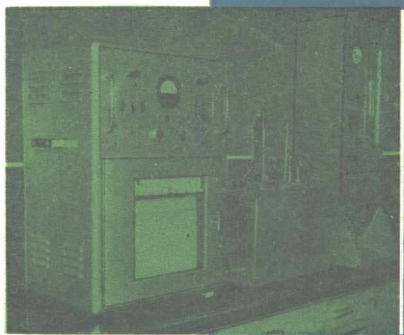




兰州化学工业公司石油化工厂编

丙烯腈生产分析

燃料化学
工业出版社

本书叙述了丙烯腈生产过程中所需的控制分析方法。有化学分析、仪器分析和气相色谱,其中较多地介绍了仪器分析和气相色谱法。其优点是简便、快速。对于同一组分提供了两种以上的分析方法。

为了便于读者了解一些基本原理,本书收集了有关气相色谱等仪器分析方法的基本原理和概念。

本书除可供从事丙烯腈生产的分析人员阅读外,也可供石油化工战线上的分析工人和技术人员参考。本书系由兰州化学工业公司石油化工厂丙烯腈车间编写,并经兰州大学、兰州化学物理研究所有关同志审阅校订。

丙烯腈生产分析

兰州化学工业公司石油化工厂 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

北京印刷八厂印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7^{7/16}$

字数 161千字 印数 1—14,200

1973年 9月第1版 1973年 9月第1次印刷

* * *

书号15063·2006 (化-93) 定价0.80元

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

人的正确思想是从那里来的？是从天上掉下来的吗？不是。是自己头脑里固有的吗？不是。人的正确思想，只能从社会实践中来，只能从社会的生产斗争、阶级斗争和科学实验这三项实践中来。

通过实践而发现真理，~~又通过~~通过实践而证实真理和发展真理。

目 录

第一篇 基本概念

第一章 气相色谱的一般概念	1
第一节 气相色谱仪基本组成部分	2
第二节 气相色谱的基本概念	6
第三节 定量方法	9
一、归一化法	9
二、内标法	11
三、工作曲线法	14
第四节 气相色谱分析的一般操作技术	16
一、进样技术	16
二、色谱柱的处理及装填	18
三、固定相担体的配制	19
四、漏气的检查	20
五、微量注射器的洗涤与维修	21
第二章 电位分析的基本概念	23
第一节 概述	23
第二节 电位滴定	23
第三节 死停终点法基本原理	27
第三章 天平安装、调整与故障处理	28
第一节 天平的安装	28
第二节 天平的调整	29
第四章 容量分析中几个基本概念	32

第二篇 丙烯腈生产分析

第一章 概述	34
第一节 丙烯腈的物理性质	34

第二节 丙烯腈的化学性质	39
第三节 丙烯腈生产工艺简介	47
第二章 原料分析	52
第一节 丙烯的纯度及杂质的分析	52
第二节 气氨纯度分析	56
第三节 锅炉水的分析	58
一、水中总硬度的分析	58
二、水中联胺的分析	61
三、水中溶解氧的分析	62
第四节 混合气的分析	68
附：用气相色谱仪分析混合气中的空气和丙烯含量	74
第五节 融盐熔点的测定	79
第六节 碱液的分析	80
第三章 反应后气体的分析	83
第一节 反应后气体的分析	83
一、丙烯腈、乙腈等的分析	83
二、氧和氮的分析	87
三、丙烯的分析	89
第二节 放空尾气的分析	92
一、尾气中丙烯腈和乙腈的分析	92
二、尾气中二氧化碳、丙烯、氧的分析	95
第三节 工业污水分析	95
一、微量氢氰酸的分析	96
二、微量丙烯腈的测定	96
三、气相色谱法测定污水中丙烯腈、乙腈	99
第四章 丙烯腈的分析	101
第一节 微量丙烯腈、乙腈的分析	101
第二节 丙烯腈分析	101
一、2,3-二巯基丙醇法	101
二、亚硫酸钠法	103
附：五种化学分析法的讨论	105

