

正交试验优选烃含量分析条件

赵惠菊

(中国石油化工股份有限公司九江分公司技术中心 江西九江 332004)

摘要 在气相色谱/质谱(GC/MS)联用仪上,开发出了分析芳烃抽提剂环丁砜中各烃组分结构和含量的方法。在GC/MS仪分析条件确定过程中,使用了三因素三水平正交试验,来确定最佳色谱分离条件。以异丙苯峰高为衡量标准,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验法,考察初始温度、一阶升温速率、一阶终温对异丙苯峰高的影响,经过方差分析后,得到因素的显著性高低次序为:一阶终温>一阶升温速率>初始温度,最佳组合条件为初温为35℃,一阶升温速率为3℃/min,一阶终温为50℃。该分析方法测定结果的相对标准偏差均小于4.2%,回收率在93.6%~107.4%之间,完成一个样品的分析时间约14min,方法精确、灵敏、快速、简便,且无环境污染。

关键词 正交试验;气相色谱/质谱;环丁砜;烃

中图分类号 O657

Orthogonal Experiment Optimization Conditions of Hydrocarbon Content Analysis

Zhao Huiju

(Technology Center of Jiujiang Subcompany, SINOPEC, Jiujiang 332004, China)

Abstract The structure of various hydrocarbon component was studied in aromatic extraction lean agent sulfolane and a new analytical method for determination of various hydrocarbon component content was developed using gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The orthogonal test of three factors and three levels was used to determine the best chromatographic separation conditions in selecting GC/MS analysis conditions. With isopropyl benzene peak height as the judging criterion, $L_9(3^4)$ orthogonal test method was used to inspect initial temperature and first-order heating rate and first-order terminal temperature impact on isopropyl benzene peak height. Through the analysis of variance, the factor significant high order was obtained: first-order terminal temperature > first-order heating rate > initial temperature. The best combination conditions were that initial temperature was 35℃, first-order heating rate was 3℃/min, and first-order terminal temperature was 50℃. The relative standard deviation of measuring results was less than 4.2% and recoveries were at 93.6%~107.4% and completing a sample analysis time was about 14min. The method was accurate, rapid, sensitive, easy, and no environmental pollution.

Key words Orthogonal test; Gas chromatography/mass spectrometry; Sulfolane; Hydrocarbon

九江石化二联合重整汽油中芳烃采用环丁砜溶剂进行抽提,富含芳烃的环丁砜溶剂通过2个蒸馏塔,将环丁砜与芳烃、少量非芳烃进行分离,所得环丁砜溶剂循环使用。为了确定芳烃抽提环丁砜溶剂的再生效果,以保证系统环丁砜的抽提能力,需要测定环丁砜溶剂中烃含量。

现在国内测定环丁砜溶剂中烃含量一般采用样品直接蒸馏法^[1],将200mL环丁砜溶剂加100mL蒸馏水一起蒸馏,用100mL量筒收集冷凝后的蒸出液,由收集到的烃的体积,可得出环丁砜溶剂中烃的体积百分含量,分析一个样品需要半个多小时。蒸馏分析方法存在样品用量大、分析时间长、分析精确度差、易造成环境污染等问题,且 C_9 芳烃的沸点较高,

往往不能从环丁砜溶剂中完全蒸出,所以蒸馏分析方法难以很好地指导生产。为此,笔者在气相色谱/质谱(GC/MS)联用仪^[2]上开发测定环丁砜溶剂中各烃含量的方法,并采用正交试验来确定最佳分析条件。

1 仪器与试剂

主机为日本岛津公司产GC-17A与QP-5000型GC/MS联用仪,色谱柱为DB-1石英毛细管柱(30m×0.25mm i.d.,0.25μm)。柱流量为1.8mL/min,注射口温度:220℃,接口温度:230℃,电离方式:电子电离(EI),电子能量:70eV,检测器电压:

