

测定石脑油中单体烃的组成分析时长约需 2.5 h。在煤基石脑油加氢精制过程中,需根据饱和和烃和芳烃含量及时调整加氢实验条件,因此,快速测定煤基石脑油的族组成具有重要意义。高效液相色谱法(HPLC)作为一种较准确的油品烃族组成分析方法,具有样品用量少、分析速度快、操作简单、分离效果好等优点,广泛用于油品烃族含量的测定<sup>[4-7]</sup>。于绍芬<sup>[8]</sup>利用 HPLC 测定了煤液化油的烃族组成。建立了氨基柱为固定相,正己烷为流动相,采用示差折光检测器快速分析油品的方法。该方法中没有考虑链烷烃和环烷烃响应因子的差异。何志勤<sup>[9]</sup>利用 HPLC 测定了石脑油中烷烃和芳烃的含量。但由于石油基石脑油和煤基石脑油的组成和分子结构存在一定差异,此方法还不能直接借用,目前还未见运用高效液相色谱法测定煤基石脑油产品族组成的报道。笔者用高效液相色谱正相色谱模式,以硅胶键合相氨基柱为固定相,以正己烷为流动相,利用示差折光检测器对煤基石脑油组成进行分离,将油样分为饱和烃和芳烃,探讨液相色谱技术在煤基油品组成分析中的应用,以期建立一种简单、灵敏和快速的分析方法,测定煤基石脑油的烃类族组成含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

Waters 高效液相色谱仪,包括 Waters1525 高压输液泵,2414 示差折光检测器。配备具有 2707 自动进样器,在线脱气包,柱温箱和 Breeze 色谱数据处理工作站。流动相为经过滤脱气后的分析纯正己烷;色谱标样:正辛烷、正十二烷、正十六烷、环己烷、甲基环己烷、苯、茚满、邻二甲苯(色谱纯)。

### 1.2 色谱条件

流动相:正己烷,流速 0.6 mL/min;进样量:6  $\mu$ L;色谱柱:Waters Spherisorb<sup>®</sup> 5.0  $\mu$ m NH<sub>2</sub> (4.6 mm $\times$ 250 mm);柱温:室温;检测器:示差折光检测器。

## 2 结果与讨论

### 2.1 响应因子的确定

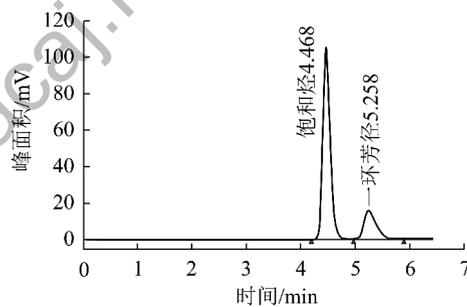
根据文献[8],除饱和物中环烷烃和链烷烃的响应值差异稍大外,其余各族化合物的响应值很接近。实验采用现有的标样对响应因子进行考察,结果见表 1。由表 1 可知,饱和烃中链烷烃和环烷烃的响应因子差别较大,而芳烃中一环芳烃的响应因子很接近;随着碳数的增加,链烷烃标样的响应因子

呈递减趋势,环烷烃随着侧链的增加,响应因子也递减。煤基石脑油的族组成中主要有 C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub> 的链烷烃、一环烷烃及一环芳烃。因此,实验选择正辛烷和甲基环己烷(质量比约 1:1)的混合样作为饱和烃的标样,邻二甲苯作为一环芳烃的标样。标样和煤基石脑油样品的分离谱图如图 1 所示。

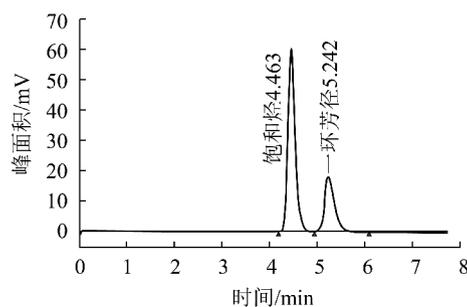
表 1 各种标样的保留时间和响应因子

Table 1 The retention time and response factor of standard compounds

族组成	标样	保留时间	响应因子/ $10^{-5}$
饱和烃	正辛烷	4'28"	6.43
	正十二烷	4'31"	5.79
	正十六烷	4'30"	4.92
	环己烷	4'29"	7.78
	甲基环己烷	4'30"	5.45
一环芳烃	苯	5'16"	2.60
	邻二甲苯	5'15"	2.13
	茚满	5'14"	2.08



a) 标样



b) 煤基石脑油样品

图 1 标样和煤基石脑油样品的分离谱图

Fig. 1 The chromatogram of standard substance and coal-derived naphtha

将各种标准化合物配成一系列不同浓度的校正溶液进行实验,进而得到样品浓度和峰面积的校正曲线,其斜率的倒数即为响应因子。各标准化合物的校正曲线及响应因子见表 2。

试样中饱和烃和芳烃采用外标法定量归一法计算得到。煤基石脑油中芳烃主要为一环芳烃,即用

一环芳烃的含量表示芳烃总量。试样中的饱和烃和芳烃含量为

$$X = \frac{[(A \times S) + I] \times V}{M}$$

式中,  $A$  为试样中饱和烃、一环芳烃的峰面积,  $mV$ ;  $S$  为饱和烃、一环芳烃的响应因子(浓度/峰面积);  $I$  为饱和烃、一环芳烃校正曲线(浓度/峰面积)的截距;  $V$  为样品溶液的总体积,  $mL$ ;  $M$  为称取样品的质量,  $mg$ 。

