

分析测试

高效液相色谱法对长链烷基芳烃的组分分析研究

张悦*, 徐春苗, 陈仕兵, 蒋文军

(中国石油化工股份有限公司茂名分公司研究院, 广东 茂名 525000)

摘要: 烷基化芳烃作为第四代合成油系列产物, 因其性能优异而受到广泛关注, 其中长链烷基芳烃由于碳数较大、沸点较高而难以气化、相对成分较为复杂, 给组分分析带来很大困难。利用高效液相色谱法对长链烷基芳烃的各组分进行了分析, 分别探讨了紫外检测波长、流速以及流动相的极性参数对色谱分析结果的影响, 并总结出一种适于长链烷基芳烃组分分析的方法。研究结果可为分析长链烷基芳烃相关产品提供一定的理论指导。

关键词: 高效液相色谱法; 烷基化芳烃; 合成油; 组分分析; 紫外光谱

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0359-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.065

Study on component analysis of long chain alkyl aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatography

ZHANG Yue*, XU Chun-miao, CHEN Shi-bing, JIANG Wen-jun

(The Research Institute of Sinopec Maoming Petrochemical Company, Maoming 525000, China)

Abstract: Alkylated aromatic hydrocarbons, as the fourth generation synthetic oil series products, have received widespread attention in recent years due to their excellent performance. Among them, long-chain alkyl aromatic hydrocarbons pose great difficulties in component analysis due to their large carbon number, high boiling point, difficulty in gasification, and complex relative composition. In this study, high-performance liquid chromatography is employed to analyze the components of long-chain alkyl aromatic hydrocarbons, and explores the effects of parameters such as UV detection wavelength, flow rate, and solvent polarity on the chromatographic analysis results. A suitable method for the analysis of long-chain alkyl aromatic hydrocarbon components is summarized, and the study results can provide theoretical guidance for the analysis of long-chain alkyl aromatic hydrocarbon related products in the future.

Key words: high performance liquid chromatography; alkylated aromatic hydrocarbons; synthetic oil; component analysis; UV spectrum

烷基芳烃类物质是合成润滑油领域中的一类重要产品, 该类产品是以芳烃结构(通常为苯、苯酚、萘、二苯胺等基团)为母体结构, 通过设计侧链烷基结构得到各种性能不同的合成基础油或添加剂^[1-3]。通过引入烷基类官能团, 使烷基芳烃产品具有优异的氧化安定性、热稳定性、润滑性等, 这类产品被广泛应用于液压油、压缩机油、齿轮油、变压器油、液晶等领域^[4]。与短链烷基合成的烷基芳烃相比, 长链烷基由于碳数更多, 且碳链结构更加复杂, 因此长链烷基芳香烃类合成油的沸点比短链烷基芳烃合成油更高, 更具优越的油溶性和添加剂溶解性^[5]。此外, 长链烷基芳烃还是合成磺化烷基芳烃表面活性剂的重要中间体, 可用于印染、织造和纺

丝等领域^[6-7]。

长链烷基芳烃的合成是通过芳烃与长链 α -烯烃($C_{10} \sim C_{14}$)的烷基化反应^[8-9], 由于侧链的烷基链段较长, 得到的长链烷基芳烃沸点会达到 $300 \sim 500^\circ\text{C}$, 使用气相色谱仪很难将其完全气化, 且气相色谱分析时需要高温将非挥发性样品转化为挥发性化合物, 可能导致化合物分解或者蒸发, 造成化合物的分解和损失, 这给长链烷基芳烃合成油产品的分析带来很大困难。相比于气相色谱法, 液相色谱技术在检测含有高水分和高温易分解的样品方面更具优势^[10-11]。高效液相色谱法(HPLC)使用水或有机溶剂作为流动相, 可以在常温下直接分析高沸点样品, 减少高温对样品的破坏, 还可以分离并检测具有

