

利用微板流路技术同时测定丁烯-1 中微量烃类和含氧化合物

牛丽坤 (中沙(天津)石化有限公司, 天津 300271)

摘要: 利用安捷伦公司的 Deans Switch 微板流路控制技术, 通过一次进样同时完成丁烯-1 中微量丙二烯, 丙炔及微量甲醇和甲基叔丁基醚 (MTBE) 含量的测定, 并考察了该方法的检测限和准确性。结果表明该方法可以完成微量烃类和含氧化合物的同时测定。用该方法测得甲醇的最小检出浓度为 $21.22\text{mL}/\text{m}^3$, 该方法的相对误差为 $-3.44\%\sim 9.01\%$, 回收率为 $96.56\%\sim 109.01\%$ 。

关键词: 微板流路技术; 丁烯-1; 微量烃类; 含氧化合物

目前公司化验中心色谱岗利用三台 Agilent 7890A 气相色谱仪来完成丁烯-1 产品及丁烯-1 馏出口样品中烃类杂质和微量甲醇, MTBE 的分析, 分别为 GC-30 分析常量烃类; GC-24 分析微量甲醇和 MTBE; GC-26 分析微量丙二烯和丙炔。这样的分析过程费时费力。本论文尝试利用现有的配备有 Deans Switch 微板流路硬件设施的色谱仪将一根强极性的 DB-Wax 毛细管柱和一根 PLOT Al_2O_3 “KCl” 毛细管柱连接, 通过中心切割来控制烃类杂质和含氧化合物在不同的时间通过这两根色谱柱, 从而实现通过一次进样来完成丁烯-1 中微量烃类杂质和微量氧化物的同时测定。

1 实验部分

1.1 实验仪器

美国安捷伦公司生产的 Agilent7890A 气相色谱仪, 带微板流控装置, 带两个 FID 检测器, EZChrom 化学工作站, 三根弹性石英毛细管柱: 一根 DB-Wax ($30\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 0.5\mu\text{m}$), 一根 PLOT Al_2O_3 “KCl” ($50\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 15\mu\text{m}$) 和一根空心毛细管柱 ($0.67\text{m} \times 0.18\text{mm}$, 空柱)。

1.2 实验条件

通过优化后本方法使用的操作条件如下: SSL 进样口: 温度 250°C , 压力 2.6106psi , 总流量 $23\text{mL}/\text{min}$, 隔垫吹扫流量 $3\text{mL}/\text{min}$, 分流比为 4:1, 气体阀进样, 氮气作为载气。柱箱温度为程序升温: 初始温度 35°C (保持 13.5min), $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 50°C (保持 5min), $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 150°C (保持 0min), $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 180°C (保持 10min)。前检测器与后检测器均为 FID 检测器。阀事件: 运行 0.01min 阀 1 打开, 运行 1min 阀 1 关闭; 运行 9.5min 阀 2 打开, 运行 12min 阀 2 关闭。

1.3 实验方法简述

样品经充分气化后通过气体进样阀导入带微板流控装置的气相色谱仪中。在适当时间将阀打开 (阀的初始位置处于关闭状态, DB-Wax 柱与空柱相连) 使 DB-Wax 柱与 PLOT 柱串联, 样品首先通过极性弹性毛细管色谱柱 (DB-Wax), 依极性大小顺序烃类组分先流出 DB-Wax 色谱柱。在烃类组分流出色谱柱而含氧化合物未流出时, 将阀关闭使极性柱 (DB-Wax) 与空心毛细管柱 (空柱) 串联, 如此一来烃类组分和含氧化合物可分别在 PLOT Al_2O_3 “KCl” 柱和 DB-Wax 柱中得到分离, 再利用前后两个氢火焰离子化检测器 (FID) 分别进行检测, 得到的色谱数据利用 EZChrom 化学工作站进行处理, 最后利用外标定量法进行定量。色谱系统流程图如图 1 所示:

