

毛细管气相色谱法测定粗蒞中蒞、菲的含量

刘威¹, 靳苏静², 梁淑琴¹, 张丹¹, 王磊¹, 李惠萍^{1*}

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 宝舜科技股份有限公司, 河南 安阳 455141)

摘要: 选用 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂溶解样品, 利用气质联用 (GC-MS) 分析仪对原料中各个组分进行定性分析, 以吩噻嗪为内标物, 采用内标标准曲线法进行定量, 建立了毛细管柱气相色谱法同时测定粗蒞中蒞和非质量分数的方法。结果表明, 粗蒞中各组分能较好地分离, 并定性出 22 个组分。采用该方法对粗蒞样品测量所得结果为: 蒞相对标准偏差为 0.971%~1.544%, 菲的相对标准偏差为 0.836%~1.482%; 蒞的回收率为 98.98%~100.9%, 菲的回收率为 98.05%~99.57%。测定结果具有较高的准确度和精密度, 该方法分析快速、灵敏、操作简单。

关键词: 毛细管柱; 粗蒞; 菲; 蒞

中图分类号: TQ522.64

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0200-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.07.048

Determination of anthracene and phenanthrene in crude anthracene by capillary gas chromatography

LIU Wei¹, JIN Su-jing², LIANG Shu-qin¹, ZHANG Dan¹, WANG Lei¹, LI Hui-ping^{1*}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Baoshun Chemical Technology Co., Ltd., Anyang 455141, China)

Abstract: The capillary column gas chromatography method is established for simultaneous determination of anthracene and phenanthrene in crude anthracene through using *N,N*-dimethylformamide (DMF) as solvent to dissolve samples, carrying out qualitative analysis of each component in the raw material by GC-MS, using phenoxazine as internal standard and carrying out quantitative analysis by the internal standard curve method. The results show that the components in crude anthracene can be separated well and twenty-two components are identified. The relative standard deviations (RSDs) in detecting crude anthracene samples are 0.971%~1.544% for anthracene and 0.836%~1.482% for phenanthrene. The recovery rate is 98.98%~100.9% for anthracene and 98.05%~99.57% for phenanthrene. The method has the advantages of high accuracy, precision, rapid, sensitive, and easy to operate.

Key words: capillary column; crude anthracene; phenanthrene; anthracene

粗蒞是在煤焦油初馏时截取的 300~360℃ 之间的 I 蒞油馏分经冷却结晶和过滤分离而得到的黄绿色结晶物^[1-2], 其中含蒞质量分数为 30%~40%, 呋啉质量分数为 15%~20%, 菲质量分数为 20%~30%, 以及其他油类杂质 10%~35%^[3]。这 3 种组分都很难经济地从石油工业中得到, 并且在有机合成、生物环境、医药农药、染料和光电特殊材料制备等生产中有着重要的用途。所以, 建立一套能够准确、简便、快速分析出粗蒞中主要组分质量分数的方法显得尤为重要。粗蒞组成较为复杂, 含有数十种组分, 各组分性质比较相近, 不宜采用一般化学分析方法测定其质量分数。国内外研究煤焦油组成大多采用气相色谱^[4]、液相色谱、气相色谱与傅里叶变换红外光谱联用^[5] 和气相色谱/傅里叶变换红外光谱-色谱保留指数等方法^[6-7]。如王俊广等^[8] 采用气相色谱法 (内标法) 测定了粗蒞中蒞的质量分数, 李成等^[9] 采用气相色谱法 (外标法) 测定了粗蒞中蒞和菲的质量分数, 这为研究煤焦油粗蒞中蒞的质

量分数提供了一定的方法和理论基础。目前, 化学法测定粗蒞中蒞质量分数分析时间较长, 操作繁琐, 人为误差较大。基于此, 笔者采用毛细管柱气相色谱法研究粗蒞的组成, 同时测定粗蒞中蒞和菲的质量分数, 研究中采用内标标准曲线法, 消除了某些操作的影响, 较外标法更准确、可靠。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

