

气相色谱法测定石脑油组成分析技术及其经济性分析

张学英 (中石化(天津)石油化工有限公司, 天津 300270)

摘要: 随着石油工业的快速发展, 对石脑油等石油制品的质量控制要求越来越高。石脑油的组成复杂, 传统的分析方法难以满足现代生产的需求。气相色谱法因其高效性、精确度高等优点, 被广泛应用于化工、制药等行业的物质组成分析中。然而, 对于许多企业来说, 技术选择常常需要在成本和效益之间做出权衡。本文将展示气相色谱法在石脑油分析中的应用细节, 并通过综合经济性分析, 揭示其在实际工业应用中的经济效益, 以便为相关人员提供借鉴。

关键词: 气相色谱法测定; 石脑油组成分析技术; 经济性

0 引言

石脑油是石油精炼过程中的一个重要副产品, 广泛应用于燃料和化学原料的生产中。由于其在工业应用中的重要性, 确保石脑油的质量符合严格的标准至关重要。石脑油的组成复杂, 包含多种烃类组分, 其质量和性能受到这些组分比例的直接影响。因此, 准确且高效的分析技术对于控制和优化石脑油的生产过程尤为关键。

1 气相色谱法的优越性

气相色谱法是一种在过去几十年中迅速发展的先进分离技术。它因其高效的分离能力、快速的分析速度和高灵敏度而受到推崇, 并且因样品用量少而广泛应用于有机及部分无机物的测定中。这项技术已成为石油和化工行业中分离检测不可或缺的工具之一。在众多的分析分离方法中, 气相色谱法具有独特的优势, 尤其在处理化学性质不活跃或组成相近的复杂样品时表现出色。这种方法相比其他技术更为简明, 能有效应对其他方法难以处理的情况。气相色谱法的性能很大程度上依赖于色谱柱的质量。

根据色谱动力学理论, 普通的填充柱理论板数只有几千, 而高性能的细长毛细管柱则涂有固定液, 在内壁形成极其高效的分离环境, 理论板数可高达数万。这种高性能毛细管柱的应用极大地提升了色谱分析的效率。尽管如此, 毛细管技术之前并未被广泛采用, 主要是因为这种技术有其特殊性和一定的操作要求, 需要对其有更深入的理解和掌握。

过去, 由于毛细管技术被神秘化, 制备技术也未成熟, 广泛应用受到限制。然而, 随着近年来毛细管柱制备技术的突破, 新型高效的毛细管柱已经开始流行。现有的普通填充柱色谱仪通过简单改装也可以使用毛细管进行分析。

2 气相色谱法测定石脑油组成的技术

2.1 样品的准备与处理

在利用气相色谱法分析石脑油组成前, 样品的准备与处理是实验成功的关键步骤, 需要严格按照科学的方法进行。石脑油样品通常由多种烃类和非烃化合物组成, 因此, 在分析前需要进行适当的预处理, 以去除可能干扰分析的杂质, 如水分和高沸点物质。首先, 必须确保样品被准确稀释至合适的浓度。例如, 可以将石脑油样本以 1000 : 1 的比例, 使用无色和高纯度的溶剂 (如正己烷) 稀释^[1]。这是因为过浓的样品可能会导致色谱峰的重叠, 而过稀则可能降低检测的灵敏度。接下来, 样品通过过滤或离心等方式去除悬浮或沉淀物质。此步骤用于清除可能堵塞色谱柱的颗粒, 确保分析的准确性。通常, 使用 0.45 μm 孔径的滤膜进行过滤, 以去除大多数悬浮物。除了去除物理杂质外, 还需要通过脱水剂 (如无水硫酸镁) 处理样品来去除水分。水分的存在不仅会影响分离效果, 还可能在某些情况下损坏色谱柱。通常, 向样品中加入少量脱水剂, 充分混合后静置几分钟, 再进行下一步分析。

2.2 色谱柱的选择与优化

对于石脑油组成分析, 理想的色谱柱需具备良好的化学稳定性、高的分离效率以及适宜的选择性。通常, 石脑油分析采用毛细管色谱柱, 因其具有更高的解析度和分离效率。毛细管色谱柱的内部涂有固定相, 其种类对分析结果影响颇大。

第一, 对于石脑油中烃的分析, 常用的固定相为非极性或中等极性的液体, 如聚二甲硅氧烷 (PDMS) 或含有酚或氰基的修饰聚硅氧烷。非极性固定相优于中等极性固定相, 因为它们能更好地分离烃类组分。

第二, 毛细管色谱柱的内径和长度也是影响分离

效果的重要因素。常用的色谱柱长度范围从 15m 到 60m, 内径从 0.25mm 到 0.53mm 不等。长柱和小内径可提供更高的理论塔板数, 从而增强分离能力, 但同时也可能增加分析时间和载气的使用量。