收稿日期: 2024-01-30; 修回日期: 2024-03-16

作者简介: 张悦(1994-), 女, 博士, 工程师, 研究方向为聚烯烃及精细有机化学品分析, 通讯联系人, 656835701@qq.com。

不同化学性质但溶解度相似的化合物,是一种适用于长链烷基芳烃样品的分析方法。

为了进一步了解产物组成和结构,本文利用高效液相色谱法对所制备的长链烷基芳烃粗产品进行了分析。烷基芳烃的合成是典型的傅-克(Friedel-Crafts)反应,在酸性催化剂的作用下,烷基化试剂质子化为碳正离子对芳烃环进行亲电加成,由于芳烃环上可以烷基取代的位点较多,因此得到的烷基芳烃是混合物,包括芳烃本体、长链烯烃、单烷基芳烃等,还可能会有双烷基芳烃或多烷基芳烃等物质生成^[12]。利用液相色谱技术,通过改变紫外检测器的检测波长、色谱柱流速和流动相的极性参数,研究了不同参数对长链烷基芳烃分析结果的影响,并初步得出了液相色谱法检测长链芳烃的最优检测条件。该研究结果可以为进一步研究绿色方法合成长链烷基芳烃提供重要线索。

1 材料与试剂

1.1 材料

通过固体酸催化剂催化长链烯烃取代芳烃的反应得到测试样品,待测样品为含有芳烃、长链烯烃和单取代长链烷基芳烃的混合物,用色谱纯乙腈将样品稀释为 3 mg/mL 样品溶液备用;长链烯烃采自生产装置,也用同样方法稀释后备用。

1.2 试剂

HPLC 级乙腈溶液、HPLC 级甲醇溶液和 HPLC 级异丙醇溶液均购自天地化学试剂(TEDIA);实验用水由 Mili-Q 型纯水仪(密里博公司)制备。所有溶液在使用前均要经过 0.2 μm 滤头过滤,并进行超声脱气。

1.3 仪器

紫外-可见吸收分光光度计(Cary 6000i UV-Vis-NIR,日本岛津);Agilent 1220 高效液相色谱仪,配有紫外检测器(检测波长范围为 190~650 nm),液相色谱柱:Agilent Stable Bond-C18(1.8 μm×3.0 mm×100 mm)。

2 实验方法

2.1 紫外光谱的测定

用乙腈将长链烯烃和长链烷基芳烃样品浓度稀释至 3 mg/mL 备用,使用乙腈溶液作为空白参照,将样品置于石英比色皿中,进行紫外光谱的波长扫描,扫描范围为 190~400 nm。

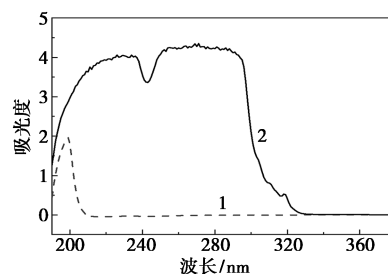
2.2 液相色谱分析

液相色谱仪流动相设置为 100% 乙腈溶液,将待测样品用乙腈稀释至浓度为 3 mg/mL 溶液,样品注入量为 20 μL,在检测器波长为 200~300 nm 范围内对样品进行检测。

3 结果与分析

3.1 紫外吸收光谱的测定

为了初步确定长链烷基芳烃产物组分的紫外检测波长,我们以乙腈为空白溶剂,在 190~400 nm 范围内对长链烯烃原料和长链烷基芳烃产物的乙腈溶液进行紫外吸收光谱测定,测定结果如图 1 所示。