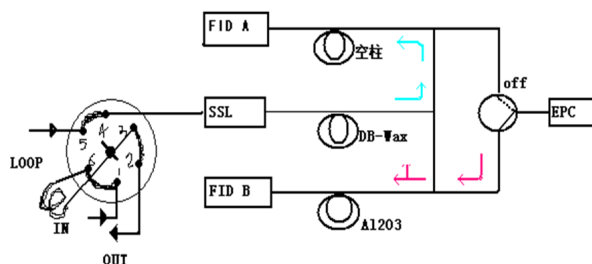


图 1 色谱流程图

1.4 实验原材料

由于实验室条件限制, 本实验所用标样自行配制。取一定体积公司生产的丁烯-1 产品, 充分气化后与含有丙二烯和丙炔的标准气体 (用于标定乙烯产品的中烃类杂质含量) 充分混匀, 再向混合气体中加入微量的甲醇 (公司外购原料, 其纯度大于 $99.85\text{m}/\text{m}$,) 和 MTBE (公司装置生产, 其纯度大于 $98.00\text{m}/\text{m}$), 再次充分摇匀混合样品。利用实验室已有的仪器准确测算出混合物标气中丙二烯, 丙炔和甲醇, MTBE 的含量。配制的标准混合样品中丙二烯含量 $10.70\text{mL}/\text{m}^3$, 丙炔含量 $10.90\text{mL}/\text{m}^3$, MTBE 含量 $9.51\text{mL}/\text{m}^3$, 甲醇含量 $35.84\text{mL}/\text{m}^3$ 。用于测定方法重复性和准确度的样品也用同法制得。

2 结果与讨论

2.1 实验仪器选择

本实验选择 GC-26 作为方法实验仪器, 除了考虑本仪器配备有微板流路装置外, 还考虑到目前 GC-26 后通道还用于分析丁烯-1 中的微量丙二烯和丙炔。本台气相色谱仪有前后两个检测器, 而在使用过程中只用到前 FID 检测器, 后 FID 检测器未见使用。本方法将前后两个 FID 检测器同时投入使用, 充分利用了已有资源, 避免了不必要的浪费。

2.2 定性定量分析

实验先用标准样品配合标准加入法对丙二烯, 丙炔, MTBE, 甲醇 4 种组分进行定性, 后用自制标样进行外标定量, 所得各个组分的保留时间和及标样浓度见表 1:

表 1 实验定性定量结果

	组分名称	保留时间 / (min)	标样浓度 / (mL/m^3)
前部信号	MTBE	12.56	9.51
	甲醇	20.99	35.84
后部信号	丙二烯	34.11	10.70
	丙炔	42.68	10.90

2.3 最小检出浓度

在该方法中由于色谱进样系统对甲 (下转第 136 页)

然后碱化丙二酸,使其变成中性,这样可以明显减少废水中丙二醇的含量,减弱丙二醇的污染程度;活性炭吸附方式是发挥活性炭吸附强的功能,吸附丙二醇,减少废水中丙二醇的成分,降低废水中有害物质的含量,实现对丙二醇较好的处理目标。

3.3 臭氧氧化处理方法

臭氧氧化处理方法是利用臭氧氧化的作用,将受污染的生态环境进行还原,针对废水做除臭、消毒和除湿处理,能够将废水中的大量污染物质除去,使得废水中的污染物质含量大大减少,符合国家的排放标准。臭氧氧化处理方法,不仅简单操作性强,在废水处理过程中,应用的范围比较广,并且处理效果的质量较好,能够有效预防二次污染。在工业废水处理过程中,应用臭氧氧化处理方法,结合废水的特点,综合衡量各项要素,来保证氧化处理方法的效果,实现处理废水的目标,降低环境污染程度。

3.4 湿式氧化处理

湿式氧化处理方法在对工业废水进行处理时,和其他的化学工艺不同,这种处理方法在处理时,需要充分考虑废水处理环境,只有处理环境达到一定的标准之后,湿式氧化法才能发挥作用。比如:在高压 0.6MPa~21MPa、高温 150~355℃的环境中,湿式氧化处理方法,能够实现去污的目标,发挥最大处理效能。

湿式氧化处理方法主要是利用氧气或空气来作为氧化剂,在对应的环境要求下,实现相关物质的氧化溶解,进而减少废水中一些化学物质成分,实现废水处理的目标。湿式氧化处理方法针对性比较强,一般情况下,对废水中的酚磷、氯、羟和硫化物等化学物质的处理效果更明显,

