

引用格式:蒋力维,王安. 中心切割气相色谱法测定丁二烯抽提装置尾气全组成[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2022, 49(3):1-6.

JIANG LiWei, WANG An. Determination of the total composition of exhaust gas from a butadiene extraction unit by heart-cutting gas chromatography[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(3):1-6.

# 中心切割气相色谱法测定丁二烯抽提装置尾气全组成

蒋力维 王 安

(中国石化燕山石化公司, 北京 102500)

**摘 要:**建立了一种利用中心切割二维气相色谱法准确测定丁二烯抽提装置尾气全组成的分析方法。采用 INNO-Wax 毛细管色谱柱与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  毛细管色谱柱串联, 在线速度为 30 cm/s, 初始温度为 48 °C 保持 6 min、以 8 °C/min 速率升温至 150 °C 并保持 10 min 的程序升温色谱条件下, 通过外标法和校正面积归一法, 对丁二烯抽提装置尾气中碳四烃类和乙腈进行了测定。结果表明: 在本文的实验条件下, 碳四烃类和乙腈的分离效果良好; 各组分的检出限 (LOD) 在 1.2 ~ 2.4 mg/kg 之间, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 4.0%; 本方法和已有方法测得各物质含量接近, 并且精密度不存在统计学上的差异。本方法仅需一次进样即可完成测定, 检测速度快, 结果准确可靠, 适合丁二烯抽提装置尾气中全组分的测定。

**关键词:** 中心切割; 气相色谱法; 丁二烯抽提装置尾气; 碳四烃类; 乙腈

**中图分类号:** O657.7 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.03.001

## 引 言

以乙腈 (ACN) 或二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂, 从裂解副产的碳四馏分中抽提丁二烯, 是获得适用于生产顺丁橡胶的高纯度 1,3-丁二烯的主要途径<sup>[1-5]</sup>。ACN 法和 DMF 法的抽提原理和工艺过程大致相同, 都须经过两段萃取精馏和两段普通精馏过程, 从而除去碳四原料中的丁烷、丁烯、炔烃及其他杂质。丁二烯抽提装置的尾气组分复杂, 含有大量的碳四烃类与抽提溶剂等组分。抽提尾气既可以经回收装置处理再利用, 也可以经放空总管通过火炬燃烧<sup>[6-7]</sup>。其中, 乙腈是一种含氮挥发性有机化合物, 燃烧性能差, 燃烧产物不仅有  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$ , 还伴随有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  等易对空气造成二次污染的有害副产物, 若大量乙腈经火炬燃烧后排入空气, 势必造成环境的污染和生态平衡的破坏<sup>[8]</sup>。DMF 在空气中以蒸汽的形式扩散, 对眼睛、皮肤和呼吸道有刺激作用, 当环境中 DMF 含量较大时, 它可经皮肤进入人体而引起中毒反应。因此, 准确测

定丁二烯抽提尾气全组成含量对于丁二烯的生产工艺控制和环境保护起着至关重要的作用。

气相色谱法是 ACN、DMF 和碳四烃类物质常用的检测手段<sup>[9-11]</sup>。由于 ACN 或 DMF 与碳四烃类组分的极性完全不同, 采用单一的极性或弱极性色谱柱不能对丁二烯抽提尾气中各组分进行准确分析。中心切割二维气相色谱技术采用双柱串联体系, 通过阀切换装置可以将第一色谱柱无法分离的组分切换至第二色谱柱上再分离, 不仅能够增加色谱峰容量、提高分辨率, 而且还能够有效降低色谱峰重叠的干扰, 使待测物质的定量更准确, 常用于复杂成分中痕量杂质和特定成分的测定<sup>[12-14]</sup>。本文采用中心切割二维气相色谱技术, 以乙腈抽提装置尾气为目标组分, 建立了准确测定丁二烯装置抽提尾气中组成的分析方法。该方法不仅能够有效监控乙腈抽提装置尾气中各组分的含量, 也可以用于碳四馏分中 DMF 的分析, 对丁二烯的生产有一定的指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料和仪器

试样为从某合成橡胶厂丁二烯抽提装置中采集的尾气样品。混合标准气含有 ACN、异丁烷 (isobutane)、正丁烷 (n-butane)、反丁烯 (trans-2-butene)、