1—长链烯烃;2—长链烷基芳烃

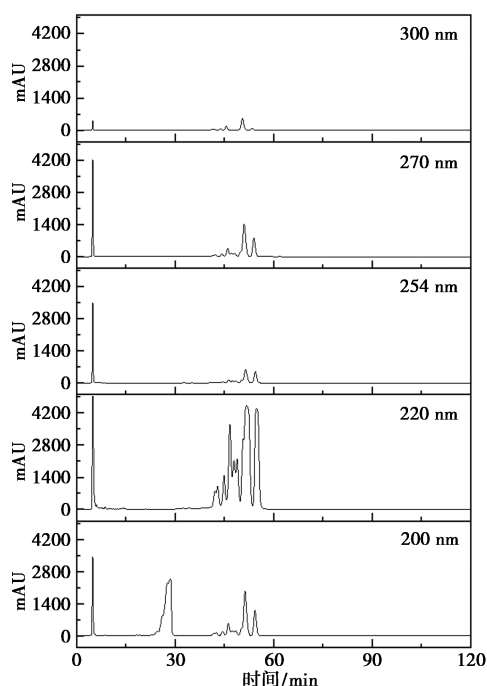
图 1 长链烯烃和长链烷基芳烃产品的紫外吸收光谱图(溶剂为乙腈)

从图 1 中可以看到,长链烯烃的紫外吸收光谱在 200 nm 左右有最大吸收。而长链烷基芳烃的混合物在 190~330 nm 之间有吸收,在 210~290 nm 之间的吸光度最强;产物吸收谱带较宽,可能是因为所用的芳烃本体为稠环芳烃,紫外吸收在 270 nm 左右,结构特征有一个大 π 键,它的电子跃迁形式是从 π 的成键轨道跃迁到 π^* 的反键轨道,当芳烃环上引入取代基时,引起谱带发生红移,吸收强度也会相应增加。

3.2 检测波长对 HPLC 分析结果的影响

通过上述研究发现,检测波长是影响色谱分析结果的重要参数之一。因此,选择在 200~300 nm 的波长范围内,研究不同波长对长链烷基芳烃分析结果的影响。通过设定不同波长,从 200 nm、220 nm、254 nm、270 nm 到 300 nm,对长链烷基芳烃样品进行 HPLC 分析,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,当检测波长为 200 nm 时,在谱图上依次出现了芳烃(4.9 min)、长链烯烃(22.8~30.0 min)和单取代长链烷基芳烃(40.9~55.7 min)的色谱峰。其中,原料芳烃为单峰,长链烯烃色谱峰为一个较宽峰,这可能是由于少量支链烯烃存在导



注:流动相为 100%乙腈,流速为 0.6 mL/min。

图 2 不同波长下长链烷基芳烃样品的高效液相色谱图

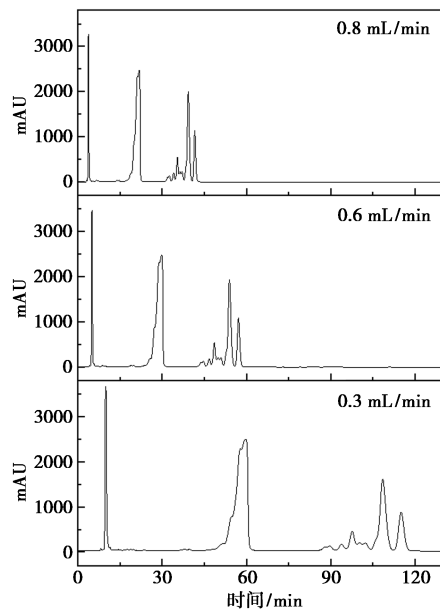
致的。对于单取代长链烷基芳烃的色谱峰,被长链烯烃取代后产生了多种长链烷基芳烃异构体,因此从色谱图上看为一簇峰。

为了确定最佳检测波长,将检测波长增加到 220 nm 后对样品进行检测,从图 2 中结果可以看到,长链烯烃的色谱峰消失,在此波长下烯烃已经没有紫外吸收,此波长下处于芳烃环的 E 带吸收区,紫外吸收信号明显增强,考虑到该波长下为紫外末端吸收,不适合后续定量分析。当波长继续增加到 254~270 nm 之间时,该波长为芳烃环的 B 带吸收区,吸收强度减弱,信号也相对减小。当检测波长继续增加至 300 nm 时,波长已经处于芳烃环紫外吸收的肩峰处,信号接近消失。以上结果表明,不同的检测波长对测试结果的影响是很大的,对于长链烯烃,适合在波长为 200 nm 处检测,而对于芳烃和单烷基芳烃,应选择波长 254~270 nm 之间进行检测。

