

苯、甲苯和二甲苯的毛细管气相色谱分析

秦金平¹, 喻红梅^{1,2}, 汤吉海¹

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009

2. 南通大学 化工系, 江苏 南通 226007)

摘要: 采用自制的 0.25mm × 30m × 0.5 μm PEG-20M (聚乙二醇-20000) 高效石英毛细管色谱柱建立了苯、甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的毛细管色谱分析方法。由于苯系物中含有与其沸点相近的非芳烃杂质干扰苯系物的分析, 选用极性 PEG-20M 毛细管色谱柱使芳烃的保留时间延长, 烷烃的保留时间缩短, 从而解决干扰问题, 而且其中二甲苯的 3 种同分异构体也能达到基线分离。该法明显优于国家标准 GB/T 3144-82 具有分离效果好、分析速度快的优点。

关键词: 甲苯; 苯; 间二甲苯; 邻二甲苯; 毛细管气相色谱法; PEG-20M*

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1671-7643(2005)03-0058-03

苯、甲苯和二甲苯是重要的基本有机化工原料, 又是多种农药、医药中间体的起始原料^[1]。对甲苯含量的检测一般沿用 GB/T 3144-82 填充柱色谱法^[2]。该法由于采用柱效较低的填充柱, 所以分离能力受到限制, 很多杂质得不到有效分离, 且分析时间长达 30 min。李泰谦等^[3]用自己合成的有机粘土和十八烷加邻苯二甲酸二壬酯混合填充柱对二甲苯进行了分析, 但分析时间长达 50 min, 改用有机粘土和 Apiezon L 加邻苯二甲酸二壬酯混合填充柱, 分析时间虽然缩短至 15 min, 但二甲苯异构体没有得到有效分离。而现在医药中间体对原料纯度要求很高, 填充柱色谱法已经不能满足分析要求。孙军^[4]用 0.23 mm × 60m 的石英毛细管色谱柱对甲苯中杂质进行了测定, 但没有给出毛细管色谱柱种类及色谱图, 具体测定方案也不详细。文献 [5, 6] 介绍了环境中苯、甲苯、二甲苯异构体的气相色谱分析方法, 但是没有分析高含量甲苯中的微量杂质, 而且有些采用 GC-ITMS^[5] 分析, 分析成本很高。本文采用聚乙二醇-20000 (PEG-20M) 毛细管色谱柱对苯、甲苯和二甲苯进行了很好的分离和分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: SP-6800A 气相色谱仪 (山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司); JS-3030 型色谱工作站 (大连江

申分离科学技术公司); 0.25mm × 30m 石英毛细管空柱 (河北省永年光导纤维厂)。

试剂: 甲苯 (分析纯); 工业甲苯; 苯 (分析纯); 邻二甲苯 (化学纯); 间二甲苯 (分析纯); 对二甲苯 (分析纯); 乙苯 (分析纯); 正癸烷 (分析纯); 异丙苯 (化学纯); PEG-20M (色谱固定液)。

1.2 PEG-20M 毛细管色谱柱的制备

(1) 先把 0.25mm × 30m 石英毛细管色谱柱清洗干净, 用超细载体制成 scot 柱。PEG 脱活后, 280 °C 吹干后待用。

(2) 把 PEG-20M 配成 8mg/mL 的二氯甲烷溶液, 加入适量的交联剂。静态法涂渍固定液于 (1) 上。室温下吹干后 180 °C 交联 2h, 用 5mL 二氯甲烷洗柱后, 从 50 °C 程序升温至 250 °C, 老化 10h。

1.3 甲苯的毛细管色谱分析

色谱条件: 气化温度 160 °C, 柱温 85 °C, 检测温度 160 °C, FID 检测; 载气 (N₂) 柱前压 0.06MPa 分流比约 150 : 1, 尾吹 25mL/min, 空气流量 300mL/min, H₂ 流量 30mL/min, 灵敏度 3 衰减 001, 进样量 0.3 μL。图 1 是甲苯毛细管色谱图。柱效检测报告见表 1。GB/T 3144-82^[2] 采用 4m 聚乙二醇-1500 填充柱, FID 检测, 其色谱图见图 2。从图 1 和图 2 可见甲苯毛细管色谱法具有分离能力强, 峰形对称, 分析时间短等优点, 且 C₈ 芳烃中的同

* 收稿日期: 2004-10-09

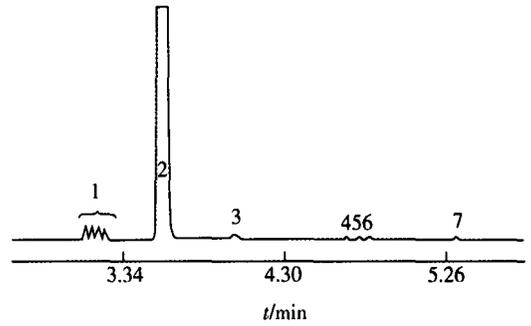
作者简介: 秦金平 (1964-), 男, 江苏靖江人, 副教授, 主要研究方向为高效毛细管色谱柱的研制与应用; Email: jqin@sohu.com