第三节 所含杂质的分析	106
第四节 总氰根含量分析	111
一、电位滴定法(银量法以电位计指示终点)	111
二、玫瑰红银法	115
三、还原酚酞法	116
第五章 丙烯腈精制过程中的产品分析	120
第一节 缩合前后总醛量的分析	120
一、2,4-二硝基苯肼法	120
二、品红—亚硫酸钠法	126
第二节 脱氢氰酸后游离氰根的分析	129
第三节 水、乙腈、丙烯腈三元混合物的分析	131
一、折光—查图法	131
二、气相色谱法	133
第四节 丙烯腈中水分的测定	136
一、用费休法分析水含量	136
二、气相色谱法	141
三、方法讨论	143
第五节 氰醇的测定	144
一、氰醇的测定	144
二、氰醇中丙烯腈的分析	146
第六章 成品丙烯腈的分析	147
第一节 有机杂质(乙醛、丙酮、丙烯醛、乙腈、丙腈等)的分析	147
第二节 其它杂质分析	149
一、微量铁的分析	149
二、微量铜的分析	153
三、水含量分析	155
四、氢氰酸含量分析	156
五、不挥发物的测定	156
第三节 纯度的确定	157
第四节 其他项目的鉴定	158
一、氧稳定性的测定	158

二、色度测定	160
三、比重测定	161
四、沸程测定（恩氏蒸馏）	162
五、pH值测定	164
六、折光率的测定	165
第七章 副产品的分析	168
第一节 乙腈杂质分析	168
第二节 氢氰酸纯度分析	171
一、密度法	171
二、银量法	171
三、气相色谱法	172
第三节 氰化钠成品分析	174
一、成品中氰化钠的分析	174
二、成品中氢氧化钠的分析	175
三、成品中磷酸钠的分析	176
四、成品中碳酸钠的分析	179
第四节 硫酸与硫酸铵的分析	180
第八章 安全分析	183
第一节 现场有毒气体的分析	183
一、检测管检测法	183
二、纸条指示法	187
三、气相色谱法	188
第二节 安全动火分析	188
第九章 转化率与单程收率的测定与计算	190
第一节 转化率的测定与计算	190
第二节 单程收率的测定与计算	190
附录	
一、标准溶液的配制与标定	193
二、常用指示剂的制备	205
三、附图：丙烯腈—乙腈—水三元相图	207
四、附表	208

第一篇 基本概念

丙烯腈分析方法中，大量应用了气相色谱与电位滴定等仪器分析。这类分析对于一般化工厂中也是经常接触的，为了更好的完成分析操作，必须了解其基本概念，熟悉基本操作技术。故在本篇中简明扼要的阐述了有关基本概念与基本操作技术。

第一章 气相色谱的一般概念

气相色谱法是一种物理化学分离与分析的方法。被分析的混合物以分子状态吸附或溶解分布在互不相溶的两相之中，一相是固定相，它是在一些多孔性的担体表面上涂以一层高沸点的有机溶剂或是表面积很大的吸附剂；另一相是流动相，如氮、氢、二氧化碳、氦、氩等气体，称为载气。载气的作用在于推动被分离的混合物向前移动。装有固定相的柱管称为色谱柱。被分析的混合物随载气通过色谱柱时，由于不同化合物性质的差异，它们在固定相上的吸附能力或溶解能力也不一样。较难被固定相吸附或溶解的组分则移动速度较快。于是，被分析的气体混合物通过色谱柱后便分离成单一组分。

气相色谱分析方法目前广泛应用在石油工业、化学工业、医药工业和国防工业上的物质分析。气相色谱具有较高分离效率，能够把许多复杂组分的混合物一一加以鉴定。气相色谱仪由于仪器设备比较简单，操作简便，分析时间短，

测定范围广，能检测出极微小的含量等优点，它的发展速度之快是其它任何分析仪器所不能比拟的。

第一节 气相色谱仪基本组成部分

气相色谱所用仪器设备和一般流程如图1—1所示，其所用的设备可分为三个部分：

1. 气源及载气（流动相）的控制和测量；
2. 色谱柱及柱恒温器；
3. 检测器和自动记录仪。

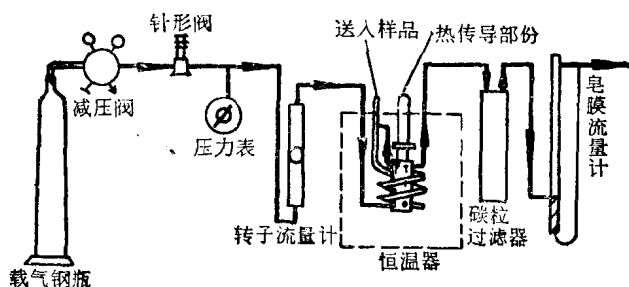


图 1—1 气相色谱流程图（热导）

（一）气源及载气（流动相）的控制和测量：

1. 气源：常用盛于钢瓶中的高压氢气、氮气、氦气或二氧化碳气，瓶上装有压力表、减压阀，使高压气体变成低压气体（1~5公斤/厘米²）以供使用。
2. 精密针形阀：用以调节载气的流速。
3. 流速计：常用有三种流速计：转子流量计，皂膜流速计和锐孔流速计。

