

УДК 576.312.32.38:612.014.482

ДЖЕЙМС Д. МАККЕРРИ,
БРЮС Д. КУИМБИ

**АНАЛИЗ СЛЕДОВ ТИОФЕНА
В БЕНЗОЛЕ ПОСРЕДСТВОМ
ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
С ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННЫМ
ДЕТЕКТОРОМ**

Установка для двомірної газової хроматографії з найпростішим перемикачем потоків «Deans» використана для аналізу слідових кількостей (мг/кг) тіофену в бензолі. Хроматограф має дві колонки для ГХ різної селективності (INNOWax та PLOT Q), що дозволило повністю відокремити тіофен від матриці проби. Внаслідок цього отримано достатньо високе розділення при використанні стандартних полуменево-іонізаційних детекторів, а не складних коштовних детекторів, селективних до сірки. Отримано точні якісні і кількісні результати, що узгоджуються з тими, які отримані на детекторах, селективних до сірки. Установка дозволяє (водночас із вимірами вмісту тіофену) проводити аналіз чистоти бензолу за стандартом ASTM (Товариства з досліджень і матеріалів, США).

A two-dimensional gas chromatography system using a simplified Deans switch design is used for the analysis of trace (mg/kg) thiophene in benzene. This system uses two GC columns of different selectivity. INNOWax and PLOT Q to completely separate the thiophene from the interfering sample matrix. Because of this high resolution, standard flame ionization detectors can be used in place of more expensive and complex sulfur selective detectors. The system provides precise qualitative and quantitative analyses results that are in agreement with those using sulfur selective detectors. This versatile system can also perform a standard American Society for Testing and Materials benzene purity analysis at the same time the thiophene measurement is made.

Введение

Бензол – важное сырьё для изготовления ряда химических веществ массового производства. Во многих случаях процесс предполагает использование дорогих катализаторов, которые быстро отравляются даже малым количеством серосодержащих примесей. С целью снижения себестоимости, повышения эффективности и качества продукции в технических условиях на бензол постоянно снижают допустимые значения содержания в нем серы. Из серосодержащих примесей в бензоле чаще всего встречается тιοфен, обнаружить следовые (мг/кг) количества которого посредством газовой хроматографии (ГХ) затруднительно. Известно, что тιοфен – ароматическое соединение, температура кипения и молекулярная масса которого почти такие же, как у бензола, то есть при хроматографическом анализе он ведёт себя так же, как бензол. Успешный ГХ анализ на тιοфен был осуществлён лишь с применением селективных детекторов, например, хемилюминесцентных детекторов на серу (ХДС) и атомно-эмиссионных детекторов (АЭД) [1]. Однако такие детекторы значительно дороже и сложнее пламенно-ионизационных (ПИД).

Иной подход к этому анализу – двумерная газовая хроматография (2МГХ). Используя две колонки разной селективности, можно полностью отделить тιοфен от бензола и содержащихся в нем посторонних примесей. Когда тιοфен отделён от основного пика бензола, он легко поддаётся детектированию с помощью ПИД. Возможности анализа с помощью 2МГХ определяют выбор колонок и устройства, через которое они соединяются. В частности, в установке 2МГХ для анализа бензина на кислородосодержащие и ароматические вещества для соединения колонок использован переключатель потоков «Deans» простейшей конструкции [2]. В предлагаемой статье описано применение 2МГХ со сходным простым переключателем потоков «Deans» для анализа следовых количеств тιοфена в чистом бензоле.

Экспериментальная установка

Использован газовый хроматограф модели Agilent 6890N, оснащённый инжектором с возможностью ввода пробы как с разделением, так и без разделения потока (Р/Б И), блоком управления пневматикой (БУП), двумя ПИД и автоматическим пробоотборником для жидкостей (АПЖ). В качестве первичной использована колонка HP-INNOWax, в качестве вторичной – HP-PLOT Q. Колонки соединены через простейший переключатель потоков жидкостей «Deans». На рис. 1 показана соответствующая схема хроматографа, его комплектующие описаны в табл. 1. Параметры хроматографического опыта приведены в табл. 2. Объём проб как для калибровочных смесей, так и для исследуемого вещества составлял 4 мкл.

