

石脑油中微量含氧化合物测定 气相色谱条件的研究与探讨

吴翠玲

(中国石油化工股份有限公司 茂名分公司, 广东 茂名 525000)

[摘要]应用 Agilent7890 plus 气相色谱仪(配有 FID), 把一根 30 m×0.53 mm×0.88 μm, HP-1 毛细管色谱柱和一根 10 m×0.53 mm×10 μm, LowOx 毛细管色谱柱串联, 使得含氧化合物能和石脑油中其它组分完全分离, 通过对进样方式、阀切换时间、程序升温等色谱操作条件进行实验和探讨, 解决了石脑油中微量含氧化合物的测定难题。在 30 min 的时间内完成石脑油中微量含氧化合物含量的测定。文章主要讨论石脑油中甲基叔丁基醚含氧化合物, 方法具有较高的重复性和准确性。

[关键词]气相色谱法; 串联毛细管色谱柱; 石脑油; 甲基叔丁基醚等 14 种含氧化合物

[中图分类号]O65

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2012)02-0175-02

Determination of Trace Oxygenates in Naphtha by Gas Chromatographic Conditions for Research and Discussion

Wu Cuiling

(China Petroleum and Chemical Corporation Maoming Branch, Maoming 525000, China)

Abstract: Agilent7890 plus gas chromatography is applied, and one 30 m×0.53 mm×0.88 μm, HP-1 capillary is linked with one 10 m×0.53 mm×10 μm LowOx capillary in series. This can make Oxygenates and naphtha separated completely. The inlet fashion, the valveless switching time and Oven Program operation conditions were studied. So problem is solved to test the trace Oxygenates in naphtha. The method can analyse the trace oxygenates contents in 30 minutes. The report mainly discuss the trace MTBE in naphtha. method has higher accuracy and repeatability.

Keywords: gas chromatography; capillaries in series; naphtha; MTBE 14 Oxygenates

石脑油是生产乙烯的主要原料, 主要由烷烃、环烷烃、芳烃、烯烃及微量的硫化物和痕量的氧、氮、氯等金属、非金属元素化合物组成, 成分复杂, 可检测到的单体烃就有 300 多种。

石脑油中甲基叔丁基醚(MTBE)等含氧化合物属于杂质, 一旦裂解原料中 MTBE 等含氧化合物含量高于 1000 mg/kg, 将会导致裂解后丙烯、乙烯中醇类含量增高, 引起生产负荷降低, 甚至停车, 严重危及装置安全。因此化工生产中对原料中的 MTBE 含量有严格的控制。

文章探讨石脑油中含氧化合物测定的色谱条件, 选取串联毛细管色谱柱, 采用自动进样器进样, 在合适的操作条件下, 建立了一次进样便可同时检测微量甲基叔丁基醚等 14 种含氧化合物的气相色谱法, 该方法操作简便, 分离效果及重复性良好, 在化工原料石脑油的生产控制和质量监控中取得了非常好的效果。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器

气相色谱仪 7890, 带 FID 检测器, 数据处理工作站。

弹性石英毛细管柱: 色谱柱 2(30 m×0.53 mm×0.88 μm, HP-1 柱)。

色谱柱 3 (10 m×0.53 mm×10 μm, LowOx 柱)。

放空柱(+0.7 m×0.25 mm, 空柱)。

1.1.2 试剂

定性、定量及配外标用的纯物质: 甲基叔丁基醚: 纯度≥99.0%。甲醇: 纯度≥99.0%。含有 14 种含氧化合物的标准物质。异辛烷: 色谱纯。

打开一瓶每种含氧化合物含量为 1% 的 14 种含氧化合物的校正标准样品, 称量 10 g 异辛烷放入顶空瓶内, 记录准确重量, 再加入 0.05 g 14 种含氧化合物的标准样品, 记录准确重量, 充分摇匀混合, 此为样品溶液 A。此样品溶液 A 各组分的浓度约为 50 ppm。