第三, 色谱柱的优化旨在通过调整操作参数提高分离效率和分析结果的准确性。这包括柱温的控制和载气流速的调整。①温度程序优化: 温度程序对毛细管 GC 分析至关重要。低起始温度有助于保留早期洗脱的低沸点组分, 而温度上升速率和终止温度则决定了高沸点组分的分离与检测。温度程序需根据石脑油样本的具体组成和分析目标进行优化。②载气流速的优化: 载气(常用氦气或氮气)流速的优化亦是实现良好分离的关键。过快的流速会缩短分析时间但可能影响分离效率, 过慢的流速则会增加分析时间但可获得更好的分离效果。

2.3 分离条件的设定

在气相色谱法(GC)分析石脑油组成时, 设置正确的分离条件是至关重要的。这些条件包括载气的种类与流速、柱温程序、以及检测器类型。每个参数都必须精确调整, 以确保分析的准确性和重复性。

第一, 载气种类与流速。常用的载气包括氦气、氮气和氢气。氦气由于其惰性和高的扩散系数, 被广泛用作载气, 能提供较快的分析速度和良好的峰形。氮气是另一种选择, 虽然分离效率稍低, 但成本较低。氢气具有最高的扩散系数, 可以提供非常快的分析速度, 但需要谨慎使用, 因为它具有可燃性。载气的流速对分析时间和分离效率具有直接影响。理想的流速取决于色谱柱的尺寸和类型, 以及所用载气。一般来说, 流速设置在 1.0 mL/min 至 1.5 mL/min 范围内可提供稳定的流动和优秀的分离性。

第二, 柱温程序。柱温的控制是另一项影响 GC 分析性能的关键因素。温度编程的目的是控制色谱柱内温度, 以优化化合物的析出时间和峰形。开始温度较低(如 40℃)可以有效保留低沸点成分, 随后逐渐升温(例如以 10℃/min 的升温率)可有效分离中高沸点成分。结束温度通常设置在 280℃或更高, 以确保所有成分彻底洗脱^[2]。

第三, 检测器类型。检测器的选择依赖于所需检测的化合物类型和分析的灵敏度要求。在石脑油分析中, 常用的检测器有火焰离子化检测器(FID)和质谱检测器(MS)。①火焰离子化检测器(FID): 由于其高灵敏度和广泛的线性响应范围, 非常适合用于

烃类组分的检测。FID 能够检测低至 picogram 级别的有机化合物。②质谱检测器(MS): 提供化合物的质谱信息, 有助于复杂混合物中各组分的定性和定量分析。MS 的使用提高了分析的选择性和灵敏度。

2.4 结果的解析与鉴定方法

气相色谱法(GC)在石脑油组成的分析中是一种强有力的技术, 它不仅可以分离石脑油中的多种组分, 还能通过后续的解析和鉴定步骤, 确切地确定这些组分的身份。结果的解析与鉴定方法是分析流程中至关重要的一步, 这一过程高度依赖于色谱图的细节解读以及检测器提供的数据。在气相色谱分析后, 每一个组分在色谱图上形成的峰表示一个特定的化学物质, 峰的保留时间(RT)和形状为该物质的初步鉴定提供了关键信息。保留时间是指化合物从注射到检测器检测到所花费的时间, 不同的化合物具有不同的保留时间。通过与已知标准物质的保留时间进行比较, 可以实现组分的初步识别。更精确的鉴定方法包括使用具有高选择性和灵敏度的检测器, 如质谱检测器(MS)^[3]。结合气相色谱和质谱技术(GC-MS), 可以通过分析化合物的质谱图谱和其质量碎片模式来确定化合物的结构。每个化合物都有其独特的质量谱图, 呈现为特定的离子和分子断裂模式, 这些数据与质谱数据库中的记录进行对比, 实现对未知化合物的鉴定。此外, 定量分析在石脑油组成分析中同样重要。通过测定色谱峰的面积或高度, 并将其与标准物质的相应值进行比较, 可以定量地确定样品中各个组分的含量。定量分析通常通过构建标准曲线实现, 标准曲线根据不同浓度的已知标准物质所得到的峰面积或高度与其浓度的关系建立。在解析和鉴定过程中, 各种技术参数和分析条件, 如色谱柱的选择、载气流速、柱温程序及检测器的类型, 都会影响最终结果的准确性。例如, 不同的色谱柱和温度程序可能导致相同化合物的保留时间发生变化, 而检测器的灵敏度和选择性会影响鉴定结果的准确度。

3 技术应用案例分析

在一个大型石化企业, 对生产线上的石脑油进行常规质量检测是保证产品质量的重要环节。在某次检测中, 使用配备火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪进行分析。样品通过自动样品器注入, 载气(氦气)流速设定为 1.2 mL/min, 柱温初始设定为 35℃, 并以 8℃/min 的升温速率升至 280℃, 总分析时间约为 35 分钟。色谱图显示了多个明显的峰, 表示含有多种化