При определении величин давления, задаваемых электронным регулятором давления (ЭРД), а также расходов и размеров ограничителей используется программа-калькулятор для переключателя «Deans», специально составленная для этой цели. Программа-калькулятор входит в комплект поставки прибора Agilent 6890N с переключателем «Deans». Программа позволяет легко и быстро рассчитать все устанавливаемые переключателем «Deans» параметры газового хроматографа Agilent 6890N для любой области применения.

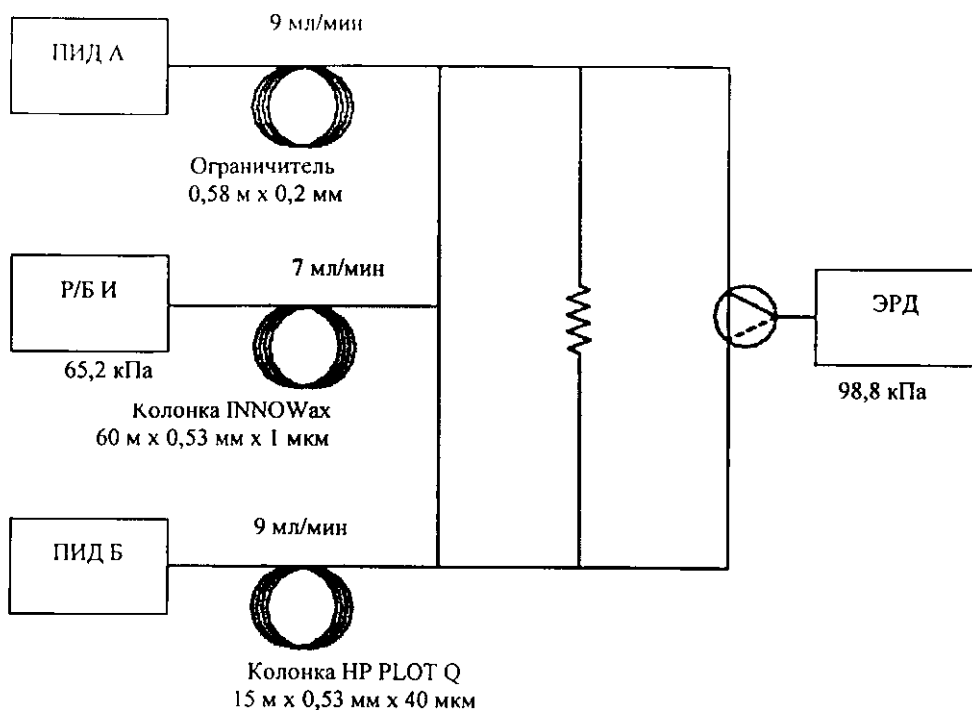


Рис. 1. Газовый хроматограф с ПИД и переключателем потоков «Deans» для анализа следов тиюфена в бензоле

Предварительное разделение осуществляется на первичной колонке INNOWax. Пик тиюфена на выходе колонки INNOWax выделяется и подаётся на вторичную колонку PLOT Q. Окончательное отделение тиюфена от бензола достигается на колонке PLOT Q.

