

分析测试

丁烯 4 种同分异构体检测方法研究

孙晓英^{1,2*}

(1. 中国石化青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071;
2. 化学品安全控制国家重点实验室, 山东 青岛 266071)

摘要:建立了作业场所空气中丁烯 4 种同分异构体(反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯)的测定方法。用采气袋采集样品,经硫酸钠脱活的氧化铝谱柱分离,以 FID 检测器检测、保留时间定性、峰面积定量。通过优化色谱条件,对精密度实验、干扰实验以及稳定性实验进行了考察,得到丁烯 4 种同分异构体的检出线性范围分别为(50.2~1 004)、(50.8~1 018)、(50.4~1 006)、(50.4~1 006) mg/m³,检出限(3S/N)分别为 0.17、0.18、0.19、0.17 mg/m³,相关系数均大于 0.999 9,相对标准偏差为 1.69%~6.05% (n=6)。实验结果表明,该方法适用于工作场所空气中丁烯 4 种同分异构体的测定。

关键词:气相色谱法;丁烯;同分异构体;检测

中图分类号:X961

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0237-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.053

Research on detection methods for four butylene isomers

SUN Xiao-ying^{1,2*}

(1. Sinopec Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China;
2. State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, Qingdao 266071, China)

Abstract: A method is established for detecting four kinds of butylene isomers (trans-2-butylene, 1-butylene, isobutylene and cis-2-butylene) in the air of workplace. Samples are collected in air bag, separated by alumina column which has been deactivated by sodium sulfate, and determined by FID detector through qualitative determination upon retention time and quantification by peak area. The conditions for gas chromatography are optimized, and the precision test, interference test and stability test are investigated. The linear ranges of four butylene isomers are 50.2~1 004 mg·m⁻³, 50.8~1 018 mg·m⁻³, 50.4~1 006 mg·m⁻³ and 50.4~1 006 mg·m⁻³, respectively. Their detection limits (3S/N) are 0.17, 0.18, 0.19, 0.17 mg·m⁻³ respectively. Their correlation coefficients are all over 0.999 9 and the relative standard deviations range from 1.69% to 6.05% (n=6). The experimental results show that this method is suitable for the determination of four butylene isomers in the air of workplace.

Key words: gas chromatography; butylene; isomer; detection

随着我国石油化工行业的快速发展,丁烯产量逐年递增^[1-7]。丁烯是一种重要的基础化工原料,广泛应用于合成甲乙酮、顺酐和丁基橡胶等化工产品^[8-10],其中包括反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯共 4 种同分异构体。

丁烯对人体有麻醉和刺激作用,大量高浓度吸入可引起窒息、昏迷。另外,丁烯对环境水中、土壤和空气都可造成严重的污染。同时,丁烯 4 种同分异构体在职业卫生和环境危害方面也存在较大的差异,因此对丁烯的准确检测十分重要。现有标准 GBZ/T 300.61—2017^[11]中规定丁烯采用填充色谱柱-气相色谱法测定,但是该方法仅针对 1-丁烯,并不适用于丁烯的 4 种同分异构体(反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯)的检测。笔者采用基于硫酸钠脱活氧化铝毛细管色谱柱的气相色谱法来检测

丁烯的 4 种同分异构体^[12]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器:Agilent 6890N 气相色谱仪(配备 FID 检测器);空气采样器,流量范围为 0~5 L/min;负压采样箱;聚四氟乙烯采气袋。

实验气体:氮气,纯度>99.999%;高纯空气,纯度>99.999%;氢气,纯度>99.999%;氮气中反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯混合气体,高压钢瓶保存,有证标准气体;异丁烷标准气体;正丁烷标准气体;1,3-丁二烯标准气体。

1.2 样品采集

在采样点,用负压采样箱配合气袋采集样品。采样前,抽取空气样品清洗聚四氟乙烯采气袋 3 次

收稿日期:2018-09-06;修回日期:2019-03-12

基金项目:海上危险化学品突发事件应急技术研发及示范项目(2016YFC1402400)

作者简介:孙晓英(1984-),女,硕士,工程师,主要从事 HSE 检测工作,通讯联系人,0532-83786439,grace1070@163.com。

后采集空气样品。采样后,立即封闭采气袋的进气阀,置于清洁容器内避光运输和保存。

1.3 样品空白

将聚四氟乙烯采气袋带至工作场所,采集清洁空气后,与样品一起运输、保存和测定。

1.4 标准曲线绘制

用清洁空气稀释反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯标准混合气,配制成不同浓度的标准系列。参照仪器操作条件,将气相色谱仪调节至最佳测定状态,进样 1.0 mL,分别测定各标准系列,以测得的峰面积均值对相应的反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯质量浓度(mg/m^3)计算线性回归方程。

