

焦炉煤气中苯含量测定方法优化

徐立明 陈 熙 (江苏沙钢集团, 江苏 苏州 215625)

摘要: 在原焦炉煤气苯含量测定方法的基础上, 利用相关方法理论, 结合气相色谱仪参数与分析条件的优化, 采用样品直接上机测定, 以保留时间确定样品组分、以苯标准样品作为外标准准确测定样品中苯含量。此方法在新型气相色谱仪中体现出分析速度快, 操作简便, 取样量少、结果准确等优点。

关键词: 气相色谱; 焦炉煤气; 苯

0 引言

在国内很多企业分析煤气中含苯都采用国标方法, 仪器为老的 930 型气相色谱仪, 方法虽然成熟, 但分析前期的曲线绘制工作较为复杂烦琐、仪器较落后。而随着色谱仪技术及数据处理技术的不断发展, 仪器性能的不断提高, 色谱仪型号的不断更新, 原有的分析方法已经跟不上现代技术的发展。所以在面对不断更新换代的色谱仪技术的同时必须要有不同的分析方法与其相适应。本文所述即为作者通过新型的色谱仪参照旧仪器标准的分析原理分析该单位洗苯塔前、后煤气含苯方法所作的研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-9560 型气相色谱仪, 上海华爱色谱有限公司; FID 氢火焰离子化检测器; TGA-300 型氢气发生器, 上海华爱色谱有限公司; TGA-200 型低噪音净化空气泵, 上海华爱色谱有限公司; JHQ-1 型气体净化器, 上海华爱色谱有限公司; 安捷伦 SPBTM-1 型 30m*0.25mm 毛细管色谱柱。

焦炉煤气标准气 (不含苯); 苯, 色谱纯; 丙酮, 优级纯; 1mL 塑料注射器; 100mL 玻璃注射器等。

1.2 仪器工作条件

柱温 70℃; 汽化室温度 100℃; 检测器温度 180℃; 载气流速 30mL/min; 氢气流速 30mL/min; 空气流速 450mL/min; 分流流速 84.51mL/min; 清扫速度 5.25mL/min; 分流比 1:146; 进样量 1mL。

1.3 分析步骤

用 100mL 玻璃注射器吸取 100mL 不含苯的焦炉煤气标准气体, 加入不同含量的色谱纯苯, 在红外线照射灯下加热, 待苯完全汽化后, 混匀气体组分, 由此配制得到苯含量为 44g/m³、4.4g/m³ 的苯标准气体, 进行分析, 用于建立 ID 表, 计算校正系数, 用于分析样品中的苯含量。

将色谱纯苯与优级纯丙酮按比例配制成 10mg/mL 的标准溶液, 用微量移液器移取 1μL、2μL 注入入色谱的汽化室进样口, 换算成进样气体体积为 1mL, 则相当于 1mL 分析气体中有 10g/m³、20g/m³ 苯含量。

用 1mL 塑料注射器吸取 1mL 焦炉洗苯塔前、后的焦炉煤气, 测定其苯含量, 与车间粗苯产量进行验证, 确认样品分析的准确性。

2 结果与讨论

2.1 苯标准气体的配制

用两支 100mL 注射器分别量取 100mL 无苯标准煤气, 再分别加入 10μL 色谱纯苯, 在红外线灯照射下使其完全汽化并混合均匀, 此标样煤气含苯 88g/m³, 待冷至室温后在

其中一支注射器中排出 50mL 气体, 针筒余下 50mL 再用焦炉煤气标准气 (不含苯) 稀释至 100mL, 此样含苯量为 44g/m³ 的高含量标气 (以下简称高含量标气); 另外一支注射器待煤气冷却后按上述步骤将所配标气配成 4.4g/m³ 的低含量标气 (以下简称低含量标气)。

色谱纯苯加入 100mL 玻璃注射器后放在红外线灯照射必 10min 以上, 确保液体苯完全汽化、标准气体中气体苯含量与加入的液体苯含量一致; 液体苯完全汽化后, 为使得苯与煤气样混合均匀, 预先在针筒中放一铝片, 反复倒顺多次, 确保配制的煤气样均匀; 在稀释前必须待煤气标样完全冷却至室温才能进行, 确保标准气体的密度、压力、压缩因子等与焦炉煤气样品完全一致, 保证标准气体的分析数据具备参考性; 为减小 100mL 玻璃注射器中残留空气对煤气组分的干扰, 配气前用无苯煤气将 100mL 针筒清洗三次以上。

