异丁烯含量色谱分析方法的改进

刘梅花，范希伟，刘玉梅
（兰州红叶精细化工公司，甘肃　兰州　730060）

摘要：通过对异丁烯含量分析的色谱仪参数进行调试，使色谱柱对于异丁烯成品及其中间品中各组分都能进行有效分离，提高分析准确度。通过调试进样量、柱温、柱前压（即载气流速）三个主要影响因素，摸索出一个适合于异丁烯含量分析的条件。实验结果表明，该条件可准确地分析异丁烯成品及其中间产品。

关键词：色谱；柱温；载气；柱前压

2008 年 7 月兰州红叶精细化工公司与江苏金浦集团举行合资合作协议签字仪式，标志着双方的合作已经进入实施阶段。双方合资合作项目总投资将达到 22 亿元，其中包括 6 万 t/a 丁基橡胶项目的建设。丁基橡胶是由异丁烯和少量异戊二烯共聚而成，是世界上第四大合成橡胶胶种，因其具有优良的气密性，耐热、耐老化、耐酸碱、耐溶剂，电绝缘性好，用途日益广泛。通常情况下，丁基橡胶的聚合反应，聚合级高纯度异丁烯用量将占到 97%。

我国丁基橡胶的消费量呈跳跃上升趋势，从 2000 年的 4.24 万 t 增加到 2005 年的 15.46 万 t，年均增长率达 29.5%。发达国家轮胎内胎已经全部实现丁基化，印度、马来西亚和泰国等国家轮胎的丁基化率已经达到 70%～90%。而目前我国的丁基化率还不足 30%[1]。因此，国内丁基橡胶的应用还有很大发展和市场潜力。根据预测，今后若干年内我国将大力发展子午胎，因此丁基橡胶及卤化丁基橡胶发展前景乐观[2]。巨大的丁基橡胶市场需求，给高纯度聚合级异丁烯的发展带来前所未有的机遇，也为我公司的异丁烯产品提出了更高的要求，我公司计划将现有异丁烯装置生产规模改扩建为 6 万 t/a。由于生产丁基橡胶需要高纯度异丁烯，这对化验室异丁烯纯度的分析就提出了更高的要求。

兰州红叶精细化工公司异丁烯生产装置自 1997 年投产至今，异丁烯纯度的分析采用气相色谱分析法，使用不锈钢填充柱。该不锈钢填充柱由于使用时间较长，柱内固定液逐渐流失，导致色谱柱分离效果下降，使得异丁烯中间产品及成品分析准确率越来越低，不能满足装置生产的需求。为此，我们根据多年的实践经验，与吉化研究院合作重新定制了不锈钢填充色谱柱。并在原有分析方法的基础上多次进行试验调试，使顺丁烯、反丁烯、丁二烯等混合碳四与异丁烯色谱峰分离，提高了分析准确度。实验结果表明，经调试后色谱柱分离效果较好，样品分析的重复性也较好，进而满足了生产的要求。

1　实验部分

1.1　仪器与材料

色谱柱：SQ-206 型气相色谱仪，热导检测器。数据处理仪：色谱数据工作站，浙大中控 N-2000 型。色谱柱：不锈钢填充柱；φ 3 mm。微量注射器：1 mL。载气：氢气，纯度高于或等于 99.99%。

收稿日期：2008-11-04
作者简介：刘梅花（1977-），女，甘肃兰州人，助理工程师，从事化验分析及技术管理工作。

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

1.2　色谱仪参数的调试步骤

1.2.1　色谱仪检测器的清洗

色谱仪检测器使用一段时间后,检测器热丝会不同程度地受到污染,因此,调试色谱仪参数之前应先将检测器清洗干净。清洗时将色谱柱换成一根短的干净空柱,一端连接在进样口,另一端连接到检测器。连接好后,从进样口慢慢注入甲苯,待尾气出口出现液体时将其封住,第二天同上步骤用无水乙醇冲洗几次,在关机状态下用少量载气吹扫,保证仪器内部干燥后方可通电开机。

1.2.2　汽化室温度的选择

汽化室的作用是将从进样口进入汽化室的样品瞬间汽化, 然后载气携带着样品进入色谱柱进行分离,分离后的各组分先后进入检测器进行检测。因此,汽化室的温度只要使样品中所有组分瞬间汽化就可以,异丁烯样品主要组分为异丁烯、MTBE、甲醇、甲醚、混合碳四等成分,这些成分都属于轻组分,沸点不高,因此,我们初步将汽化室温度设定为 150 ℃。

1.2.3　热丝温度的选择

热丝温度反映检测器的灵敏度,热丝温度越高,检测器灵敏度越高;但检测器灵敏度越高,检测器的寿命越短。因此,在满足分析要求的情况下,一般选择较低的热丝温度,通过多次实验,热丝温度在 1.5×100 ℃时即可满足分析要求。