（二）色谱柱及柱恒温器：

1. 色谱柱：常用的由玻璃管、不锈钢管、紫铜管或塑

料管内充填固定相担体构成。管子作成U型或螺旋形的。一般柱管内径为2~8毫米，还有内径更小的称为毛细管色谱柱，柱管长度一般用1~5米或更长，有的长达几十米，上百米。

色谱柱内装的固定相有固体吸附剂（气-固色谱法）或液体吸收剂（气-液色谱法）。常用的固体吸附剂有硅胶、氧化铝、分子筛、活性炭和高分子聚合物等。可根据测定不同气体选用不同的固体吸附剂；液体吸收剂，又称固定液，是均匀地涂在多孔的固体颗粒表面（称为担体）。常用的担体材料是硅藻土、耐火砖等。固定液种类繁多，它们多为高沸点的有机化合物，根据被测物质的性质来选用不同的固定液。

2. 恒温器：柱管温度是很重要的操作条件，其对分析结果有很大影响，所以必须控制一定温度。气相色谱仪的恒温装置有强化对流用的电风扇以及温度控制器等。一般色谱仪用的是恒温空气浴、油浴及水浴（管式电炉则很少用）。

（三）检测器和自动记录仪：

1. 检测器：气相色谱用的检测器有热导式检测器、氢火焰离子化检测器、离子横截面检测器和电子捕获检测器等。

（1）热导式检测器：它的作用原理是基于不同物质有不同的导热系数。当通过热敏元件（一般采用温度系数较大，化学稳定性较好的金属丝如铂、钨、镍丝或氧化物热敏电阻，用恒定的电流加热金属丝使之有固定的电阻）的物质及浓度发生变化时，改变了散热条件，引起热敏元件上温度变化，由此而引起热敏元件电阻的变化。由热敏元件组成的惠斯顿电桥（见图1—2）输出一个不平衡信号，由记录仪记录

下不平衡信号的大小，即色谱峰。所得峰高和面积的大小与组分的浓度成比例。

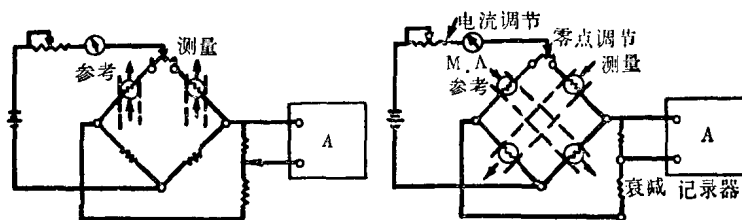
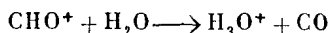
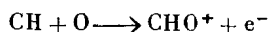


图 1—2 热导池鉴定器原理图

(2) 氢火焰离子化检测器的检测原理是被色谱柱分离的组分和载气（氮气）和燃烧气（氢气）一同进入（全部或一部分）一个用金属制的氢火焰喷嘴（见图1—3），同时让空气从另一支管连续通入离子室助燃，被分离组分在火焰中被高温激发而产生阳离子和电子。反应式如下：



在一定条件下，产生的阳离子和电子的数量与单位时间内进入火焰的待测组分内碳原子的质量有关。在火焰上端放一金属制的收集极，以此来收集离子，它与金属喷嘴构成一对电极。在这一对电极间加以较高的直流电压，使离子流向收集极运动。收集极上离子流是非常之小的，先以微电流放大器放大后输给记录器笔录下来。

(3) 离子横截面检测器的检测原理是采用放射性物质所发射的 β 射线撞击气体或蒸汽分子使它产生电离作用。常用的放射性物质为氚，产生离子的数量与气体或蒸汽分子的横截面大小有关，因为横截面越大，则被 β 射线中的粒子