3.3 流速对 HPLC 分析结果的影响

流速的选择是高效液相色谱的另一个重要参数,在很大程度上影响着分离效果。若流速过高可能会导致色谱柱压力超出耐压范围,对色谱柱造成破坏,难以将样品完全分离。若流速过低,则会使溶液在进样器内滞留时间过长,导致保留时间变长、峰变宽、分辨率下降等问题。因此,需要合理控制液相

色谱仪流速,才能保证分析结果准确与重现性,达到理想的分析效果。基于此,考察了不同流速对长链烷基芳烃样品的分离效果,结果如图 3 所示。



注:流动相为 100%乙腈,检测波长为 200 nm。

图 3 不同流速下检测长链烷基芳烃样品的高效液相色谱图

从图 3 中可以看出,当固定检测波长不变时,设置较低流速(0.3 mL/min)时,样品中各组分的色谱峰变宽,保留时间相对延长。随着流速从 0.3 mL/min 增加到 0.6 mL/min 和 0.8 mL/min 时,各组分的保留时间逐渐缩短,检测时间明显缩短。

为了进一步研究流速对色谱分析效果的影响,利用色谱柱理论塔板数分别对上述 3 种流速下色谱柱的分离效果进行了评价。理论塔板数(N)是用于定量表示色谱柱的分离效率(简称柱效)的一项重要指标,一般情况下 N 取决于固定相的种类、性质(粒度、粒径分布等)、填充状况、柱长、流动相的种类和流速及测定柱效所用物质的性质。正常情况下,若理论塔板数越高,柱效越好,峰型也就越好。理论塔板数的计算通常按照公式(1)计算:

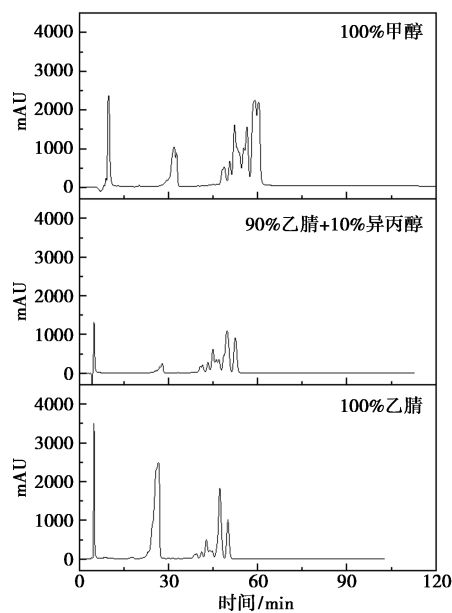
$$N = 5.54(t_R/W_{1/2})^2 \quad (1)$$

式中: t_R 是保留时间, $W_{1/2}$ 是半高峰宽。利用公式(1)分别计算得到流速为 0.3、0.6 mL/min 和 0.8 mL/min 时色谱柱的理论塔板数分别为 78、61、52。由以上数据可知,随着流速的增加,理论塔板数减小,物质的分离度降低。综合考虑时间成本和色谱柱承受的最大耐压能力,确定 0.6 mL/min 流速为该体系下检测的最佳流速。

3.4 流动相极性对 HPLC 分析结果的影响

液相色谱中固定相的不同会导致选择性发生很大变化, 氨基、苯基、C8、C18 等柱的选择性有很大差异。由于长链烷基芳烃物质的极性较低, 我们选择经典的 C18 反向液相色谱柱用于分析长链烷基芳烃产物。反相色谱的流动相极性大于固定相极性, 可以根据溶质的极性差别对溶质进行分离与纯化。在反相色谱柱中, 固定相 C18 为非极性, 与长链烷基芳烃的作用力较强, 通过改变流动相组成或调整溶剂强度来改变溶剂极性, 可以调节组分的出峰顺序和峰型, 以提高物质的分离度。