收稿日期: 2021-11-10

第一作者: 女, 1989 年生, 工程师

E-mail: 812308635@qq.com

正丁烯(1-butene)、异丁烯(isobutene)、顺丁烯(*cis*-2-butene)、1,3-丁二烯(1,3-butadiene)、1,2-丁二烯(1,2-butadiene)、乙基乙炔(ethyl acetylene, EA)、乙烯基乙炔(vinyl acetylene, VA)等组分,由大连大特标准气公司提供。

Agilent 7890B 型气相色谱仪(安捷伦公司),配置 Dean Switch 中心切割组件、双氢火焰离子化检测器(FID)和电子流量控制系统(EPC)。

## 1.2 色谱柱的选择

色谱柱是气相色谱仪最关键的部分。由于乙腈为极性组分,碳四烃类基本为非极性组分,二者的极性相差较大。使用单一 INNOWax 色谱柱对乙腈有较好的分离效果,但无法对碳四组分进行准确的定性与定量分析;而使用单一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  色谱柱能够实现碳四烃类组分的完全分离,但乙腈等极性物质在其上的保留极为严重,无法出峰。若长期用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱分析含极性物质的碳四烃类组分,则会破坏色谱柱的分离效果、缩短色谱柱的使用寿命。为此,本文采用 INNOWax 柱与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱串联的中心切割二维色谱系统,不仅可以避免极性物质对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱的危害,而且也可以提高仪器的使用效率,缩短分析时间。

## 1.3 色谱系统的建立<sup>[15]</sup>

碳四-乙腈色谱分析系统如图 1 所示。该系统主要由主分析柱(极性 INNOWax 毛细管色谱柱)、次分析柱( $\text{Al}_2\text{O}_3$  毛细管色谱柱)、阻尼柱(空心毛细管色谱柱)及电磁阀组成。当电磁阀处于关闭状态时,样品由进样口载入色谱系统后,组分首先在与进样口直接相连的极性 INNOWax 柱中初步分离,再经过阻尼柱后进入 FID1 检测(图 1(a))。当电磁阀处于开启状态时,系统气路方向改变,可将从极性 INNOWax 柱上流出的碳四组分切入到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  毛细管色谱柱中,二次分离后进入 FID2 检测(图 1(b))。若样品中含有重组分,则可在关键时间点关闭电磁阀,重组分可经 INNOWax 柱-阻尼柱后直接进入 FID1 检测,不仅可以有效避免其在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱中的累积,而且还可以缩短运行时间,提高分析效率。

## 1.4 色谱条件

HP-INNOWax 色谱柱(30 m×0.32 mm)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  色谱柱(50 m×0.53 mm)和空心毛细管色谱柱(0.665 m×0.18 μm),均处于同一柱温箱内。进样口汽化温度为 250℃,双氢火焰离子检测器温度均为 250℃;分流比为 20:1,线速度为 30 cm/s,空气流量为 400 mL/min,尾吹气( $\text{N}_2$ )流量为 25 mL/min;电

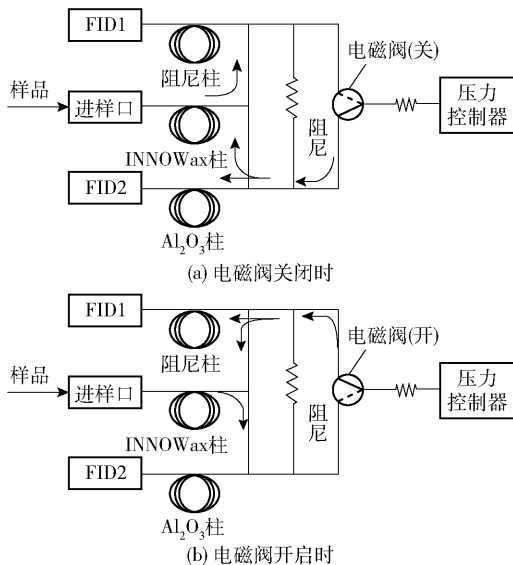


图 1 色谱分析系统

Fig. 1 Chromatographic analysis system

磁阀开启时间为 1 min,关闭时间为 5.77 min;柱箱升温程序如下:初始柱温 48℃保持 6 min,然后以 8℃/min 的速率升至 150℃,保持 10 min。