Таблица 1

Конфигурация прибора Agilent 6890 для двумерной газовой хроматографии

Типовая комплектация газового хроматографа Agilent 6890 N	
Газовый хроматограф (ГХ)	Модель 6890 N, Agilent Technologies, кат. № G1540 N
Инжектор капиллярный	С возможностью ввода пробы с разделением или без разделения потока и регулирования давления от ЭРД, опция 112
ПИД, 2 шт.	С возможностью регулирования давления от ЭРД, опция 210
БУП	Блок управления пневматикой – с возможностью регулирования давления от ЭРД, опция 309
Переключатель потоков «Deans» общего назначения	В комплекте, заводская установка. Кат. № SP1 2310-0129 Может быть заказан дополнительно для ранее приобретённых ГХ (мод. Agilent 6890, Agilent Technologies, кат. № G2855 A)
Инжектор автоматический	Модель Agilent 7683, кат. № G2613 A
Колонки	
Первичная колонка INNOWax	Длина – 60 м, внутренний диаметр – 0,53 мм. Толщина плёнки – 1,0 мкм Agilent Technologies, кат. № 19091S-126
Вторичная колонка HP PLOT Q	Длина – 15 м, внутренний диаметр – 0,53 мм. Толщина плёнки – 0,40 мкм Agilent Technologies, кат. № 19095 P- Q 03
Подколонка*	Трубка с дезактивированным плавленным кремнезёмом (ДПК), длина – 0,58 м, внутренний диаметр – 0,2 мм, Agilent Technologies, кат. № 160-2205-10
Система обработки данных	
Компьютер	Multitechnique ChemStation, кат. № G2070 A
Расходные материалы	
Шприц для автоматического инжектора	Вместимость – 10 мкл, конусная игла – несъёмная, Agilent Technologies, кат. № 5181-1267
Вставка в инжектор	Внутреннее покрытие оптимизировано для работы без разделения потока, Agilent Technologies, кат. № 5183-4647
Мембрана	Усовершенствованная модель, цвет – зелёный, Agilent Technologies, кат. № 5183-4759

* Для расчёта необходимых давлений на ЭРД с учётом расхода газа-носителя через колонку и размеров подколонки использована специальная программа для переключателя потоков «Deans». Поскольку толщина плёнки в колонке PLOT Q составляет 40 мкм, при расчёте принят эффективный внутренний диаметр, уменьшенный до 0,45 мм.

Для приготовления калибровочных смесей использованы бензол чистотой не хуже 99,9 %, класса «чистый для ВЭЖХ» (фирма Сигма-Олдрич, каталожный № 27,070-9) и тиофен чистотой не хуже 99 % (фирма Сигма-Олдрич, каталожный № Т3,180-1). Выбор класса «чистый для ВЭЖХ» обусловлен тем, что такой бензол содержит не более 0,003 мг/кг тиофена. Бензол был доочищен посредством трёхстадийной рекристаллизации. Калибровочные смеси представляли собой доочищенный бензол с содержанием тиофена 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 и 2,0 мг/кг.

Параметры хроматографического опыта приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры хроматографического опыта

Инжектор	Без разделения потока
Температура	200 °С
Давление*	98,8 кПа, гелий , режим – изобарический
Длительность продувки	0,75 мин
Расход при продувке	100 мл/мин
Объём пробы	от 2 до 4 мкл, без разделения потока
Расход через колонку INNOWax	7,0 мл/мин, режим – изобарический
Блок управления пневматикой (БУП)*	65,2 кПа, гелий, режим – изобарический
Расход через колонку HP PLOT Q	9 мл/мин
Температура ПИД	250 °С
Программа поддержания температуры в термостате	
начальная	60 °С в течение 1 мин
подъем № 1	25 °С /мин до 80 °С , выдержка 9 мин
подъем № 2	50 °С /мин до 140 °С , выдержка 9 мин
подъем № 3	35 °С /мин до 225 °С , выдержка – нулевая

* Величины давления рассчитаны при помощи специальной программы-калькулятора для переключателя потоков «Deans» таким образом, чтобы получить требуемые значения расхода через колонки.

Для определения времени извлечения пика тиофена в хроматограф для 2МГХ вводили калибровочную смесь с содержанием тиофена 2 мг/кг, при этом переключатель находился в отключённом положении. В этом случае разделение пробы происходило только на первичной колонке INNOWax с детектором ПИД А (рис. 1). Время извлечения тиофена рассчитывали по началу и окончанию пика на полученной хроматограмме.

С целью выяснения возможностей хроматографа Agilent 6890 N при анализе бензола на тиофен методом 2МГХ использован второй газовый хроматограф с атомно-эмиссионным детектором (ГХ-АЭД). В хроматографе была установлена капиллярная колонка INNOWax с аналогичными характеристиками (см. таблицу 1). АЭД был настроен на максимальную селективность по сере. ГХ-АЭД был использован также для определения содержания тиофена в бензоле, применявшемся в качестве холостой пробы и основы для приготовления калибровочных смесей.