分异构体乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯等都能达到基线分离。而填充柱色谱法不能把乙苯、对二甲苯、间二甲苯基线分离。

表 1 毛细管色谱柱效检测报告

Table 1 The detected report of column efficiency about capillary column

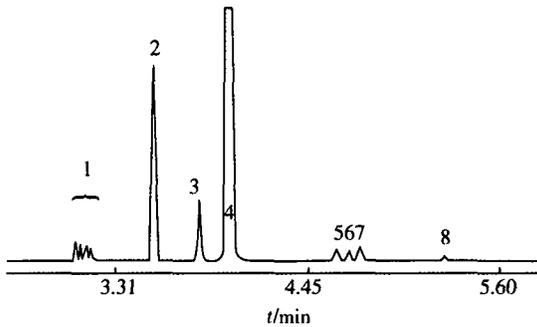
保留时间 <i>t</i> /min	组 分	理论塔板数 块 /m	拖尾因子	分离度
3.546	苯	5 190	1.080	7.696
3.813	正癸烷	4 060	0.820	5.736
3.989	甲苯	3 960	0.820	3.338
4.618	乙苯	4 520	1.060	11.127
4.697	对二甲苯	5 460	0.930	1.509
4.761	间二甲苯	5 110	1.080	1.499
5.267	邻二甲苯	4 410	1.110	8.106



1 非芳烃; 2 苯; 3 甲苯; 4 乙苯;
5 对二甲苯; 6 间二甲苯; 7 邻二甲苯

图 3 苯的毛细管色谱图

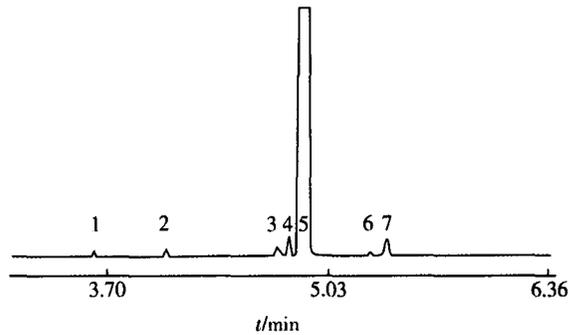
Fig 3 Capillary chromatogram of benzene



1 非芳烃; 2 苯; 3 正癸烷; 4 甲苯;
5 乙苯; 6 对二甲苯; 7 间二甲苯; 8 邻二甲苯

图 1 甲苯的毛细管色谱图

Fig 1 Capillary chromatogram of toluene



1 苯; 2 甲苯; 3 乙苯; 4 对二甲苯;
5 间二甲苯; 6 异丙苯; 7 邻二甲苯

图 4 间二甲苯的毛细管色谱图

Fig 4 Capillary chromatogram of m-xylene

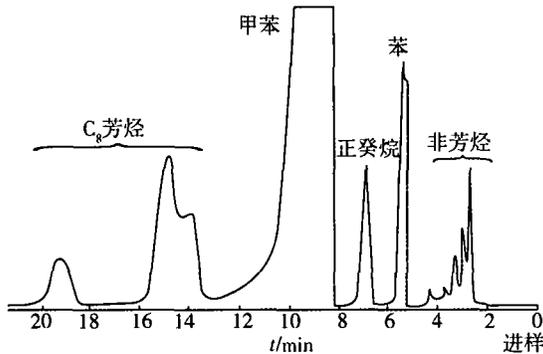
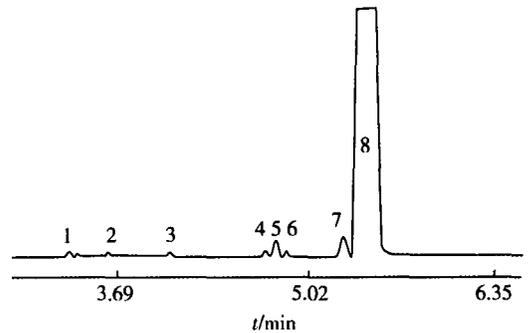


图 2 甲苯的填充柱色谱图

Fig 2 Packed column chromatogram of toluene



1 非芳烃; 2 苯; 3 甲苯; 4 乙苯;
5 对二甲苯; 6 间二甲苯; 7 异丙苯; 8 邻二甲苯

图 5 邻二甲苯的毛细管色谱图

Fig 5 Capillary chromatogram of o-xylene

1.4 苯和二甲苯的毛细管色谱分析

色谱条件同 1.3。高含量苯、间二甲苯和邻二甲苯的毛细管色谱图分别见图 3~5。由图可见其中的杂质都达到有效分离。

1.5 定性和定量分析

苯、甲苯和二甲苯中的杂质主要是烷烃和芳烃, 一般可以用标样对照定性。由于苯系物中主要杂质的 FID 质量校正因子基本相同, 对高含量苯、甲苯和二甲苯可直接按式 (1) 用面积归一法计算含量。

$$C_i = \frac{A_i}{\sum A_j} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_i 为 i 组分的质量分数; A_i, A_j 为 i, j 组分的峰面积。

