

石化企业废水中四氢呋喃含量分析方法及其经济效益研究

庞 茗 (中国石化海南炼油化工有限公司, 海南 洋浦 578001)

摘 要: 在石化企业生产中, 四氢呋喃作为有机溶剂得到了广泛的应用, 但是使用时往往会随废水排放而进入大气中, 给生态环境及人类健康带来潜在危害, 所以对石化企业废水中的四氢呋喃含量进行精确分析以及评价有关分析方法, 对经济发展具有重要意义。本文深入剖析现行采用的容量法卡尔费休水分测定仪与 FID 气相色谱外标法相结合并校正计算的方法, 同时对潜在可替代的顶空进样技术与气相色谱结合 FID 方法及 TCD 气相色谱法进行理论探讨。通过全面对比三种方法在原理、操作流程、分析性能等方面的差异, 并详细开展经济效益分析, 以此为石化企业提供科学、全面的决策依据, 助力其选择既能保证分析准确性又能实现经济效益最大化的四氢呋喃含量分析方法。

关键词: 四氢呋喃含量分析; FID 气相色谱; 经济效益

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1674-5167 (2025) 034-0040-03

Analysis Methods and Economic Benefits of Tetrahydrofuran Content in Petrochemical Wastewater: A Study by

Pang Ming (China Petrochemical Hainan Refining and Chemical Co., Ltd., Yangpu Hainan 578001, China)

Abstract: In petrochemical production, tetrahydrofuran is widely used as an organic solvent. However, during use, it often enters the atmosphere through wastewater discharge, posing potential hazards to the ecological environment and human health. Therefore, precise analysis and evaluation of tetrahydrofuran content in petrochemical wastewater, along with the assessment of relevant analytical methods, are of great significance to economic development. This paper thoroughly analyzes the current method combining the Karl Fischer moisture analyzer with the FID gas chromatography external standard method and its correction calculation. It also theoretically explores potential alternative headspace sampling techniques combined with FID gas chromatography and TCD gas chromatography. By comprehensively comparing the differences in principles, operational procedures, and analytical performance among the three methods, and conducting detailed economic benefit analysis, this study provides petrochemical enterprises with scientific and comprehensive decision-making basis, helping them choose tetrahydrofuran content analysis methods that ensure both analytical accuracy and maximum economic benefits.

Keywords: tetrahydrofuran content analysis; FID gas chromatography; economic benefits

尽管石化产业得到了迅速的发展, 但是其生产的四氢呋喃类废水给环境带来了潜在的危害, 精确测量废水中四氢呋喃含量是高效治理废水, 实现资源回收利用和减少生产成本的重要内容。当前企业普遍使用了特定分析方法检测四氢呋喃含量, 但在科技不断进步, 还有其他更加优越的分析方法值得探讨, 深入研究并比较不同的分析方法有利于企业对分析流程进行优化, 促进企业整体效益的提高, 并在环境保护与经济效益上取得均衡。

1 FID 气相色谱结合卡尔费休水分测定法

1.1 方法原理

1.1.1 容量法卡尔费休水分测定原理

容量法卡尔费休水分含量测定是建立在经典卡尔费休反应基础上, 以卡尔费休试剂体系为载体, 碘、二氧化硫、有机碱及甲醇等, 以精确计量所耗卡尔费休试剂为手段, 根据化学反应计量关系来精确计算样品水分含量。

1.1.2 FID 气相色谱外标法测定四氢呋喃原理

FID (火焰离子化检测器) 对于有机化合物表现出高度灵敏度响应特性, 在气相色谱分析过程中将经预处理的废水样品输入色谱柱中, 由于色谱柱固定相与流动相上不同组分的吸附和分配的作用有所区别, 从而使得各个组分能够在色谱柱内部得到分离。分离出来的组分按顺序进入 FID 检测器中, 在氢火焰的高温影响下进行离子化反应, 所产生离子流收集为电信号, 通过比较样品生成峰面积与已知浓度四氢呋喃标准样峰面积, 并用外标法数学模型来计算样品中四氢呋喃含量, 但由于 FID 没有对水产生响应而不能对水的色谱峰进行检测, 因此需要利用卡尔费休水分测定仪测量结果来修正和计算四氢呋喃含量^[1]。

1.2 操作流程

1.2.1 水分含量的测定

将精确称重设备对废水样品进行准确称量并转移到水分测定仪反应池, 按仪器操作规程仔细、准确地

添加卡尔费休试剂,在滴定时密切注意仪器显示电位变化或者颜色变化(不同种类的仪器),直至达到滴定终点为止,记录所用卡尔费休试剂用量,根据事先标定好的卡尔费休试剂滴定度,采用公式计算出样品水分含量。

