

文章编号 :1002-1124(2010)10-0014-03

# 气相色谱法分析 C<sub>5</sub> 馏份

李 光 ,周洪柱 ,崔云彪

(大庆华科股份有限公司 黑龙江 大庆 163714)

**摘 要** :提出用 PONA 毛细管色谱柱测定 C<sub>5</sub> 馏分中组分含量的分析方法 ,对组份的定性、准确度和精度等试验数据进行了测定和评价 ,表明利用此方法测定具有很好的可行性。

**关键词** :C<sub>5</sub> 馏分 ;毛细管色谱 ;准确度

中图分类号 :O657.7

文献标识码 :A

## Determination of the components from C<sub>5</sub> fraction by CGC

LI Guang ,ZHOU Hong-zhu ,CUI Yun-biao

(Daqing Huake Company Limited Daqing 163714 ,China)

**Abstract** :The components in C<sub>5</sub> fraction were separated and identified by PONA capillary gas chromatography. The qualitative, accuracy and precision for the data were measured and evaluated. Results showed that the PONA capillary gas chromatography was viable.

**Key words** :C<sub>5</sub> fraction ;capillary gas chromatography ;accuracy

生产高质量 C<sub>5</sub> 石油树脂 ,对原料的基本组份有一定要求 ,如原料中间戊二烯浓度一般为 45%~75% ,异戊烯浓度 8%~10% ,同时环戊二烯浓度小于 2% ,否则会造成树脂的软化点过高、色泽差、稳定性差、增粘效果不佳 ;要求异戊二烯的含量小于 2% ,否则会引起树脂的过度交联 ,使树脂的溶解性能变差 ,分子量也不易控制 ;因此 ,准确地测定出 C<sub>5</sub> 树脂原料中的各组份含量十分重要。

C<sub>5</sub> 石油树脂原料中除间戊二烯外 ,还有异戊烯、环戊烯、环戊烷、顺反 -2- 戊烯、2- 甲 -2- 丁烯、环戊二烯和双环戊二烯等二十多种组分 ,其中双环戊二烯和环戊二烯 ,性能不稳定 ,经常发生环戊二烯自聚生成双环戊二烯 ,双环戊二烯裂解生成环戊二烯。

C<sub>5</sub> 原料组份在色谱柱分离中 ,异戊烯和反 1,3- 戊二烯分离、环戊烯和顺 1,3- 戊二烯分离十分困难 ,经常出现环戊烯和顺 1,3- 戊二烯合峰 ,异戊烯和反 1,3- 戊二烯分离度差 ,造成各组份分析数据不准确。本文根据 C<sub>5</sub> 馏份样点特点 ,选择合适的仪器分析条件 ,准确地测定出 C<sub>5</sub> 石油树脂原料中各组份含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及分析条件

#### 1.1.1 主要仪器与设备

色谱仪 :带有 FID 检测器 美国 CP- 3800

色谱柱 :PONA(100m× 0.5um× 0.32mm)

注射器 :10μ L 玻璃注射器

#### 1.1.2 仪器分析条件

柱温 :18℃ 保持 30min ,升温速率 15℃·min<sup>-1</sup>  
200℃ 保持 10min

汽化室 :160℃ ;检测器 200℃

空气 300mL·min<sup>-1</sup>

N<sub>2</sub> 30mL·min<sup>-1</sup>

H<sub>2</sub> 30mL·min<sup>-1</sup>

分流比 :100 : 1

### 1.2 样品采集

从 0~5℃ 的冰箱中取出 250mL 细口瓶 ,放在保温箱中 ,快速采集样品后 ,迅速将样品放在 0~5℃ 冰箱中 ,同时将 10μ L 注射器也一同放冰箱中。

### 1.3 分析步骤

从冰箱中拿出样品和注射器后 ,带称样手套 ,取 0.4μ L 样品 ,在 1.1.2 分析条件下 ,注入色谱仪 ,样品中各组份含量采用归一化定量。

收稿日期 2010-07-28

作者简介 :李 光(1973-) ,女 ,工程师 ,2001 年毕业于沈阳化工学院 ,化工工艺专业 ,主要从事石油烃类裂解副产物的综合利用以及树脂改性生产工作。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析操作条件的确定

