

离子液体催化合成环己基苯反应液的内标法测定

王训道¹, 付 丽¹, 杜 正², 宁卓远¹, 董 森³, 王亚涛³

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 3. 开滦煤化工研发中心, 河北 唐山 063611)

摘 要:建立了以正癸烷为内标物,采用气相色谱法对离子液体催化合成环己基苯的反应液进行定量分析方法.分别绘制了苯和环己基苯的标准曲线,相关系数均在 0.999 以上.分析结果表明:苯和环己基苯含量测定的相对误差不超过 5.2%,回收率在 97.96%~105.13% 之间,苯和环己基苯的精密度分别为 1.60% 和 1.62%.该定量分析方法稳定可靠,符合检测要求.

关键词:环己基苯;正癸烷;内标法;气相色谱

中图分类号:TQ420.7;O657.7 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.04.016

0 引言

环己基苯(CHB)有较高的沸点(239℃)和接近室温的凝固点(7℃~8℃),可用作锂离子电池电解液的添加剂,具有防过充性能,可改善电池的安全性^[1-2].此外,环己基苯的氢过氧化反应可以制备苯酚和环己酮^[3-4],且不存在丙酮副产物过剩的问题.环己基苯还是合成 TFT 液晶材料的原料^[5-6],是一种高附加值的精细化工产品.在众多合成环己基苯的路线中,离子液体催化苯和环己烯的傅克烷基化反应是较有发展前景的一种^[7].不过,目前尚无文献报道过环己基苯的定量分析方法.为此,作者在制备[Bmim]Br-AlCl₃离子液体基础上,以苯和环己烯为原料成功合成出了环己基苯,反应选择性好,收率高.本研究拟以正癸烷为内标物,采用气相色谱对离子液体催化合成环己基苯的反应液进行定量分析,从而实现对环己基苯收率及选择性的快速表征,为更加高效地研究该反应奠定基础.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪,GC-122 型,上海精密科学仪器有限公司;毛细管色谱柱,SE-30(50 m×0.53 mm×1.0 μm);全自动空气发生器,SPB-3,北京中惠

普分析技术研究所;氢气发生器,SPH-500,北京中惠普分析技术研究所;氮气发生器,SPN-500,北京中惠普分析技术研究所;苯,分析纯(99.5%),国药集团化学试剂有限公司;环己基苯,自制,纯度大于 99.5%;正癸烷,分析纯(99%),阿拉丁试剂公司;无水乙醇,分析纯(99.7%),天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.2 色谱分析条件

空气压力 0.145 MPa,氢气压力 0.095 MPa,氮气压力 0.08 MPa;汽化温度 250℃,离子室温 270℃,柱温采用程序升温:初始温度 60℃,保持 2 min,然后以 30℃/min 的速率升温至终止温度 160℃,恒温时间 10 min 后自然降温;进样量 0.1 μL.

2 结果与讨论

2.1 内标物的选择

内标物的选择是影响测量结果的重要因素.内标物应能完全溶解于被测样品中,不与被测样品起化学反应,并且和样品中的所有其他物质的峰能完全分开^[8].本实验先后尝试过甲苯、正庚烷、正癸烷等作为内标物,甲苯和正庚烷的特征峰均与苯的特征峰过近而分离效果较差,由于正癸烷性质稳定,与苯、环己基苯有较好的互溶性且保留时间不冲突,因此选用正癸烷为内标物.此外,乙醇对苯、环己基苯、正癸烷有较好的溶解性,并

收稿日期:2014-03-04;修订日期:2014-05-01

基金项目:河南省重点科技攻关项目(132102210050)

作者简介:王训道(1969-),男,湖南洞口人,郑州大学教授,博士,主要从事精细有机合成与分离以及纳米碳酸钙应用研究,E-mail:wxqiu@zzu.edu.cn.

且无毒、廉价,因此选用无水乙醇为溶剂.

苯的烷基化合成环己基苯反应液样品的色谱图如图 1 所示. 由图可见,反应物苯、产物环己基苯、内标物正癸烷及溶剂乙醇得到了很好地分离.

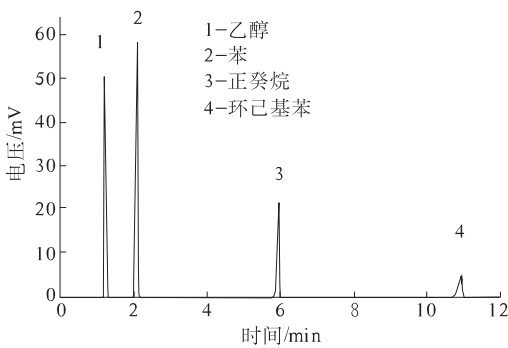


图 1 苯烷基化产品的气相色谱图

Fig.1 The gas chromatogram of the products from the alkylation of benzene with alkylating agents

2.2 标准曲线的绘制

2.2.1 苯的标准曲线

准确称取 7 份苯的标准样品 (精确到 0.1 mg), 每份均加入正癸烷约 0.500 0 g (精确到 0.1 mg), 再用无水乙醇定容到 5 mL, 然后进行色谱分析.