为了将本文建立的方法和已有的检测方法比较,分别使用单一 INNOWax 柱和单一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱检测乙腈和碳四组分,色谱条件为:采用单一 HP-INNOWax 柱(30 m×0.32 mm),进样口汽化温度 250℃,柱温 60℃,氢火焰离子检测器温度 250℃,载气为氮气,流量 2.171 mL/min,分流比 20:1,空气流量 400 mL/min,氢气流量 30 mL/min;采用单一  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱(50 m×0.53 mm),分析条件参照 GB/T 6017—2021。

## 1.5 乙腈含量测定

乙腈是在 INNOWax 色谱柱上分离的,采用外标法计算乙腈含量,其计算公式如下。

$$W_{\text{ACN}} = \frac{W_s \times A_{\text{ACN}}}{A_s}$$

式中: $W_{\text{ACN}}$ 为待测样品中乙腈的含量,mg/kg; $W_s$ 为标样中乙腈的含量,mg/kg; $A_{\text{ACN}}$ 为待测样品中乙腈组分的峰面积; $A_s$ 为标样中乙腈组分的峰面积。

## 1.6 碳四烃类组分含量测定

碳四烃类是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  色谱柱上进行分离的,采用校正面积归一化法初步计算碳四烃类组分的含量,其计算公式如下。

$$W_i = \frac{A_i \times G_i}{A_1 \times G_1 + A_2 \times G_2 + \cdots + A_i \times G_i + \cdots + A_n \times G_n} \times 100\%$$

式中: $W_i$ 为样品中烃类组分  $i$  的质量分数,%; $A_i$ ,

$A_2, \dots, A_i, \dots, A_n$  为样品中各烃类组分的峰面积;  $G_1, G_2, \dots, G_i, \dots, G_n$  为样品中各烃类组分的校正因子。

由于乙腈含量通过外标法测得, 故需对碳四烃类结果再次进行归一化处理, 其计算公式如下。

$$W'_i = W_i \times (100.00 - W_{\text{ACN}} \times 10^{-4})$$

式中:  $W'_i$  为再次进行归一化处理后样品中烃类组分  $i$  的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 电磁阀切换时间的确定

由于 Dean Switch 系统是死体积为零的微流控制, 试样组分在阻尼柱内的保留时间不到 0.01 min, 故可认为试样组分在 FID1 的停留时间就是其在 INNOWax 柱内的保留时间, 因此可直接根据该保留时间确定待切割组分的电磁阀切换时间<sup>[16]</sup>。为了实现一次性进样完成对乙腈-碳四组分的准确定性定量分析, 本实验将碳四组分切出使其在次色谱柱上进行二次分离。由于碳四烃中最后流出的组分乙基乙炔的含量较高, 并且它在 INNOWax 柱上的出峰时间与乙腈极为接近, 轻微的时间差异将会引起两色谱峰面积的波动, 故关阀时间为本实验的难点。表 1 为关阀时间对乙基乙炔和乙腈色谱峰面积的影响。当电磁阀关闭时间为 5.60 min 时, 有部分乙基乙炔残留在 INNOWax 柱; 当电磁阀关闭时间为 5.85 min 时, 乙腈则未能完全进入阻尼柱; 当电磁阀关闭时间为 5.72 ~ 5.80 min 时, 乙基乙炔能完全进入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱, 乙腈则能完全通过阻尼柱并进入 FID1 检测。因此, 确定电磁阀的关阀时间为 5.77 min。

表 1 关阀时间对乙基乙炔和乙腈色谱峰面积的影响  
Table 1 Effect of valve closing time on the chromatographic peak areas of ethyl acetylene and acetonitrile

关阀时间/min	检测器	乙基乙炔峰面积	乙腈峰面积
5.60	FID1	6.13	321.84
	FID2	12.04	—
5.72	FID1	—	325.27
	FID2	24.63	—
5.77	FID1	—	323.68
	FID2	25.92	—
5.80	FID1	—	321.32
	FID2	24.82	—
5.85	FID1	—	298.51
	FID2	25.57	—

