

工业噻吩杂质检测分析方法研究

汤荣华 (江苏安环职业健康技术服务有限公司, 江苏连云港 222000)

摘要: 噻吩 (thiophene), 含有一个硫杂原子的五元杂环化合物。 α -噻吩衍生物广泛应用于合成医药、农药、染料、化学试剂、高分子助剂等。但是工业噻吩行业标准只有对含量、水分、外观和苯由检测要求对其他关键杂质丁硫醇和二硫化碳没有检测方法和标准。这些杂质会影响产品外观和气味。

关键词: 医药中间体; 丁烯硫醇; 二硫化碳; 方法验证

0 引言

工业噻吩主要用于医药中间体, 考虑到同一实验室内不同操作员得出的试验结果、平均值和标准差等都会有细微的差别, 实际试验时, 各个实验室的操作人员肯定不一样, 所以制标单位在重复性试验中, 对每种方法的每个水平都在短时间内、在同一台仪器上、不经仪器校正安排了四名操作员进行六次的重复性试验, 然后对各个操作员各个水平的六次重复性试验结果的方差进行柯克伦检验, 对重复性试验结果的平均值进行格拉布斯检验, 对照临界值, 剔除离群值、保留歧离值, 然后将各个操作员用某方法对某水平试样测得的标准差的平均值作为该方法该水平下的标准差的估计值。接着, 对各水平下得到的标准差的估计值和该水平下的总平均值判断它们之间的关系, 看它们是否存在线性关系、或它们的对数是否存在线性关系、或是否存在其他关系, 有的话, 建立相应的关系式。对不相关、具有明显独立性的数据对, 以各水平的标准差的平均值作为该项目该方法的重复性标准差的估计值, 将此估计值乘以 2.8 作为重复性限的估计值, 体现在标准中对于重复性要求的描述中。

所测得的数据, 都按照 GB/T 6379 系列标准的要求, 尽可能保持足够多的有效数字, 重复性试验平均值和标准差都比测试结果多保持一位有效数字, 运算过程中也保持足够的有效数字, 最后结论中的标准差和重复性限的估计值则保留两位有效数字。

1 气相色谱法测二硫化碳含量

根据 HG/T4793-2014, 对于硫杂环类产品的含量可以采用毛细管柱气相色谱法进行测定。采用的检测器是氢火焰离子化检测器, FID 的特点是灵敏度高, 比 TCD 的灵敏度高约 1000 倍; 检出限低, 可达到 10~12g/s; 线性范围宽, 可达 10~7; FID 结构简单, 死体积一般小于 1 μ L, 响应时间仅为 1ms, 既可以与填充柱联用, 也可以直接与毛细管柱联用; FID 对能在火焰中燃烧电离的有机化合物都有响应, 可以直接进行定量分析, 是应用最为广泛的气相色谱检测器之一。FID 的主要缺点是不能检测永久性气体、水、一氧化碳、二氧化碳、氮的氧化物、硫化氢等物质。但是工业噻吩中含有微量二硫化碳和丁硫醇。FID 是无法检测出来。需要我们重新研究新的方法尽心检测。

用 FID 气相色谱法分析噻吩类产品, 很难检测出二硫化碳的含量, 所以本文就是采用热导池作为检测器时, 噻吩类产品中的二硫化碳也能得到响应。所以我们可以面积归一法直接测定二硫化碳的含量。

分析方法: 仪器: 具有 TCD 热导检测器气相色谱仪;

色谱柱: SE-54 毛细管柱 15m*0.5mm*0.5 μ m; 汽化室温度: 230 $^{\circ}$ C 检测器温度: 250 $^{\circ}$ C; 柱箱温度: 150 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯氢气 99.99; 进样量: 0.6 μ L。