以苯与正癸烷的峰面积比 (A_B/A_D) 为横坐标 (以 x 表示), 苯与正癸烷的质量比 (m_B/m_D) 为纵坐标 (以 y 表示), 绘制出苯的标准曲线, 如图 2. 拟合方程为 $y = 0.758\ 15x$, 相关系数 $R = 0.999\ 5$, 拟合效果较好.

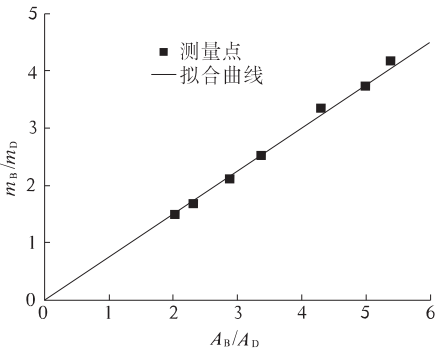


图 2 苯的标准曲线

Fig.2 Standard curve of benzene

2.2.2 环己基苯标准曲线

准确称取 13 份环己基苯的标准样品 (精确到 0.1 mg), 每份均加入正癸烷约 0.500 0 g (精确到 0.1 mg), 再用无水乙醇定容到 5 mL, 然后进行色谱分析.

以环己基苯与正癸烷的峰面积比 (A_{CHB}/A_D) 为横坐标 (以 x 表示), 环己基苯与正癸烷的质量

比 (m_{CHB}/m_D) 为纵坐标 (以 y 表示), 绘制出环己基苯的标准曲线, 如图 3. 拟合方程为 $y = 1.091\ 75x$, 相关系数 $R = 0.999\ 1$, 拟合效果较好.

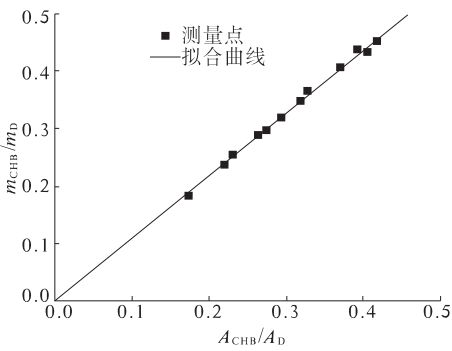


图 3 环己基苯的标准曲线

Fig.3 Standard curve of cyclohexylbenzene

2.3 精密度和方法检出限、定量限

精密度可以反映分析方法及仪器的稳定性, 是对同一样品多次测定结果的再现性和重复性的评价, 也是保证准确度的先决条件. 其值为各测量值的标准偏差与算术平均值的比值, 即 $S =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} / \bar{x}$$
. 本实验中, 对于 $m_B/m_D =$

1.483 6 和 $m_{CHB}/m_D = 0.436\ 3$ 的两个已知各组分含量的样品连续测定 5 次, 比较其按拟合曲线分别计算的 m_B/m_D 和 m_{CHB}/m_D 的重复性, 其结果分别示于表 1 和表 2 中.

EPA (美国环境保护署) 将检出限定义为在 99% 的置信水平下, 样品中的目标分析物能够被检测并区别于零时的最低浓度^[9], 将目标分析物浓度较低 (一般为 1 ~ 5 倍检出限时的浓度) 的样品连续测定 n 次, 则检出限计算公式为 $DL = t_{(f, \alpha)} \times SD$, 其中自由度 $f = n - 1$, 显著水平 α 通常取 0.01, t 表示自由度为 f 、显著性水平为 α 下的 t 分布值, SD 为 n 次平行测定的标准偏差. 当 $n = 7$ 时, $t_{(f, \alpha)} = 3.143$. 目前一般以 10 倍信噪比的浓度来确定定量限, 约为检出限的 3.3 倍. 计算结果见表 1 和表 2.