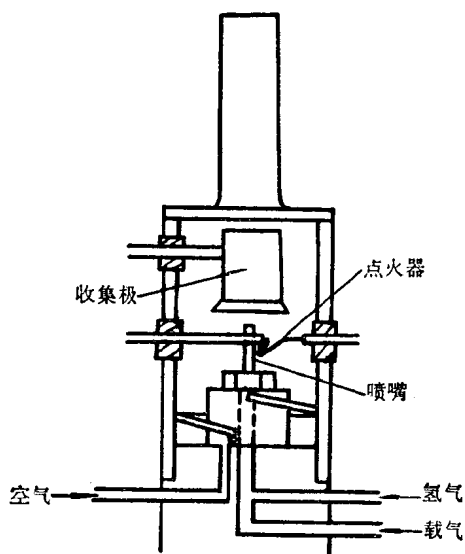


图 1—3 氢火焰离子鉴定器

“打中”的机会越大，产生的离子也就越多。如图1—4。

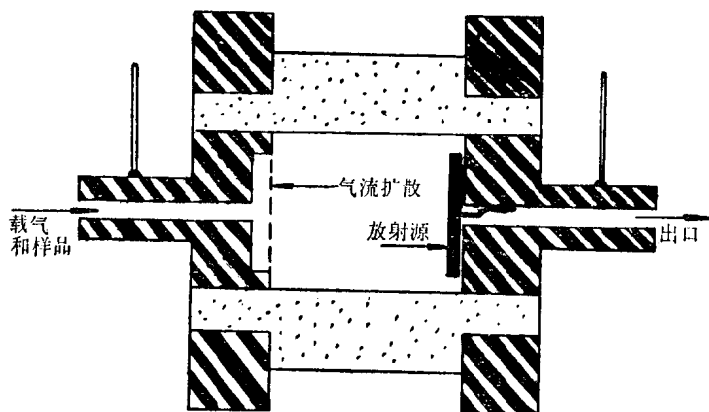


图 1—4 离子横截面鉴定器(检测器)

测量原理与氢火焰离子化检测器相似，一般地说其应用范围与使用效能和热导式检测器相似。但稳定性较热导式好，且能测定无机物。

2. 自动记录器：国产EWC—01型电子电位差计适用于气相色谱用的自动记录仪器。电子电位差计是一种较复杂而精密的仪表，在此不作详细介绍。

第二节 气相色谱的基本概念

(一) 检测器的灵敏度（即应答值）：

指仪器输出信号变化与被分析的物质中待测组分浓度变化之比。也就是说当待测组分浓度有微小变化时，仪器是否能感觉出来或感觉有多大（即输出讯号变化），这一数值越大，表明仪器越灵敏。

检测器灵敏度用S值表示。

热导池检测器的S值：单位体积的载气中含单位重量组分的样品通过检测器所输出讯号的毫伏数。

单位： $\text{mv}/\text{mg}/\text{ml}$ 或写成 $\text{mv}\cdot\text{ml}/\text{mg}$

mv ——指输出讯号的毫伏数；

mg/ml ——单位体积的载气中含有组分的重量。

氢火焰离子化检测器的S值：表示每秒钟有单位重量组分样品通过检测器所输出讯号的毫伏数。

单位： $\text{mv}/\text{g}/\text{t}$ （毫伏·秒/克）

(二) 最小检测量：

指仪器测量出的最小含量。即指能够使检测器产生的讯号等于噪音二倍时的含量。所谓噪音（基线波动），就是载气通过检测器时示出的讯号的大小程度。要使待测组分所引起讯号能在色谱图中观察出来，必须使这个讯号大于两倍的