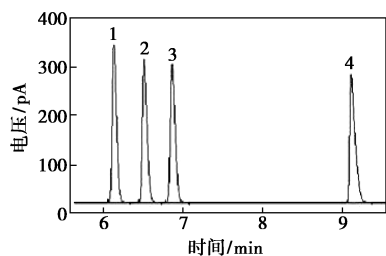
1.5 样品测定

在优化的操作条件下测定样品气和样品空白气,测得峰面积后,由回归方程得反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯的质量浓度(mg/m^3)。若质量浓度超过测定范围,稀释后测定,计算时乘以稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 色谱分析条件选择

色谱柱、柱温、气体流量是影响色谱分离效果、分析时间以及灵敏度的主要因素^[12],对这些因素进行了选择性实验。结果采用 HP-plot Al_2O_3 型毛细管色谱柱(50 m×0.53 mm×15 μm),六通阀进样,进样口温度为 200℃;检测器温度为 250℃;载气为高纯氮气,流量为 10.0 mL/min;分流比 5:1;柱温:初始柱温为 70℃,以 5℃/min 速率升至 110℃后,以 10℃/min 升至 150℃时的分离效果及峰形最佳。测定结果如图 1 所示。



1—反-2-丁烯;2—1-丁烯;3—异丁烯;4—顺-2-丁烯

图 1 气相色谱法同时测定工作场所空气中丁烯 4 种同分异构体

2.1.1 色谱柱的选择

根据相似相溶原理,综合考虑柱子最高使用温度、分离性能等信息,确定选用分离烃类同分异构体

效果较好的硫酸钠脱活的氧化铝色谱柱。通过对不同色谱柱(50 m×0.53 mm×15 μm)、(30 m×0.25 mm×5 μm)进行对比,实验结果表明,30 m 的色谱柱不能实现反-2-丁烯、1-丁烯和异丁烯的基线分离;50 m 的色谱柱既能将色谱峰分开,且峰型良好。因此,选用 HP-plot Al_2O_3 (50 m×0.53 mm×15 μm)型毛细管色谱柱。

2.1.2 柱温的选择

分别以 50、70、90℃为考察起始柱温,达到柱头聚集为目的,并从溶剂峰与目标峰分离和缩短分析时间来考察升温速率和终温保持时间,最终选择初始柱温为 70℃,以 5℃/min 速率升至 110℃后,以 10℃/min 升至 150℃的方法来分离,效果较好。

2.1.3 出峰顺序的判定

分别用 1-丁烯、异丁烯、反-2-丁烯、顺-2-丁烯标准气体在同样的色谱条件下进行测定,以保留时间可以判定出各自的出峰位置及顺序。

2.2 工作曲线方程及检出限

对表 1 中每个浓度标准溶液进样 1.0 mL,以保留时间定性,峰面积定量,每个浓度重复测定 3 次,计算 3 次峰面积的平均值。以峰面积为纵坐标,以质量浓度为横坐标进行线性回归,回归方程和线性相关系数如表 1 所示。

表 1 工作曲线方程、线性范围、相关系数和检出限

化合物	线性范围/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	回归方程	相关系数 γ	检出限/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
反-2-丁烯	50.2~1004	$Y=1.218X+6.486$	0.99994	0.17
1-丁烯	50.8~1018	$Y=1.165X+5.982$	0.99995	0.18
异丁烯	50.4~1006	$Y=1.176X+6.473$	0.99993	0.19
顺-2-丁烯	50.4~1006	$Y=1.216X+6.001$	0.99994	0.17

2.3 方法的精密度

配制 3 种质量浓度的反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯标准混合气,按照 GBZ/T 210.4—2008《职业卫生标准制定指南第 4 部分工作场所空气中化学物质测定方法》的要求^[13],每种质量浓度在 6 d 内重复测定 6 次,测定不同质量浓度的峰面积,实验数据如表 2 所示。

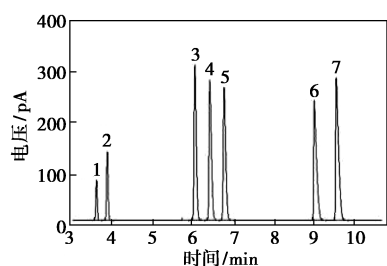
表 2 精密度的试验 (n=6)

化合物	配置质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	测定质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	RSD/ %
反-2-丁烯	50.2;251.0;502.0	49.6;252.7;499.5	3.72;1.83;6.05
1-丁烯	50.8;254.0;509.0	50.3;252.2;505.8	2.65;5.21;4.38
异丁烯	50.4;252.0;503.0	51.0;249.8;507.6	5.88;2.07;3.96
顺-2-丁烯	50.4;252.0;503.0	49.3;250.9;500.1	2.33;1.69;5.42

从表2中可以看出,3种不同质量浓度的样品测定结果重现性较好,相对标准偏差(RSD)分别为1.83%~6.05%、2.65%~5.21%、2.07%~5.88%、1.69%~5.42%,符合GBZ/T 210.4—2008的要求。