C<sub>5</sub>馏份是由链状或环状的C<sub>5</sub>二烯烃、单烯烃及饱和烃组成的混合物,其组成十分复杂,在色谱分析中,很多组份色谱柱难与分离,本方法中根据出峰相邻的环戊二烯(CPD)和顺式间戊二烯两个难于分离组份的分离情况,确定分析测定条件。

(1) 载气 选用N<sub>2</sub>作为载气,载气流量为1.0mL·min<sup>-1</sup>,线速度为32cm·min<sup>-1</sup>。

(2) 毛细管色谱柱选择 根据实验得到的毛细管色谱柱的有效塔板高度和有效塔板数、CPD和顺式间戊二烯分离所需要的分离度要求,我们选用100m×0.2mm×0.33μm PONA 毛细管柱。

表1 不同色谱柱分离情况

Tab.1 Separation for different chromatographic columns

序号	色谱柱	分离情况
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50m×0.23mm×0.5μm	C <sub>4</sub> 以前组份分离较好,C <sub>4</sub> 以后组份分离不好。
2	Se-30 60m×0.23mm×0.5μm	大部分组份分离较好,环戊二烯与顺式间戊二烯、异戊烯与反式间戊二烯分离不好。
3	HP-1 60m×0.23mm×0.5μm	大部分组份分离较好,环戊二烯与顺式间戊二烯、异戊烯与反式间戊二烯分离不好。注1
4	PONA 100m×0.23mm×0.5μm	大部分组份分离较好,环戊二烯与顺式间戊二烯分离不好。

色谱仪分析条件:检测器:160℃柱温:30℃载气,气流速:1ml·min<sup>-1</sup>

(3) 柱温 分析柱温对于样品组份的分离有很大的影响,试验表明,柱温低,增加组份的分配系数,加大组分相对保留值差异,有利于各组分之间的分离,如柱温过低,分析周期将延长,同时要求较低的室温;一般情况下,应根据样品的组成情况,确定合适的柱开始温度和程序升温速率。

C<sub>5</sub>石油树脂原料中含有环戊二烯和顺1,3-戊二烯,这两组份含量有很大差别,同时这两组份是树脂生产很重要的控制指标,在生产分析中要求有效分离,本文用PONA色谱柱,分别在35℃、25℃和18℃进行实验,测定谱图见图1~3。

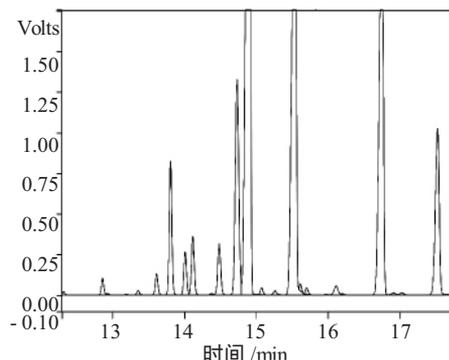


图1 柱温35℃,C<sub>5</sub>原料色谱图

Fig.1 Chromatogram for C<sub>5</sub> material(column temperature 35°C)

从图1中看出,环戊二烯和顺式间戊二烯合峰,2-甲基-2-丁烯和反式间戊二烯分离度差,异戊二烯和反式间戊二烯分离度差。

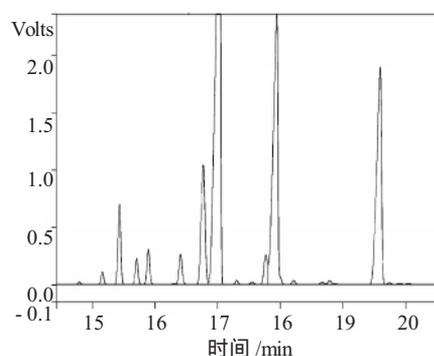


图2 柱温25℃,C<sub>5</sub>原料色谱图

Fig.2 Chromatogram for C<sub>5</sub> material(column temperature 25°C)

从图2中看出,环戊二烯和顺式间戊二烯能分离,但分离度差,2-甲基-2-丁烯和反式间戊二烯能分离,异戊二烯和反式间戊二烯分离度好。

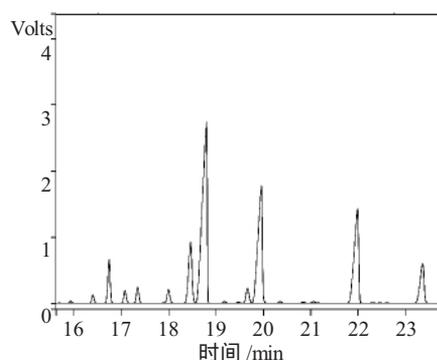


图3 柱温18℃,C<sub>5</sub>原料色谱图

Fig.3 Chromatogram for C<sub>5</sub> material(column temperature 18°C)

