气相色谱法检测煤焦油中联苯、苊及芴的含量*

江 鑫[1],李晓炅[1],张利娜[2]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司煤焦化工分公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章通过焦油特性分析,提出检测的关键步骤,设计溶解过滤残渣率试验及萘含量检测试验,确定选用N,N-二甲基乙酰胺和四氢呋喃作为焦油溶解的溶剂。色谱柱温度采用程序升温法,以外标法对试样组分定量。

关键词: 焦油;联苯、苊、芴含量;气相色谱法

中图分类号: O657.71 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2021)06-0091-05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2021.06.008

Detection for Content of Biphenyl, Acenaphthene and Fluorene in Coal Tar with Gas Chromatography

Jiang Xin[1], *Li Xiao-jiong*[1], *Zhang Li-na*[2]

(1. *Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Coke Chemical Engineering Branch Co. of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, the tests of dissolved filtration residue rate and detecting content of naphthalene are designed, key steps of detection are proposed through analyzing charateristics of tar as well as N, N-dimethylacetamide and tetrahydrofuran are determined to select as the solvent for dissolving tar. The temperature of chromatographic column adopts the programmed temperature method and quantification for components of sample is with external standard method.

Key words: tar; content of biphenyl, acenaphthene and fluorene; gas chromatography

我国是世界最大的冶金焦炭生产国,近几年来冶金焦炭的年产量均在4.3亿t左右,煤焦油是最重要的焦化副产品,煤焦油产量每年约2 000万t。煤焦油是一种具有刺激性臭味的黑色或黑褐色黏稠状液体,20 ℃的密度介于1.10~1.25 g/cm^3。煤焦油是化工、医药、农药、印染等产品原料唯一的来源,在国民经济发展中具有特殊的重要作用。煤焦油中的组分非常复杂,其有机化合物组分估计有上万种之多,但大多数组分含量很少或极微少,煤焦油中含量超过1%的组分只有12种[1]。在煤焦油深加工生产工艺管控、产品质量的保障等方面,煤焦油中联苯、苊、芴含量具有重要作用和意义。气相色谱法对其含量的检测目前国内还没有报道,该方法对于煤焦油中联苯、苊及芴含量的检测具有检测速度快、检测准确度高的优势,能够满足焦油生产加工的需求。

* 收稿日期:2021-06-23

作者简介:江 鑫(1975-),男,河北省博野县人,工程师,现从事焦化炼焦配煤及检验技术研究工作。

1 检测原理及试验设备

样品经溶剂溶解后，用附有氢火焰离子检测器的气相色谱仪测定，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量。

检测仪器使用具有氢火焰检测器(FID)、程序升温功能、安装毛细管色谱柱接口及分流、不分流装置的气相色谱仪，灵敏度为 $Mt \leqslant 5 \times 10^{-11}$ g/s(正十六烷)。该色谱仪配备色谱工作站或色谱数据处理器。色谱柱使用5%苯基-95%甲基聚硅氧烷石英弹性毛细管柱(30.00 m×0.32 mm×0.25 μm)，或能达到分离要求的同类型毛细管色谱柱。

2 检测方法

2.1 色谱条件

检测分析核心过程是色谱分离条件的调控，通过不断测试、研究、调整气相色谱仪器各项参数，最终确定合理的色谱分离条件，保证试样检测组分能够完全分离，分离度大于等于1.5，分离后的组分能有准确的定量方法计算待测组分。气相色谱法检测煤焦油中联苯、苊及芴含量的色谱分离条件中最重要的是气相色谱仪中色谱柱温度的选择与设定，是决定待测组分能否完全分离的先决条件。焦油组分非常复杂，为保证待测试样较好的分离并缩短检测时间，色谱柱温度采用程序升温法，起始温度95 ℃，保留时间6 min；以40 ℃/min速率升温至150 ℃，保持1 min；再以40 ℃/min速率升温至250 ℃，保持1 min；然后以40 ℃/min速率升温至300 ℃，保持7 min。其他色谱条件的相关信息见表1。

表1 典型色谱操作条件

气化温度/℃	检测温度/℃	柱流量/(mL·min^{-1})	柱前压/MPa	氢气流量/(mL·min^{-1})	空气流量(mL·min^{-1})	半峰宽/min	分流比	尾吹流量/(mL·min^{-1})	进样量/μL
300	300	2.63	0.08	35	380	3	50∶1	25	0.4

色谱检测分析按照柱温升温程序及表1所规定的色谱条件调整气相色谱仪，以保证联苯、苊和芴与其它组分的分离度大于等于1.5，同时检测仪器的灵敏度应控制在联苯、苊和芴的线性响应范围内。