日本岛津 GC-MS QP2010 气相色谱-质谱联用仪; 上海天美 GC-7900 型气相色谱仪, GC solution 色谱工作站, 氢火焰离子化检测器 (FID), 氢气、空气发生器 (山东赛克赛斯氢能源有限公司生产), 0.5 μL 手动进样针, 高纯氮气、氦气 (纯度为 99.999%) 等。

蒞 (色谱纯)、菲 (色谱纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (分析纯)、吩噻嗪 (色谱纯)、正十二烷烃 (色谱纯)、粗蒞, 河南宝舜化工科技股份有限公司生产。

收稿日期: 2017-01-12

作者简介: 刘威 (1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为分离工程, 809304944@qq.com; 李惠萍 (1958-), 女, 博士, 教授, 研究方向为新能源材料的开发及煤基化学品的资源化利用, 通讯联系人, 0371-67781807, huipingli@zzu.edu.cn。

1.2 色谱条件

气相色谱仪:色谱柱为 SE-54 弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.5 μm),程序升温:起始温度为 140℃,保持 4 min,以 20℃/min 速率升温至 180℃,保持 5 min;再以 20℃/min 程序升温至 300℃,保持 5 min;汽化室和氢火焰离子检测器温度均为 300℃;进样量为 0.1 μL,氢气流量为 40 mL/min,空气压力为 0.36 MPa,载气为氮气,载气压力设定为 0.5 MPa。

气相色谱-质谱联用仪:SE-54 弹性石英毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),进样口温度为 300℃,氢火焰离子检测器温度为 250℃,载气为氮气,进样量为 0.2 μL,柱流量为 1.04 mL/min,分流比为 30:1;离子源温度为 230℃,表面温度为 250℃,程序升温方式与气相色谱相同,采用 NIST08 谱库联机检索对化合物定性。

1.3 试验方法

准确称取一定量的粗葎试样置于 5 mL 的容量瓶中,用 *N,N*-二甲基甲酰胺经超声振荡充分溶解后,取 0.2 μL 进样,用气-质联用仪定性。原料粗葎的 GC-MS 谱图如图 1 所示,粗葎中主要组分定性结果如表 1 所示。

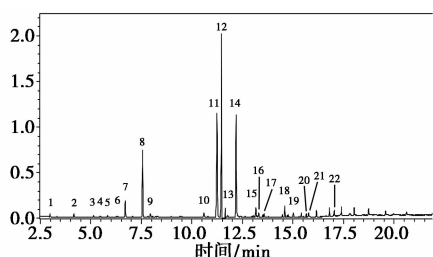


图 1 粗葎的 GC-MS 谱图

表 1 粗葎中组分定性结果

峰序	保留时间/min	组分	峰序	保留时间/min	组分
1	2.974	萘	12	11.467	葎
2	4.159	1-甲基萘	13	11.767	萘并(2,1-b)噻吩
3	5.135	联苯	14	12.184	咔唑
4	5.451	2-乙基萘	15	13.150	2-甲基葎
5	5.826	2,3-二甲基萘	16	13.300	9-甲基葎
6	6.315	苊	17	13.567	3-甲基咔唑
7	6.697	氧芴	18	14.592	茈蒎
8	7.558	芴	19	15.017	芘
9	7.951	4-甲基联二苯	20	15.649	1,2-苯并芴
10	10.590	硫芴	21	15.767	2,3-苯并芴
11	11.234	菲	22	17.040	苯并[a]蒎

准确称取一定量的粗葎试样以及内标物吩噻嗪 50 mg,置于 5 mL 容量瓶中,先用 3 mL *N,N*-二甲基甲酰胺超声振荡充分溶解后,再用 *N,N*-二甲基甲酰胺定容至 5 mL,混匀后取 0.1 μL 进样,用内标标准曲线法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