用 GB/T12717-2007 标准中规定的气相色谱法进行多水平下的重复性试验, 得到重复性标准差的估计值, 对 10 批次产品进行验证。噻吩保留时间 2.5min 二硫化碳保留时间是 1.5min。对于不同等级的噻吩, 设定好质量校正因子以后, 在推荐的色谱条件下测定 10 批次产品的噻吩含量和苯含量在噻吩含量为 99.75%~95.79% 的范围内, 重复性试验的标准差的估计值 s_r 为 0.00728%, 相应地在苯含量为 0.05%~0.5% 的范围内, 重复性试验的标准差的估计值 s_r 为 0.00349%。将上述重复性试验的标准差的估计值乘以 2.8 来估算重复性限 r , 得到毛细管柱色谱测定噻吩和苯含量的重复性限分别为 0.020% 和 0.018%。在通常正确的操作方法下, 由同一个操作员使用同一仪器设备, 在最短的可行时间段内, 对同一物料所做出的两个测试结果之间的差出现大于重复性限 r 的情况, 平均在 20 次测试中不会超过一次。

结论: 通过上述试验可以看出, 在针对不同的质量等级测定并设定了相对质量校正因子的情况下, 可以用毛细管柱气相色谱法来测定不同等级噻吩产品中二硫化碳的含量。用毛细管柱色谱测得的噻吩的含量和填充柱色谱的结果非常接近, 用毛细管柱色谱测得的噻吩的含量略小于填充柱色谱测得的结果, 用毛细管柱色谱测定噻吩的重复性标准差要高于填充柱色谱测得的结果。这是因为毛细管柱色谱对于噻吩中的杂质的分离能力更好, 测得的结果更正确, 而填充柱色谱的主峰由于包含了主峰后面的杂质峰, 所以显示的含量要略微高一点, 由于填充柱色谱的分离性能不好, 所以重复性试验的标准差反而要低一些。由于 GB/T12717-2007 将毛细管柱色谱法作为测定主组分噻吩和杂质二硫化碳含量的仲裁方法, 所以毛细管柱色谱法的重复性限也将作为这两个项目试验方法的重复性限, 体现在标准中。

试验异常分析: 本次试验经测定各组数据之间会出现不等的误差值, 此因各个仪器之间的参数及硬件设施不同会出现较小的差别, 另个人之间的操作也会出现不同结果。在经过取标准品对仪器进行校正, 消除仪器产生的误差。并且对样品进行多次测量后就可以消除误差。

2 丁烯硫醇的测定

2.1 应用范围

此方法适用于不含硫化氢的噻吩样品中丁烯硫醇含量的测定。
(下转第 247 页)

实际应用中要对注水的时间进行合理选择,这样才能够满足油田注水的实际需要。含隔夹层渗透率为零时则能够明确为 0.8 厚,转注采出程度达到最佳,而过小会导致水平面驱体效果不理想,注采比过大也会使得初期受效井含水率下降,但后期也会加速水淹的情况。采液强度影响,通过对产业强度进行判断能够发现,受效井采液强度越小,会导致注入水平面,驱体效果达不到要求,强度过大,也会导致加速水淹的问题。

该方法应用的基础是油气的物性数据,可以在图表中组合使用,以便准确预测地下原油的高压物性参数。实际测量中,表面油气的物性测量更方便,准确度相对较高,因此平板分析经验式方法的最终结果也相对准确,能够满足实际应用需要。在使用此方法之前,应进行全面的数据查询和分析,以进一步证明最终测试结果的准确性。此外,原油形成的饱和压力参数可以通过这种方法准确确定。油井测试分析方法是详细而深入地分析随着时间的推移测量油井相关参数的变化。相关参数如下:压力、温度等;进一步分析油井、水井和气体定义的生产性能,预测油井和气体、含水层和测试井的实际条件。综上所述,在油井分析法的应用过程中,油井测试需要根据测试目的分为两种类型。一个是生产力测试,另一个是不稳定的油井测试。同时,根据流体的特性、形成、井的类型和井检的详细信

息进行分类。往往很难采用单一的试井方式有效解决多井干扰测试问题,有必要以这种情况为基础,加强基于多井系统试井的分析理论。多井系统的试井分析在相邻井的影响下,有效地解决了试井分析问题。