基线波动。

对于氢火焰离子化检测器而言，它的敏感度就是每秒钟向检测器引入多少克物质，所产生的讯号应大于基线波动（噪音）的两倍。

$$M_t = \frac{2R_N}{S} \text{ (克/秒)}$$

当噪音 R_N 越小，灵敏度 S 值越大，则敏感度 M_t 越小，从而可以算出最小检测量。

（三） 保留时间和保留体积等概念：

1. 基线：在沒有样品组分自色谱柱管逸出时，记录笔画出一条直线，称为基线（也叫底线）。基线与记录纸零点线平行或重合。

2. 总保留时间（滞留时间）：样品组分在柱管中的停留时间，即从进样到组分逸出峰最高点的时间。以 t_R 表示之，见图1—5。

3. 死时间：不被保留的物质通过柱子所需要的时间，即从进样到逸出空气峰最高点的时间。以 t_M 表示之，见图1—5。

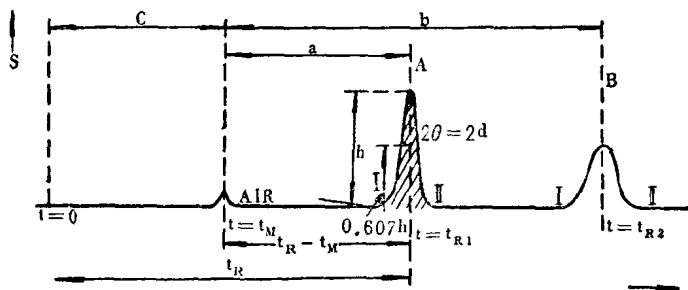


图 1—5 色谱图概念定义

4. 校正过的保留时间：总保留时间与死时间之差。
以 $t_R - t_M$ 表示之，见图1—5。

5. 相对保留时间：在一定温度下，二个化合物的分配系数的比率被称为相对保留时间。以 r_{21} 表之。如图 1—5。

$$r_{21} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$k_2 = \frac{t_{R_2} - t_M}{t_M} = \frac{b}{c};$$

$$k_1 = \frac{t_{R_1} - t_M}{t_M} = \frac{a}{c};$$

即：
$$r_{21} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{b}{a}。$$

相对保留时间是不受固定相的量所影响的，仅受柱温的影响。因此，相对保留时间是衡量柱子稳定性的重要数据。

6. 总保留体积：总保留时间与载气流速的乘积称为总保留体积，以 V_R 表示之。

(四) 柱效率与分离效率：

色谱柱性能的好坏，可用柱效率判定。把色谱柱看作精馏塔一样，由许多塔板构成。塔板数越多，表明柱子效率越高。塔板数用下式表示：

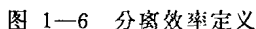
$$n = 5.54 \times \left(\frac{V_R}{\frac{1}{2}Q} \right)^2$$

式中： n ——塔板数

V_R ——总保留体积

Q ——半峰高处峰宽度

分离效率：两峰之间的距离除以两峰宽的平均值，叫分

$$R = \frac{\Delta t_R}{\frac{1}{2} \delta_{1,2}}$$


第三节 定量方法

常用定量方法:

一、归一化法

当进样量很小，不易测准样品中的某一组分，但是混合物中的所有组分都流出色谱柱，且在检测器内都有相应的信号时，采用该定量方法。

计算公式:

$$i\% = \frac{k_1 h_1 f_1}{f_1 k_1 h_1 + f_2 k_2 h_2 + \dots + f_n k_n h_n} \times 100\%$$

式中:

$k_1, k_2, \dots, k_n$: 分别为混合物中各组分的校正因子。以某一中间流出组分为基准。为叙述方便, 以水—丙烯酸腈—乙腈—丙腈四元组分从GDX—01固定相单体流出峰为例。

$h_1, h_2, \dots, h_n$: 分别为混合物中各组分的峰高。以峰面积更为合适。

$f_1, f_2, \dots, f_n$: 分别为各组分出峰时的衰减系数。

(一) 校正因子K的求得:

在工艺控制指标范围内, 配几个已知组分含量的样品, 分别进5微升, 然后根据各组分的应答值, 以乙腈的校正因子 $K = 1$, 用如下公式算出各组分的校正因子:

$$K_i = \frac{\frac{i\%}{H_i \cdot f_i}}{\frac{AC\%}{H_{AC} \cdot f_{AC}}} = \frac{i\% \cdot H_{AC} \cdot f_{AC}}{f_i \cdot H_i \cdot AC\%}$$

式中:

f_{AC} ——乙腈出峰时所用的衰减系数

f_i ——相应组分出峰时所用的衰减系数

K_i ——某组分的校正因子

$i\%$ ——某组分已知的百分含量 (重量%)

H_i ——某组分的应答值 (峰高或面积)

$AC\%$ ——乙腈的百分含量 (重量%)

H_{AC} ——乙腈的应答值 (峰高或面积)

校正因子 K_i 也可由 $\Pi-K_i$ 曲线求得。

(二) 测定:

用10微升注射器进5微升样品, 待各组分在规定档数出峰完毕, 根据各组分之应答值, 按公式进行计算。