收稿日期:2010-12-19

作者简介:赵惠菊(1963-),女,1985年毕业于华东石油学院,教授级高级工程师,工程硕士,从事仪器分析研究及应用工作

1.6kV;扫描质量范围(m/z):40~310,扫描间隔:0.5s,扫描速率:500u/s。在扫描(SCAN)方式进行正交试验时,溶剂切割时间:0min,信号采集时间:0.5min;分流比:8:1,进样量:0.6μL。

载气:高纯氮,体积分数为99.999%;甲苯:色谱纯;乙苯:分析纯;间二甲苯:分析纯;对二甲苯:分析纯;邻二甲苯:分析纯;异丙苯:色谱纯;正丙苯:色谱纯;1-甲基-3-乙基苯:色谱纯;1,3,5-三甲苯:色谱纯;1,2,4-三甲苯:色谱纯;正辛烷:分析纯;丙酮:分析纯。

2 试验结果与讨论

2.1 考察因素与水平的确定

通过很长一段时间对生产现场的环丁砜贫剂进行监控分析,发现环丁砜贫剂所含烃均是芳烃,而且均在环丁砜前流出,因而要对这些芳烃进行分离,关键是这些芳烃出峰前的温度设置。加入定量内标物正辛烷(图1中2号峰)后,通过正交试验^[3]确定最佳色谱分离条件,分别对初始温度、一阶升温速率、一阶终温三个因素,各取三个位级数,制定的因素位级表见表1。为了让环丁砜完全洗脱出来,二阶升温速率为40℃/min,终温为200℃,保持5min。

表1 三因素三水平正交试验因素位级表

因素	A	B	C
位级	初始温度/℃	一阶升温速率/(℃/min)	一阶终温/℃
1	35	1	60
2	40	2	55
3	45	3	50

2.2 正交试验结果

为使各芳烃组分尽可能得到分离,且低含量芳烃在分离的基础上易于识别定量,我们以图1中第6个低含量芳烃(异丙苯)峰高为衡量标准。根据因素位级表,选L₉(3⁴)正交表来确定试验方案,方案各次试验结果异丙苯峰高见表2。

表2 三因素三水平正交试验方案及试验结果

因素	A	B	C	异丙苯峰高 × 10 ⁶
试验号	初始温度/℃	一阶升温速率/(℃/min)	一阶终温/℃	
1	1(35℃)	1(1℃/min)	1(60℃)	0.41
2	2(40℃)	1	2(55℃)	0.40
3	3(45℃)	1	3(50℃)	1.94
4	1	2(2℃/min)	2	0.62
5	2	2	3	1.54
6	3	2	1	0.40
7	1	3(3℃/min)	3	2.04
8	2	3	1	1.01
9	3	3	2	1.45

I=位级1三次试验之和	3.07	2.75	1.82	
II=位级2三次试验之和	2.95	2.56	2.47	T=9.81
III=位级3三次试验之和	3.79	4.50	5.52	T=I+II+III
极差R	0.28	0.65	1.23	
I ²	9.42	7.56	3.31	
II ²	8.70	6.55	6.10	Σ=I ² +II ² +III ²
III ²	14.36	20.25	30.47	
Σ	32.48	34.36	39.88	

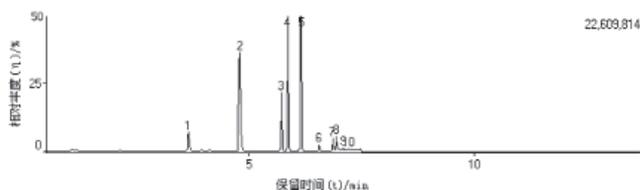


图1 三因素三水平正交试验的7号SCAN分析总离子流谱图

直接看:9个试验中7号A₁B₃C₃最好,7号试验的SCAN分析总离子流谱图见图1。

算一算:从T值来看,较优是A₃B₃C₃,通过试验发现芳烃分离不如7号A₁B₃C₃。

极差R显示:R_C>R_B>R_A,因此,C因素不同位级的影响作用较大,其次为B因素,再次是A因素。

2.3 方差分析

通过计算偏差平方和和自由度,列出方差分析表,见表3

表3 方差分析表

因素	偏差平方和S	自由度ν	均方差V	F值	显著性
A	0.134	2	0.067	1.30	
B	0.760	2	0.380	7.38	(*)
C	2.600	2	1.300	25.24	**
残差值E	0.103	2	0.052		
总计	3.597	8			