3 结语

深化注水采油工艺是提高石油开采的关键性技术,我国目前对于油田注水工艺的研究还不多,必须要积极主动借鉴国外先进技术工艺全面提高我国石油开采的整体质量和水平,保证油田开采利益最大化。

参考文献:

- [1] 李安琪,常彦荣,孔新海.油田采油作业区开发指标综合评价[J].西南石油大学学报(社会科学版),2012(06).
- [2] 郭英,杨凯,梁婷.地面工程信息管理系统在采油厂的深化应用[J].中国管理信息化,2015(05).
- [3] 郭爱娟.采油作业区深化注水效果分析[J].中国石油和化工,2016(S1):284.
- [4] 刁海胜,王军锋,孙明,郑新军,郑国玉,罗凌燕,朱文涛,章占强.采油作业区 SCADA 系统数据的综合应用研究[J].石油化工应用,2016(05).

作者简介:

张智盛(1992-),男,汉族,河北枣强人,助理工程师,主要从事石油开发工作。

(上接第 245 页)

2.2 试验内容

本方法以硝酸银标准溶液为滴定液,以双硫综为指示剂,进行滴定操作来检测噻吩中丁烯硫醇含量。

2.3 试验方法

用量筒将 20mL 氨水异丙醇混合溶液转移到锥形瓶中。用移液管将 10mL 噻吩样品加入锥形瓶混合。用滴管加 2~6 滴双硫综指示剂,直到混合液变至橙色。立刻用硝酸银标准溶液滴定至溶液由橙色变为深红色,保持 30s 不退色即为终点。用甲苯代替噻吩做空白实验。

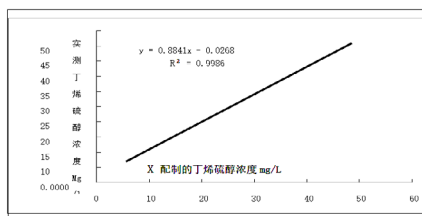
2.4 方法对照

以丁烯硫醇为对照品配制标准溶液,检测结果如下:

表 1 对照品标准溶液的检测结果对照表

称量配制的丁烯硫醇浓度 (mg/L)	滴定法测得的丁烯硫醇浓度 (mg/L)
50.113	50.271
40.221	40.874
30.084	30.225
20.101	20.419
10.351	10.687

以测得的丁烯硫醇的浓度作为纵坐标,以称量配制的丁烯硫醇浓度为横坐标,作图,见下图。



从图中的相关系数可知该相对质量校正因子测定的线性良好。在制标单位的填充柱色谱仪上测得的 99 等级噻吩中二硫化碳的相对质量校正因子为 0.90。

3 结论

通过上述试验可以看出,在针对高质量等级噻吩产品丁烯硫醇的含量测定中。本方法具有良好的线性关系,实际的丁烯硫醇含量和称量配制的结果非常接近,这是因为噻吩中的杂质对试验的干扰较小,所以测得的结果更接近计算结果。所以本试验方法适用于不含硫化氢的噻吩样品中丁烯硫醇含量的测定。通过本方法可以很好补充工业噻吩其他杂质二硫化碳和丁烯硫醇的检测。跟使用的医药单位很好的参考。

参考文献:

- [1] 钟岩.用顶空-气相色谱质谱法测定固体废物中苯系物的分析方法[J].青海环境,2016(02).
- [2] 都芸,王开宇,左惠君,邱怡筠,张露月.分光光度法测定白酒中氰化物含量的不确定度评定[J].食品与发酵工业,2020(08).
- [3] 李朝杰.并三噻吩及其衍生物结构和电子光谱的理论研究[D].开封:河南大学,2009.
- [4] 张红川.电能质量测量准确度影响因素分析及实验研究[D].北京:华北电力大学,2012.
- [5] 黄斌,张夏丽,周露露,郑玺,周向东.聚氨酯改性有机硅风格整理剂的合成及应用[J].印染助剂,2016(08).

作者简介:

汤荣华(1981-),男,本科药学专业,质量中级工程师,第三方检测机构质量负责人。