为了考察不同溶剂对长链烷基芳烃体系的分离效果, 分别配置了 100% 乙腈、90% 乙腈+10% 异丙醇、100% 甲醇这 3 种流动相来检测长链烷基芳烃产物, 结果如图 4 所示。



注: 流速为 0.6 mL/min, 检测波长为 200 nm。

图 4 不同流动相时检测长链烷基芳烃样品的高效液相色谱图

如图 4 所示, 在乙腈中加入异丙醇后溶剂极性降低, 而甲醇的极性比乙腈略高。当采用 90% 乙腈+10% 异丙醇作为流动相时, 色谱峰信号明显减弱, 尤其是长链烯烃的峰下降明显, 可能是极性降低后烯烃与色谱柱固定相减弱所致。当用甲醇作为流动相时, 可以看到长链烷基芳烃的色谱峰分离效果较差, 存在多个峰重叠严重的情况。从以上结果可以看出, 可以使用 100% 乙腈作为最佳流动相来检测长链烷基芳烃产品。

4 结论

为了解决长链烷基芳烃类产品沸点较高而难以检测的问题, 利用液相色谱法对长链烷基芳烃产品进行了分析, 通过改变检测波长、流速、流动相的极性等参数, 讨论了各参数对长链烷基芳烃产品分析的影响。结果表明, 紫外检测波长、色谱柱流速和流动相极性等参数对色谱的出峰有很大影响, 通过调节以上参数, 得到一种适用于长链烷基芳烃的分析方法。当使用检测波长为长链烯烃 190 nm、芳烃及烷基芳烃 254~270 nm, 流速为 0.6 mL/min, 流动相为 100% 乙腈时, 可以对长链烷基芳烃有较好的检测和分离效果。研究结果可以作为一种普适的方法, 为系列长链烷基化芳烃中组分的分析提供检测依据。

参考文献

- [1] 陈带, 李明珍, 唐兰英, 等. 合成润滑油的研究进展综述[J]. 内江科技, 2019, 40(6): 91-98.
- [2] 谢京燕, 宋莎, 刘振宇, 等. 稀土沸石催化液相苯酚烷基化[J]. 广州化工, 2019, 47(14): 39-41.
- [3] 杨士钊, 刘笃祥, 王继才, 等. 一种高性能烷基萘合成基础油[J]. 化工中间体, 2009, 5(7): 66-70.
- [4] Trevalis M A. Mystery base fluid-alkylated naphthalenes [J]. Lubes'n'Grease Magazine, 2018, 12(8): 59-67.
- [5] 刘智峰, 黄卿, 张荷, 等. 烷基萘基础油的研究与应用概述[C]. 2021 中国汽车工程学会年会论文集(3). 北京: 机械工业出版社, 2021.
- [6] 何炼. 系列萘磺酸盐表面活性剂的合成与应用[D]. 上海: 上海师范大学, 2019.
- [7] 谭晓礼, 徐志成, 安静仪, 等. 1-(支链烷基)萘和 1-(支链烷基)萘-4-磺酸钠的合成[J]. 精细化工, 2004, (S1): 44-46.
- [8] Guo H, Liang Y, Qiao W, et al. A study on alkylation of naphthalene with long chain olefins over zeolite catalyst[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2002, 142(3): 999-1006.
- [9] Ohyama A, Hirata N, Oguma N, et al. Solvent-free printing process for organic transistors using a naphthalene diimide bearing long alkyl chains[J]. Organic Electronics, 2018, 63: 300-304.
- [10] 郭海涛, 乔卫红, 付新梅, 等. 系列长链烷基萘磺酸钠的反相离子对高效液相色谱法的研究[J]. 分析化学, 2003, (8): 985-988.
- [11] 宋柳, 杨婷. 高效液相色谱法测定滇山茶油中 16 种多环芳烃[J]. 当代化工, 2022, 51(2): 501-504.
- [12] Guo H, Qiao W, Yang J, et al. Synthesis of hexylnaphthalene, characterization of the products and the reaction mechanism[J]. Petroleum Science and Technology, 2004, 22(5/6): 709-718. ■