Результаты и их обсуждение

Определение времени извлечения пика тиофена

В течение 24 ч были проведены 12 параллельных анализов калибровочной смеси, содержащей 2 мг/кг тиофена в бензоле, на хроматографе с ПИД. Это позволило оценить точность определения времени удерживания (RT) пика тиофена на колонке INNOWax, чтобы затем выбрать отрезок времени для извлечения данного пика.

Рисунок 2 иллюстрирует наложение 12-ти полученных хроматограмм.

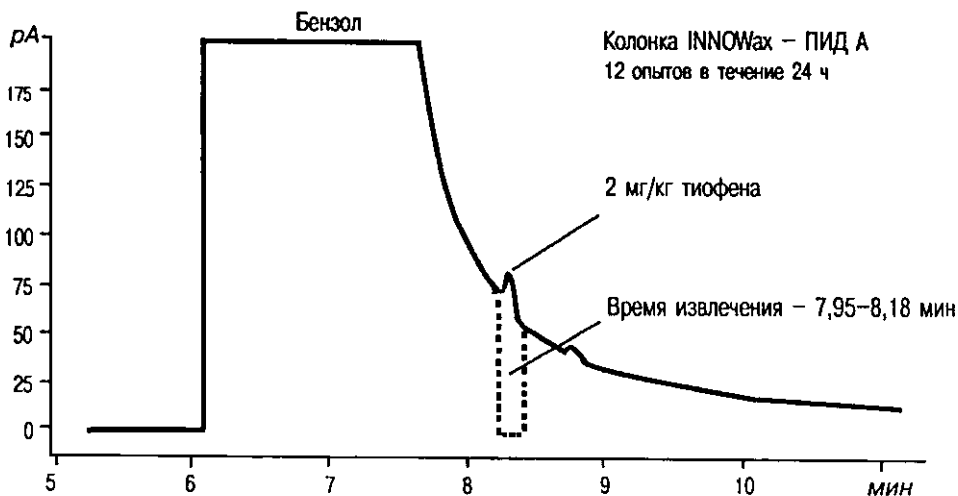


Рис. 2. Результаты 12-ти хроматографических опытов на калибровочной смеси с тиофеном в количестве 2 мг/кг в течение 24 ч
Высокая точность времени удерживания позволила выбрать короткий отрезок времени извлечения пика тиофена – от 7,95 до 8,18 мин

Среднее RT тиафена составило 8,055 мин, относительное стандартное отклонение (OCO) – 0,1 %. Среднее время начала пика – 7,995 мин (OCO – 0,1 %), среднее время окончания пика – 8,137 мин (OCO – 0,1 %). Столь высокая сходимост значений времён удерживания позволила задать короткий отрезок времени извлечения пика тиафена – от 7,95 до 8,18 мин

Извлеченный таким образом пик тиафена переносится из колонки INNOWax в колонку PLOT Q. Размеры ограничителя определены программой-калькулятором таким образом, чтобы время задержки при прохождении от колонки INNOWax до ПИД А было пренебрежимо малым (0,002 мин). Поэтому измеренные времена начала и окончания пика можно было непосредственно использовать для определения отрезка времени извлечения.

После того, как указанный отрезок времени был найден, калибровочную смесь 2 мг/кг подвергли анализу посредством 2МГХ. При этом пик тиафена автоматически выделялся и переносился из колонки INNOWax в колонку HP PLOT Q (рис. 3).