表2 各标准化合物的校正曲线及响应因子

Table 2 Calibration curve and response factor of standard compounds

族组成	校正曲线	相关系数/%	响应因子/ $10^{-5}$
饱和烃	$Y=1.69 \times 10^4 X + 5.52 \times 10^4$	99.98	5.92
一环芳烃	$Y=4.95 \times 10^4 X + 2.84 \times 10^4$	99.99	2.02

## 2.2 方法的精密度和准确度实验

### 2.2.1 精密度实验

对同一煤基石脑油连续测定7次,精密度实验结果见表3。

表3 精密度实验

Table 3 The precision experiments

实验次数	饱和烃质量分数/%	芳烃质量分数/%
1	91.59	8.41
2	91.36	8.64
3	91.38	8.62
4	91.71	8.29
5	91.65	8.35
6	91.33	8.67
7	91.58	8.42
平均值	91.514	8.486
$SD$	0.1427	0.1427
$RSD/\%$	0.16	1.68

注: $SD$ 数值单位为1。

由表3可知,在控制好流量和室温的前提下,仪器的稳定性很好,该方法的重复性很高。各组分的标准偏差  $SD$  小于0.2,相对标准偏差  $RSD$  均在2%以下,表明该方法精密度很高。

### 2.2.2 准确度实验

用标准样品配制已知各烃族含量的掺比样品,在同样实验条件下进行准确度实验,结果见表4。由表4可知,分析实验的相对误差最大为3.74%,准确度能满足色谱定量要求。

表4 准确度实验

Table 4 The accuracy experiments

编号	族组成	真实值/%	测量值/%	相对误差/%
1	饱和烃	59.61	58.72	1.49
	芳烃	40.39	41.28	2.20
2	饱和烃	80.21	80.95	0.92
	芳烃	19.79	19.05	3.74
3	饱和烃	40.23	41.05	2.04
	芳烃	59.77	58.95	1.37
4	饱和烃	79.58	79.01	0.72
	芳烃	20.42	20.99	2.79
5	饱和烃	90.11	89.86	0.28
	芳烃	9.89	10.14	2.53

### 2.2.3 液相与气相色谱对比分析

为进一步考察实验方法的可靠性,将高效液相色谱法和气相色谱法进行比较。采用2种方法对6种煤基石脑油样品进行对照实验,结果见表5。

由表5可知,2种不同方法测得的饱和烃相对偏差不超过5%,证明该方法的准确性较高。液相色谱法测得的芳烃含量高于气相色谱法,主要原因是  $NH_2$  柱中饱和烃和烯烃无法分离,烯烃在饱和烃位置出峰<sup>[9]</sup>,导致饱和烃结果偏高。烯烃在加氢反应中极易饱和,该分析方法暂不考虑烯烃的存在,是可行的。

表5 2种分析方法实验结果

Table 5 The experiment results of two analysis methods

样品	液相色谱法(质量分数)/%		气相色谱法(质量分数)/%				饱和烃相对偏差/%
	饱和烃	芳烃	饱和烃	芳烃	烯烃	未鉴别物质	
BR-1	78.65	20.35	75.31	18.17	2.48	4.04	4.44
BR-2	91.54	8.46	90.01	9.63	0	0.36	1.70
BR-3	92.88	7.12	90.42	9.05	0	0.53	2.72
BR-4	96.81	3.19	95.28	4.37	0	0.35	1.61
CR-1	85.16	14.84	83.11	13.97	0	2.92	2.47
CR-2	83.15	16.85	80.23	15.31	0	4.46	3.64