1.2 气相色谱分析条件

进样口温度: 200 °C; 检测器温度: 250 °C; 载气: 氦气。

1.3 实验步骤

采样: 按照规定规范采样, 样品贮存于 500 mL 的玻璃采样

瓶中。

组分的定性与校正: 移取上述标准溶液 A 于 2 mL 的进样瓶中, 得到甲基叔丁基醚、甲基叔丁基醚、二异丙醚、甲基叔戊基醚、甲醇、丙酮、甲乙酮、乙醇、异丙醇、正丙醇、叔丁醇、异丁醇、2-丁醇、正丁醇等 14 种含氧化合物的质量浓度各为 50 ppm 的标准溶液作为外标样, 外标样浓度应接近待测样品的浓度。取一定量的外标样进行分析, 重复测定两次, 记录峰面积, 计算出甲基叔丁基醚等 14 种含氧化合物的校正因子, 组分的保留时间作为定性的依据。

样品的测定: 取与外标样相同进样量的石脑油样品注入色谱仪分析, 重复测定两次, 记录峰面积, 根据组分的保留时间进行定性, 用外标定量法分别计算出甲基叔丁基醚等 14 种含氧化合物的组分含量。

2 结果与讨论

2.1 进样方式的确定

仪器配有自动进样器, 分别用手动与自动进样器自动进样方式比较, 发现如用手动进样, 不仅重复性差, 且仪器具有自动保护功能, 每次手动进样完后再次进样, 系统都会自动切换至安全保护状态, 需重新调方法才能进样, 所以文章不推荐用手动进样, 在以后的分析中用自动进样器进样。

2.2 串联色谱柱阀切换时间的选择

本方法采用色谱柱 HP-1 柱(30 m×0.53 mm×0.88 μm)与色谱柱 LowOx 柱(10 m×0.53 mm×10 μm)串联, 能将石脑油中的烃类组分与含氧化合物在前柱子(HP-1 柱)进行预分离, 含氧化合物组分被压力开关控制转换从混合物中分离出来, 分离的物料组分从预分离柱出来后, 一部分通过空柱(monitor Column)排出仪器外, 一部分进入分析柱(LowOx 柱)后检测器。阀切换时间的控制尤其重要, 阀切换时间不合适, 则会导致石脑油的烃类组分与含氧化合物无法分离或部分含氧化合物被切换放空, 针对此种情况, 下面就几种阀切换时间进行实验:

在相同的色谱条件下, 取上述标准溶液 A(质量浓度为 50 ppm), 通过自动进样器, 进 2 μL 样品入色谱仪, 改变不同的阀切换时间, 具体响应情况如下。

表1 不同阀切换时间, 14种含氧化合物在串联色谱柱内的响应浓度
Tab.1 14 kinds of Oxygenates in different time in response to the concentration of valve switch time

阀切换时间/min	14种含氧化合物的响应浓度/ppm											
	ETBE	MTBE	DIPE	TAME	Methanol	Aceton	MEK	Ethanol	i-Propanol+n-Propanol	t-Butanol+i-Butanol+2-Butanol	n-Butanol	
1 1.4 on, 2.6 off	52	51	51	51	47	51	51	50	222	153	51	
2 1.8 on, 2.6 off	54	54	54	54	49	54	54	53	96	161	54	
3 2.0 on, 2.6 off	51	51	51	51	0.66	0.51	50	0.29	88	101	50	
4 1.8 on, 2.4 off	55	53	54	55	37	46	52	48	157	162	55	
5 1.8 on, 2.8 off	55	53	54	55	37	46	53	49	151	163	55	