2.2 标样的配制

称取一定质量的联苯、苊和芴标样，准确称量至0.000 2 g，使用N,N-二甲基乙酰胺溶剂或四氢呋喃溶剂(根据检测试样选择)溶于25 mL容量瓶中，加N,N-二甲基乙酰胺溶剂或四氢呋喃溶剂至刻线，摇匀，备用。配制标样中的联苯、苊和芴含量要求与测定试样中的联苯、苊和芴含量基本接近。

2.3 线性范围的测定

调整气相色谱仪达到色谱分析仪测试条件且仪器稳定后，用微量注射器分别注入标样0.2 μL、0.4 μL、0.6 μL、0.8 μL、1.0 μL、1.2 μL，分别测量联苯、苊和芴的峰面积。再以相同气相色谱仪测试条件，分别将标样平行测试两次，联苯、苊和芴的峰面积平行误差不大于3%，取其平均峰面积。分别以联苯、苊和芴的峰面积为纵坐标，以进样量为横坐标，绘制关系曲线，找出浓度与峰面积成直线关系的范围。每更换一次色谱柱或改变色谱仪调控参数时均要重新做一次线性范围的测定。

2.4 试样的采取和制备

煤焦油试样的采取按照GB/T 1999—2008《焦化产品油类的取样方法》的规定进行[2]。当焦油水分含量较高(焦油水分含量大于4%)时，需要将试样静置脱水或离心脱水处理，以脱水后的焦油作为待测煤焦油试样。

2.5 试样的检测

称取约1.5 g的待测煤焦油试样于15 mL试样瓶中，精确至0.000 1 g，加入10 mL N,N-二甲基乙酰胺溶剂或四氢呋喃溶剂，在微型旋涡混合仪上震荡约1 min后在80~100 ℃的水浴锅中加热3~5 min，然后再次使用微型旋涡混合仪震荡1 min左右，冷却至室温后准确称重，待测。在已调控稳定的气相色谱仪上，注入适量体积的标样，平行测试两次；再注入适量体积的试样，平行测试两次(平行测试两次的测定结果应不超过重复性的规定)。分别取其标样和试样中联苯、苊和芴的峰面积的平均值，作为标样和试样的待测组分的峰面积供计算使用。试样的溶解及进样量必须控制在规定的线性范围内。

2.6 溶剂的选择

焦油是一种成分极其复杂且黏度较大的黏稠状

物质，焦油目前已检测的组分就达到 500 余种，对焦油成分检测的基础和前提是焦油能够较好的溶解于溶剂中，溶剂的选择至关重要，要保证溶剂能够完全溶解焦油，在溶解的过程中可以通过搅拌、加热、震动等方式促进焦油的溶解。根据焦油性质特点以及有机溶剂性质，依照相似相溶原理，做焦油溶解回收试验。初步确定 4 种有机溶剂，基本性质见表 2。

表 2　四种有机溶剂主要性能[3]

溶剂名称	基本性质
丙酮	最简单的饱和酮，无色透明液体，有微香气味；易溶于水和甲醇、乙醚、氯仿、吡啶等有机溶剂；易燃、易挥发，化学性质活泼；具有刺激性，对中枢神经系统有麻醉作用。
三氯甲烷	无色透明的液体，有特殊气味，味甜，高折光，不燃，质重，易挥发；对光敏感，遇光照会与空气中的氧作用，逐渐分解而生成剧毒的光气（碳酰氯）和氯化氢。能与乙醇、苯、乙醚、石油醚、四氯化碳和油类等混溶；有麻醉性，有致癌可能性。
N,N－二甲基乙酰胺	一种常用作非质子极性溶剂，无色透明液体，可燃，对于多种有机、无机物都有良好的溶解能力，能与水、醇、醚、酮、酯、苯、三氯甲烷和芳香化合物等有机溶剂任意混合，可溶解不饱和脂肪烃，对饱和脂肪烃难溶。用于制药、合成树脂，也用作聚丙烯晴纺丝的溶剂和分离苯乙烯的萃取蒸馏溶剂等。属于低毒类，嗅觉阈浓度为 165 mg/m^3，皮肤染毒局部发红，并出现灼烧现象。
四氢呋喃	是一种杂环有机化合物，属于醚类，是芳香族化合物呋喃的完全氢化物，是一种无色、在常温常压下有较小黏稠度的有机液体，溶于水、乙醇、乙醚、丙酮、苯等多数有机溶剂。由于它的液态温度范围很长，所以是一种常用的性能优良的中等极性非质子性溶剂，常用于色谱分析试剂、有机溶剂。