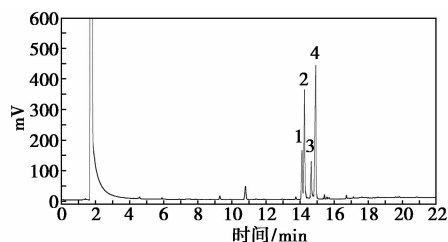
粗葎样品是呈黄绿色的固体混合物,不能直接注入毛细管色谱柱,因此必须选择合适的溶剂溶解粗葎。曾用乙醇、正己烷、环己烷、二甲基亚砜、石油醚和 *N,N*-二甲基甲酰胺等有机溶剂溶解样品。结果发现:乙醇、正己烷、环己烷作溶剂时溶液混浊,不能完全溶解;二甲基亚砜、石油醚不能将样品溶解完全,经过加热虽能溶解完全,但待恢复到室温时又有固体析出。而选用 *N,N*-二甲基甲酰胺时均能很好地解决上述问题。

2.2 内标物的选择

用正十二烷、吩噻嗪分别进行内标定量实验,通过对两色谱图分析可知,吩噻嗪作为粗葎定量内标物较理想。

2.3 色谱柱的选择

分别用 FFAP(30 m×0.32 mm×0.5 μm)、SE-54(30 m×0.32 mm×0.5 μm)柱子进行研究实验,通过对粗葎样品色谱图进行分析,决定选用 SE-54(30 m×0.32 mm×0.5 μm)色谱柱。因为葎为非极性物质,而非、咔唑等极性物质在弱极性 SE-54 毛细管柱固定相上的溶解度较小,能较快地流出色谱柱,葎和菲的色谱峰能实现完全分离,且葎和菲的分离度(1.566)大于 1.5,满足分离要求,所得色谱图如图 2 所示。



1—菲;2—葎;3—咔唑;4—吩噻嗪

图 2 添加内标物的色谱图

由图 2 可以看出,葎、菲以及内标物吩噻嗪的峰相互分离良好,并且不受其他杂质峰干扰。

2.4 葎、菲的标准工作曲线

根据河南宝舜化工科技股份有限公司生产的煤

焦油粗葱中含葱、菲量的范围配制一系列葱、菲的标准溶液,并根据试验方法分别得到相应的色谱图。以葱为例,由色谱工作站处理得到葱与内标物吩噻嗪的峰面积比 A_i/A_s ,并以此为纵坐标,以葱与吩噻嗪的质量比 m_i/m_s 为横坐标,作葱的标准曲线,如图 3 所示。其线性回归方程为 $Y = 1.75027X - 0.01643$, $R^2 = 0.99945$; 同样菲的标准曲线如图 4 所示,其线性回归方程为 $Y = 1.94825X - 0.07736$, $R^2 = 0.99939$,其中 Y 为峰面积比, X 为质量比。结果表明,在各个物质的浓度测量范围内,其质量比与峰面积比呈良好的线性关系。

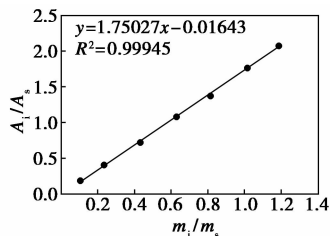


图 3 葱的标准工作曲线

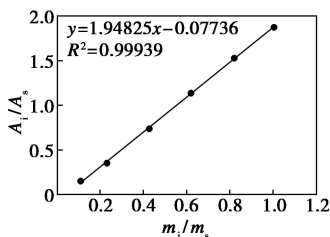


图 4 菲的标准工作曲线

2.5 精密度试验

取 4 个粗葱样品,按试验所述方法对每个样品重复测定 6 次,计算相对标准偏差 (RSD),结果如表 2 所示。

表 2 粗葱样品精密度试验结果

样品	测量结果/%						平均	SD/	RSD/	
							值/%	%	%	
1	葱	41.13	40.18	40.23	40.00	40.11	41.25	40.48	0.553	1.366
	菲	19.70	19.33	19.28	19.30	19.28	19.32	19.37	0.162	0.836
2	葱	36.76	37.20	37.35	37.62	37.24	37.80	37.33	0.363	0.971
	菲	16.99	17.28	17.49	17.27	17.35	17.76	17.36	0.257	1.482
3	葱	38.39	38.18	37.63	37.23	37.88	37.31	37.77	0.465	1.232
	菲	16.94	16.74	17.08	16.72	17.07	16.67	16.87	0.184	1.088
4	葱	42.46	42.66	42.25	41.41	41.08	41.46	41.89	0.651	1.554
	菲	18.63	18.81	18.64	18.49	18.18	18.48	18.54	0.212	1.142