1.2.4　衰减的选择

衰减一般反映色谱峰形的大小,同一样品,在相同的条件下,衰减越大,色谱各组分峰形同时缩小,反之同时增大。衰减太大,样品中某些含量较小的组分不出峰,影响分析的准确率。衰减太小,电流不稳、机械振动等外界因素影响色谱图,进而影响分析准确率。通过多次实验,衰减设定为 1 时色谱峰形比较理想。

1.2.5　进样量的选择

合适的进样量可获得较为准确的分析数据,进样量太大,色谱峰出现平头峰或圆头峰,超过检测器检测上限,影响分析准确率。进样量太小,样品中一些含量较小的组分峰形太小,达不到检测器检测下限而不能被检测,影响分析准确率,因此,进样量要选择合适,我们按表 1 方案选择进样量。通过以上 4 个方案的反复实验,比较结果,进样量为 0.6 mL 时各主要组分峰形较为理想。

表 1　进样量调试结果统计情况

方案	汽化室温度/℃	热丝温度/℃	衰减	柱前压/MPa	柱温/℃	进样量/mL
1	150	1.5×100	1	0.24	95	1.0
2	150	1.5×100	1	0.24	95	0.8
3	150	1.5×100	1	0.24	95	0.6
4	150	1.5×100	1	0.24	95	0.4

1.2.6　柱温的调试

通过以上各参数的调试,异丁烯样品中主要组分已基本分离,但样品中顺丁烯、反丁烯、丁二烯等混合碳四未从异丁烯峰中分离出。原因之一为柱温偏高,应适当降低柱温,我们按表 2 方案继续进行实验。

通过对以上各方案的重复实验,结果表明方案 1、2 碳四峰与异丁烯峰不能分离。方案 3 色谱柱分离效果较为理想,碳四与异丁烯可以分离,但分离效果不佳。方案 4、5 碳四峰与异丁烯峰分离较好,但 MTBE 组分不出峰,这说明方案 4、5 柱温偏低,MTBE 组分以缓慢挥发的形式经过色谱柱进入

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

表2　柱温调试结果统计情况

方案	汽化室温度/℃	热丝温度/℃	衰减	进样量/mL	柱前压/MPa	柱温/℃
1	150	1.5×100	1	0.6	0.24	90
2	150	1.5×100	1	0.6	0.24	85
3	150	1.5×100	1	0.6	0.24	80
4	150	1.5×100	1	0.6	0.24	75
5	150	1.5×100	1	0.6	0.24	70

检测器,峰形过于平缓,近似于基线而使检测器无法识别。因此,柱温应选择为80 ℃。

1.2.7　柱前压的调试

通过"1.2.6"对色谱柱温的调试,碳四峰与异丁烯峰基本分离,但未完全分离,这说明柱前压偏高,使得载气流速偏快,因此,需适当调整柱前压(载气流速)。按表3方案进行实验。

表3　柱前压的调试结果统计情况

方案	汽化室温度/℃	热丝温度/℃	衰减	进样量/mL	柱温/℃	柱前压/MPa
1	150	1.5×100	1	0.6	80	0.22
2	150	1.5×100	1	0.6	80	0.18
3	150	1.5×100	1	0.6	80	0.14
4	150	1.5×100	1	0.6	80	0.10
5	150	1.5×100	1	0.6	80	0.06

按上述各方案进行重复实验,结果表明于方案5条件下,碳四峰与异丁烯峰可完全分离,因此,我们将柱前压确定为0.06 MPa,载气流速为20 mL/min。

2　调试结果

色谱仪调试后的参数为汽化室温度150 ℃,热丝温度1.5×100 ℃,衰减1,进样量0.6 mL,柱温80 ℃,柱前压0.06 MPa。调试后样品分析色谱图见图1。

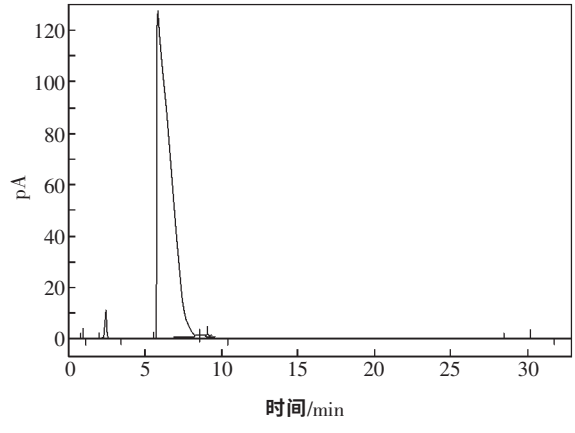

图1　色谱仪参数调试后的色谱图

3　精密度和准确度实验

3.1　精密度实验

从表4的5组分析数据可看出,在当前色谱条件下,分析异丁烯样品中异丁烯含量相对误差的绝对值都小于0.5%,说明分析重复性较好。

3.2　准确度实验

表5为红叶公司化验室和兰州化物所分析003-C异丁烯满罐和003-F异丁烯满罐两样品的对比表,图2为中科院兰州化物所分析003-C异丁烯满罐谱图,表6为中科院兰州化物所分析

