

## 焦油及洗油组成成分的 GC-MS 分析

### 1 前言

焦油又称煤膏,是煤干馏过程中得到的一种黑色或黑褐色粘稠状液体,具有特殊的臭味,可燃并有腐蚀性。是一种高芳香度的碳氢化合物的复杂混合物。煤焦油是煤炭在焦化过程中产生的。煤焦油组成比较复杂,其中很多有机物是生产塑料、合成纤维、染料、橡胶、医药、耐高温材料等的重要原料,因此煤焦化工业以其不可替代性在 21 世纪煤化工中占有重要位置。洗油是煤焦油精馏过程中的重要馏份之一,约占煤焦油的 6.5 - 10%,是一种复杂的混合物,富含喹啉、异喹啉、吲哚、 $\alpha$ -甲基萘、 $\beta$ -甲基萘、联苯、二甲基萘、茈、氧茈和茈等宝贵的有机化工原料。本文采用国产的气质联用仪 GC-MS 3100 对焦油及洗油进行了成分分析,得到比较满意的结果。

### 2 实验部分

#### 2.1 仪器及材料

仪器: GC-MS 3100 型气相色谱质谱联用仪

样品: 焦油及洗油样品

#### 2.2 分析条件

GC 条件: 色谱柱 EQUITY™-5 (30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu$ m); 载气 He; 流量 1.0 mL/min; 分流比: 60:1; 进样口温度: 300 $^{\circ}$ C; 进样量: 0.2  $\mu$ L; 柱箱升温程序: 初温 120 $^{\circ}$ C 保持 1 分钟,以 6 $^{\circ}$ C/min 升至 300 $^{\circ}$ C,保持 15min,色谱-质谱传输线温度 290 $^{\circ}$ C。

MS 条件: 离子源: EI 源; 电子能量 70eV, 离子源温度: 200 $^{\circ}$ C; 全扫描方式,扫描范围: 30~400amu; 扫描周期 0.5 秒; 倍增器高压: 810V

分析步骤: 手动进样 0.2  $\mu$ L, 采集数据后进行数据处理, 提取各组分的质谱图进行谱图检索定性。洗油采用手动直接进样, 焦油采用乙醇萃取提取液直接进样分析

### 3 结果和讨论

#### 3.1 洗油定性定量检测

洗油共检出 25 个组份, 其中能准确定性的 20 个组份, 剩余 5 个组份由于含量小, 质

谱特征不明显，所以没有给出定性结果，准确性的组份占共流出成份的 99.08%。其中全扫描 TIC 图如图 1。

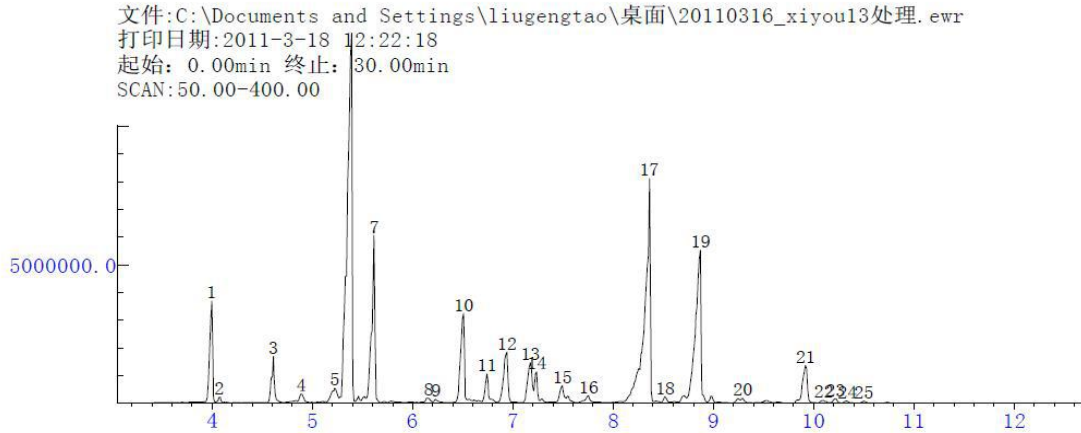


图 1 洗油全扫描总离子流图

对所测组份进行面积归一法积分定量，NIST 标准质谱图库检索定性，其中含量比较大的主要是甲基萘、苊和氧苊，分别都在 30%、20%和 10%左右，是洗油的主要成分组成。定量结果如下。

表 1 TIC 色谱峰定性结果

峰号	组份名称	保留时间	峰面积	百分含量
1	Naphthalene	4.00	11269911	4.52%
2	Benzo[b]thiophene	4.07	555778	0.22%
3	Isoquinoline	4.61	5494646	2.20%
4	Quinoline	4.89	1793551	0.72%
5	Indole	5.22	3467108	1.39%
6	Naphthalene, 2-methyl-	5.39	71614285	28.75%
7	Naphthalene, 1-methyl-	5.62	22396742	8.99%
8	Quinoline, 7-methyl-	6.16	840167	0.34%
9	1H-Indole, 2-methyl-	6.23	446131	0.18%
10	Biphenyl	6.51	13319113	5.35%
11	Naphthalene, 1-ethyl-	6.74	3785496	1.52%
12	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	6.94	8648648	3.47%
13	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	7.17	6892634	2.77%
14	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	7.24	3580853	1.44%
15	Naphthalene, 2-ethyl-	7.49	2505693	1.00%
16	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	7.76	1306811	0.52%
17	Acenaphthene	8.36	48623708	19.52%
18	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	8.52	817974	0.33%
19	Dibenzofuran	8.87	32524864	13.06%
21	Fluorene	9.92	6926227	2.78%