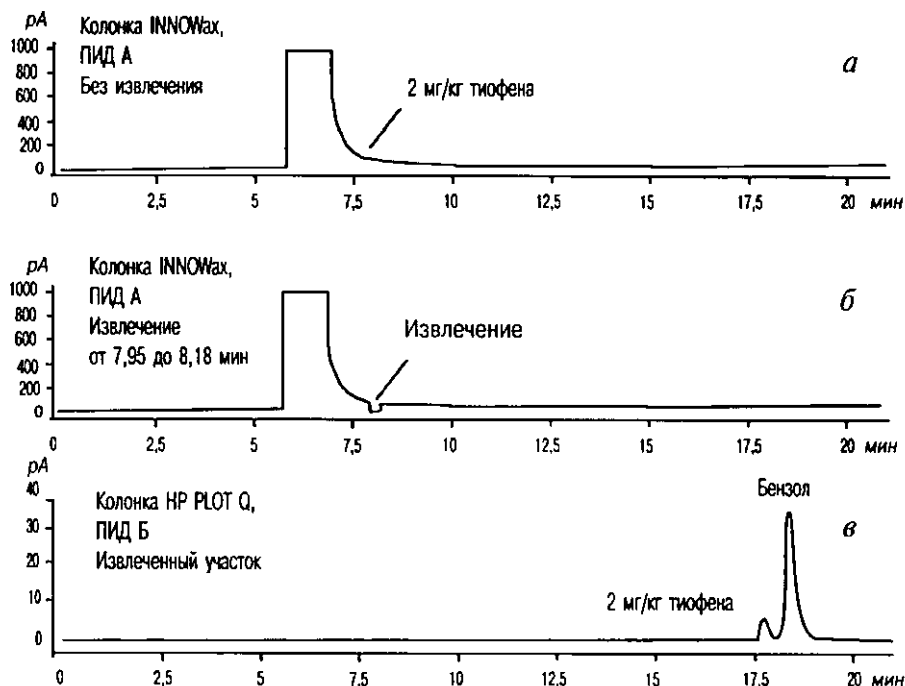


Рис. 3. Результаты хроматографических опытов:

- а* – разделение калибровочной смеси с 2 мг/кг тиафена на колонке INNOWax без извлечения;
- б* – при помощи переключателя потоков «Deans» элюент из колонки INNOWax переносится в колонку HP PLOT Q;
- в* – разделение извлеченной части элюента на колонке PLOT Q. При этом на колонке PLOT Q тиафен хорошо разделяется с основным компонентом (бензолом) – пик выходит первым.

Поскольку в колонке INNOWax тиофен не отделяется полностью от основного пика бензола, часть бензола также попадала в колонку PLOT Q, где тиофен полностью отделялся от остатка бензола (см. рис. 3), т. к. селективность колонки PLOT Q существенно отличается от INNOWax. На рис. 3 это проявляется в том, что пик тиофена выходит из колонки PLOT Q перед пиком бензола. Это упростило и интегрирование пика, т. к. небольшой пик тиофена не попал на «хвост» пика бензола.

Калибровка. Калибровочная кривая построена по семи точкам при помощи калибровочных смесей с содержанием тиофена от 0,02 до 2,0 мг/кг.

На рис. 4 показан результат линейного регрессионного анализа при построении кривой. Использование ПИД значительно упрощает детектирование и количественное определение серосодержащих соединений, поскольку ПИД имеет большой линейный диапазон детектирования, в отличие от ряда детекторов, селективных по сере (например, ПФД – пламенного фотометрического детектора и ИПФД – импульсно-пламенного фотометрического детектора), имеющих квадратичную зависимость отклика от концентрации анализируемого вещества.