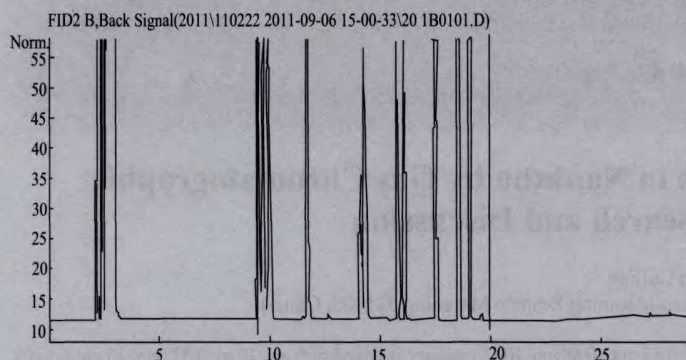


图1 序号1 阀切换时间的响应谱
Fig.1 No. 1 valve switching time of the response spectrum

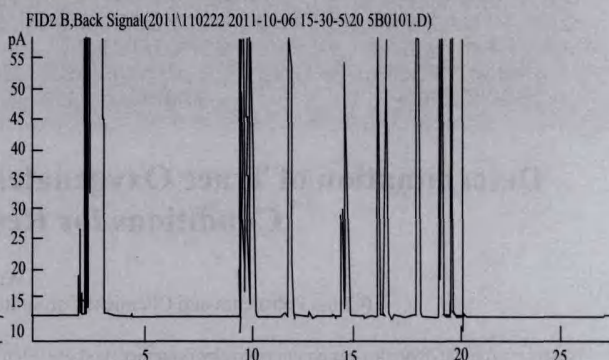


图2 序号2 阀切换时间的响应谱
Fig.2 No. 2 valve switching time of the response spectrum

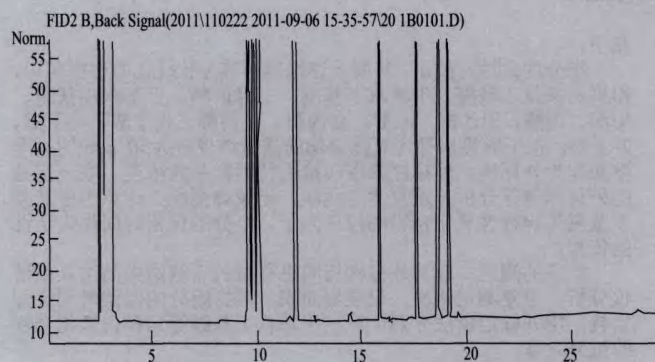


图3 序号3 阀切换时间的响应谱
Fig.3 No. 3 valve switching time of the response spectrum

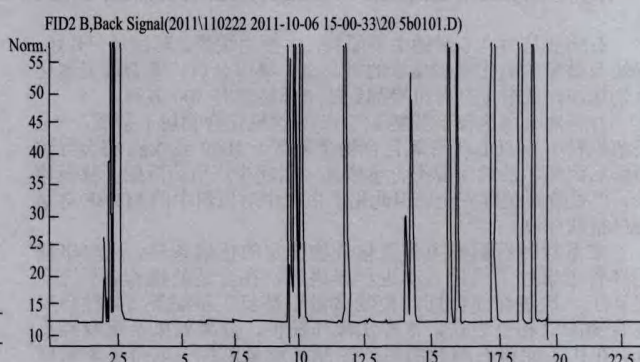


图4 序号4 阀切换时间的响应谱
Fig.4 No. 4 valve switching time of the response spectrum

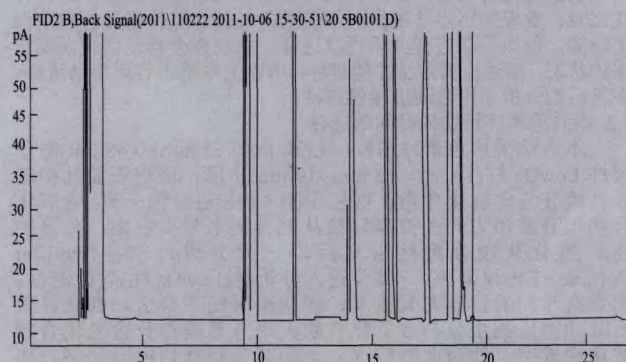


图5 序号5 阀切换时间的响应谱
Fig.5 No. 5 valve switching time of the response spectrum

由表1及图1~5中可以看出, 串联色谱柱在压力控制模块设定的阀切换时间上, 不同的切换时间, MTBE等14种含氧化合物在极性柱(LowOx柱)上的响应不同, 关键在于异丙醇与正丙醇合峰的响应不同上, 异丙醇在预分析柱上为首先出峰的含氧化合物, OFF时间固定为2.6时, 实验的ON时间由1.4延长到2.0, 则会