某石化公司生产的甲苯, 用毛细管色谱法测定 6 次, 质量分数平均值为 99.24%, 标准偏差为 0.05%, 变异系数为 0.05%。在甲苯中加入 0.124% 的苯, 测得回收率为 98.9%。

2 讨论

(1) 由于苯、甲苯、二甲苯是由石油裂解芳构化后提纯而得, 会带来和芳烃沸点相近的烷烃杂质, 如果选用弱极性的 SE-30 OV-101 等毛细管色谱柱, 不能把和芳烃沸点相近的烷烃杂质基线分离 (尤其在芳烃含量很高时)。因此, 芳烃的分析宜选用极性的 PEG-20M 毛细管色谱柱, 由于诱导力的作用, 芳烃保留时间延长, 烷烃保留时间变短, 甲苯 (沸点: 110.6 °C) 在正癸烷 (沸点: 174.2 °C) 之后出峰, 与甲苯沸点相近的烷烃杂质均在苯前出峰, 从而解决了烷烃干扰问题。

(2) 对苯的色谱分析, 其中沸点和苯相近的烷烃杂质 (2, 2-二甲基戊烷, 沸点 79.2 °C; 2, 4-二甲基戊烷, 沸点 80.5 °C; 2, 2, 3-三甲基丁烷, 沸点 80.9 °C; 环己烷, 沸点 80.7 °C) 均在苯前出峰。而且苯 (沸点: 80.1 °C) 在正壬烷 (沸点: 150.8 °C) 之后出峰, 同样解决了烷烃干扰问题。

(3) 该法可对混二甲苯, 高含量苯、甲苯、间二甲苯和邻二甲苯进行分析, 但对高含量乙苯、对二甲苯, 因主峰扩散变宽, 对峰后微量杂质的分离稍差。

(4) 毛细管色谱分析中柱温对分离影响很大, 柱温太低虽对轻组份分离有利, 但重组份出峰太慢, 要两者兼顾。如二甲苯中含有高沸物, 可采用程序升温。

3 结论

用自制的 0.25 mm × 30 m × 0.5 μm PEG-20M 高效石英毛细管色谱柱建立了苯、甲苯和二甲苯的毛细管色谱分析方法。该法分离效率高, 二甲苯同分异构体均能达到基线分离, 且分析时间短 (小于 6 min), 解决了非芳烃干扰测定的问题。该法优于国家标准 GB/T3144-82, 可用于苯、甲苯、间二甲苯和邻二甲苯的中间控制和高含量成品分析。该法已在多家企业得到应用。

参考文献:

- [1] 钱松. 我国芳烃生产和技术现状 [J]. 中国石油和化工, 2004 (1): 56-57
- [2] GB/T3144-82 甲苯中烃类杂质的气相色谱法 [S].
- [3] 李泰谦, 史美仁, 彭少逸. 用含有机粘土的固定相分析低沸点芳香烃类 [J]. 燃料化学学报, 1965, 6(1): 86-92
- [4] 孙军. 毛细管气相色谱法测甲苯中杂质和溶剂油中芳烃含量 [J]. 江西石油化工, 1999 (4): 17-19.
- [5] Joos P E, Godoi A F L, Jong R D e et al Trace analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in environmental samples by low-pressure gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2003 985 191-196
- [6] Elke K, Jermann E, Begerow J et al. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace sorbent phase microextraction and high resolution gas chromatography-flame ionization detection [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 826 191-200.

Analysis of benzene, toluene and xylenes by capillary gas chromatography

Q N Jin-ping¹, YU Hong-mei^{1, 2}, TANG Ji-hai¹

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering Nanjing University of Technology, Nanjing 210009 China

2 Department of Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007, China)

Abstract A method has been developed for separation and determination of benzene, toluene, *m*-xylene and *o*-xylene using 0.25 mm × 30 m × 0.5 μm high efficiency quartz capillary column by ourselves with PEG-20M (polyethylene glycol-20000). In the benzene hydrocarbon there are some non-aromatic hydrocarbon impurities which will disturb the analytical result. If polar capillary column was preferred, the retention time of aromatic hydrocarbon delays greatly and that of non-aromatic hydrocarbon shortens. The three xylene isomers were separated clearly. This method is obviously superior to the GB/T3144-82. The advantage of this method lies in its high speed and good separation.

Key words toluene, benzene, *m*-xylene, *o*-xylene, capillary gas chromatography, PEG-20M