2.2 苯组分的定性测定

用微量注射器吸取 0.2μL 丙酮优级纯, 快速注入色谱仪进行分析, 待丙酮峰出现后, 确定丙酮峰的保留时间; 同样用微量注射器吸取 0.2μL 苯与丙酮的标准试剂, 快速注入色谱仪进行分析, 待丙酮峰与苯峰相继出现后, 确定苯峰的保留时间。

经多次测定, 丙酮峰与苯峰的保留时间分别在 2.17~2.19min 之间、3.34~3.36min 之间, 两组分保留时间误差在 0.01~0.03min 之间, 为此将两组分在色谱工作站软件中的时间窗确定在 5%, 从而即可对丙酮与苯进行定性。

2.3 苯组分的定量测定

2.3.1 苯组分测定用 ID 表的建立

用 1mL 注射器准确量取高含量标气 1mL, 快速将标气样品注入色谱仪进行分析, 待组分相继出峰后, 停止分析; 再用 1mL 注射器准确量取低含量标气 1mL, 快速将标气样品注入色谱仪进行分析, 待组分相继出峰后, 停止分析得到高含量标气与低含量标气的苯出峰时间。

由分析结果可知, 苯高含量标气出峰时间在 3.515min 左右, 低含量标气出峰试剂在 3.345min 左右, 低含量标气中苯出峰时间比高含量标气略低, 出峰快, 这是由于苯含量少, 在色谱柱固定相与流动相之间所受阻力较高含量标气小, 会更快出峰。但是总的来说, 两者的保留时间误差在 5% 以内, 峰高与峰面积误差也很小, 所以以上实验结果可以作为外标气体用于建立色谱工作站软件苯分析用 ID 表。利用上述数据的平均值 (保留时间除外), 以峰面积计在软件中首先以归一化法将数据引入空的 ID 表中, 再分别输入对应含量, 由软件自动计算各自的 (下转第 135 页)

2.2 样品的前处理

准确称取 5.0000g 样品 (17-W123, 17-T296), 分别八个样, 其中两个加标, 放入已校正的 25mL 比色管中, (碳酸饮料在超声波清洗机中脱气 5min 除去二氧化碳) 加水定容至刻度, 超声 30min。法案一: 摇匀, 不离心, 过 0.22 μm 水相滤膜, 待上机。法案二: 摇匀, 离心 8000r/min, 5min。①不过滤膜, 取上层清液待上机; ②取上层清液过 0.22 μm 水相滤膜, 滤液待上机。

2.3 标准曲线的制作和测定

配制浓度 (0.00200, 0.00500, 0.0200, 0.0500, 0.100) mg/mL, 进样量 5 μL 进行测定, 记录保留时间及峰面积, 以保留时间定性, 用样品峰面积和标准面积比较, 外标法定量。

3 结果与分析

由图 2 可知, 山梨酸浓度为 0.00200~0.100mg/mL 时, 线性方程: $y=28520x-28.70$, 相关系数 r 达到 0.999, 呈良好线形关系, 检出限 0.00500g/kg, 符合实验要求。

检测结果 (各组加标量均为 0.100g/kg) 见表 1, 表 2。

从检测的结果与真实结果对比都在可误差范围内, 在实验中的 RSD 都小于 2%, 检测方法重复性良好; 不调 pH 值和调 pH 值回收率相近, 这是因为在市场中出售饮料中除矿泉水 pH 值呈中性 (7.31) 以外, 其他饮料的 pH 值都比较低, 在 2.36~3.98 之间, 碳酸类最低, 其次是果汁类, 奶类平均为 3.95, 矿泉水最高为 7.31。^[3] 因此, 在实验中样品用去离子水稀释 5 倍, 酸度降低很大, 接近 pH 值为

