石脑油中微量含氧化合物测定气相色谱条件

产品名称	石脑油中微量含氧化合物测定气相色谱条件
公司名称	淄博山分分析仪器销售有限公司
价格	面议
规格参数	
公司地址	淄博市高新区政通路145号
联系电话	0533-3582109 13355269160

产品详情

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 [摘 要]气相色谱仪(配有 FID)，把一根毛细管色谱柱和另一根毛细管色谱柱串接，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. 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，带FID检测器，数据处理工作站。弹性石英毛细管柱. 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 g14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 ℃；检测器温度：250 ℃；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，得到乙基叔丁基醚、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与色谱柱串联，将石脑油中的烃类组分与含氧化合物在前柱子进行预分离，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，一部分通过空柱排出仪器外，一部分进入分析柱后检测器。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
14 种含氧化合物的响应浓度/ppm 阀切换时间/min ETBE MTBE DIPE TAME Methanol
Aceton MEK Ethanol i-Propanol+n- t-Butanol+i-But n-Butanol Propanol anol+2-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 Norm. pA
55 55 50 50 45 45 40 40
35 35 30 30 25 25 20 20
15 15 10 10 20 10 10 20 5 15 25 5 15 25
图 1 序号 1 阀切换时间的响应谱 图 2 序号 2 阀切换时间的响应谱 Norm.
Norm. 55 55 50
50 45 45 40 40 35
35 30 30 25 25 20
20 15 15 10 10 20 10 5
15 25 2.5 5 7.5 10 12.5 15 17.5 20 22.5 图 3 序号 3 阀切换时间的响应谱 图 4
序号 4 阀切换时间的响应谱 由表1及图1~4 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，为阀切换时间。 2.3程序升温条件的确立：通过初温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200°C，保持17 min与初温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。
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。 (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内，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。 4、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流动相配比的对出峰时间的影响大，调整合适的流动相配比可以大大加快检测速度。 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10g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500ppm，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、10.0g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，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。 5、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，采用色谱柱柱与色谱柱柱串联，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。