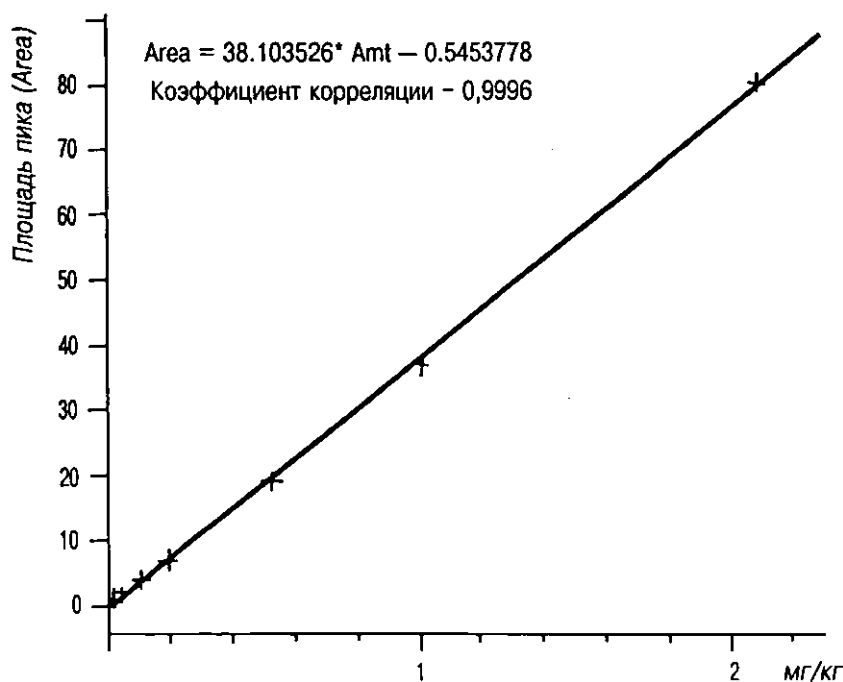


Рис. 4. Калибровочная зависимость площади пика от концентрации тиофена в бензоле. Измерения выполнены для семи калибровочных смесей с содержанием тиофена 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 и 2,0 мг/кг

Анализ проб. Две серии проб бензола были подвергнуты анализу на тиофен посредством 2МГХ. Для первой серии проб был приобретён бензол

с маркировкой «без тиафена». Для второй – промышленный бензол, являющийся сырьём для получения стирола. Для каждой серии опытов на протяжении 5 дней выполнено по 15 параллельных анализов в тех же условиях хроматографирования и при той же величине времени извлечения пика тиафена, что и при анализе калибровочных смесей. Хроматограммы, полученные посредством 2МГХ, показаны на рисунках 5 и 6.

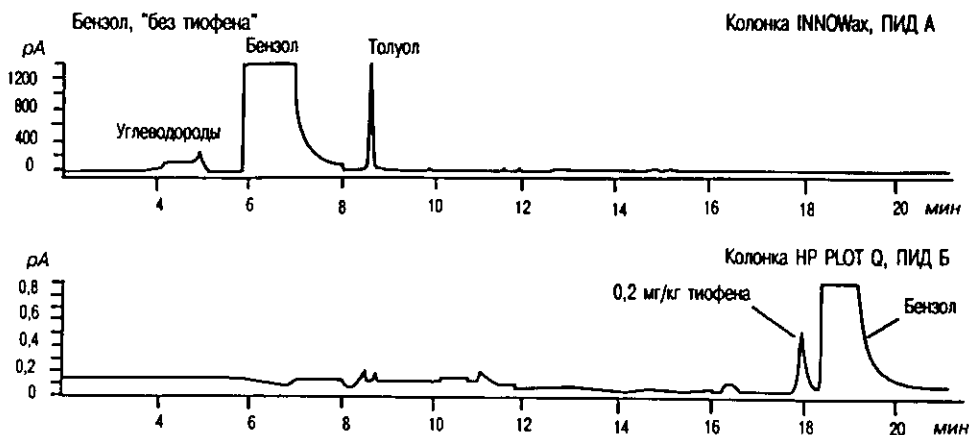


Рис. 5. Анализ бензола марки «без тиафена» на содержание тиафена посредством 2МГХ