$$F_{0.25}(2,2)=3; F_{0.10}(2,2)=9; F_{0.05}(2,2)=19; F_{0.01}(2,2)=99$$

$F_{0.05}(2,2) < F_C < F_{0.01}(2,2)$,该因素显著,标记**,显著性水平0.05;

$F_{0.25}(2,2) < F_B < F_{0.10}(2,2)$,说明该因素有一定影响,标记(*),显著性水平0.25;

$F_{0.25}(2,2) > F_A$,说明该因素影响小。

若显著性水平均取0.05,则C因素显著,A、B因素不显著。

选取最优位级组合的原则是:显著的因素选取最好的位级,其余因素可综合色谱峰分离、分析时间等具体状况来选取。

对这项试验的结果经过方差分析后,得到因素的显著性高低次序为:CBA。

最优位级组合为: A₁B₃C₃,即初温为 35℃,一阶升温速率为 3℃ /min,一阶终温为 50℃。

2.4 环丁砜贫剂中所含烃组分的定性

芳烃抽提原料进入 T302 抽提塔,在塔底产生富溶剂油,该富溶剂油通过 T304 汽提塔和 T305 回收塔,在 T305 底产生环丁砜贫溶剂。通过长期的监控分析,发现环丁砜贫剂所含烃组分基本为 C₉以下芳烃。环丁砜贫剂中烃组分分析时,溶剂切割时间:2.5min,信号采集时间:3.0min,在以上确定的色谱、质谱条件下直接进样分析。图 2 为一典型的环丁砜贫剂 SCAN 分析总离子流谱图,根据各峰对应的质谱图,结合烃组分在非极性色谱柱上的保留特性,并使用相应的烃组分标样进行确认,可确定 1~10 号峰分别为甲苯、乙苯、间二甲苯 + 对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1-甲基-3-乙基苯 + 1-甲基-4-乙基苯、1,3,5-三甲苯、1-甲基-2-乙基苯、1,2,4-三甲苯。

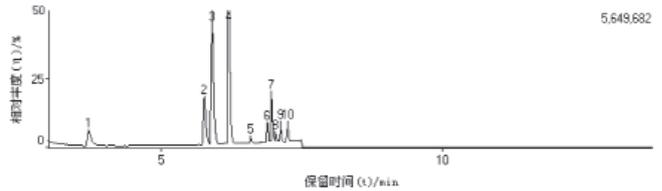


图 2 一典型环丁砜贫剂的 SCAN 分析总离子流谱图

2.5 环丁砜贫剂中烃含量的测定

采用内标法测定环丁砜贫剂中烃组分体积分数时,以正辛烷为内标物,需要确定各烃组分的相对体积校正因子^[4]。采用甲苯、正辛烷、乙苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1-甲基-3-乙基苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯标样,以丙酮为溶剂,配制标准溶液,测得各烃组分的相对体积校正因子见表 4。由于 1-甲基-4-乙基苯、1-甲基-2-乙基苯当时没有标样,它们的结构与 1-甲基-3-乙基苯相近,因而它们的相对体积校正因子均采用 1.068。

表 4 各组分的相对体积校正因子

组分名称	甲苯	正辛烷	乙苯	间二甲苯+对二甲苯	邻二甲苯	异丙苯	正丙苯	1-甲基-3-乙基苯	1,3,5-三甲苯	1,2,4-三甲苯
相对体积校正因子	1.139	1.000	1.126	1.075	1.080	1.042	1.136	1.068	1.064	1.025

