

中间馏分芳烃含量的测定（SH 0806-2008）分析方法的

注意事项----流动相

谯应召

（青岛科技大学，山东 济南 250014）

摘要：《SH 0806-2008 中间馏分芳烃含量的测定 示差折光检测器高效液相色谱法》此标准使用高效液相色谱方法测定柴油和馏程范围为 150-400°C 的石油馏分中单环芳烃、双环芳烃、三环以上芳烃和多环芳烃含量。色谱工作者在使用该分析方法测定样品时，液相色谱分析条件的控制，尤其是流动相的问题需要特别注意。流动相不良会造成保留时间漂移，从而使得色谱柱切换时间的选择发生困难。

关键词：中间馏分芳烃;流动相

1 原理介绍

分析系统结构原理如图 1 所示，使用正庚烷作为流动相，单泵送液、极性色谱柱（氨基或者氰基柱）分离、示差检测器完成检测，系统中的四通阀用来切割和反吹样品中的重芳烃组分。

待机状态和进样状态下（即状态 A），流动相自右向左流过极性色谱柱，柴油中的烃类和芳烃类组分在色谱柱内完成分离。理想情况下，单环芳烃、双环芳烃、多环芳烃依次在色谱柱出口流出，如图 2 所示。

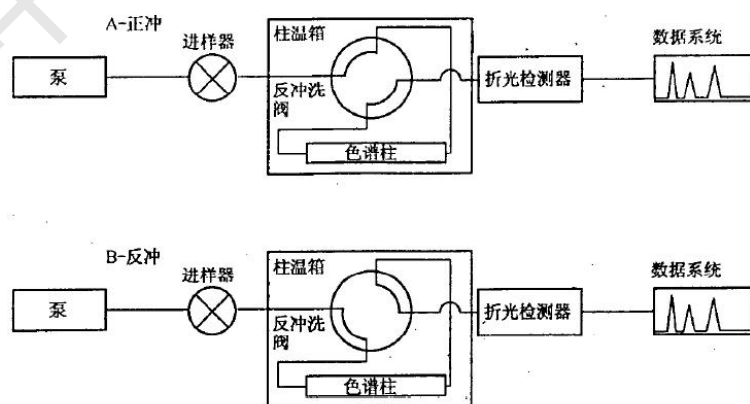


图 1 SH 0806 方法的硬件原理图

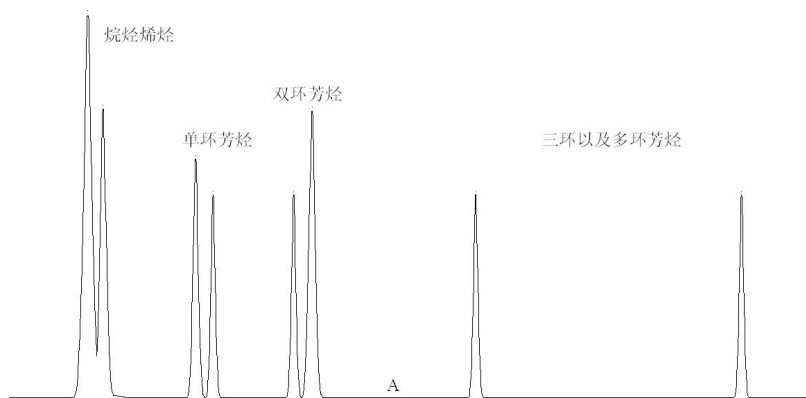


图2 色谱柱内样品理想分离示意图

当双环芳烃流出色谱柱后（色谱图中 A 点位置，或称为切换点），四通阀旋转，系统状态变为反吹。色谱柱内流动相的方向变成自左至右，将三环以及三环以上的芳烃类物质反吹出色谱柱，反吹出的中芳烃组分在示差检测器上表现为单一色谱峰，如图 3 所示。

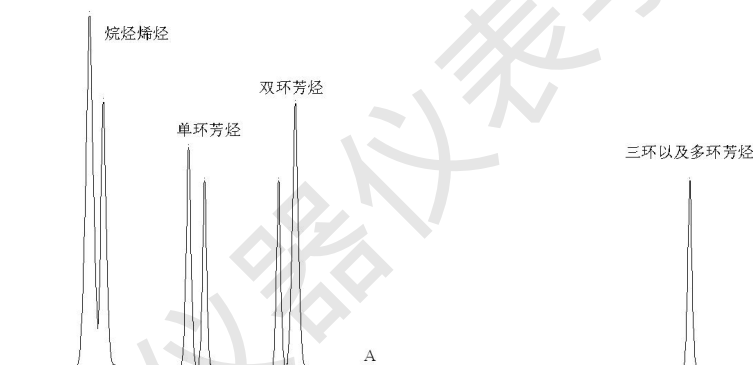


图3 最终谱图

2 分析注意要点

首先要注意该方法的原理是比较理想化的（一根极性液相色谱可以彻底将各类型的多环芳烃与脂肪烃分离完全），实际分析过程中的干扰因素较多。

柴油中的单环芳烃、双环芳烃、多环芳烃是否可以清晰彻底的分离开，是难以保证的。况且柴油中的二烯烃、杂环类、酯类化合物等都会对分析结果带来影响。

其次，色谱柱的选择十分重要，不良的选型，会导致色谱定量结果发生错误。各个仪器厂家都有专用色谱柱予以推荐，色谱柱的具体的选型需要咨询色谱柱厂家。

再次，切换点的选择非常重要。

样品组成可能比较复杂，A 点可以选择的时间窗口就会比较窄，需要多次重复实验寻找

合适的切换点。

分析条件需要非常稳定,需要较为严格的控制流动相组成、泵输送流速以及色谱柱温度,以免影响保留的重复性。

3 流动相组成变化导致的保留时间漂移问题

此项分析项目中,各个组分的保留时间的漂移是最为常见的问题。在进样系统性能测试标准样品时,重芳烃的保留时间不稳定,总是缓慢的增加,致使难以确定切换点。往往会耗费较多时间来平衡系统,等待保留时间稳定,从而降低分析效率。

其本质的原因在于流动相组成的不稳定。

笔者曾经在使用该系统时,长时间重新系统后,连续进样 10 余次系统测试标样,发现芳烃的保留时间不断发生缩短,认为色谱柱未彻底平衡。

第二天更换了流动相(新换的流动相没有彻底封口放置在实验室 10 小时),进样 3 次,芳烃的保留时间较为稳定。

后来考虑了一下,原因应当为新换的正庚烷中水含量已经与空气中的水含量交换平衡,或者说水含量已经比较稳定,进而使得芳烃保留稳定。

4 原因分析

SH 0806-2008 系统分离原理属于正相液相色谱,我们知道正相 HPLC 一般不太容易得到良好的保留时间重复性。原因是在正相 HPLC 分析中,流动相中的微量水会显著的改变其极性。假设流动相原先的极性为 0.01,吸收微量水之后极性变为 0.02,看上去似乎变化不大,但其实极性增大了一倍。

尤其是使用硅胶色谱柱的场合,流动相与环境空气中的水蒸气发生交换,改变了极性,从而影响保留时间。在使用硅胶柱分析时,一般要避免使用彻底干燥的正己烷流动相,避免吸水造成保留不稳定,甚至需要特意在流动相中加入微量的水。