气相色谱法测定混合二甲苯馏程

曾维俊
(镇海炼化公司质管中心,浙江 宁波 315207)

摘 要:利用气相色谱法分析混合二甲苯中各组份含量的精确变化,对照相应的馏程,得出经验公式,利用该经验公式计算出任一比例的混合二甲苯的馏程。

关键词:色谱法; 混合二甲苯; 馏程分析
中图分类号:O 658 **文献标识码**:A
文章编号:0367-6358(2007)11-654-04

Gas Chromatographic Analysis of Distillation Range for Mixed Xylene

ZENG Wei-jun
(Center for Quality control, Zhenhai Oil Refining Chemical Co., Ltd, Zhejiang Ningbo 315207, China)

Abstract: Gas chromatography was applied in the content analysis of mixed xylene. Compared with the relevant distillation data, an empirical expression was abtained. The distillation rnage of any xylene mixture could be calculated using the expression.

Key words: gas chromatography; xylene; analysis of distillation process

苯类产品是一类重要的化工原料,具有毒性大、易挥发的特性,用户对其馏程有较高的要求。我国国家标准和美国 ASTM 标准都采用蒸馏法测定馏程[1,2],但由于苯类样品的馏程范围很窄(往往只有 1 ℃),测定重复性要求不大于 0.2 ℃,导致蒸馏法操作要求很高,难以得到满意的结果,经常出现初馏点偏低而干点偏高现象。特别是在潮湿的夏季,由于苯类样品很易吸收微量的水分而使初馏点分析结果很不稳定。并且蒸馏法需对样品进行加热使少量苯类蒸气挥发在分析室内,给分析者身体造成很大的伤害。色谱法在化工产品分析中有很广泛的应用,朱志庆等[3]曾经利用色谱法研究过苯类产品的馏程,李向阳[4]用色谱法同时测定石油甲苯馏程和纯度。本文采用气相色谱法测定混合二甲苯,应用于生产中得到了满意的结果。

1 试验部分

1.1 测试原理

样品的馏程与样品的主要成分和其中的杂质及含量有关,用测定组分的方法可建立与被测定样品馏程的相关关系。用微量注射器取一定量的试样,注入色谱仪汽化室。汽化的样品被载气携带进色谱柱,流出的每一组分由火焰离子化检测器检测出,并得出相应的保留时间和峰面积,根据各个组分的不同含量和对馏程的不同影响系数,用经验公式计算出相应的馏程。

1.2 仪器设备

带火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪;积分仪。

温度计:(300 ±10) mm 的棒状水银温度计,量程:125～150 ℃,精度:0.01 ℃。

1.3 测试条件

色谱柱:填充柱,长 2～3 m,内径 3～4 mm 不锈钢柱(或玻璃柱);色谱柱内装入涂渍 20 %阿匹松 M 的 60～80 目 6201 担体,在 150 ℃下通氮气老化 4 h。

收稿日期:2006-12-07;**修回日期**:2007-08-24
作者简介:曾维俊(1968～),男,四川成都人,理学士,工程师,主要从事炼油分析技术管理等工作。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

柱温:110 ±5 ℃;气化温度:200 ℃;检测温度:200 ℃;载气:N_2:220 kPa(P),120 kPa(M);燃气:H_2;55 kPa;空气:60 kPa;进样量:0.5 μL。

1.4　试验过程

用乙基苯、二甲苯配制一系列不同含量的模拟样品,采用蒸馏分析与色谱分析进行对比,以蒸馏法的初馏点值为纵坐标,色谱法测得的乙基苯含量为横坐标,绘制相关关系曲线图,求出相应的初馏点温度系数值。同样以蒸馏法的干点值为纵坐标,色谱法测得的邻二甲苯含量为横坐标,绘制相关关系曲线图,求出相应的干点温度系数值。测试结果如表 1 所示。