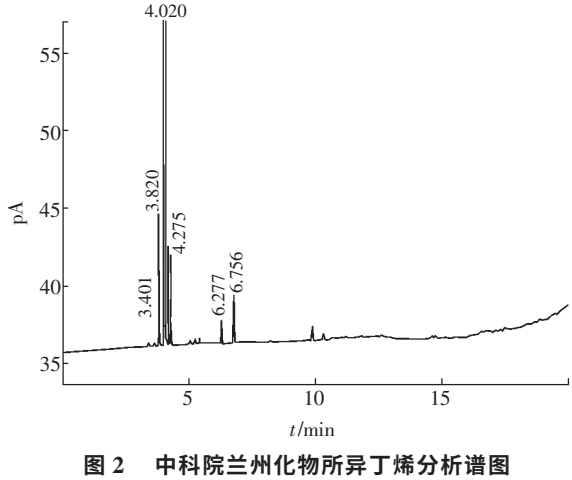

图2　中科院兰州化物所异丁烯分析谱图

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

表 4　样品分析的精密度

分析时间与样号	甲醚	C_4	MTBE	异丁烯含量	异丁烯相对误差/%
2007-08-10	0.98	0.0	0.18	98.70	0.20
20:00	0.80	0.0	0.25	98.58	0.08
5# 样品	1.40	0.0	0.23	98.22	-0.28
2007-08-11	0.66	0.0	0.43	98.73	-0.04
8:30	0.80	0.0	0.50	98.67	-0.10
5# 样品	0.79	0.0	0.30	98.91	0.14
2007-08-13	0.30	0.08	0.76	98.86	0.11
14:30	0.49	0.13	0.78	98.60	-0.15
003-C 满罐	0.26	0.09	0.83	98.79	0.04
2007-08-20	0.74	0.52	0.0	98.70	-0.27
16:00	0.59	0.40	0.0	99.05	0.08
003-D 满罐	0.50	0.34	0.0	99.16	0.19
2007-08-23	0.36	0.10	0.15	99.19	0.12
16:00	0.50	0.13	0.25	99.04	-0.03
003-E 满罐	0.61	0.09	0.32	98.98	-0.09

003-C 异丁烯满罐分析结果。

从以上两组分析数据可看出,异丁烯样品分析再现性小于 1%,与中科院兰州化物所分析结果再现性吻合较好,因此,目前调试的色谱参数基本满足异丁烯样品分析要求。

表 5　红叶公司化验室和兰州化物所分析异丁烯样品的对比表

样品名称	红叶公司化验室	兰州化物所	相对标准偏差/%
003-C	99.23	98.99	0.24
003-F	98.63	98.50	0.13

4　结论

异丁烯色谱仪通过调试,新更换的柱子对样品各组分分离效果较佳,分析重复性也较好。但是由于柱前压较低,载气流速较低,因此,MTBE 出峰时间为 32 min 左右,一个异丁烯样品顺利分析结束约需 40 min,分析时间较长。下一步工作需要在分析准确的基础上进一步缩短分析时间,并为色谱柱更新升级做好有关数据的积累工作。

表 6　中科院兰州化物所异丁烯分析结果

信号	保留时间/min	类型	峰宽/min	面积/pA×s	组分	面积/%
1	3.401	PB	0.015	1.563 96	丙烷	0.044 26
1	3.802	PP	0.018	9.160 32	异丁烷	0.259 26
1	4.020	PB S	0.018	3 497.686 92	异丁烯	98.994 31
1	4.158	BP	0.019	7.354 43	2-甲基-2-甲氧基丙烷	0.20 815
1	4.275	BB	0.020	7.170 56	2-甲氧基丁烷	0.202 95
1	6.277	BB	0.037	3.516 20	2,4,4-三甲基戊烷	0.099 52
1	6.756	BB	0.034	6.767 67	3,4,4-三甲基-2-戊烷	0.191 54

参考文献:

[1]　何春,周涛,李刚.丁基橡胶合成研究进展与市场展望.弹性体,2007,17(4):74～78.

[2]　王小强,林泰明.混合碳四烃中异丁烯的开发利用.甘肃石油和化工,2008,22(2):33～34.

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