由表 2 可以看出,粗葱样品中葱测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 0.971% ~ 1.554%,菲测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 0.836% ~ 1.482%,均

小于 2%。可见,粗葱样品中葱和菲测定结果的精密度均满足要求。

2.6 加样回收试验

按试验所述方法分别测出 3 种粗葱样品中葱和菲的质量分数,再向各样品中逐次加入若干次标准葱和菲,再次测出葱和菲的质量分数。每个粗葱样品平行测定 6 次,计算加样回收率,其结果如表 3 所示。

表 3 粗葱样品加样回收率试验结果

样品编号	测定对象	原测定值/ g	加标量/ g	测定总值/ g	回收率/ %
1	葱	0.0245	0.0098	0.0342	98.98
			0.0132	0.0376	99.30
	菲	0.0115	0.0076	0.0191	99.57
			0.0130	0.0244	98.85
2	葱	0.0332	0.0080	0.0412	99.54
			0.0123	0.0456	100.85
	菲	0.0147	0.0070	0.0216	99.02
			0.0130	0.0274	98.05
3	葱	0.0417	0.0071	0.0487	99.39
			0.0120	0.0538	100.90
	菲	0.0181	0.0085	0.0265	98.29
			0.0125	0.0305	99.08

由表 3 可以看出,葱、菲测量相对误差均在 $\pm 2\%$ 以内,该实验方法具有较高的准确性。

2.7 粗葱试样的测定

准确称取 0.060 0 ~ 0.100 0 g 粗葱试样和 0.050 0 g 内标物吩噻嗪,按试验所述方法处理得到相应的色谱图。从色谱图的数据处理可得峰面积比 A_i/A_s ,再由标准曲线查得质量比 m_i/m_s ,然后计算其质量分数:

$$X_i\% = [(m_i/m_s) \times (\text{内标物质量} / \text{试样质量})] \times 100\%$$

采用所确定的方法测定了若干粗葱样品,每个粗葱样品平行测定 6 次,其结果如表 4 所示。

表 4 粗葱样品测量结果

样品编号	测量对象	A_i/A_s	m_i/m_s	$X_i/\%$
1	葱	1.49	0.86	42.91
	菲	0.64	0.37	18.47
2	葱	1.44	0.83	41.67
	菲	0.63	0.36	18.11
3	葱	0.72	0.42	40.00
	菲	0.32	0.20	19.30
4	葱	0.85	0.50	37.80
	菲	0.38	0.23	17.76
5	葱	0.83	0.48	36.76
	菲	0.36	0.22	16.99
6	葱	1.08	0.63	38.39
	菲	0.46	0.28	16.94

TG-5MS 毛细管柱进行目标组分分离, FID 检测, 外标法定量计算的一种溶剂解吸-气相色谱法。

1 实验部分

1.1 实验仪器与设备

Thermo Fisher Scientific Trace 1310 气相色谱仪, 配备分流/不分流进样口与氢火焰离子化检测器, 已校准; 色谱柱: TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 自动进样器: AI 1310 型。

色谱工作站: Chromeleon 7.1 版本; 微量注射器 (上海高鸽工贸生产): 25 μL; 移液枪 (DragonLab): 100~1 000 μL, 已校准; 活性炭管: 溶剂解吸型, 内装 100 mg/50 mg 活性炭, 北京北仪铭科科技有限公司生产; 溶剂解吸瓶: 5 mL, 东西仪 (北京) 科技有限公司生产。