表 1　乙基苯和邻二甲苯的含量对初馏点和干点的影响

乙基苯对初馏点的影响			邻二甲苯对干点的影响		
乙基苯含量 $X_乙$/%	邻二甲苯含量 $X_邻$/%	初馏点 HK/℃	邻二甲苯含量 $X_邻$/%	乙基苯含量 $X_乙$/%	干点 KK/℃
10	20	139.45	10	20	140.12
15	20	139.30	15	20	140.40
20	20	139.16	20	20	140.66
25	20	139.04	25	20	140.90
30	20	138.92	30	20	141.22
35	20	138.80	35	20	141.52

对于初馏点可按以下公式进行计算

$$HK = 139.68 + f_乙 \cdot X_乙 + 0.055(X_邻 - 20) \quad (1)$$

式中:HK- 表示初馏点,℃

139.68 - 是乙基苯不同含量与对应 HK 所作图中曲线与温度轴的交点,即表示乙基苯含量为零时的 HK 值,℃;

$f_乙$ - 乙基苯含量对 HK 的影响系数,根据表 1 中乙基苯不同含量对 HK 的影响用公式(1)通过计算得来,约为 - 0.0255,由于乙基苯的沸点为 136.25 ℃,它比 139.68 低,所以它的含量越大,则样品的 HK 会越低,所以为负值;

$X_乙$ - 表示乙基苯的含量,质量分数;

0.055 表示邻二甲苯对 HK 的贡献,它是一个经验值,它表示邻二甲苯含量每改变 1 %含量时对 HK 的影响值;

$X_邻$ - 表示试样中邻二甲苯的含量。由于邻二甲苯的沸点为144.4 ℃,对样品的 HK 还是有影响的,它的含量越高则样品的 HK 也越高。

则初馏点公式由(1)式变为

$$HK = 139.68 - 0.0255X_乙 + 0.055(X_邻 - 20) \quad (2)$$

对于 KK(干点)可按以下公式进行计算

$$KK = 139.58 + f_邻 X_邻 - 0.015(20 - X_乙) \quad (3)$$

式中:KK- 表示干点,℃;

139.58 - 是邻二甲苯不同含量与对应 KK 所作图中曲线与温度轴的交点,它表示邻二甲苯含量为零时的 KK 值,℃;

$f_邻$ - 邻二甲苯对 KK 结果的影响系数,根据表 1 中邻二甲苯不同含量对 KK 的影响用式(3)通过计算得来,约为 0.054。由于邻二甲苯的沸点为 144.4 ℃,它的含量越高则样品的 KK 也越高,所以为正值;

$X_邻$ - 邻二甲苯含量,质量分数;

- 0.015 - 表示乙基苯对 KK 结果的影响系数。由于乙基苯的沸点为 136.25 ℃,它比 139.58 低,它的含量越高,则样品的 KK 会越低,所以系数为负值。

$X_乙$ - 乙基苯含量,质量分数;

则计算公式由(3)式变化为

$$KK = 139.58 + 0.054X_邻 - 0.015(20 - X_乙) \quad (4)$$

式中各系数意义与上同。

考察乙基苯以前的轻组分和邻二甲苯以后的重组分分别对初馏点和干点的影响。由于生产工艺决定了混合二甲苯中可能带进的轻组分主要有甲苯及 C_8 等重非芳;而重组分主要是碳九芳烃,因此配制一定含量的杂质组分进行色谱分析和馏程蒸馏分析,其中乙基苯及邻二甲苯含量都为 20 %,加入杂质后用间二甲苯、对二甲苯调节含量。

(1) 轻组分对初馏点的影响试验数据

通过对实际生产样品进行分析,发现混合二甲苯中影响 HK 的轻组分主要是甲苯及 C_8 非芳,因此配制一系列甲苯及 C_8 非芳不同含量的模拟样品进行色谱分析和蒸馏法馏程分析,数据表 2 所示。

表 2　甲苯和 C_8 的含量对 HK 点的影响

序号	甲苯含量 C_{7A}/%	2,2,5-三甲基己烷含量 C_8/%	正辛烷 C_8/%	HK/℃ (蒸馏法)
1	0.13	0	0	139.09
2	0.54	0	0	138.85
3	1.12	0	0	138.53
4	0	0.43	0	138.96
5	0	0.77	0	138.76
6	0	1.12	0	138.60
7	0	0	0.55	138.89
8	0	0	0.82	138.76
9	0	0	1.22	138.56
影响系数	0.558	0.495	0.490	-