2.2 碳四组分色谱分析中柱温的选择

柱温是气相色谱法最重要的操作条件, 温度过高或过低, 都会对目标物的分离效果造成严重影响。为了使碳四组分获得理想的分离效果, 在确保 INNOWax 柱上乙腈出峰时间不变的条件下, 设置不同的柱温进行测试。结果发现, 当柱温稍低时, 碳四组分的出峰时间长, 且会伴随拖尾现象; 随着柱温的升高, 碳四烃的分析时间缩短, 组分的拖尾现象也得到明显改善。因此, 为了使碳四组分具有较好的分离效果, 同时提高分析速度, 本实验确定柱温条件为: 初始温度 48 ℃ 保持 6 min, 以 8 ℃/min 的速率升温至 150 ℃, 并保持 10 min。在优化的柱温条件下, 对乙腈与碳四各组分进行分离, 色谱图见图 2, 结果表明乙腈与碳四各组分均有较好的分离效果。

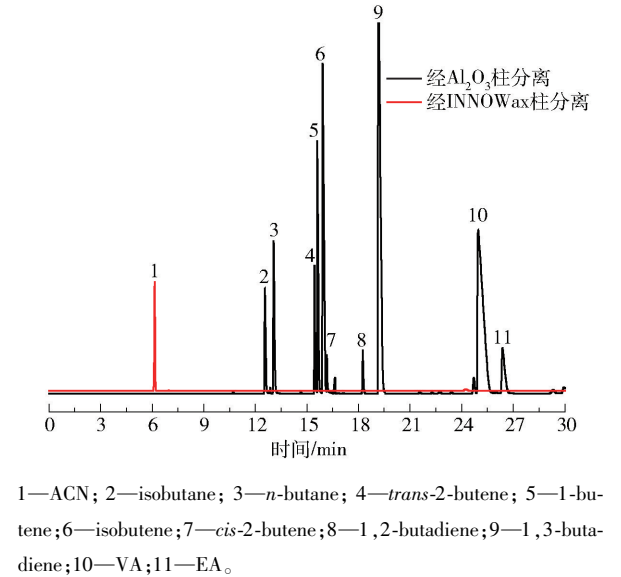


图 2 乙腈抽提尾气全组成色谱图  
Fig. 2 Full composition chromatogram of the acetonitrile extraction exhaust gas

2.3 分析方法验证

2.3.1 测量重复性及灵敏度

在优化的色谱柱温条件下, 采用标准气样分别进样 6 次以验证本文建立的分析方法的可靠性, 结果见表 2。由表 2 可知, 不同分析物的相对标准偏差 (RSD) 范围为 0.03% ~ 3.10%, 小于 4.0%, 表明本文建立的检测方法具有较好的精密度。当信噪比为 2:1 时, 不同分析物的检出限 (LOD) 在 1.2 ~ 2.4 mg/kg 之间, 表明本方法具有较高的灵敏度。

2.3.2 测量准确性

为了判断本文建立的方法和已有的检测方法是否存在显著性差异, 对某合成橡胶厂乙腈抽提尾气

表2 分析方法验证结果  
Table 2 Analytical method validation results

组分含量	标准值	测量值						$G_i$	RSD/%	LOD/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
		1	2	3	4	5	6			
ACN 含量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	500	501	482	513	497	506	493	$2.013\times 10^{-3}$	2.15	2.4
isobutane 含量/%	3.54	3.57	3.56	3.56	3.53	3.54	3.58	$1.031\times 10^{-3}$	0.52	1.2
<i>n</i> -butane 含量/%	4.22	4.24	4.23	4.22	4.25	4.26	4.23	$1.034\times 10^{-3}$	0.35	1.2
<i>trans</i> -2-butene 含量/%	3.23	3.22	3.24	3.21	3.23	3.24	3.21	$9.975\times 10^{-4}$	0.43	1.2
1-butene 含量/%	8.31	8.33	8.31	8.35	8.34	8.32	8.34	$9.963\times 10^{-4}$	0.18	1.2
isobutene 含量/%	17.73	17.70	17.68	17.72	17.70	17.73	17.71	$9.992\times 10^{-4}$	0.10	1.2
<i>cis</i> -2-butene 含量/%	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	$9.984\times 10^{-4}$	3.10	1.2
1,3-butadiene 含量/%	42.28	42.27	42.26	42.25	42.28	42.26	42.24	$1.010\times 10^{-3}$	0.03	1.2
1,2-butadiene 含量/%	0.51	0.53	0.53	0.52	0.54	0.53	0.53	$1.067\times 10^{-3}$	1.19	1.3
VA 含量/%	13.26	13.24	13.26	13.25	13.23	13.23	13.24	$1.084\times 10^{-3}$	0.09	1.3
EA 含量/%	6.74	6.72	6.75	6.73	6.72	6.71	6.74	$1.054\times 10^{-3}$	0.22	1.3