1.2.2 四氢呋喃含量的测定

对废水样品需进行必要的前处理,例如使用过滤方法除去其可能存在的固体杂质,并根据样品预估浓度适当倍数稀释以保证样品浓度在气相色谱仪最佳检测范围之内,采用经改造后能实现顶空进样的普通自动进样器,精确地把处理后的试样注入气相色谱仪内。详细设置适当的色谱条件,其中不局限于柱温和进样口温度,也不局限于检测器温度和载气流速,比如柱温可以采取程序升温的方式,初始温度定为 50℃,维持 5min,随后以 30℃/min 的速度升至 200℃,维持 5min,进样口温度设置为 250℃,检测器温度设置为 250℃,载气流速设置为 35mL/min,分析完成后,对四氢呋喃峰面积进行精确记录,并将其与预先绘制的标准曲线(即用不同浓度四氢呋喃标准溶液进样所得的峰面积和浓度关系曲线)比较,由此得出试样中四氢呋喃初步含量。

1.2.3 校正计算

通过卡尔费休水分测定仪准确测量的水分含量,修正气相色谱分析后四氢呋喃的初步含量,从 100% 中减去水的质量分数将 THF 的表观浓度校正到以有机物为基准的真实浓度^[2]。

1.3 方法的分析性能

1.3.1 准确性

该方法通过卡尔费休水分测定仪准确测定水分含量,再配合 FID 气相色谱外标法对四氢呋喃进行测定和校正计算,只要严格按操作规程执行,仪器设备精度高,标准样品可靠就可以得到比较准确的分析结果。但在实际操作时,由于多种因素的存在,可能会对实验结果产生一定的误差,比如在样本的前期处理阶段如果过滤不够彻底就会留下一些固体颗粒,这些颗粒可能会堵塞色谱柱从而影响分离的效果,继而使得四氢呋喃含量的测量结果产生误差,如果仪器长期使用而不及及时校准的话检测精度将会逐步降低,同时还会导致分析结果离真实值越来越远。

1.3.2 精密度

在多次平行测定同一试样时受仪器本身重复性、进样操作细微差别及实验环境条件(如温度、湿度等细微变化)影响,测得值必然存在一定波动,为了改善本方法的精度可采取系列优化措施,比如选择高精度进样设备、严格控制进样体积一致性、定期全面校

准仪器、包括色谱柱性能检测和检测器灵敏度校准,并在实验室中安装空调、除湿设备和其他设备,对实验环境温度、湿度进行严格控制以降低环境因素对分析结果产生的影响。

卡尔费休水分测定法与 FID 气相色谱结合使用,利用已有卡尔费休水分仪及普通自动进样器-GC-FID,不需要购买大型新设备,使用卡尔费休法测定水和 FID 测定 THF 在各自的领域中均为高精度的方法,但是该方法对每个试样都要进行两次不同仪器的检验,效率不高且 2 个独立仪器测量误差将积累于最终结果之中,必须保证所用的 2 个分子试样在卡尔费休及 GC 测试时完全一致,不然校正时会带来较大的偏差,而且还必须进行样本的人工转移及计算等,这与现代实验室高通量自动化的发展趋势不相适应。

2 TCD 气相色谱法

2.1 方法原理

TCD(热导检测器)的工作原理是基于不同物质有不同的热导系数这一物理特性,在 TCD 上载气携带样品组分时因样品组分和载气热导系数不一致,从而使惠斯通电桥上热敏元件温度变化而造成电阻变化,这种电阻变化经惠斯通电桥转换成可测电信号并对其进行检测与分析以达到测定样品内各组分含量的目的。TCD 对于水和四氢呋喃这样的有机物都可以产生响应,所以它不需要像 FID 那样独自测量水分含量并进行繁琐的修正计算^[3]。

2.2 操作流程

2.2.1 样品前处理

类似于 FID 气相色谱法对废水样品进行了过滤处理以除去样品中可能存在悬浮颗粒或者固体杂质等,避免样品对色谱柱产生堵塞现象,根据样品的浓度情况选用适当的溶剂稀释样品使其浓度适配 TCD 检测器的检测范围,如对浓度较高样品可选用与样品相容又不影响分析的有机溶剂缓慢稀释。

2.2.2 仪器设置

将经加工的试样放入装有 TCD 检测器的气相色谱仪内,并且在色谱条件下进行了精确设置,其中包括柱温、进样口温度、检测器温度和载气流速几个参数,因 TCD 对于温度的变化比较敏感,温度的小幅波动都会对检测结果是否稳定准确产生明显的影响,所以温度控制精度要求较高,同时为了保证温度高度稳定还可以安装高精度温度控制设备,例如含有 PID 控制功能的温度控制器等。

2.2.3 分析检测

样品经色谱柱分离后,各组分按顺序通过 TCD 检测器,将检测器所输出与其组分含量有关的电信号传

送到数据处理系统中, 数据处理系统对四氢呋喃的峰面积进行了记录和分析, 通过与预先建立的标准曲线(使用不同浓度的四氢呋喃标准溶液进样得到的峰面积与浓度的对应关系曲线)进行对比, 计算出样品中四氢呋喃的含量。