表 1 苯的精密度实验

Tab.1 Verification experiment of benzene

| 测量 次数 | 计算 值 | 平均值 | 标准 偏差 | RSD/% ($n = 5$) |
|----------|---------|---------|----------|----------------------|
| 1 | 1.517 0 | | | |
| 2 | 1.544 0 | | | |
| 3 | 1.525 9 | 1.542 2 | 0.024 7 | 1.60 |
| 4 | 1.542 9 | | | |
| 5 | 1.581 4 | | | |

表 2 环己基苯的精密度实验

Tab. 2 Verification experiment of cyclohexylbenzene

| 测量 次数 | 计算值 | 平均值 | 标准 偏差 | RSD/% (<i>n</i> = 5) |
|----------|---------|---------|----------|--------------------------|
| 1 | 0.427 5 | 0.428 3 | 0.006 9 | 1.62 |
| 2 | 0.425 6 | | | |
| 3 | 0.439 1 | | | |
| 4 | 0.429 3 | | | |
| 5 | 0.420 1 | | | |

由表 1 和表 2 可以看出,苯和环己基苯的精密度 *RSD* 分别为 1.60% 和 1.62%,符合检测要求.苯的检出限和定量限浓度分别为 0.007 2 mg · ml⁻¹,0.022 5 mg · ml⁻¹,环己基苯的检出限和定量限浓度分别为 0.046 1 mg · ml⁻¹,0.144 9 mg · ml⁻¹.

2.4 准确度和回收率

为验证此种色谱定量分析方法的准确性,配制一系列不同苯、环己基苯与正癸烷质量比的标准样品,经气相平行分析 2 ~ 3 次后,由标准曲线方程计算出其中所含苯或环己基苯与内标的质量比 *m_B/m_D* 和 *m_{CHB}/m_D*,并与实际值相比较,测定准确度和回收率.同时用 *t* 检验法检验两者之间有无显著性差异,可按下式:

$$t = \frac{|\mu - \bar{x}|}{s/\sqrt{n}}$$

式中:μ 表示标准样品的真值;*n* 指平行测量次数;*x* 和 *s* 表示 *n* 次测量的平均值和标准偏差.若此 *t* 值小于由 *t* 分布表中查到的 *t_(f, α)* (自由度 *f* = *n* - 1,α 为给定的置信水平,本实验中选用 α = 0.01,即置信度为 99%),则说明计算得到的 \bar{x} 和标准样品真值 μ 之间没有显著性差异.其结果分别见表 3 和表 4.

表 3 苯的准确度和回收率

Tab. 3 The accuracy and recovery experiment of benzene

| 样 品 | 实际值 | 计算值 | 相对 误差/% | 回收 率/% | <i>t</i> | <i>t_(f, α)</i> |
|----------------|---------|---------|------------|-----------|----------|---------------------------|
| 1 [△] | 2.130 1 | 2.224 0 | 4.41 | 104.41 | 8.16 | 9.93 |
| 2 [△] | 2.567 0 | 2.584 3 | 0.67 | 100.67 | 0.20 | 63.66 |
| 3 [★] | 1.935 0 | 2.034 2 | 5.13 | 105.13 | 22.22 | 63.66 |
| 4 [★] | 2.061 6 | 2.142 6 | 3.93 | 103.93 | 1.42 | 9.93 |
| 5 [★] | 3.261 8 | 3.273 0 | 0.34 | 100.34 | 1.27 | 63.66 |

注:△为样品中含有苯和内标物;★为样品中含有苯、环己基苯和内标物.

由表 3 和表 4 可以看出,苯与环己基苯含量的计算值和实际值的相对误差不超过 5.2% (苯

含量测定误差较高是因为苯易挥发所致),回收率分别在 100.34% ~ 105.13% 和 97.96% ~ 102.69% 之间,且计算的 *t* 值均满足 *t* < *t_(f, α)*,表明此方法的准确度和回收率较高,计算的 *x* 值与标准样品真值 μ 之间无显著性差异,可作为对苯烷基化合成环己基苯的定量分析方法.

表 4 环己基苯的准确度和回收率

Tab. 4 The accuracy and recovery experiment of cyclohexylbenzene

| 样 品 | 实际值 | 计算值 | 相对 误差/% | 回收 率/% | <i>t</i> | <i>t_(f, α)</i> |
|----------------|---------|---------|------------|-----------|----------|---------------------------|
| 1 [○] | 0.385 6 | 0.381 6 | -1.04 | 98.96 | 1.35 | 9.93 |
| 2 [○] | 0.259 8 | 0.266 8 | 2.69 | 102.69 | 2.53 | 9.93 |
| 3 [★] | 0.396 2 | 0.388 1 | -2.04 | 97.96 | 15.37 | 63.66 |
| 4 [★] | 0.307 1 | 0.311 1 | 1.30 | 101.30 | 0.86 | 9.93 |
| 5 [★] | 0.345 8 | 0.348 9 | 0.90 | 100.90 | 6.37 | 63.66 |

注:○为样品中含有环己基苯和内标物;★为样品中同时含有环己基苯、苯和内标物.

