) Non-nitrified GDX203

Table 1 Nitrogen contents in the modified GDX203				
Sample	1	2	3	4
HNO ₃ -H ₂ SO ₄ (1:10) mixture (mL)	0	5	8	12
Nitrogen content (%)	0	2.70	3.01	5.71

2.2 不同含氮量固定相对标样的分离

不同含氮量 GDX203 固定相对水、甲醇、碘甲烷、乙酸甲酯、醋酸 5 个标准品混合物的分离情况见图 2。

由图 2 可见,未改性的 GDX203,仅能部分分离水和甲醇,碘甲烷和乙酸甲酯则难以完全分开.而改性的 GDX203,则能将标准品混合样中的 5 个组分分开.因为被测组分与固定相分子性质(极性)相似,固定相和被测组分两种分子间的作用力就强,被测组分在固定相中的分配系数就大,保留时间就长;所以固定相极性的变化对样品的分离影响很大.随着硝化程度的增加,柱极性增强,被测组分保留时间增大.4 号柱极性最强,保留时间也最长,醋酸的出峰时间为 15.90 min,水和甲醇的分离度 R_1 为 0.65,碘甲烷和乙酸甲酯的分离度 R_2 为 0.60.3 号柱与 2 号柱比较含氮量略高,保留时间稍长,分离更好.2 号柱醋酸的出峰时间为 3.96 min,水和甲醇的分离度 R_1 为 0.60,碘甲烷与乙酸甲酯的分离度 R_2 为 0.94,3 号柱醋酸出峰时间 4.66 min,水与甲醇分离度 R_1 为 1.18,碘甲烷与乙酸甲酯的分离度 R_2 为 1.62.由此可见 3 号柱 GDX203 固定相硝化的较为理想,能将上述 5 个组分在 6 min 内很好的分离。

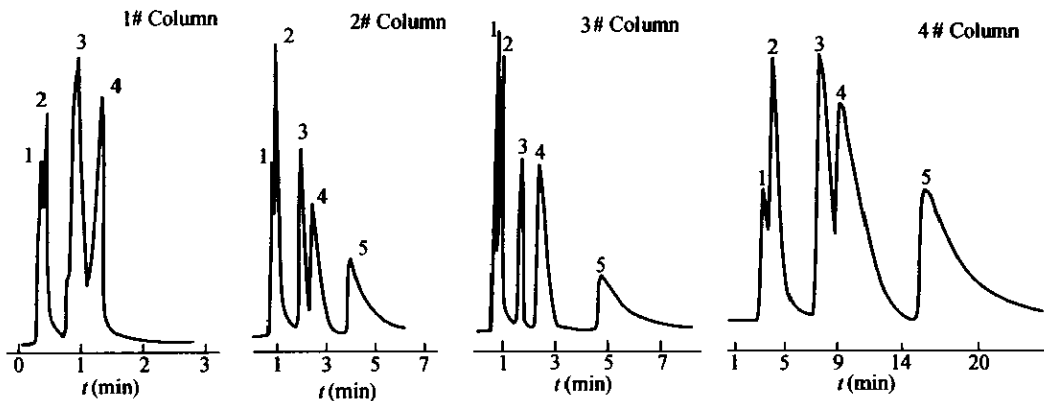


Fig. 2 Chromatograms of standards
1) H₂O; 2) CH₃OH; 3) CH₃I; 4) CH₃COOCH₃; 5) CH₃COOH

2.3 改性固定相对甲醇羰基化产物的分离

将上述 4 种固定相分别用于分离甲醇羰基化反应产物的分析,其分离谱图见图 3。

对于甲醇羰基化过程的气相色谱监测分析我们也曾采用程序升温的方法,以 GDX203 作固定相将水、甲醇、碘甲烷、乙酸甲酯很好的分离.但需

时较长,醋酸约在 12 min 出峰,完成一个分析周期至少需要 25 min,同时基线不太平稳,不利于准确的定量分析.采用本文 GDX203 改性 3 号柱,在恒温条件下,仅需 7 min 就可完成一个样品的分析,且 5 个组分都得到理想的分离,完全满足甲醇羰基化反应过程监测分析的要求。