合物。通过与数据库中的标准保留时间进行比对,成功识别了若干烃类组分,包括戊烷、己烷及苯等。数据分析显示,苯的含量略高于工业标准,这表示可能需要调整生产工艺以降低苯的浓度。该结果帮助企业及时优化生产过程,确保产品质量符合规定标准。

4 气相色谱法测定石脑油组成分析技术经济性分析

4.1 成本分析

在对气相色谱法(GC)在石脑油分析中的成本进行深入分析时,需要考虑如设备投资、运行成本、人员培训以及维护费用等多个方面。

第一,设备投资成本。首先,气相色谱仪(GC)及其配套设备如质谱检测器(GC-MS)的购置是最初的大笔花费。一台性能良好的GC仪器在中国市场的价格大概在30万至110万元人民币不等,具体取决于仪器的性能、制造商以及配置。若需要配备高级的数据处理软件和数据库用于更精确的数据分析,可能需要额外投资2万至8万元人民币。此外,实验室还需要购置各种耗材与辅助设备,例如色谱柱、注射器和载气等,这些初期额外成本大约在2万至10万元人民币的范围。

第二,运行成本。日常运行成本主要包括耗材的消耗、载气使用费以及电力消耗。色谱柱根据类型和使用频率可能需要每年或两年更换一次,每根的价格在2000元至1.5万元人民币之间。注射器及标准品的成本约需每年几千元。载气(如氦气或氢气)的年度花费可能在1万元至3万元人民币,具体取决于实验频率和仪器数量。电力消耗虽然相对较低,但仍需考虑在内,预计每年约需数千元。

第三,人员培训和维护费用。GC设备操作员和分析师的专业培训非常关键,这不仅保证了实验的准确性和重现性,还能有效避免设备操作失误导致的额外维修费用。培训费用依课程内容和培训机构不同,每人可能在5000元至2万元人民币之间。此外,定期对设备进行维护和校准是必要的,以保持设备的稳定性和延长使用寿命,年度维护费用大约在1万元至5万元人民币不等^[4]。对于设备的故障修理,成本将根据故障的严重性而有很大差异,但应为实验室预留足够的维修预算。

4.2 效益评估

第一,传统的分析方法如液相色谱或蒸馏分析等可能需要数小时乃至一整天完成单个样本的分析,GC方法能将分析时间缩减到数分钟至半小时不等,这取

决于分析的复杂度和所需的分离程度。例如,一个标准的石脑油成分分析可能只需要30分钟就能完成,这在高吞吐量的生产环境中意味着显著的时间节约。假设以一天运行8小时计算,相较于传统方法每天只能处理的5-10个样本,GC方法能处理数倍于此的样本量。按照中国市场工资标准,一个分析师月薪约500元人民币,效率提升至少能节省出几千元的人工成本每月。

第二,GC方法因其高灵敏度和可重复性而被广泛认可。在石脑油成分的定量和定性分析中能达到非常高的精确度,误差一般在1%以下。这种高精度分析对于保证产品质量、优化生产工艺非常关键。通过减少产品批次之间的差异,可以减少废品,从而带来直接经济收益。假设通过精确分析每年能够为企业节省生产成本1%(对于大型炼化企业而言,这个数字可能代表数百万至数千万元人民币),这对企业来说是一个巨大的经济效益。

第三,虽然GC设备的初步投资较高,但长期来看,其可以有效降低人力资源成本。一名经验丰富的分析师年薪成本可能为10万元人民币以上,而一套GC系统可以执行多名分析师的工作量,且错误率低,重复性高。此外,由于操作简便,GC系统的上手与培训周期短,可以进一步减少培训成本。设备稳定性和自动化程度的提高也意味着对高水平技能员工的依赖性降低,从而减轻了人力资源成本的压力。

5 结语

气相色谱法在石脑油的组成分析中显示出高效率和高精度的双重优势。尽管初期设备和维护成本较高,但其在操作上的高效率、精确的分析结果以及对人力资源成本的节约,长远来看,是一种经济有效的投资。企业通过采用GC技术,不仅能提高产品质量,还能在生产过程中实现资源的优化配置,从而增强市场竞争力和经济效益。

参考文献:

- [1] 张勤. 费托合成轻质油中烃类及含氧化合物的测定气相色谱法[J]. 检验检疫学刊, 2019, 29(06): 20-23.
- [2] 张丽静. 气相色谱法测定石脑油中PONA组成的研究[J]. 化工管理, 2018, (01): 42.
- [3] 张莉, 刘红扬, 苑蓉, 等. 气相色谱法测定石脑油中甲醇的质量分数[J]. 化工科技, 2013, 21(06): 48-51.
- [4] 陆海萍. 多维气相色谱法测定石脑油族组成[J]. 石化技术与应用, 2011, 29(05): 457-461.