有部分的异丙醇被切去放空, 所以得到的峰面积降低, 收率变小。为了将所有的氧化物送进分析柱, ON时间必须足够小, OFF时间必须足够大, 序号1、4、5的阀切换时间, 异丙醇与正丙醇合峰的响应都大增, 无法确定是否异丙醇或正丙醇随时间改变被切换放空, 此疑问留待下次讨论。而序号4的阀切换时间则令甲醇、丙酮、乙醇的响应几乎没有, 与标样配制浓度响应不同, 只有序号2的阀切换时间使14种含氧化合物按配制浓度比例在LowOx柱上响应, 实现MTBE等14种含氧化合物在一根非极性柱和极性柱上与其他组分的完全分离, 为最佳阀切换时间。

2.3 程序升温条件的确立

通过初温100℃, 保持5min; 以5℃/min升至130℃, 保持0min, 再以10℃/min升到200℃, 保持17min与初温100℃, 保持5min; 以5℃/min升至130℃, 保持0min, 再以10℃/min升到300℃的两种程序升温条件的实验比较, 前一种程序升温条件石脑油中MTBE的保留时间不断改变, 由于乙基叔丁基醚、甲基叔丁基醚、二异丙醚三种含氧化合物为相连的合峰, 保留时间的变化不利于样品组分定性。而后一种程序升温条件由于炉温升高使含氧化合物性质稳定, 保留时间稳定, 故为推荐程序升温条件。

2.4 线性与检测限

(下转第197页)

1 针标样, 两个平行试样检测完成加起来就是 8 针, 按每针 15 min 计一个样品检测时间 2 h, 单个样品试剂费用 82.4 元。

②经过试验的对比, 适当减少试样进针和标样进针数。自定非标检测是 2 针标样平行后, 两个平行试样各只进 1 针(节约 2 针)。单独一个样品出来就是 1 h。如 4 个样品连续检测, 共用一

组标样 2 针的平行数值做对比, 四个样品加两针标样合计 10 针, 比国标规定的方法(8×4=32 针)节约 22 针, 改善后 4 个样品加标准品 2 针进样共用时间约 2.5 h, 比国标法节约 5.5 h。所以, 通过连续进样的控制减少流动相甲醇量约 68.8%, 则单个样品甲醇试剂费用 24.48 元×31.2%=7.64 元。对比数值见表 3 如下。

表 3 实验中实际单个样品平均检测时间与检测费用对比(二次蒸馏水未计)

序号	方法	流动相	检测时间/min	试剂耗价格, 元	备注
1	国标	甲醇+乙腈+水=41+41+18	120	82.4	成本高
2	非标	甲醇+水=86+14	25	7.64	成本低

注: 检测流速为 1.0 mL/min

2.3 试验结论

(1)稀释标样和样品进行检测可提高 B1a、B1b 分离效果。稀释 2.5 倍标样和样品检测分离效果最佳。

(2)试验得出在非标条件: 流动相用甲醇: 水为 86: 14(可根据样品情况微调配比), 标样和试样均稀释 2.5 倍, 保留时间在 19~25 min 范围, 检测阿维菌素质量分数的结果与国标法结果对比偏差在标准允许的范围, 说明此方法可靠性好。且检测准确性可靠、节约成本、检测时间短, 生产中控制时效性明显改善。企业中控中可根据实际需要策划方案, 对供应原料和生产成品进行抽样, 用国标法对比, 确保检测偏离度可靠性。

3 实验中应注意的问题及分析

(1)检测得阿维出峰面积和峰高计算结果偏差较大, 因此, 计算不可采用峰高带入。

(2)针对实际生产检测时阿维原油 B1b 分离效果差或者无法分离问题, 分析有三种原因:

①色谱柱柱效不好, 达不到分离效果, 选择色谱柱是关键。

②阿维体系杂质多, 影响分离效果, 如果原药稀释进行定量分析, 杂质干扰少, 分离效果相对好。且对色谱柱污染少, 柱子寿命长。

③流动相配比的出峰时间的影响大, 调整合适的流动相配比可以大大加快检测速度。

参考文献

- [1]梅宝贵. GB19336-2003 阿维菌素原药[S]. 沈阳化工研究院, 2003.
[2]李立. SN/T2114-2008 进出口水果和蔬菜中阿维菌素残留量 检测方法[S]. 中华人民共和国山东出入境检验检疫局, 2009.