进行抽样测试,各组分含量测定结果见表3。由于不能判断不同方法的结果是否存在显著性差异,故置信度  $P$  取值为 90%。由  $F$  检验法可得各组分的  $F$  值在 1.06~3.35 之间,小于查表所得的  $F_{\text{表}}(3.45)$ ,说明有

90%的把握认为本方法和已有方法的精密度不存在统计学上的差异。由表3可知,本方法和已有方法测得各物质含量(平均值)几乎一致,进一步表明本方法可以满足乙腈抽提装置尾气全组成的快速检测要求。

表3 准确性测试结果  
Table 3 Accuracy test results

组分含量	本方法的测量值								已有方法的测量值		$F$ 值
	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD/%	平均值	RSD/%	
ACN 含量/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	298	304	303	298	305	296	301	1.256	300	1.582	1.59
isobutane 含量/%	2.64	2.65	2.63	2.64	2.62	2.65	2.64	0.443	2.64	0.558	1.59
<i>n</i> -butane 含量/%	3.74	3.73	3.74	3.75	3.74	3.72	3.74	0.276	3.74	0.379	1.88
<i>trans</i> -2-butene 含量/%	9.49	9.51	9.52	9.52	9.50	9.49	9.50	0.145	9.51	0.243	2.81
1-butene 含量/%	17.55	17.53	17.54	17.54	17.53	17.56	17.54	0.067	17.53	0.098	2.16
isobutene 含量/%	2.23	2.22	2.21	2.22	2.20	2.24	2.22	0.637	2.22	0.618	1.06
<i>cis</i> -2-butene 含量/%	0.97	0.96	0.97	0.95	0.98	0.96	0.97	1.087	0.96	1.792	2.72
1,3-butadiene 含量/%	27.05	27.03	27.04	27.06	27.08	27.06	27.05	0.065	27.05	0.057	1.29
1,2-butadiene 含量/%	1.62	1.62	1.59	1.58	1.60	1.61	1.60	1.018	1.60	1.214	1.42
其他组分含量/%	34.68	34.72	34.73	34.71	34.72	34.68	34.71	0.062	34.72	0.034	3.35

2.4 碳四–DMF 样品的分析结果

鉴于 DMF 为强极性物质,在 INNOW<sub>ax</sub> 柱上的流出时间会晚于非极性的碳四组分,故考虑采用本文建立的方法对其进行分析。在本方法的实验条件下,对含有乙腈与 DMF 的碳四样品进行检测,结果见图3。由图3可知,DMF 与乙腈及碳四的分离效果较好,可用本方法对 DMF 抽提装置尾气组分进行检测。乙腈抽提与 DMF 抽提装置可为甲基叔丁基

醚(MTBE)装置及 1-丁烯装置提供碳四原料,但是当这些原料中夹杂少量的乙腈或 DMF 时,会引起催化剂失活,从而影响聚合反应。因此,可以将本方法拓展应用于其他涉及到碳四烃类装置中乙腈或 DMF 的检验,为生产提供快速检测服务。

