

煤焦油中洗油组分气相色谱分析方法的建立

姚润生, 薛永强, 王志忠*

(太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

摘 要: 建立了一种分析煤焦油中洗油组分的气相色谱分析方法。以无水乙醇做溶剂, SE-52 弱极性的毛细管色谱柱和氢火焰离子检测器进行分析。在用标准试剂配制的已知各组分浓度的模拟洗油的分析中, 得到了效果最好的程序升温方式。在对每种标准试剂制作色谱分析工作曲线的基础上, 对实际洗油进行了分析, 得到了很好的结果。

关键词: 煤焦油; 洗油; 气相色谱法; 分析

煤焦油是煤炼焦过程中得到的副产品, 洗油馏分是煤焦油蒸馏时切取 230~300 °C 的馏分段, 是煤焦油精馏过程中的重要馏分之一, 约占煤焦油的 4.5%~6.5%。洗油中富含喹啉、异喹啉、吲哚、 α -甲基萘、 β -甲基萘、二甲基萘、苊、氧苊和苊等宝贵的有机化工原料, 这些产品在有机颜料、药物合成、及发光材料合成等方面均具有广泛的应用价值。

要从洗油中将其组分分离和提纯出来, 首先要建立一套煤焦油洗油的系统分析测试方法, 掌握洗油中各组分含量的多少。国内外分析洗油采用的仪器有紫外分光光度法、导数-恒能量同步荧光法、反相高效液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法(GC-MS)、气相色谱傅立叶变换红外光谱法(GC/FT-IR)、荧光光度法、阴离子化学离子化质谱法等^[1~9], 这些方法各有优缺点。所做过的工作大多是对洗油中的一种或几种多环芳烃进行分析, 但把洗油整个组分在同一条件下进行综合系统地分析, 还未见报道。本文试图建立一种对洗油进行系统分析的、操作方便的气相色谱方法。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

北京北分瑞利分析仪器(集团)有限公司生产的 SP-2100 型气相色谱仪; 洗油原料取自山西金尧

集团有限公司。标准样品吲哚、萘、联苯、喹啉、异喹啉、 α -甲基萘、 β -甲基萘、苊、氧苊和苊等均为分析纯。

1.2 色谱条件

色谱柱选用 SE-52 弱极性的毛细管色谱柱; 载气为氢气; 检测器为氢火焰检测器, 温度为 260 °C; 进样器温度控制为 260 °C。

2 结果与讨论

2.1 模拟洗油(标准样品混合溶液)的配制与分析

2.1.1 模拟洗油(标准样品混合溶液)的配制 取分析纯的萘、喹啉、异喹啉、 α -甲基萘、 β -甲基萘、吲哚、联苯、苊、苊、氧苊等 10 种物质作为洗油中主要组分的标准样品, 按以下步骤配制其混合溶液, 作为模拟洗油:

①在分析天平上用差量法分别称取一定量的萘、喹啉、异喹啉、 α 、 β -甲基萘、吲哚、联苯、苊、苊、氧苊 10 种物质。

②将所称物质溶于无水乙醇中, 然后分别加入到 250 mL 容量瓶中, 加无水乙醇至刻度, 摇匀, 静置。

③将每种标准样品的溶液各取 10 mL 混合在一起, 进行混合溶液的气相色谱分析。

表 1 为所配制的标准样品混合溶液中各物质的浓度。

* 基金项目: 山西省科技厅科技攻关(2006C163)项目资助

作者简介: 姚润生(1965-), 男, 博士研究生; E-mail: sxjyrs@sina.com, wangzz@tyut.edu.cn

表 1 标准样品混合溶液中各物质的浓度

标准样品种类	浓度/(mg/mL)
萘	2.541
喹啉	2.523
异喹啉	2.564
α -甲基萘	2.641
β -甲基萘	2.529
吲哚	2.539
联苯	2.517
茚	2.548
芴	2.542
氧芴	2.531

2.1.2 模拟洗油气相色谱分析中程序升温方式的确定 对上述模拟洗油用气相色谱仪进行分析。色谱柱选用 SE-52 弱极性的毛细管色谱柱;载气为氢气;检测器为氢火焰检测器,温度为 260 °C;进样器温度控制为 260 °C。柱温分别采用如表 2 所示的程序升温方式控制。

表 2 程序升温条件

序号	具体升温条件
1	90~150 °C: 20 °C/min; 150~250 °C: 2 °C/min; 250 °C: 保持 5 min
2	90~150 °C: 20 °C/min; 150~164 °C: 1 °C/min; 165~250 °C: 2 °C/min; 250 °C: 保持 5 min
3	90~144 °C: 18 °C/min; 144~154 °C: 1 °C/min; 154~250 °C: 2 °C/min; 250 °C: 保持 5 min
4	90~150 °C: 20 °C/min; 150~154 °C: 2 °C/min; 155~160 °C: 1 °C/min; 160~250 °C: 2 °C/min; 250 °C: 保持 5 min
5	90~150 °C: 20 °C/min; 150~250 °C: 3 °C/min; 250 °C: 保持 5 min
6	90~150 °C: 20 °C/min; 150~160 °C: 1 °C/min; 160~250 °C: 2 °C/min; 250 °C: 保持 5 min