2.4 干扰试验

丁烯类化合物是C₄单烯烃,主要来自炼油厂催化裂化工艺和烯烃装置蒸汽裂解工艺^[14]。这些工艺得到的是丁烯异构体混合物,包括正丁烷、异丁烷、1,3-丁二烯、反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯和顺-2-丁烯。在选定的实验条件下,正丁烷、异丁烷、1,3-丁二烯不干扰丁烯同分异构体的测定。该方法适用于正丁烷、异丁烷、1,3-丁二烯、反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯和顺-2-丁烯的同时采集和测定。色谱图如图2所示。



1—异丁烷;2—正丁烷;3—反-2-丁烯;4—1-丁烯;
5—异丁烯;6—顺-2-丁烯;7—1,3-丁二烯

图2 干扰物质的测定

2.5 稳定性实验

用聚四氟乙烯采气袋配制12份质量浓度分别为50.2、50.8、50.4、50.4 mg/m³的反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯标准混合气,在优化的实验条件下选取其中6份样品进行分析测定,其余6份样品于室温下放置,7 d后在相同实验条件下进行分析,结果如表3所示。

表3 稳定性试验 (n=6)

化合物	当天测得质量浓度/ (mg·m ⁻³)	7 d后测得质量浓度/ (mg·m ⁻³)	下降率/ %
反-2-丁烯	50.2	48.9	2.6
1-丁烯	50.8	49.4	2.8
异丁烯	50.4	49.3	2.2
顺-2-丁烯	50.4	48.9	2.9

由表3中可以看出,7 d后测得的质量浓度与当天测得的质量浓度进行比较,下降率均小于3.0%,说明室温下含有反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯的样品在聚四氟乙烯采气袋内可保存7 d。

3 结论

(1)选用HP-plot Al₂O₃型毛细管色谱柱(50 m×

0.53 mm×15 μm),选择色谱柱初始温度为70℃,以5℃/min程序升温至110℃后以10℃/min升温至150℃来分离色谱峰,得到的谱图峰型良好,证明丁烯4种同分异构体气相色谱分析结果良好。

(2)反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯的线性范围分别为(50.2~1 004)、(50.8~1 018)、(50.4~1 006)、(50.4~1 006) mg/m³,检出限(3S/N)分别为0.17、0.18、0.19、0.17 mg/m³,相关系数均大于0.999 9。测定结果的相对标准偏差为1.69%~6.05%(n=6)。

(3)干扰试验结果表明,该方法适用于工作场所空气中正丁烷、异丁烷、1,3-丁二烯、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯和异丁烯的同时采集和测定。

(4)基于气相色谱分析的反-2-丁烯、1-丁烯、异丁烯、顺-2-丁烯快速检测分析方法能快速、准确地检测到天然气、炼厂气及石油馏分催化裂化、石油裂解所得C₄馏分同分异构体的质量浓度及分布。

参考文献

- [1] 何英华,王苑,杨玉和,等.C₄烃资源综合利用技术进展[J].化工技术与开发,2012,41(3):28-34.
- [2] 朱刚.烷烃脱氢工艺的发展前景分析[J].化工管理,2015,26(3):214-216.
- [3] Guo Ce, Li Xiujie, Zhu Xiangxue. Self-metathesis of 1-butene to ethene and hexene over molybdenum-based heterogeneous catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(1):37-46.
- [4] 李明辉.碳四烃的综合利用[J].石油化工,2003,32(9):808-814.
- [5] 李涛,柏基业,姚小利.碳四烃的综合利用研究[J].石油化工,2009,38(11):1245-1252.
- [6] 王定博.炼厂碳四资源的利用途径[J].化工进展,2014,33(6):1429-1434.
- [7] 杨为民.碳四烃转化与利用技术研究进展及发展前景[J].化工进展,2015,34(1):1-9.
- [8] 姜伟丽,臧鹏玉,周广林.1-丁烯高效氢甲酰化制戊醛的工艺条件探索[J].北京化工大学学报,2014,41(6):35-41.
- [9] 周贤太,罗庆金,胡先念,等.碳四烷烃化合物催化氧化的技术研究进展[J].化工进展,2016,35(6):1758-1764.
- [10] 展学成,胡晓丽,王书峰.碳四烃加氢利用研究进展[J].现代化工,2018,7:75-78.
- [11] 中华人民共和国卫生和计划生育委员会.GBZ/T 300.61—2017,工作场所空气有毒物质测定第61部分:丁烯、1,3-丁二烯和二聚环戊二烯[S].北京:人民卫生出版社,2017-11-09.
- [12] 侯学文.气相色谱法测定工作场所空气中乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯[J].中国工业医学杂志,2013,26(2):141-142.
- [13] 中华人民共和国卫生部.GBZ/T 210.4—2008,职业卫生制定指南第四部分:工作场所空气中化学物质测定方法[S].北京:人民卫生出版社,2008-07-08.
- [14] 吴煜,王红卫,刘学军.C₄烃下游产品开发利用[J].现代化工,2017,37(5):13-16. ■