2.3 方法的分析性能

2.3.1 准确性

TCD 可以同时水和四氢呋喃产生反应, 从而避免 FID 由于不能探测水峰而导致的修正计算可能产生的误差, 但 TCD 灵敏度比 FID 小很多, 当检测低浓度四氢呋喃试样时, 为了确保检测精度, 或许要用到更精确的仪器或试样浓缩等预处理。另外试样内其他杂质存在时如果它们的热导系数接近四氢呋喃, 则会干扰四氢呋喃检测并影响分析结果准确。

2.3.2 精密度

TCD 检测稳定性受温度和载气流速影响比较明显, 在稳定合适的操作条件下 TCD 可获得更好的精密度, 但当装置温度控制有波动或载气流速不稳时测定结果的精密度就有可能降低。要想改善 TCD 分析方法的精度必须对设备进行严格的操作参数管控并定期维护与校准, 如定期对温度传感器及流量控制器进行检查与校准以保证其正常的运转。

TCD 进样时可同时测定水与 THF, 过程最为简单, 不需要顶空附件就可以直接进行液体进样(但是大量水进样还是要注意, 可能会需要比较大的分流比或者专用色谱柱), TCD 灵敏度一般比 FID 低一个到两个数量级。对 THF 含量较低的样品并不适用, 但是对于石化废水来说, THF 的含量通常比较高, 有可能符合标准, TCD 对于流量和温度波动比较敏感, 基线未必像 FID 那样平稳。

3 顶空进样技术与气相色谱结合 FID 方法

该方法的一个显著特点在于通过对样本上方气体中目标组分的分析来简化前处理过程和提高分析速度, 不需要直接处理复杂的物质, 这样可以减少有机溶剂引入的杂质给分析带来的干扰, 顶空进样是直接由气体中提取, 样本中水量大部分保留在液相瓶内而不出现在色谱柱及检测器上, 以免大量水对色谱柱及 FID 检测器造成损伤。因所进试样基本无水分, FID 测出的 THF 峰面积与气相 THF 浓度直接对应, 通过建立顶空 THF 浓度和液相 THF 浓度之间的标准曲线(外标法)可以方便地获得废水中 THF 的实际含量而不需要进行繁杂的水分校正。

4 四氢呋喃含量分析方法的经济性分析

从初始投资及运行成本两个方面对上述的三种方法进行经济效益比较分析, FID 与卡尔费休水分测定

法相结合是当前企业普遍采用的测定方法, 对高含量四氢呋喃样件进行分析, 如果操作得当则能得到较好的准确性与精密度。但它的操作过程较为繁杂, 牵涉到各种仪器以及操作步骤较多, 设备成本大、试剂成本高、人力资源成本也大, 从现状看来似乎没有额外的费用, 但是它所隐藏的成本(人力、时间、误差代价)却是最大的, 经济性比较差。

采用顶空进样技术和气相色谱相结合的 FID 方法虽然初期投资较大, 但是所获得的效率提高却是革命性的, 通过自动化的手段把分析人员从繁重的作业中解脱出来, 承担更多的其他分析任务, 与此同时节省的卡尔费休试剂成本及设备维护成本可以使得投资在 1-2 年内得到回收, 具有极高的中长期经济效益。

TCD 气相色谱法的操作较为简单, 避免了 FID 法繁琐的校正计算, 适用于低含量样品测量可能有较高的精度, 而且试剂成本及人力成本也较低, 但是 TCD 法在操作条件方面要求更加苛刻、灵敏度也比较低, 对低含量样品而言可能需要更加精确的仪器以及优化检测条件, 如果实验室已经安装了 TCD, 则采用 TCD 气相色谱法作为最经济的选择, 然而由于灵敏度限制以及存在的高水样进样风险, 这限制了其普适性, 尽管其长期效益比现有的方法更好, 但并不如顶空法有效。

5 结论

综上所述, 本文对石化企业废水中四氢呋喃含量分析方法进行了全方位比较, FID 气相色谱与卡尔费休水分测定法相结合, TCD 气相色谱法和顶空进样技术与气相色谱结合 FID 方法进行对比, 对经济效益进行了详细分析, 在实践中石化企业应综合考虑多种因素来选择合适的分析方法, 密切关注技术发展动态, 适时优化分析流程, 通过科学合理地选择分析方法, 石化企业可以有效地监测废水中的四氢呋喃含量, 也可以达到经济效益和环境效益双赢的目的。

参考文献:

- [1] 曾周祥, 许王凯. 氢火焰离子化检测器法测定非甲烷总烃的方法验证及结果分析[J]. 山东化工, 2024, 53(19): 186-0189.
- [2] 陈娟娟, 姚秉琛, 李璐. 气相色谱-质谱法测定污染源废气中挥发性有机物的方法验证报告[J]. 江西化工, 2022(03): 49-54.
- [3] 高甲, 李世元, 史路飞. 四氢呋喃精馏工艺的优化[J]. 合成技术及应用, 2025, 40(02): 58-62.

作者简介:

庞茗(1997-), 女, 汉族, 河北武邑人, 毕业于聊城大学化学化工学院, 研究生, 助理工程师, 研究方向: 化工分析。