3 结论

本文采用中心切割技术,利用 INNOW<sub>ax</sub> 柱与



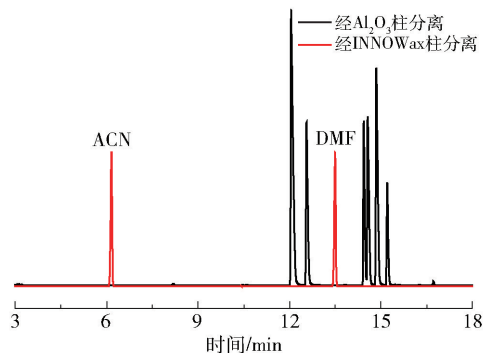


图3 含有乙腈与DMF的碳四样品的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of the C4 sample with acetonitrile and DMF

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 柱串联体系建立了丁二烯抽提装置尾气中全组分的准确测定方法, 所得结论如下:

(1) 在初始温度为  $48\text{ }^\circ\text{C}$  保持  $6\text{ min}$ 、以  $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  速率升温至  $150\text{ }^\circ\text{C}$  并保持  $10\text{ min}$  的程序升温色谱条件下, 乙腈与碳四各组分均具有较好的分离效果。

(2) 分析方法验证结果表明, 各组分的 RSD 小于  $4.0\%$ , 检出限在  $1.2\sim 2.4\text{ mg/kg}$  之间; 本方法和已有方法测得的各物质含量接近, 并且精密度不存在统计学上的差异。

本方法仅需一次进样即可完成丁二烯抽提尾气中全组分的测定, 检测速度快, 结果准确可靠。此外, 本方法还可拓展应用于其他碳四装置中乙腈或 DMF 的检验, 具有较广泛的应用前景。

## 参考文献:

[1] 贾自成, 童俊国, 董满祥, 等. 我国抽提丁二烯生产装置的技术进展与述评[J]. 石油化工, 1998, 27(12): 920-924.  
JIA Z C, TONG J G, DONG M X, et al. Technical progress and review of butadiene extraction plant in China[J]. Petrochemical Technology, 1998, 27(12): 920-924. (in Chinese)

[2] 王晓慧, 李建萍, 贾自成. 兰州石化公司乙腈法抽提丁二烯工艺特点[J]. 石油化工, 2009, 38(7): 773-778.  
WANG X H, LI J P, JIA Z C. Technological features of butadiene extraction by acetonitrile method in Lanzhou Petrochemical Company[J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(7): 773-778. (in Chinese)

[3] 过良. 新型乙腈法丁二烯抽提工艺的模拟研究[J]. 石油化工, 2013, 42(5): 542-546.  
GUO L. Simulation of a new process for butadiene extraction with acetonitrile[J]. Petrochemical Technology,

2013, 42(5): 542-546. (in Chinese)

[4] 于风叶. 丁二烯抽提工艺探讨[J]. 辽宁化工, 2016, 45(10): 1362-1364.  
YU F Y. Study on butadiene extraction process[J]. Liaoning Chemical Industry, 2016, 45(10): 1362-1364. (in Chinese)

[5] 丁文有. 乙腈法丁二烯抽提技术新进展[J]. 乙烯工业, 2017, 29(2): 6-10.  
DING W Y. New progress in butadiene extraction with acetonitrile[J]. Ethylene Industry, 2017, 29(2): 6-10. (in Chinese)

[6] 常利超. 丁二烯装置环保停工措施及效果分析[J]. 石油化工安全环保技术, 2018, 34(3): 50-52.  
CHANG L C. Analysis on the environmental protection measures for the shutdown of butadiene unit and the effects[J]. Petrochemical Safety and Environmental Protection Technology, 2018, 34(3): 50-52. (in Chinese)

[7] 李贵林. 丁二烯抽提装置乙腈精制再生技术开发[J]. 乙烯工业, 2019, 31(2): 15-19.  
LI G L. Development of acetonitrile refining and regenerating technology for butadiene extraction unit[J]. Ethylene Industry, 2019, 31(2): 15-19. (in Chinese)

[8] 曹宇, 陈标华, 张润泽. SBA-15 介孔分子筛负载型过渡金催化燃烧脱除乙腈废气[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(12): 2849-2855.  
CAO Y, CHEN B H, ZHANG R D. Selectively catalytic combustion of acetonitrile by transition-metal supported mesoporous molecular sieve SBA-15[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(12): 2849-2855. (in Chinese)