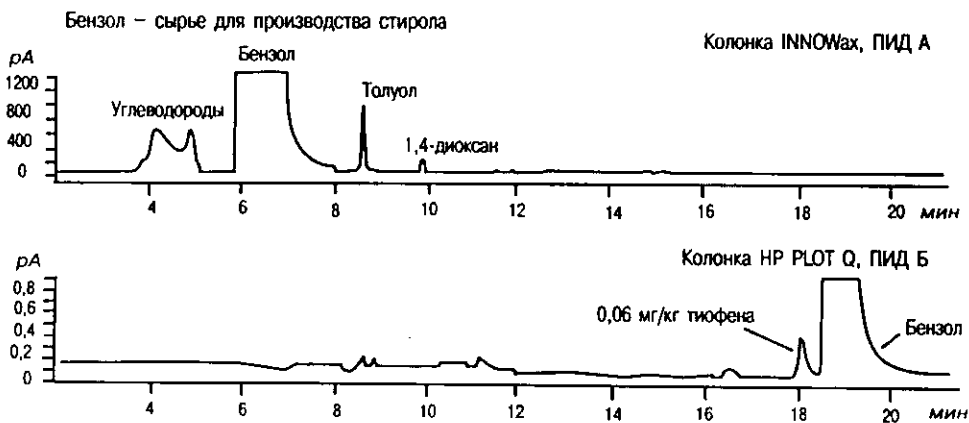


Рис. 6. Анализ бензола-сырья для производства стирола на содержание тиафена посредством 2МГХ

Погрешности определения значений времён удерживания, площади пиков тиафена и количественные результаты для двух серий опытов приведены в таблице 3. Хорошая сходимость значений времён удерживания и количественных результатов по методу 2МГХ говорят об устойчивой работе переключателя потоков «Deans».

Результаты анализа посредством 2МГХ для двух образцов бензола

Параметр анализа	Значения параметров для марок бензола	
	без тиюфена	сырьё для стирола
Время удерживания (RT), мин	17,718	17,718
Относительное стандартное отклонение (ОСО), %	0,03	0.03
Содержание тиюфена, мг/кг	0,2	0,06
Относительное стандартное отклонение (ОСО), %	2,2	4,8

Для анализа проб этих же материалов на тиюфен был использован ГХ-АЭД. В течение трёх дней в каждой серии было выполнено по 10 опытов. В результате было показано, что бензол «без тиюфена» содержит 0,2 мг/кг тиюфена (ОСО – 1,0 %), а бензол-сырьё для стирола – 9,95 мг/кг тиюфена (ОСО – 1,8 %). Эти результаты находятся в хорошем соответствии с полученными на установке для 2МГХ данными (см. табл. 3).

Анализ бензола по методике ASTM D4992 предполагает использование 60-метровой колонки INNOWax и имеет целью определение общей чистоты бензола и основных примесей – углеводородов, толуола и 1,4-диоксана [1]. Поскольку в 2МГХ также используется в качестве первичной колонка INNOWax, можно проводить такой стандартный анализ бензола одновременно с определением содержания в нём тиюфена.

Известно, что на колонке INNOWax углеводороды C_8 и C_9 элюируются одновременно с бензолом. Эти углеводороды также внесут искажения в результаты, если попадут в извлеченный пик и не будут отделены от тиюфена колонкой PLOT Q.

В бензол, использованный в холостом опыте, было введено 0,2 масс. % лигроина, содержащего ряд углеводородов C_8 и C_9 . Был выполнен анализ полученного материала посредством 2МГХ при тех же условиях, что и при проведении анализа на содержание тиюфена. На выходе колонки PLOT Q при времени удерживания, соответствующем тиюфену, никакие пики углеводородов не наблюдались (рис. 7). Следовательно, если в извлеченном пике и имелись углеводороды, то они были эффективно отделены от тиюфена на колонке PLOT Q.

То, что колонка PLOT Q эффективно разделяет тиюфен и бензол, может привести к попыткам ограничиться использованием только этой колонки и не применять 2МГХ. Однако в этом случае добиться требуемой чувствительности можно при условии, если вводить пробу объемом от 2 до 4 мкл без

разделения потока. Поскольку колонки серии PLOT Q отличаются весьма малой ёмкостью, введение пробы такого объёма приведёт к перегрузке колонки бензолом, в результате чего резко ухудшится разделение. Описанный в настоящей работе метод 2МГХ позволяет за счёт применения первичной колонки INNOWax значительно уменьшить количество бензола, попадающего в колонку PLOT Q. При этом тиофен можно отделить от основного пика чистого бензола и осуществить его детектирование. К тому же, 2МГХ исключает влияние на результаты хроматографического анализа других сопутствующих веществ, например, углеводородов, так что для определения следовых количеств тиофена можно использовать неселективные ГХ детекторы.