其中一甲基萘的异构体有 2 种，二甲基萘的异构体有 4 种，乙基萘的异构体有 2 种，

三甲基萘有 1 种，喹啉有 2 种同分异构体。归类定量结果如下：

表 2 洗油归类计算结果

化合物类别	英文名称	含量	总含量
萘	Naphthalene	4.52%	4.52%
喹啉	Isoquinoline	2.21%	2.93%
	Quinoline	0.72%	
甲基奎琳	Quinoline, 7-methyl-	0.34%	0.34%
甲基萘	Naphthalene, 2-methyl-	28.75%	37.74%
	Naphthalene, 1-methyl-	8.99%	
乙基萘	Naphthalene, 1-ethyl-	1.52%	2.53%
	Naphthalene, 2-ethyl-	1.01%	
吲哚	Indole	1.39%	1.39%
甲基吲哚	1H-Indole, 2-methyl-	0.18%	0.18%
二甲基萘	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	3.47%	8.20%
	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	2.77%	
	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	1.44%	
	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	0.52%	
苯并噻吩	Benzo[b]thiophene	0.22%	0.22%
三甲基萘	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	0.33%	0.33%
芴	Fluorene	2.78%	2.78%
氧芴	Dibenzofuran	13.06%	13.06%
茈	Acenaphthene	19.52%	19.52%
联苯	Biphenyl	5.35%	5.35%
其它	-----	0.01%	0.01%

### 3.2 焦油成分检测

焦油样品由于比较粘稠，其中含有大量的沥青，沸点高于毛细柱的极限温度，所以样品进样前采用乙醇进行超声萃取，过滤取滤液上机进样。

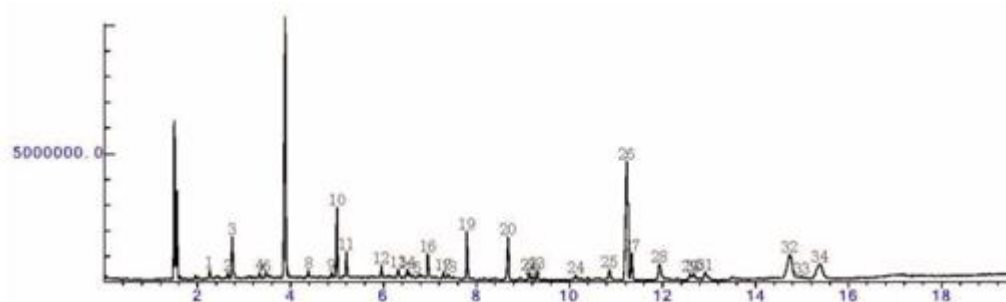


图 2 焦油提取液全扫描色谱图

序号	组份	保留时间	峰面积	相对含量( % )
1	Phenol	2.25	1381429	0.82%
2	Phenol, 2-methyl-	2.65	817509	0.48%
3	Indene	2.75	5768657	3.40%
4	Phenol, 2,4-dimethyl-	3.33	966592	0.57%
5	-----	3.41	194279	0.11%
6	-----	3.48	1167105	0.69%
7	Naphthalene	3.88	38286855	22.59%
8	Isquinoline	4.39	1286637	0.76%
9	Indole	4.89	911916	0.54%
10	Naphthalene, 1-methyl-	5.00	8028083	4.74%
11	Naphthalene, 2-methyl-	5.20	3187155	1.88%
12	Biphenyl	5.96	1328658	0.78%
13	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	6.31	1441172	0.85%
14	Naphthalene, 1,2-dimethyl-	6.51	1324615	0.78%
15	-----	6.63	235244	0.14%
16	Acenaphthylene	6.96	3126066	1.84%
17	-----	7.29	632672	0.37%
18	-----	7.40	861232	0.51%
19	Dibenzofuran	7.80	5522322	3.26%
20	9H-Fluorene, 9-bromo-	8.67	6320474	3.73%
21	1,1'-Biphenyl, 3,4'-dimethyl-	9.13	1114353	0.66%
22	Fluorene, 9-chloro-	9.21	546436	0.32%
23	9H-Xanthene	9.31	1062311	0.63%
24	9H-Fluorene, 3-methyl-	10.14	1293771	0.76%
25	Dibenzothiophene	10.86	2474041	1.46%
26	Anthracene	11.22	27069930	15.97%
27	Phenanthrene	11.34	4411813	2.60%
28	2-Azafluorene	11.93	4407915	2.60%
29	Phenanthrene, 2-methyl-	12.60	1300041	0.77%
30	Anthracene, 2-methyl-	12.68	1609078	0.95%
31	2-Amino-4-isopropyl-5-oxo-1,5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromene-3-carbonitrile	12.92	2492382	1.47%
32	Fluoranthene	14.73	0	0.0%
33	-----	15.00	0	0.0%
34	Pyrene	15.38	0	0.0%

### 3.3 结论

洗油样品可以直接进入气质联用仪，并且在 EQUITY™-5 弹性石英毛细管柱上可以很好的分离绝大部分组份，能够得到满意的定性定量结果，焦油样品经过溶剂超声萃取后，也可以得到满意的分析结果，且经过萃取处理后的焦油处理液可以有效避免大分子高沸点的沥

青类物质污染和毁坏毛细管柱。通过实验证明 GCMS-3100 气相色谱质谱联用仪能够满足洗油、焦油的定性及定量分析要求。