从图3中看出,环戊二烯和顺式间戊二烯分离度好,2-甲基-2-丁烯和反式间戊二烯分离度好,异戊二烯和反式间戊二烯分离度好。

评价C<sub>5</sub>原料在PONA色谱柱分离情况,本文根据上面3个色谱图,计算出不同温度下各组分之间分离度。

表 2 C<sub>5</sub> 原料各组份在 PONA 分离度  
Tab.2 PONA resolution of C<sub>5</sub> material

色谱柱温度 /°C	组份	分离度
35	异戊二烯	1.0
	反二戊烯	1.0
	2- 甲基 2- 丁烯	1.0
	反间戊二烯	0
	环戊二烯	0
25	异戊二烯	1.6
	反二戊烯	1.6
	2- 甲基 2- 丁烯	1.3
	反间戊二烯	1.3
	环戊二烯	0.92
18	顺间戊二烯	0.92
	异戊二烯	1.9
	反二戊烯	1.9
	2- 甲基 2- 丁烯	1.53
	反间戊二烯	1.53
	环戊二烯	1.51
	顺间戊二烯	1.51

从上述 3 个色谱图和表 2 可见,将初始柱温控制在 18°C 较为适宜,加上采用程序升温,C<sub>5</sub> 馏份中有关组份基本都能得到较好的分离。

## 2.2 精密度

C<sub>5</sub> 馏份很轻,同时存在着环戊二烯自聚和双环戊二烯分解情况,在作样过程中,经常发生作样不平行,环戊烯间戊二烯精密度差,本方法采用汽化室温度 160°C,同时将样品和注射器放在冰箱存贮等方式,克服了此问题,表 3 是 2009 年 5 月 20 日 C<sub>5</sub> 原料作的 6 次平行实验结果。

表 3 6 次平行实验结果

Tab.3 6 parallel experiments results

组分 /%	实验数据						平均值	标准偏差
	1	2	3	4	5	6		
异戊二烯	2.3	2.3	2.3	2.2	2.4	2.2	2.3	0.08
反二戊烯	3.3	3.3	3.4	3.4	3.5	3.5	3.4	0.09
2- 甲基 2- 丁烯	8.6	8.8	8.9	8.9	8.8	8.8	8.8	0.1
反间戊二烯	26.2	26.5	26.7	26.8	26.2	26.4	26.5	0.25
环戊二烯	1.9	1.9	2	1.8	1.9	2	1.9	0.08
顺间戊二烯	15.6	15.6	15.9	15.7	15.8	15.6	15.7	0.13

从表 3 看出,间戊二烯标准偏差 0.25,环戊二烯 0.08,符合分析要求。

## 2.3 准确度

在 C<sub>5</sub> 树脂反应中,原料中二烯烃与单烯烃比率是一个重要的因素,间戊二烯与异戊烯以一定比例共聚,可制得软化点低于 100°C,分子量小于 1200,性能很稳定的树脂,本文根据生产要求,购得异戊烯与间戊二烯,并制成标样,测定其准确度,数据见表 4。

表 4 准确度实验结果

Tab.4 Experiment results of accuracy

样品	组分	实际含量 /%	测定结果 /%	回收率 /%
标样 1	正戊烷	20.2	19.5	96.1
	异戊烯	35.2	34.5	98
	间戊二烯	24.8	23.9	96.4
	苯	17.2	17	96
	其它	2.6		
标样 2	正戊烷	35.9	35.2	98.0
	异戊烯	15.5	14.9	96.2
	间戊二烯	25.5	24.5	96
	苯	13.1	12.9	96.9
	其它	10		

从表 4 中看出,标样中组份收率均大于 95%,这是因为在配制过程中标样沸点太低,在常温下配制挥发性大,其它组份也有不同程度挥发,但都能满足生产要求。

## 3 结论

采用 PONA 100m×0.5μm×0.32mm 色谱柱,柱温开始 18°C,载气流速 1mL·min<sup>-1</sup>,汽化室 160°C,分析 C<sub>5</sub> 馏份中各组份,各组份得到很好分离,分析数据精密度好,准确度高,在中控和原料分析中应大力推广。