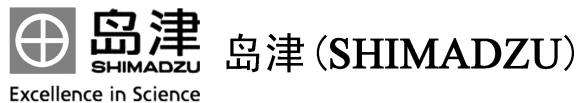


李春, 彭树红, 端裕树, 等. 气相色谱测定石脑油中的微量含氧化合物[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1973-1974



气相色谱测定石脑油中的微量含氧化合物

李 春 彭树红 端裕树 邓晓丽 黄涛宏

(岛津企业管理(中国)有限公司, 上海, 200052)

摘 要 利用气相色谱法测定石脑油中的微量含氧化物, 采用一根非极性柱(Rtx-1)和一根极性柱(Gs-OxyPLOT)进行串联和独立分离, 通过改变载气压力和使用无阀切换技术, 参照欧洲标准 UOP 960-06, 用岛津公司生产的 GC-2010Plus, 在 30 min 内完成石脑油中 18 种微量含氧化物分析. 该系统峰面积重复性良好, RSD 小于 1.5%, 检出限和定量限低, 方法准确可靠.

关键词 GC-2010 Plus, 气相色谱仪, 微量, 含氧化物.

石脑油(Naphtha)又称粗汽油: 一般含烷烃 55.4%、单环烷烃 30.3%、双环烷烃 2.4%、烷基苯 11.7%、苯 0.1%、茚满和萘满 0.1%, 是生产乙烯的主要原料. 石脑油中的甲基叔丁基醚(MTBE)等含氧化物属于杂质, 一旦裂解原料中这些含氧化物的含量高于 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 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, 停车, 甚至危及装置安全, 因此化工生产中对原料中的含氧化物有严格的控制. 常用含氧化物的定量方法是气相色谱法和红外光谱法.

本文探讨了石脑油中含氧化物测定的色谱条件, 选取串联毛细管色谱柱, 采用 AOC-20i 自动进样, 在合适的操作条件下, 建立了一次进样同时测定微量甲基叔丁基醚等 18 种含氧化物的气相色谱法, 该方法操作简便, 分离效果及重复性好, 回收率高, 方法准确可靠.

1 实验部分

1.1 仪器分析

GC-2010 Plus 气相色谱仪, 色谱柱 1: Rtx-1 $20 \text{ m} \times 0.53 \text{ mm} \times 1 \mu\text{m}$, 色谱柱 2: Gs-OxyPLOT10 $\text{m} \times 0.53 \text{ mm} \times 10 \mu\text{m}$

柱温程序: $50 \text{ }^\circ\text{C} (1 \text{ min}) \rightarrow 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 100 \text{ }^\circ\text{C} (1 \text{ min}) \rightarrow 1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 110 \text{ }^\circ\text{C} (0 \text{ min}) \rightarrow 12 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C} (5 \text{ min})$ 进样口温度: $220 \text{ }^\circ\text{C}$. 进样方式: 分流, 分流比: 30:1 (载气为氦气). 分流进样口压力: $34.5 \text{ kPa} (5.4 \text{ min}) \rightarrow 20 \text{ kPa} \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 10 \text{ kPa} (27 \text{ min})$. 辅助压力: 26.7 kPa . 柱流量: $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

进样量: $1 \mu\text{L}$. FID 检测器温度: $250 \text{ }^\circ\text{C}$

1.2 样品前处理

18 种氧化物色谱纯试剂购于上海安谱公司. 称取乙基叔丁基醚, 甲基叔丁基醚, 二异丙醚, 正丙醛, 甲基叔戊基醚, 异丁醛, 正丁醛, 甲醇, 异戊醛, 正戊醛, 乙醇, 正/异丙醇, 异/仲/叔丁醇, 正丁醇, 叔戊醇各 0.5 g , 溶于异辛烷中, 定容至 100 mL , 作为母液备用, 将母液稀释到 50、100、200、400、500、600、800 和 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

称取 0.05 g 乙二醇二甲醚, 溶于异辛烷中, 定容至 10 mL , 作为内标溶液的母液. 将此溶液稀释至 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 作为待加的内标溶液.

用移液枪移取 $200 \mu\text{L}$ $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的内标溶液加到 0.8 mL 的 8 个浓度的溶液中, 此内标溶液浓度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2 结果与讨论

双通道、压力反吹、在线自动进样系统: 石脑油中微量的氧化物通过自动进样器进入分流/不分流进样口, 经预柱 Rtx-1 分离, 当最后一个氧化物进入主分析柱 Gs-OxyPLOT, 而重烃还保留在预柱时, 迅速降低 SPL 的压力, 启动压力反吹系统将重烃组分从分流出口反吹出去.