2.6.1　溶解残渣的检测

选用同一种焦油，依照相同的溶解操作步骤分别使用上述 4 种有机溶剂对其溶解后，做溶解性试验。分别称取约 1.5 g 的煤焦油试样于 15 mL 试样瓶中，精确至 0.000 1 g，然后分别加入 10 mL 丙酮、三氯甲烷、N,N－二甲基乙酰胺溶剂或四氢呋喃溶剂，在微型旋涡混合仪上震荡约 1 min 后在 80～100 ℃的水浴锅中加热 3～5 min，然后再次使用微型旋涡混合仪震荡 1 min 左右，冷却至室温后准确称重，采用抽滤方式，以溶解残渣来检测上述 4 种有机溶剂对焦油的溶解能力，以溶解残渣率（WC）表示。溶解残渣率低表示溶剂对焦油的溶解能力较好，能够溶解焦油中绝大多数的物质；溶解残渣率高则表示溶剂对焦油的溶解能力不好，焦油中的组分不能够被溶剂溶解或部分溶解，就不能选用该种有机物作为溶解焦油的溶剂。试验几组试样，不同有机溶剂对焦油溶解后的溶解残渣率见表 3。

表 3　不同有机溶剂对焦油溶解后的溶解残渣率（质量分数）　%

溶剂名称	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	试样 5
丙酮	5.8	6.2	5.9	5.4	6.7
三氯甲烷	4.7	5.0	4.6	3.9	5.4
N,N－二甲基乙酰胺	2.1	2.3	1.9	1.4	2.7
四氢呋喃	1.5	1.8	1.2	0.8	2.0

从上表中可以看出 N,N－二甲基乙酰胺和四氢呋喃溶剂对焦油的溶解残渣率低，说明这两种有机溶剂对焦油的溶解能力比较强，能够将焦油中的绝大多数组分溶解；而丙酮和三氯甲烷对焦油的溶解残渣率较 N,N－二甲基乙酰胺和四氢呋喃对焦油的溶解残渣率要高，说明这两种有机溶剂对焦油的溶解能力较 N,N－二甲基乙酰胺和四氢呋喃要差一些。

2.6.2　萘含量的检测

为了进一步验证溶剂对焦油的溶解能力和溶解

效果，以不同溶剂溶解焦油后检测其萘含量。焦油中萘是一种比较特殊的物质，萘含量常常用来表征焦油混合均匀性的考察指标，同时焦油中的萘容易被溶剂溶解，不同溶剂溶解焦油萘含量见表4。

表4 不同溶剂溶解焦油萘含量(质量分数) %

溶剂名称	试样1	试样2	试样3	试样4	试样5
丙酮	8.7	9.8	8.9	7.6	9.3
三氯甲烷	9.2	10.2	8.7	8.4	9.8
N,N－二甲基乙酰胺	11.6	12.9	12.1	10.3	13.2
四氢呋喃	12.1	13.2	12.5	10.7	13.7

从上表中可以看出N,N－二甲基乙酰胺和四氢呋喃作为溶剂溶解焦油的萘含量要较丙酮和三氯甲烷作为溶剂溶解焦油的萘含量要高，说明N,N－二甲基乙酰胺和四氢呋喃有机溶剂对焦油的溶解能力较丙酮和三氯甲烷要好一些。

结合四种有机溶剂本身的性质特点，通过焦油溶解残渣率及萘含量检测验证，选用N,N－二甲基乙酰胺和四氢呋喃作为焦油溶解的溶剂。

2.6.3 溶解过程步骤的设定

焦油溶解是检测的关键和基础，只有焦油完全溶解在有机溶剂中，检测才能够有效完成，否则将造成检测数据的严重偏离。当正确选择溶剂后，溶解过程步骤就显得非常重要。通过选用同一种焦油试样以相同溶剂溶解，以过滤溶解残渣验证最理想的试验过程及试验控制参数。过滤溶解残渣试验过程数据见表5。

表5 过滤溶解残渣率(质量分数) %

溶解试验步骤描述	过滤溶解残渣率
加入溶剂，用玻璃棒搅拌	13.2
加入溶剂后在微型旋涡混合仪上震荡约1 min	5.6
加入溶剂后在微型旋涡混合仪上震荡约3 min	5.4
加入溶剂后在微型旋涡混合仪上震荡约1 min后在80～100 ℃的水浴锅中加热3～5 min	2.1
加入溶剂后在微型旋涡混合仪上震荡约1 min后在80～100 ℃的水浴锅中加热10 min	1.8
加入溶剂后在微型旋涡混合仪上震荡约1 min后在80～100 ℃的水浴锅中加热3～5 min，然后再次使用微型旋涡混合仪震荡1 min左右	1.6