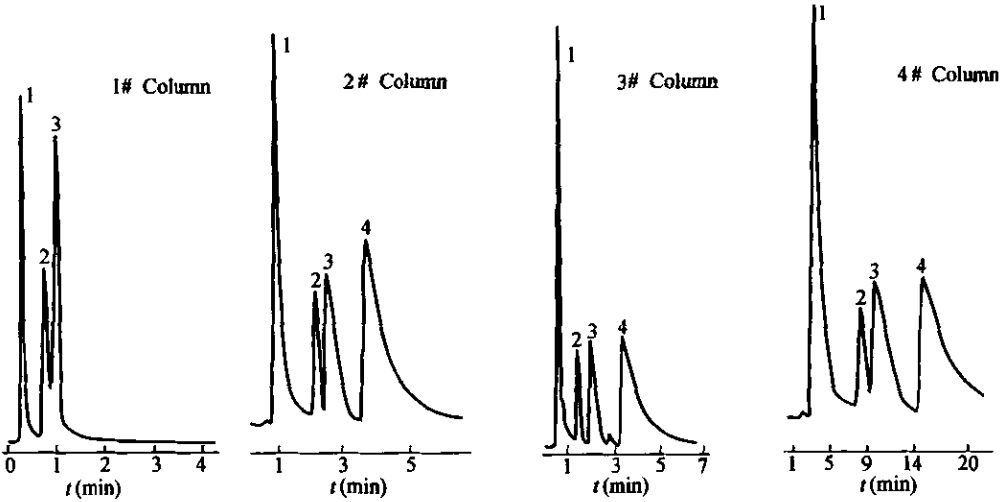


Fig.3 Chromatograms of the products on methanol carbonylation
1) H_2O ; 2) CH_3I ; 3) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$; 4) CH_3COOH

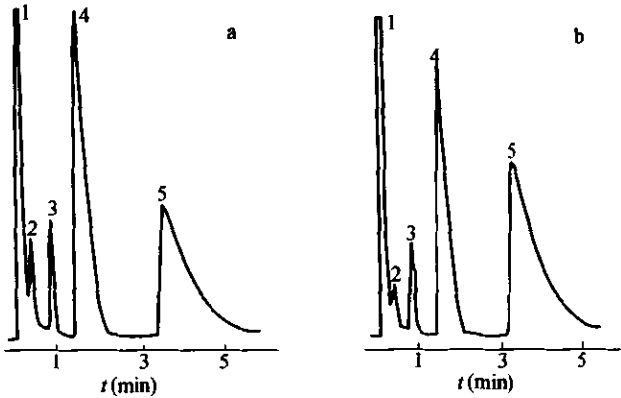


Fig.4 Chromatograms for the separation of methanol carbonylation products
1) H_2O ; 2) CH_3OH ; 3) CH_3I ; 4) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$; 5) CH_3COOH

2.4 改性固定相的稳定性

GDX203 改性柱使用 30 h 和 3000 h 的色谱分离图见图 4。图 4(b)是经 3000 h 分析后得到的甲

醇羰基化产物分离图,与图 4(a)比较,其分离效果不变,说明此 GDX203 改性固定相具有很好的稳定性。

REFERENCES

1 Xia Qiuzhen (夏求真). Hua Gong Bai Ke Quan Shu (化工百科全书). Vol 2. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1991. 717 ~ 721
2 Yashima T, Orikasa Y, Takahashi N, Hara N. J Catal, 1979, 59: 53 ~ 60
3 Fulford A, Hickey C E, Maitlis P M. J Organomet Chem, 1990, 398: 311 ~ 323
4 Robinson K K, Hershman A, Craddock J H, Roth J F. J Catal, 1972, 27: 389 ~ 396

MODIFICATION AND APPLICATION OF GDX203 CHROMATOGRAPHIC STATIONARY PHASE

ZHANG Shufeng

(*Department of Chemical Science and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021*)

ZOU Jin, PAN Pinglai, YUAN Guoqing

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The porous polymer beads of styrene divinylbenzene copolymer (GDX203) were nitrated by different proportion of HNO_3 (65%) - H_2SO_4 (98%) mixture at room temperature. The nitrogen content and nitro-group were confirmed with elementary analysis and IR spectrum. The modified GDX203 was used as chromatographic stationary phase for analysis of carbonylation products of methanol. The optimum gas chromatographic stationary phase was selected from modified GDX203 of different nitrogenous contents. The results showed that by using a modified column of proper nitrogen content all components in the reaction medium were separated at constant chromatographic temperature, especially $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ and CH_3I can be separated completely. The gas chromatographic analysis of five components was accomplished in 6 minutes.

Key words GDX203, Nitration, Gas chromatographic stationary phase, Methanol carbonylation