### 3 结 语

目前测定石脑油族组成的方法主要采用气相色谱法,气相色谱法可测得链烷烃、环烷烃和芳烃的含量,但分析时间约需 2.5 h。而实验用高效液相色谱法能测出烷烃和芳烃的含量,所需分析时间仅为 6 min,测试时间很短,数据准确。实验建立的液相色谱法测定煤基石脑油中饱和烃和芳烃含量的方法可行,各组分的标准偏差  $SD$  小于 0.2,相对标准偏差  $RSD$  均在 2% 以下,相对误差最大为 3.74%,饱和烃相对偏差不超过 5%,精密度和准确度较高,具有应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 陆海萍. 多维气相色谱法测定石脑油族组成[J]. 石油技术与应用, 2011, 29(5): 457-461.  
Lu Haiping. Determination of naphthagroup composition by multi-dimensional gas chromatography [J]. Petrochemical Technology & Application, 2011, 29(5): 457-461.
- [2] 包亚莉, 郭为民, 孙显德, 等. 气相色谱法测定石脑油族组成[J]. 内蒙古石油化工, 1993, 25(3): 116-119.  
Bao Yali, Guo Weimin, Sun Xiande, et al. Determination of naphtha group composition by gas chromatography [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 1993, 25(3): 116-119.
- [3] 戴舜华, 刘嘉敏. 毛细管气相色谱法测定石脑油中 PONA 值[J]. 国外分析仪器技术与应用, 1999(3): 63-65.  
Dai Shunhua, Liu Jiamin. Determination PONA of naphtha by capillary gas chromatography [J]. Foreign Analytical Instrumentation, 1999(3): 63-65.
- [4] 吕振波, 田彦文, 庄丽宏, 等. 高效液相色谱法在石油及其产品中的应用[J]. 四川化工, 2005(1): 35-38.  
Lyu Zhenbo, Tian Yanwen, Zhuang Lihong, et al. High performance liquid chromatography (HPLC) method in the application of the oil and its products [J]. Sichuan Chemical Industry, 2005(1): 35-38.
- [5] 钱 华, 弓振斌, 杨逸萍. 高效液相色谱法快速测定润滑油基础油化学族组成的研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2001, 40(5): 1083-1086.  
Qian Hua, Gong Zhenbin, Yang Yiping. High performance liquid chromatography (HPLC) method for rapid determination of lube base oil chemical compositions [J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2001, 40(5): 1083-1086.
- [6] 陶学明, 龙义成, 陆婉珍. 高效液相色谱法测定柴油族组成[J]. 色谱, 1995, 13(5): 368-372.  
Tao Xueming, Long Yicheng, Lu Wanzhen. High performance liquid chromatography determination of diesel group composition [J]. Chinese Journal of Chromatography, 1995, 13(5): 368-372.
- [7] 郝敬团, 姚 婷, 马玉红, 等. 高效液相色谱技术在石油化工中

的应用[J]. 化工时刊, 2014, 28(2): 36-39.

Hao Jingtuan, Yao Ting, Ma Yuhong, et al. High performance liquid chromatography (HPLC) technique in the application of the petrochemical industry [J]. Chemical Industry Times, 2014, 28(2): 36-39.

- [8] 于绍芬. 煤液化烃族组成的快速测定[J]. 色谱, 1988, 6(11): 31-35.  
Yu Shaofen. Rapid determination of coal liquefied hydrocarbon compositions [J]. Chinese Journal of Chromatography, 1988, 6(11): 31-35.
- [9] 何志勤. 高效液相色谱法测定石脑油中烷烃、芳烃含量[J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 2000, 16(1): 30-33.  
He Zhiqin. High performance liquid chromatography (HPLC) method for determination of alkanes, aromatic hydrocarbons content in naphtha [J]. Journal of Liaoyang Petrochemical College, 2000, 16(1): 30-33.

(上接第 49 页)

Shi Jiangong, Liu Zhijian, Zhang Minhong, et al. Advances in proprietary MTO catalyst technology in China [J]. Sino-Global Energy, 2013, 18(9): 63-72.

- [7] 吴秀章. 煤制低碳烯烃工艺与工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 343-346.
- [8] 乔广通, 张秀明, 舒 珊. 高频红外碳硫仪分析结果精确度的影响因素探讨[J]. 现代制造技术与装备, 2012(2): 35.  
Qiao Guangtong, Zhang Xiuming, Shu Shan. Discussion of influence factors of analysis results accuracy of high frequency infrared carbon sulfur analyzer [J]. Modern Manufacturing Technology and Equipment, 2012(2): 35.
- [9] 姚 娟. 红外碳硫分析仪检测系统不稳定影响因素探讨[J]. 现代科学仪器, 2008(2): 88-89.  
Yao Juan. Factors influencing on detecting system instability of infrared absorption carbon-sulfur analyzer [J]. Modern Scientific Instruments, 2008(2): 88-89.
- [10] 卢永志. UN-VIS 漫反射光谱的测试技术. 积分球反射附件的应用[J]. 国外分析仪器技术与应用, 1989(1): 37-40.  
Lu Yongzhi. UN-VIS diffuse reflection spectrum testing technology; the application of integral ball reflection accessory [J]. Foreign Analysis Instrument Technology and Application, 1989(1): 37-40.
- [11] 夏 果, 周海洋, 刘 康, 等. 反射积分球建模及分析[J]. 光学仪器, 2013, 35(4): 1-5.  
Xia Guo, Zhou Haiyang, Liu Kang, et al. Modeling and analysis of reflectance integrating sphere [J]. Optical Instruments, 2013, 35(4): 1-5.
- [12] 苏成志, 曹国华, 徐洪吉. 积分球出射照度与入射光束几何性质关系分析[J]. 激光与红外, 2010, 40(2): 195-199.  
Su Chengzhi, Cao Guohua, Xu Hongji. Relationship analysis of output illuminance of integrating sphere and incident beam geometry [J]. Laser & Infrared, 2010, 40(2): 195-199.