当直接用玻璃棒搅拌时，玻璃棒会粘一部分试样而造成试样处理困难，且焦油溶解不够彻底，表现为过滤溶解残渣数值很高，说明该方法处理焦油试样的溶解是不能满足检测要求的。在结合使用微型旋涡混合仪和水浴，焦油试样能够比较好的溶解，因此最终溶解的步骤设计为“在微型旋涡混合仪上震荡约1 min后在80～100 ℃的水浴锅中加热3～5 min，然后再次使用微型旋涡混合仪震荡1 min左右”。

3 检测结果

依照上述检测方法对焦油试样检测分析，测定焦油中联苯、苊及芴的含量，数据见表6，色谱图见图1和图2。

表6 焦油中联苯、苊及芴含量(质量分数) %

试样编号	联苯	苊	芴
1#试样	0.38	0.25	2.18
2#试样	0.73	0.54	2.94
3#试样	0.57	0.44	3.27
4#试样	0.97	0.44	3.87
5#试样	0.58	0.57	2.87
6#试样	0.42	0.37	2.23

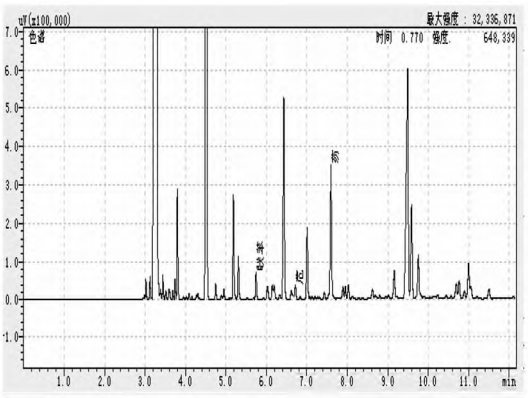


图 1　试样分析色谱图

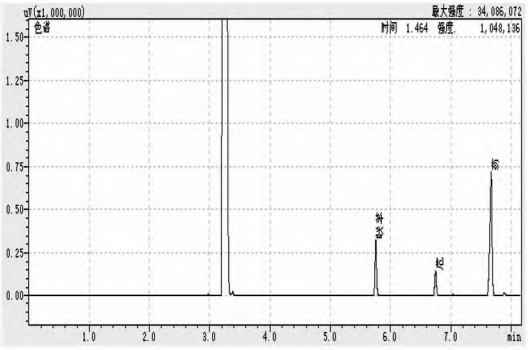


图 2　标样分析色谱图

从表 6 及图 1 和图 2 可以看出，待测焦油组分能够准确检测，色谱图中待测组分完全分离，分离效果非常好，验证了色谱分离条件、焦油试样溶剂选择及溶解步骤设置科学合理。

4　结论

(1) 气相色谱法检测煤焦油中联苯、苊及芴的含量检测速度快、准确度高。

(2) 结合四种有机溶剂本身的性质特点，通过焦油溶解残渣率试验及萘含量检测试验，选用 N，N－二甲基乙酰胺和四氢呋喃作为焦油溶解的溶剂。

(3) 焦油组分非常复杂，色谱柱温度采用程序升温法，保证待测试样较好的分离并缩短检测时间。确定合理的色谱分离条件，保证试样检测组分能够完全分离，分离度大于等于 1.5。

参　考　文　献

[1] 肖瑞华. 煤焦油化工学 [M]. 北京: 冶金工业出版社，2006.

[2] GB/T 1999—2008，焦化产品油类的取样方法 [S].

[3] 赵晨阳. 化工产品手册: 有机化工原料 [M]. 北京: 化学工业出版社，2016.

(上接第 69 页)

5　结束语

布料溜槽的在线运行状况直接关系到高炉的稳定生产，同时布料溜槽的在线使用寿命也是延长高炉定修周期的关键。通过改进布料溜槽的材质与结构，有效提高其在线使用寿命，对炼铁设备技术的进步具有十分重要的意义。

参　考　文　献

[1] 鲁素萍，吴崇兰. 高炉布料溜槽使用分析及研究改进 [J]. 矿山机械，2016，(11)：66－67.

[2] 高万良，张建东，张峰. 炼铁厂 4# 高炉布料器溜槽长寿化实践 [J]. 包钢科技，2020，(5)：76.