(本文文献格式: 胡全保, 丁培芳, 韦元杰. 阿维菌素检测条件的探究[J]. 广东化工, 2012, 39(2): 195-197)

(上接第 176 页)

通过实际分析石脑油样品中发现, 石脑油中含有的含氧化合物主要为 MTBE, 自配只含有 MTBE 标准溶液。称量 10 g 异辛烷放入顶空瓶内, 记录准确重量。加入 0.005 g 甲基叔丁基醚: 纯度 ≥99.0%。记录 MTBE 准确重量。充分摇匀混合, 此为样品溶液 B。此标准溶液 B 中 MTBE 含量为 500 ppm, 分别准确称量上述标准溶液(B)0.2、0.4、0.6、0.8、1、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 g 于装有 10 g 异辛烷的顶空瓶内, 得到甲基叔丁基醚质量浓度分别为 8.8、20.2、30.2、40.3、50.8、60.1、70.5、80.6、90.6、103、200.2、300.8、400.7、500 mg/kg 的一系列标准。采用建立的色谱方法, 分别取上述不同质量浓度的标准溶液进样分析, 测定甲基叔丁基醚的峰面积。甲基叔丁基醚在 8.8~500 mg/kg 内与峰面积呈线性关系, 其线性方程为: $y=7.17x+17.6$, 相关系数 $r=0.9998$ 。可以认为甲基叔丁基醚在给定的分析条件下与其峰面积成很好的线性关系, 说明建立的方法进行甲基叔丁基醚的定量具有较高的准确性。

2.5 回收率^[2]试验及精密度

测定了甲基叔丁基醚质量浓度分别为 50.89 mg/kg 的回收率, 连续测定 6 次, 取平均值为测定值, 所得回收率及精密度见表 2。

表 2 回收率及精密度测定结果

组分	测定次数	理论值/(mg·kg ⁻¹)	测定值/(mg·kg ⁻¹)	平均测定值	回收率/%	相对标准偏差
甲基叔丁基醚	1		54.2			
	2		51.5			
	3	50.9	51.6	51.7	102	1.31
	4		51.4			
	5		50.7			
	6		50.6			

回收率=(测定值/理论值)*100%, 是评价测定方法的准确度和可靠性的一个量值, 回收率越接近 100%, 说明所用的方法越准确、可靠。从表 2 数据可看出, 甲基叔丁基醚的回收率分别为 102%, 表明建立的测定方法准确、可靠。精密度是指在相同条件下 n 次重复测定结果彼此相符合的程度, 在生产和科研的分析报告中常用相对标准偏差表示精密度, 相对标准偏差愈小说明精密度愈高, 相对标准偏差=(标准偏差/平均测定值)*100%。从上表数据可看出, 甲基叔丁基醚的相对标准偏差 1.31%, 表明该测定方法的精密度良好。

3 结论

(1)建立的石脑油中含氧化合物测定法, 一次进样便可同时检测出石脑油中含有甲基叔丁基醚等 14 种含氧化合物的气相色谱法。

(2)使用自动进样器进样, 采用色谱柱 HP-1 柱与色谱柱 LowOx 柱串联, 初温 100 °C, 保持 5 min; 以 5 °C/min 升至 130 °C, 保持 0 min, 再以 10 °C/min 升到 300 °C, 保持 2 min 的程序升温条件, 阀切换时间为 1.8 on, 2.6 off 的最佳操作条件。

(3)建立的方法操作简便, 准确度高, 精密度良好, 在化工原料石脑油的生产控制和质量监控中取得了非常好的效果。

参考文献

- [1]黄山梅. 黄河柳. 气相色谱法测定石脑油中含氧化合物含量[J]. 广东化工, 2007, 9.
[2]刘珍. 化验员读本(下册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993: 198-203.

(本文文献格式: 吴翠玲. 石脑油中微量含氧化合物测定气相色谱条件的研究与探讨[J]. 广东化工, 2012, 39(2): 175-176)

《广东化工》征稿启事

《广东化工》创刊于 1974 年, 是广东省唯一省级化工综合性科技期刊, 作者、读者遍及全国, 月刊, 每月 25 日出版, 全国发行。刊号为: CN 44-1238/TQ, ISSN 1007-1865。欢迎投稿!

投稿方式:

方式 1 在线投稿: 登录 www.gdchem.com 《广东化工》杂志网在线投稿;

方式 2 邮箱投稿: gdcic200@163.com; 邮件主题: 作者名/单位/文章题目。