1.2 试剂溶液

正戊烷, GCS, 西亚试剂生产; 正己烷, GCS, 西亚试剂生产; 正庚烷, GCS, 西亚试剂生产; 二硫化碳, 低苯级, CNW 公司生产。

参照 GBZ/T 160.38—2007 标准进行标准溶液的制备: 在恒温 20℃, 无空气对流的天平室内, 用微量注射器分别准确抽取正戊烷、正己烷、正庚烷各 10 μL, 注入装有少量二硫化碳的 10 mL 容量瓶内, 并用二硫化碳准确定容至刻度, 混匀, 即混合标准储备溶液中正戊烷、正己烷、正庚烷质量浓度依次为

626.2、660.3、683.7 μg/mL。

1.3 色谱条件

汽化室温度: 250℃; 柱温: 恒温 140℃; FID 检测器温度: 280℃; 载气: 高纯氮气; 柱流量: 恒定 1.5 mL/min; 进样量: 1.0 μL; 分流比: 10:1; 吹扫流量: 5.0 mL/min; 氢气流量: 35 mL/min; 助燃气流量: 350 mL/min; 尾气流量: 15 mL/min。

1.4 样品测定

将活性炭管中两段活性炭分别倒入溶剂解吸瓶中, 各加入 1.0 mL 二硫化碳, 振摇 1 min, 于室温下解吸 0.5 h。用与测定标准系列溶液相同的条件对样品及样品空白的解吸液进行测试, 由正戊烷、正己烷、正庚烷各自标准曲线得到对应浓度。

2 结果与讨论

2.1 线性关系与方法检出限

配制标准系列溶液: 分别向 5 只装有少量二硫化碳的 5 mL 容量瓶内依次准确移取 0.10、0.20、0.25、0.40、0.50 mL 上述混合标准储备溶液, 并用二硫化碳稀释定容, 混匀。在 1.3 所述的色谱条件下, 由低浓度至高浓度进行进样测试, 分别以正戊烷、正己烷、正庚烷浓度为横坐标, 各自对应峰面积响应值为纵坐标, 绘制出标准曲线。某一标准浓度点谱图如图 1 所示, 方法检出限由 3 倍信噪比计算得知, 具体结果如表 1 所示。

(上接第 202 页)

3 结语

由于粗蒽成分复杂且含有较多的高沸点组分, 采用普通的填充柱难以分离, 所以, 笔者采用毛细管柱色谱法同时测定粗蒽中蒽、菲的含量, 为粗蒽分离工艺的设计提供基础数据, 整个试样分析时间不超过 25 min。而且, 在缺少充足的标准对照品的情况下, 用 GC-MS 对粗蒽进行成分鉴定, 有助于充分利用资源, 减少环境污染, 对粗蒽主要组分的分离具有重要意义。

参考文献

[1] 何建平, 李辉. 炼焦化学产品回收技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 264-268.
[2] 肖瑞华. 煤焦油化工学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 207-211.

[3] 孙虹. 焦油中精萘/咪唑提取工艺的评述[J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 29-32.
[4] Machado Maria Elisabete, Caramao Elina Basto, Zini Cláudia Alcaraz. Investigation of sulphur-compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2010, (21): 3200-3207.
[5] Zhang M J, Li S D, Chen B J. Compositional studies of high-temperature coaltar by GC/FTIR analysis of light oil fractions [J]. Chromatographia, 1992, 33(3/4): 138-146.
[6] 张铭金, 陈帮杰, 余仲建. 同系物保留指数与沸点的关联式中斜率因子的重要作用[J]. 色谱, 1993, 11: 1-3.
[7] 张铭金, 唐仁生, 沈士德, 等. 高温煤焦油组成的毛细管气相色谱/傅里叶变换红外光谱研究-中油馏分的分析[J]. 色谱, 1995, 13(6): 418-423.
[8] 王俊广, 刘翠霞, 谢广粤, 等. 毛细管气相色谱法测定煤焦油粗蒽中蒽的含量[J]. 武汉科技大学学报, 2006, 29(6): 567-568.
[9] 李成, 陈国平, 黄福林, 等. 毛细管柱气相色谱法测定粗蒽中蒽和菲[J]. 冶金分析, 2015, 35(1): 72-76. ■