以九江石化二联合生产现场 2009.9.22 的环丁砜贫剂为底液,加入标样,使甲苯、乙苯、间二甲苯 + 对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯标样的添加值均为 50 μL/L,配制低烃浓度样品的;加入标样,使甲苯、乙苯、间二甲苯 + 对二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、正丙苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯标样的添加值均为 400 μL/L,

配制高烃浓度样品。

内标物正辛烷浓度为 400 μL/L,直接进样,分析了作为底液的环丁砜贫剂以及所配制的低、高烃浓度样品中烃含量,分析结果见表 5、表 6,计算公式见式(1)。在低烃浓度样品的回收实验中,各烃组分 6 次实测值的标准偏差均小于 5.1 μL/L,相对标准偏差均小于 3.5%,加标回收率为 93.6% ~ 107.0%;

表 5 低烃浓度样品分析的精确度考察

样品组分名称	添加值 / (μL/L)	本底值 / (μL/L)	配制值 / (μL/L)	6次实测值 / (μL/L)			标准偏差 / (μL/L)	相对标准偏差 / %	回收率范围 / %
甲苯	50	45.5	95.5	92.7	90.3	92.8	1.2	1.3	94.6 ~ 98.1
				93.5	93.0	93.7			
				114.8	110.8	112.3			
乙苯	50	61.1	111.1	116.1	117.0	117.8	2.7	2.4	99.7 ~ 106.0
				236.3	230.1	231.4			
				237.8	239.6	242.7			
间二甲苯+对二甲苯	50	195.5	245.5	271.4	265.6	265.1	4.8	2.0	93.7 ~ 98.9
				273.1	275.1	277.9			
				57.1	55.3	56.8			
邻二甲苯	50	232.2	282.2	58.0	57.3	57.9	1.0	1.8	100.2 ~ 105.1
				65.4	62.3	63.1			
				66.4	66.9	68.4			
异丙苯	50	5.2	55.2	40.9	40.3	39.9	0.7	1.7	100.5 ~ 105.3
				41.8	40.9	41.6			
				59.7	58.2	58.8			
正丙苯	50	14.9	64.9	61.0	60.1	60.4	1.0	1.7	102.1 ~ 107.0
				61.0	60.1	60.4			
				10.7	10.6	10.3			
1-甲基-3-乙基苯+1-甲基-4乙基苯	—	39.7	39.7	10.7	11.2	10.8	0.3	2.8	93.6 ~ 101.8
				10.7	11.2	10.8			
				64.5	62.2	63.4			
1,3,5-三甲苯	50	7.0	57.0	64.3	65.1	67.2	1.7	2.6	98.4 ~ 106.3
				64.3	65.1	67.2			
				1008.3	980.6	988.9			
1-甲基-2-乙基苯	—	11.0	11.0	1017.7	1021.2	1033.3	20.1	2.0	95.9 ~ 101.1
				1017.7	1021.2	1033.3			
				64.3	65.1	67.2			
1,2,4-三甲苯	50	13.2	63.2	1008.3	980.6	988.9	20.1	2.0	95.9 ~ 101.1
				1017.7	1021.2	1033.3			
				64.3	65.1	67.2			
合计	400	622.3	1022.3	1017.7	1021.2	1033.3	20.1	2.0	95.9 ~ 101.1