3 结论

(1)笔者建立了以正癸烷为内标,采用气相色谱技术法定量分析苯的烷基化产物的方法.

(2)绘制出了苯和环己基苯的标准曲线,其线性相关系数均超过 0.999.

(3)回收率和精密度实验表明该方法具有较好的可靠、稳定性,可用于离子液体催化合成环己基苯反应液的定量分析.

参考文献:

[1] XIAO Feng, WANG Ming-xia, ZHOU Gui-shu, et al. Additive mixture for electrolyte of lithium ion secondary battery and electrolyte of lithium ion secondary battery comprising the same: US, 7790322[P]. 2010 - 09 - 07.

[2] 陈 T J, 程 J C, 贝尼特兹 F M, 等. 用于制备环己基苯的方法: 中国, 102015589 [P]. 2011 - 04 - 13.

[3] ARENDS I W C E, SASIDHARAN M, KUHNLE A, et al. Selective catalytic oxidation of cyclohexylbenzene to cyclohexylbenzene-1-hydroperoxide; a coproduct-free route to phenol [J]. Tetrahedron, 2002, 58(44): 9055 - 9061.

[4] WHITE N. Production of fuels, particularly jet and diesel fuels, and constituents thereof: US, 4645585 [P]. 1985 - 2 - 27.

[5] SCARAMUZZA N, STRANGI G, VERSACE C. Electro-optic behavior of a non-polar nematic liquid crystal and its mixtures[J]. Liquid crystals, 2001, 28(2):

- 307-312.
- [6] 张国敏,杨世琰,王志,等. 一种液晶化合物及应用: 中国, 1318617[P]. 2002-10-24.
- [7] 付丽,宁卓远,王亚涛,等. 环己基苯的合成研究进展[J]. 化学试剂, 2013, 35(9): 804-808, 814.
- [8] 汪正范. 色谱定性与定量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [9] Office of the Federal Register, US Code of Federal Regulations: definition and procedures for the determination of the method detection limit [M]. Washington DC: National Archives and Records Administration, 1997, 265-267.

Internal Standard Analysis for the Alkylation Solution Catalyzed by Ionic Liquid to Synthesize Cyclohexylbenzene

WANG Xun-qiu¹, FU Li¹, DU Zheng², NING Zhuo-yuan¹, DONG Sen³, WANG Ya-tao³

(1. School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Coal Chemical R&D Center of Kailuan Group, Tangshan 063611, China)

Abstract: A qualitative method to determine cyclohexylbenzene content in alkylation reaction solution catalyzed by ionic liquid was developed, with gas chromatogram and n-decane as internal standard material. The correlation coefficient of standard curves of benzene and cyclohexylbenzene are both more than 0.999. The analysis result shows that the relative deviations between real values and measured values of benzene and cyclohexylbenzene are less than 5.2%, recoveries range from 97.96% to 105.13%, and precision are 1.60% and 1.62%, respectively, which shows high stability and reliability.

Key words: cyclohexylbenzene; n-decane; internal standard method; gas chromatogram

(上接第 64 页)

Carbonic acid, 2ethoxyethyl Methyl Ester is Synthesized by Transesterification with Dimethyl Carbonate and Glycol Ether

ZHANG Ya-dong, HE Shu-yu, HAO Hong-ying, ZHAO Yan-yan

(School of Chemical and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A clean diesel fuel additive is got by transesterification, which name is carbonic acid, 2ethoxyethyl methyl ester, which raw materials are dimethyl carbonate and glycol ether, and which catalyst is KOH. Its structure is characterized by IR, ¹HNMR, ¹³CNMR, refractive index and so on, and the results show that the synthetic material is the target product. It is studied the effects of some factors on the reaction, which includes the molar ratio of dimethyl carbonate and ethylene glycol diethyl ether, the type and amount of the catalyst and the reaction time. The Optimal reaction conditions are (the datum is 0.05mol glycol ether) as follows: n (dimethyl carbonate): n (glycol ether) is 4:1, the quality of KOH is ten percent of the glycol ether, the range of the reaction temperature is 90 degrees to 105 degrees, the reaction is continued for 3 hours. Under the above conditions, the average yield of Carbonic acid, 2 ethoxyethyl methyl ester is 76.78% with 3 parallel tests.

Key words: carbonic acid, 2ethoxyethyl methyl ester; the reaction of transesterification; dimethyl carbonate; glycol ether