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

根据表 2 中的试验数据可以计算出甲苯、C_8 非芳烃对 HK 的影响系数,则初馏点的计算由式(2)变为

$$HK = 139.68 - 0.0255X_{乙} - 0.558C_{7A} - 0.5C_8 + 0.055(X_{邻} - 20) \quad (5)$$

式中 C_{7A} - 表示甲苯含量,质量分数;

C_8 - 表示 C_8 非芳烃含量,质量分数;

- 0.558 表示甲苯每 1 %对 HK 的影响系数,根据表 2 中甲苯含量不同对应的 HK 不同计算而得;

- 0.5 表示 C_8 非芳烃每 1 %对 HK 的影响系数,根据表 2 中不同 C_8 非芳烃含量对应的 HK 计算而来。由于 2,2,5-三甲基己烷的沸点为 124.08 ℃,正辛烷的沸点为 125.6 ℃,两者沸点相近,所以试验得出的影响系数也很接近,为色谱积分和计算方便起见,将 C_8 非芳烃合并,系数统一为 0.5。

(2) 重组分对干点的影响

通过对待测试样进行分析,可以发现一般混合二甲苯中重组分主要是正丙苯和异丙苯等碳九芳烃,为此配制此两种杂质的模拟样品进行色谱和蒸馏馏程分析,其中乙基苯及邻二甲苯含量都为 20 %,加入杂质后其余部分为间、对二甲苯,数据如表 3 所示。

根据表 3 计算出的系数则式(4)进一步变为:

$$KK = 139.58 + 0.054X_{邻} - 0.015(20 - X_{乙}) + 1.65XC_{9A} \quad (6)$$

表 3 正丙苯和异丙苯的含量对 HK 点的影响

序号	正丙苯含量 C_{9A}/ %	异丙苯含量 C_{9A}/ %	KK/ ℃ (蒸馏法)
1	0.04	0	139.65
2	0.06	0	139.68
3	0.11	0	139.76
4	0	0.03	139.63
5	0	0.07	139.69
6	0	0.13	139.79
影响系数	1.69	1.62	-

说明:在混合二甲苯中正丙苯和异丙苯的含量很小,为了计算方便将正、异丙苯的影响系数进行合并,统一计为 C_9 芳烃对干点的影响,计为 1.65,由于三甲苯 KK 在 150 ℃以上,所以为正值。

1.5 数据处理

可利用编制 Basic 程序进行数据采集和结果的自动计算,具体程序编制可参考数据处理机的 Basic 程序编制说明。若无具有编制 Basic 程序的数据处理机,可利用电脑中 Excel 编制计算公式,色谱分析数据采集完毕,输录入电脑进行计算。

2 结果验证及讨论

选择生产装置实际样品进行色谱法和蒸馏法分析对比,如表 4 所示。

表 4 色谱法和蒸馏法的比较

序号	C_7	C_8	$X_{乙}$	$X_{邻}$	C_{9A}	HK(色谱法)	HK(蒸馏法)	KK(色谱法)	KK(蒸馏法)
1	1.06	1.66	16.11	19.13	0.02	137.80	137.77	140.55	140.63
2	1.02	1.52	16.04	19.11	0.03	137.90	137.96	140.55	140.44
3	0.52	1.77	16.35	18.94	0.02	138.04	138.01	140.59	140.73
4	0.89	1.42	16.12	19.63	0.01	138.04	137.97	140.58	140.43
5	0.665	1.28	16.34	18.06	0.03	138.32	138.22	140.50	140.57
6	0.56	0.94	15.81	18.74	0.03	138.42	138.29	140.53	140.36
7	0.72	1.50	16.25	19.16	0.02	138.07	138.02	140.56	140.64
8	0.47	1.12	18.63	21.77	0.03	138.48	138.57	140.78	140.92
9	0.33	0.75	19.24	22.73	0.02	138.78	138.62	140.83	140.97
10	0.45	0.88	20.33	23.62	0.03	138.67	138.51	140.91	140.99