表6 高烃浓度样品分析的精确度考察

样品组分名称	添加值 / ($\mu\text{L/L}$)	本底值 / ($\mu\text{L/L}$)	配制值 / ($\mu\text{L/L}$)	6次实测值 / ($\mu\text{L/L}$)			标准偏差 / ($\mu\text{L/L}$)	相对标准偏差/%	回收率范围/%
甲苯	400	28.8	428.8	402.4 423.1	413.7 427.3	419.6 431.6	10.5	2.5	93.8 ~ 100.7
乙苯	400	38.6	438.6	439.7 466.5	453.8 468.8	459.9 470.9	11.7	2.5	100.3 ~ 107.4
间二甲苯+ 对二甲苯	400	123.4	523.4	517.4 551.8	534.4 551.1	541.9 554.6	14.2	2.6	98.8 ~ 106.0
邻二甲苯	400	146.6	546.6	544.6 581.3	565.5 583.2	569.7 573.8	14.0	2.5	99.6 ~ 106.7
异丙苯	400	3.3	403.3	389.9 408.9	402.4 411.4	404.3 409.1	7.8	1.9	96.7 ~ 102.0
正丙苯	400	9.4	409.4	401.8 420.8	413.1 427.7	417.1 422.2	9.0	2.2	98.1 ~ 104.5
1-甲基-3-乙基苯+ 1-甲基-4乙基苯	—	25.1	25.1	23.9 25.2	24.7 26.3	25.3 26.5	1.0	4.0	95.2 ~ 105.6
1,3,5-三甲苯	400	4.4	404.4	407.2 426.9	421.0 431.5	421.7 421.8	8.2	1.9	100.7 ~ 106.7
1-甲基-2-乙基苯	—	7.0	7.0	6.6 7.2	6.8 7.5	7.1 7.0	0.3	4.2	94.3 ~ 107.1
1,2,4-三甲苯	400	8.4	408.4	405.6 433.0	417.6 432.6	425.8 430.3	10.7	2.5	99.3 ~ 106.0
合计	3200	394.9	3594.9	3589.1 3794.8	3702.9 3817.4	3742.5 3808.5	86.9	2.3	99.8 ~ 106.2

在高烃浓度样品的回收实验中,各烃组分6次实测值的标准偏差均小于 $14.2 \mu\text{L/L}$, 相对标准偏差均小于 4.2%, 加标回收率为 93.8% ~ 107.4%, 可见低、高烃含量的环丁砜贫剂分析时, 各烃组分含量的测定均有好的精确度。

各烃组分含量 ($\mu\text{L/L}$):

$$\varphi_{(i)} = 400 \times f_{r(i)} \times \frac{A_{(i)}}{A_{(s)}} \quad (1)$$

式中: $\varphi_{(i)}$ 为 i 组分的体积分数; $f_{r(i)}$ 为 i 组分的相对体积校正因子;

$A_{(i)}$ 为 i 组分的面积; $A_{(s)}$ 为内标物正辛烷的面积。

3 结论

(1) 在非极性毛细管色谱柱上, 进行三因素三水平正交试验, 确定了环丁砜贫剂烃含量分析时的最佳分离条件为: 柱流量为 1.8 mL/min , 初温为 35°C , 一阶升温速率为 3°C/min , 一阶终温为 50°C ; 二阶升温速率为 40°C/min , 终温为 200°C , 保持 5 min,

分流比为 8 : 1。在此条件下能使环丁砜贫剂中各烃组分得到完全分离, 且各烃组分色谱信号响应高, 仪器完成 1 个样品的分析只需 13.75 min。

(2) 采用内标法测定环丁砜贫剂中烃组分体积分数, 以正辛烷为内标物, 各烃组分含量的相对标准偏差均小于 4.2%, 加标回收率为 93.6% ~ 107.4%, 该分析方法烃组分含量的测定均有好的精确度, 且样品用量少、操作简便、分析时间短、无环境污染, 能很好地指导芳烃抽提生产。

参考文献

- [1] Q/SH 3215 124-2005. 中国石油化工股份有限公司九江分公司企业标准: 环丁砜中烃含量的测定法 [S]
- [2] Gas Chromatograph/Mass Spectrometer Quick Guide [M]. Ver. 2. JAPAN: Shimadzu Corporation, 1995: 118-126
- [3] 陈国铭编著. 统计质量控制实用指南 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002: 226-261
- [4] 李浩春, 卢佩章编著. 气相色谱法 [M]. 北京: 科学出版社, 1993: 156-169