[9] 赵亚婷, 张颖, 李思睿, 等. 气相色谱法测定丁二烯尾气中乙腈和 N,N-二甲基甲酰胺的含量[J]. 石油化工, 2016, 45(3): 352-354.  
ZHAO Y T, ZHANG Y, LI S R, et al. Determination of acetonitrile and N,N-dimethyl formamide in butadiene extraction off-gas by gas chromatography[J]. Petrochemical Technology, 2016, 45(3): 352-354. (in Chinese)

[10] 叶文. 丁二烯装置污水中的乙腈分析[J]. 广州化工, 2017, 45(11): 147-149.  
YE W. Analysis of acetonitrile in sewage for butadiene unit[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(11): 147-149. (in Chinese)

[11] 钟鸣, 李诚炜, 陈菲, 等. 气相色谱法分析 1,3-丁二烯产品中的二聚物及痕量抽提剂含量[J]. 石油化工, 2021, 50(1): 61-66.  
ZHONG M, LI C W, CHEN F, et al. Analysis of dimer and trace extraction agent in 1,3-butadiene product by

- gas chromatography method[J]. Petrochemical Technology, 2021, 50(1): 61–66. (in Chinese)
- [12] 董宁. 异戊二烯中微量烃类杂质测定方法探索[J]. 石油化工技术与经济, 2016, 32(2): 26–31.  
DONG N. Exploration on determination of trace hydrocarbon impurities in isoprene[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2016, 32(2): 26–31. (in Chinese)
- [13] 周力, 秦金平, 高记, 等. 二维中心切割气相色谱法测定汽油中芳烃含量[J]. 分析试验室, 2017, 36(11): 1329–1334.  
ZHOU L, QIN J P, GAO J, et al. Determination of aromatics in gasoline by two-dimensional heart-cutting gas chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(11): 1329–1334. (in Chinese)
- [14] 李长秀. 气相色谱法测定车用汽油中含氧化合物和苯胺类化合物[J]. 色谱, 2017, 35(5): 551–557.  
LI C X. Determination of oxygenates and anilines in motor gasoline by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(5): 551–557. (in Chinese)
- [15] 闻环, 徐玲, 吕焕明, 等. 中心切割二维气相色谱法测定汽油中的甲缩醛含量[J]. 石油化工, 2015, 44(5): 630–634.  
WEN H, XU L, LV H M, et al. Determination of methylal content in gasoline by heart cutting two-dimensional gas chromatography [J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(5): 630–634. (in Chinese)
- [16] 李长秀, 杨海鹰. 采用中心切割气相色谱法测定乙苯中微量二甲苯的含量[J]. 石油化工, 2009, 38(2): 202–206.  
LI C X, YANG H Y. Determination of trace xylenes in ethylbenzene by heart-cut gas chromatograph[J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(2): 202–206. (in Chinese)

## Determination of the total composition of exhaust gas from a butadiene extraction unit by heart-cutting gas chromatography

JIANG LiWei WANG An

(Sinopec Yanshan Petrochemical Company, Beijing 102500, China)

**Abstract:** An analytical method for accurately determining the total composition of the exhaust gas in a butadiene extraction unit using heart-cutting two-dimensional gas chromatography has been established. The C4 hydrocarbons and acetonitrile in the exhaust gas of the butadiene extraction unit were determined by an external standard method with corrected area normalization using INNOWax and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> capillary columns in series, a line speed of 30 cm/s, an initial temperature of 48 °C for 6 min, a heating rate of 8 °C/min to 150 °C and maintaining the temperature for 10 min. The results showed that C4 hydrocarbons and acetonitrile can be effectively separated under these conditions. The limits of detection (LOD) of each component were 1.2–2.4 mg/kg, and the relative standard deviations (RSD) were less than 4.0%. The content of each substance measured by this method is close to that obtained using existing methods, and there is no statistical difference in the precision between the methods. Our method needs only one sample injection to complete the determination. The detection speed is fast, and the results are accurate and reliable, making it suitable for the determination of the total components in the exhaust gas of a butadiene extraction unit.

**Key words:** heart-cutting; gas chromatography; butadiene extraction unit exhaust gas; C4 hydrocarbons; acetonitrile

(责任编辑: 于少云)