2.1 标样色谱分析

使用配置的 18 种组分的氧化物标样, 参考上述条件, 得到的色谱图见图 1. 从图 1 可知, 反吹条件下, 石脑油中氧化物在 30 min 内完成分析, 各组分分离良好.

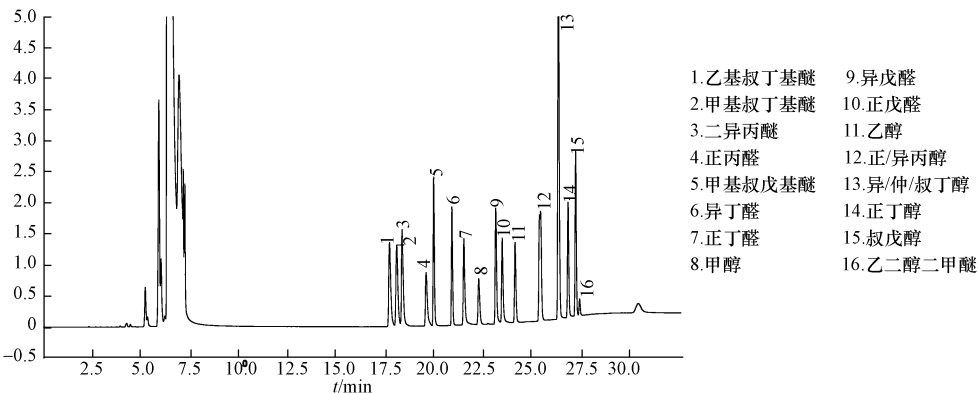


图 1 氧化物色谱图

2.2 标准曲线、检出限及重复性

将浓度分别为 50、100、200、400、500、600、800、1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准溶液进样测定,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,制作标准曲线.各组分标准曲线相关系数如表 1 所示,计算方法检出限(3 倍信噪比计算),各组分检出限见表 1. 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液连续进样 6 针,计算面积 RSD%以考察仪器重复性,结果如表 1 所示.

表 1 各组分检出限及面积重复性 (n=6)

化合物	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	化合物	相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%
乙基叔丁基醚	0.9997	0.4623	0.7045	异戊醛	0.9997	0.3397	0.9011
甲基叔丁基醚	0.9997	0.4724	0.7224	正戊醛	0.9997	0.4682	0.9181
二异丙醚	0.9995	0.3982	0.6470	乙醇	0.9995	0.5365	0.8968
正丙醛	0.9994	0.6256	0.9032	正/异丙醇	0.9996	0.1825	0.9348
甲基叔戊基醚	0.9998	0.3421	1.0811	异/仲/叔丁醇	0.9997	0.1248	0.6551
异丁醛	0.9997	0.3319	0.9059	正丁醇	0.9992	0.3599	1.0104
正丁醛	0.9994	0.4497	0.8676	叔戊醇	0.9998	0.3048	0.9123
甲醇	0.9986	1.0099	0.9183	乙二醇二甲醚	1.0000	0.0182	0.8410

2.3 准确度与精密度

将一定量石脑油样品和内标溶液添加到异辛烷中,样品中加标浓度为 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,空白检测值及加标回收率结果见表 2.

表 2 样品测试及加标回收率

化合物	样品 1		样品 2		化合物	样品 1		样品 2	
	检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%		检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%
乙基叔丁基醚	N.D.	102.76	N.D.	101.47	异戊醛	N.D.	104.31	N.D.	103.77
甲基叔丁基醚	12.38	99.58	13.17	97.80	正戊醛	N.D.	101.57	N.D.	99.80
二异丙醚	N.D.	101.38	N.D.	99.27	乙醇	31.84	90.41	30.88	88.72
正丙醛	N.D.	101.75	N.D.	101.30	正/异丙醇	N.D.	98.72	N.D.	97.47
甲基叔戊基醚	N.D.	103.68	N.D.	103.45	异/仲/叔丁醇	7.89	100.41	7.69	99.70
异丁醛	N.D.	102.51	N.D.	101.41	正丁醇	N.D.	102.97	N.D.	101.61
正丁醛	N.D.	99.47	N.D.	97.94	叔戊醇	6.18	102.31	5.49	101.52
甲醇	N.D.	86.68	N.D.	89.39	乙二醇二甲醚	200	100.00	200	100.00

N.D.为未检出.

3 结论

使用岛津公司的 GC-2010 Plus 气相色谱结合 AOC-20i 自动进样器,具有灵敏度高、速度快、重复性好,回收率高等特点,可以快速地、有效的用于石脑油中微量含氧化物的定性、定量分析.