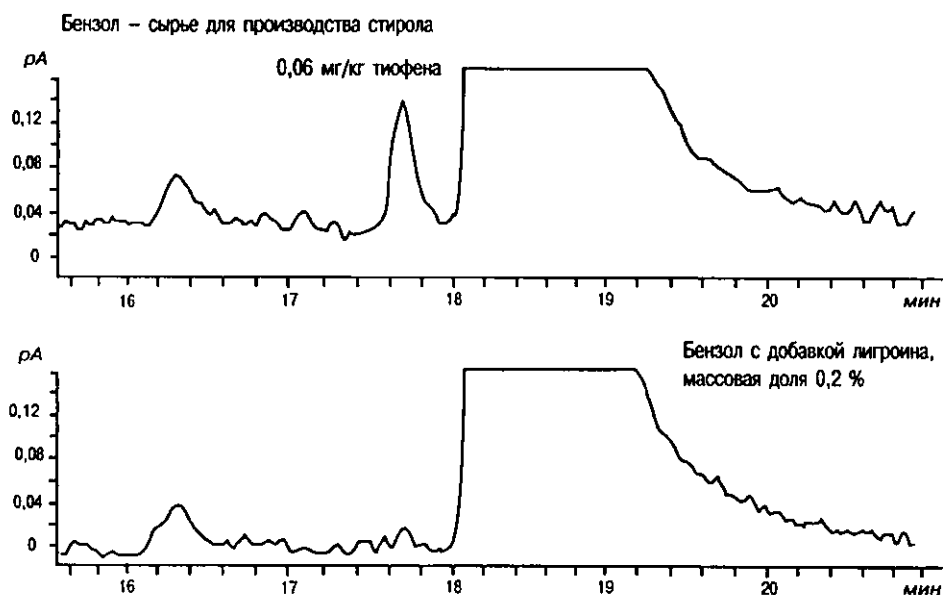


Рис. 7. Хроматограммы, полученные на колонке PLOT Q при анализе методом 2МГХ:

- а* – бензола-сырца на содержание тиофена;
- б* – бензола, использованного в холостом опыте с добавкой 0,2 масс. % лигроина

Заключение

Для определения следов (мг/кг) тиофена в чистом бензоле использован хроматограф для двумерной газовой хроматографии с обычным пламенно-ионизационным детектором. Благодаря применению двух колонок с разной селективностью удалось полностью отделить пик тиофена от бензола и со-

держатся в нем других примесей. Показано, что система отличается высокой точностью и стабильностью в течение длительного времени. Количественные результаты по содержанию тиафена почти точно совпадают с результатами, полученными на более дорогих и сложных ГХ с детекторами, селективными по сере. Показано также, что установка универсальна и обеспечивает экономический эффект, поскольку позволяет в одном опыте определять содержание тиафена и выполнять общий анализ примесей в бензоле.

Список литературы

1. Annual Book of ASTM Standards (Ежегодник стандартов ASTM). Том 06.04. Paint Solvents; Aromatic Hydrocarbons (Растворители для краски, ароматические углеводороды). ASTM, 100 Barr Harbor Drive, WestConshohocken, PA 19428 USA.

2. *McCurry, J. D., Quimby, B. D.* Two-dimensional Gas Chromatographic Analysis of Oxygenates and Aromatics in Gasoline Using a Heart-Cutting Technique (Анализ бензина на содержание оксигенатов и ароматических веществ посредством двумерной газовой хроматографии с извлечением пиков). Публикация фирмы *Agilent Technologies* 5988-6696EN, www.agilent.com/chem.

*Фирма Agilent Technologies,
Вилмингтон, штат Делавар, 19808-1610, США*

*Дополнительную информацию об изделиях и услугах фирмы
можно найти в сети Internet по адресу:
www.agilent.com/chem.*

Получено 18.11.2003.