比较 6 种升温方式的分析结果,发现第 6 种升温方式最好,即初始温度: 90 °C; 90~150 °C: 20 °C/min; 150~164 °C: 1 °C/min; 165~250 °C: 2 °C/min; 250 °C: 保持 5 min。图 1 为模拟洗油按照上述条件进行分析所得结果。

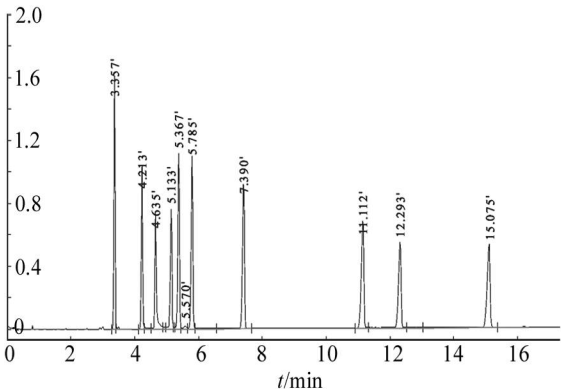


图 1 混合标准溶液的气相色谱分析图

图中从左到右依次为萘、喹啉、异喹啉、 β -甲基萘、 α -甲基萘、联苯、茚、氧芴、芴的色谱峰和保留时间。可以看出各物质均能很好的分离,且各物质峰形也比较尖锐,说明所采用的分析条件

可以完全满足洗油组分分析的要求。

2.2 洗油主要组分工作曲线的绘制

取分析纯的萘、喹啉、异喹啉、 α -甲基萘、 β -甲基萘、吲哚、联苯、茚、芴、氧芴等 10 种物质作为洗油中主要组分的标准样品,采用混合标样绘制工作曲线。具体操作步骤是:①用电子天平分别精确称取各标准物质置于烧杯中,配成 250 mL 溶液。②将上述配好的溶液各取 1、2、3、4、5 mL 分别置于 5 个 50 mL 的容量瓶中,稀释至刻度,配制标准溶液的混合液。③待溶液摇匀后,按前面确定的条件进行气相色谱分析,每种浓度的标准溶液测试 3 次。④取 4 次测量结果的平均值,对每种物质作峰面积对应于物质浓度的标准工作曲线。由实验结果可知,各种物质工作曲线的线性均较好。

2.3 实际洗油的气相色谱分析

称取一定量的洗油原料样品,用无水乙醇稀释,在所选定的条件下进行气相色谱分析,再按照工作曲线确定洗油中各组分的实际浓度。分析结果所得各组分含量如表 3。

从表 3 可以看出实际洗油组分中 α -甲基萘和

β -甲基萘的含量占 25 %以上, 茚、氧芴, 芴的含量也较高, 喹啉、异喹啉、吲哚的含量较低, 分析结果为下一步分离和精制奠定了基础。

表 3 洗油主要组分含量表

组分名称	质量百分含量/ %
萘	6.687086
喹啉	3.278808
异喹啉	4.978097
吲哚	2.037556
β -甲基萘	17.98578
α -甲基萘	7.652799
联苯	3.389449
茚	16.93323
氧芴	9.621432
芴	5.302182

3 结论

通过本论文的研究, 可得到如下结论:

1. 采用带有氢火焰检测器的 SP-2100 型气相色谱仪在选定的条件下可以对实际的煤焦油洗油进行系统的分析, 所得结果与实际相符, 是一种

煤焦油洗油组分分析的简便快捷、灵敏可靠的方法。

2. 煤焦油洗油的气相色谱分析条件为: 色谱柱选用 SE-52 弱极性的毛细管色谱柱; 载气为氢气; 温度为 260 °C; 进样器温度控制为 260 °C。程序升温方式为: 初始温度: 90 °C; 90~150 °C: 20 °C/min; 150~164 °C: 1 °C/min; 165~250 °C: 2 °C/min; 250 °C: 保持 5 min。

参考文献

[1] 李亚新, 赵晨红. 环境工程, 1999, 17(2): 58
[2] 孙福生, 季晓松, 朱 涛等. 苏州科技学院学报(工程技术版), 2004, 17(4): 11
[3] 樊 虎, 盛良全, 童红武等. 分析测试学报, 2005, 24(1): 103
[4] 周宏仓, 金保升, 仲兆平等. 环境化学, 2004, 24(7): 455
[5] 王 跃. 分析化学, 1994, 22(2): 209
[6] 巴德彪, 马晓天. 沈阳化工, 1999, 28(3): 53
[7] 沈熊熙. 化学工业与工程, 8(1): 24
[8] 李洪宽, 孙文岩. 煤化工, 2002, 6(103): 21
[9] 刘翠华. 燃料与化工, 2001, 31(6): 300