因此,针对废水进行处理时,应该结合废水中含有的化学物质成分,确定是否选择湿式氧化处理方法,确保实现降污的目标,保证废水处理后可以达成国家排放相关标准要求。

3.5 硫化物、氰化物处理

硫化物、氰化物是一种废水中一种常见的有害物质,一般来说,处理这类有害物质,大多会采用吹脱法,吹脱法操作简单、处理效果明显,并且具有清洁性,可避免二次污染。值得注意的是,采用这种方法时还需要合理利用碱性或者酸性试剂,试剂与有害物质发生化学反应,产生沉淀,从而达到去除杂质的目的。

4 结束语

随着社会发展以及工业进程的加快,废水问题也日渐严峻,为了能够做好废水处理,避免环境污染,有关部门以及技术人员,要充分利用化学工艺,根据实际需求,选择相应的处理方法和技术手段,从而达到废水处理以及回收再利用的目的。本文对此进行了几方面具体讨论,旨在更好的助力于我国废水处理事业发展。

参考文献:

- [1] 杨伟翔. 化学工艺在废水处理中的应用 [J]. 中国金属通报, 2020(6):264-265.
- [2] 房经委. 探究化学工艺在废水处理中的应用 [J]. 湖北农机化, 2020(5):82.

作者简介:

王宇 (1968-), 男, 汉族, 甘肃兰州人, 大学本科学历, 副教授, 从事化学工程与工艺教学与研究。

(上接第 134 页) 醇有较强的吸附现象, 导致甲醇在低于一定浓度时无法被检测器检测, 而另外三种组分的吸附现象较弱, 即使在很低的浓度也能被 FID 检测。故该方法重点考察了甲醇的最小检出浓度。以色谱峰高度为基线噪声的 3 倍为标准计算甲醇的检出限。最终确定甲醇的最小检出浓度为 21.22mL/m³。

2.4 实验准确性考察

目前常用的测定方法准确度和可靠性的量值是回收率。回收率 = (测定值 / 理论值) * 100%, 回收率越接近 100%, 说明方法越准确、可靠。按照原材料中标样的配制方法, 配制另一组样品, 测定其准确浓度, 再在实验部分的条件下进行测试, 对方法的准确性进行测试, 表 2 为样品浓度、实测值和回收率测试结果, 由表 2 看出 4 种组分的相对误差为 -3.44%~9.01%, 回收率为 96.56%~109.01%, 说明该方法有较好的准确性, 分析数据有一定的可靠性。

表 2 方法准确性考察

组分	样品浓度 / (mL/m ³)	测定值 / (mL/m ³)	相对误差 / (%)	回收率 / (%)
MTBE	4.31	4.60	6.73	106.73
甲醇	38.41	37.09	-3.44	96.56
丙二烯	10.00	10.34	3.40	103.4
丙炔	13.10	14.28	9.01	109.01

3 讨论

①建立的利用微板流路控制技术测定丁烯-1 中微量烃类和含氧化合物方法, 可以同时测定样品中丙二烯, 丙炔, MTBE, 甲醇 4 种杂质; ②利用该方法测定时, 甲醇的最小检出浓度为 21.22mL/m³。通过与其他测定甲醇的色谱仪比较, 不同之处在于该方法所用仪器的进样系统没有经过钝化处理。如果需要测定更低浓度的甲醇需要对仪器进样系统进行钝化处理, 以消除进样系统对甲醇的吸附效应; ③该方法的相对误差为 -3.44%~9.01%, 回收率为 96.56%~109.01%。表明该方法具有较好的精密度、重复性和准确性。可以作为实验室一种备用方法。

参考文献:

- [1] SH/T1547-2004. 工业用 1- 丁烯中微量甲醇和甲基叔丁基醚的测定 [S]. 北京: 国家发展和改革委员会, 2004.
- [2] SH/T1548-2004. 工业用 1- 丁烯中微量丙二烯及丙炔的测定 [S]. 北京: 国家发展和改革委员会, 2004.
- [3] 刘珍, 黄沛成, 于世林, 周心如. 化验员读本 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] 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):103-105.
- [5] 童玲, 郭星. 气相色谱法测定乙烯丙烯 1- 丁烯中含氧化合物 [J]. 石化技术与应用, 2010(4):335-337.