对同一试样进行连续 5 次平行试验,数据如表 5 所示。

从表 4 数据可以看出,色谱法与蒸馏法的对比结果,HK 两者差值最大为不超过 0.16 ℃,KK 两者差值最大为 0.17 ℃,符合蒸馏法分析重复性不大于 0.2 ℃的规定。

从表 5 数据来看,色谱法由于组分含量分析结果稳定,同一试样连续分析 5 次,HK 的极差只有 0.03 ℃,KK 的极差也只有 0.06 ℃,远小于蒸馏法分析不大于 0.2 ℃的重复性要求。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　五次数据重现性(n = 5)

序号	C_7	C	$X_{乙}$	$X_{邻}$	C_{9A}	HK(色谱法)	KK(色谱法)
1	1.06	1.66	16.11	19.13	0.02	137.80	140.55
2	1.06	1.66	16.09	19.12	0.02	137.80	140.59
3	1.03	1.64	16.11	19.14	0.03	137.83	140.61
4	1.05	1.65	16.13	19.09	0.03	137.81	140.60
5	1.04	1.64	16.14	19.16	0.03	137.82	140.61
平均值						138.81	140.59
极差						0.03	0.06

二甲苯类馏程主要与样品中的杂质含量和各二甲苯不同组分的含量有关,而色谱分析是成份分析的重要手段,它具有分析速度快(一般 15～20 min 即可完成),影响因素少,分析结果稳定,需要的试样少等优点,完全可以用于控制分析,也可用于出厂产品和进货检验中馏程项目的辅助手段。特别是当蒸馏法馏程不合格时可通过色谱分析数据,从组分含量上快速查找出不合格的原因(即影响 HK 和 KK 的相应组分有哪些异常),指导生产实践,便于采取相应措施。

参考文献:

[1] GB/T 3146 —82. 苯类产品馏程测定法[S].

[2] ASTMD 850 —02. 工业芳烃和相关材料馏程试验法[S].

[3] 朱志庆,邹　琰. 毛细管色谱法测定苯类产品馏程[J]. 分析测试技术与仪器,2001,7(2):87.

[4] 李向阳. 色谱法同时测定石油甲苯馏程和纯度[J]. 色谱,1995,13(1):66.

(上接第 660 页)

(测定次数 $n = 6$) 范围内[8],见表 6 所示。

表 6　样品分析结果与回收率

高温镍基合金	样品编号	平均值 /mg·L^{-1}	RSD /%	加入量 /mg·L^{-1}	测得值 /mg·L^{-1}	回收率 /%
TA7	1	9.08	1.46	5.0	13.97	97.8
	2	9.13	1.12	5.0	13.98	97.0
	3	18.16	1.23	10.0	27.90	97.4
	4	18.21	1.44	10.0	28.01	98.0
	5	27.30	1.25	15.0	41.96	97.7
	6	27.32	1.32	15.0	41.99	97.8

3　结论

综上所述:运用 N_2O-C_2H_2 火焰原子吸收光谱法进行高温镍基合金中锡含量的测定,其精密度与准确度均能满足型号产品研制工作的要求。为空间电源系统产品研制的质量控制,提供了可靠的检测手段。

参考文献:

[1] Kellner R, Merment J. Chemical Analysis[M]. New York: Scientific Publishing Company, 1995: 155-266.

[2] 鞍山钢铁公司. 应用冶金分析[M]. 辽宁:辽宁科学技术出版社,1990:286-431.

[3] 威尔茨 B. 原子吸收光谱法[M]. 北京:地质出版社,1985:383.

[4] 冯秀文,杨玉琴. 用于原子吸收光谱仪器的高灵敏度燃烧器[J]. 光谱学与光谱分析,1998,(6):731-733.

[5] 薛光荣. 电化学浸渍乙醇溶液中钙测定的研究[J]. 化学世界,2004,45(3):123-125.

[6] Cramer J M. Atomic absorption spectrometry[M]. New York: Scientific Publishing Company, 1982: 213-277.

[7] 李述信. 原子吸收光谱法分析中的干扰及消除方法[M]. 北京:地质出版社,1987:1-35.

[8] Pearl C. Quantitative Chemical Analysis[M]. New York: Scientific Publishing Company, 1989: 230-249.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net