7, 与标准 GB/T5009.29-2003 要求用氨水调 pH 约 7^[1] 相似, 所以结果相差不大。另外如果样品偏弱酸性, 对仪器的影响也很小, 柱子一般耐酸碱性的 pH 值范围是 2~11, 再加上做完样品要进行冲洗程序对仪器的保护。实验在前处理中不调 pH 值是可行的。离心不过膜的样品的回收率相对比不离心和离心过膜要高一些, 这是因为不离心样品的杂质比较多, 使检测的山梨酸成分没有完全分离出来; 而离心过了水相膜的回收率也小一些, 这是因为水相膜会吸附样品中某些成分, 使回收率降低一些, 但影响还是比较小的, 如果要做大量样品检测, 过膜还是必要的, 这对仪器的保护有重要作用。

4 结论

综合实验结果, 优化实验室检测饮料中山梨酸的方法是前处理样品时可不调 pH 值, 碳酸饮料可在超声波清洗机中脱气除去二氧化碳, 免除加热搅拌样品的麻烦, 这样对检验大量饮料样品时可省去大量人力, 节约时间, 提高效率。

参考文献:

- [1] GB/T5009.29-2003. 食品中山梨酸、苯甲酸的测定 [S]. 北京: 国家卫生部, 2003.
- [2] GB 5009.28-2016. 食品安全国家标准 食品中山梨酸、苯甲酸和糖精钠的测定 [S]. 北京: 国家市场监督管理总局, 2016.
- [3] 刘兴容, 周学东, 张萍. 市售饮料 pH 值、缓冲能力、钙、磷、氟含量的测定及意义 [J]. 泸州医学院学报, 2001, 24(2): 112-114.

(上接第 133 页) 校准系数得到分析用 ID 表。

2.3.2 ID 表准确性验证

煤气中苯含量的测定采用氢火焰离子化检测器 (FID), 该检测器的响应值只与进样气体或液体中苯的质量有关, 与进样物质的状态 (气体还是液体)、体积、密度、压力、组分等参数无关, 故可以用苯和丙酮配置的液体苯标准溶液来验证 2.3.1 中建立的 ID 表的准确性, 移取 1.3 步骤中不同体积的液体苯标, 快速注入色谱仪进行测定, 测定结果见表 1。

表 1 液体苯标测定结果

液体苯标体积	组分	保留时间	测定结果
1 μL	苯	3.372	10.16
2 μL	苯	3.426	19.87

由表 1 可知, 液体苯标的测定值与标准值的相对偏差都在国家标准规定的 2% 的误差范围内, 所以 2.3.1 中的 ID 表参数可以用于样品中苯含量的定量测定。

2.4 焦炉煤气样品测定

建立好定性、定量基准后得到相应 ID 表, 即可对煤气样品进行分析。在用取样袋取样时需对样袋用煤气清洗三次以上, 保证样袋不漏的前提下方可取样。取样后, 在 2h 内对样品进行分析, 同样用 1mL 注射器准确量取洗苯塔前 (或洗苯塔后) 煤气样品 1mL, 快速注入色谱仪进行分析。

待各组分峰出完后, 以上述 ID 表参数利用外标法计算得出洗苯塔前、塔后含本苯结果见表 2。

表 2 焦炉煤气含苯分析结果

取样点	保留时间	峰高 uv	峰面积	苯含量 g/m^3
洗苯塔前	3.52	299358	586438.5	35.272
洗苯塔后	3.35	18565	29279	1.934

经过比对, 确认以表 2 的苯含量分析结果, 结合我公司焦化厂化产车间煤气流量计算得到的粗苯产量与车间实际产量之间不存在太大偏差, 说明本文的测定方法在准确性上是可靠的, 分析数据也具备指导生产的实际意义。

3 结论

本方法经过数次比对分析, 已成功运用到我公司焦化厂焦炉煤气含苯分析中去, 本方法采用注射器直接进样, 取样量少、操作简便、分析速度快, 用外标定量法准确度高。所以在日渐快速的现代化工业生产中, 该方法是一种可靠的非常适合的快速分析方法。

参考文献:

- [1] 金志刚. 燃气测试技术手册 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1994.
- [2] 汤谷正雄. 焦炉煤气中苯、甲苯、二甲苯气相色谱定量法 [J]. 炼焦化学, 1981(5).