

全二维气相色谱用于轻质石油馏分中芳烃含量的测定

李艳艳

(中国石油化工股份有限公司广州分公司检验中心, 广东 广州 510726)

摘要:建立了采用全二维气相色谱(GC×GC)技术一次进样完成轻质石油馏分中非芳烃、一环芳烃和二环芳烃的分离、定性和定量。通过对柱系统的选择和色谱条件的优化,实现了一次全二维气相色谱分析即完成轻质石油馏分的族组成分离以及目标化合物的分离。方法的加标回收率为89.5%~106.1%,样品中各组分含量重复测定的相对标准偏差均不大于5.8%,能够满足样品测定的精密度和准确性要求,且完成1次分析最多只需要30 min。

关键词:全二维气相色谱;芳烃;萘系物;喷气燃料油;溶剂油

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2006)04-0380-05 栏目类别:研究论文

Determination of Aromatics in Light Petroleum Products by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography

LI Yanyan

(Analysis Center of Guangzhou Company, China Petroleum & Chemical Corporation, Guangzhou 510726, China)

Abstract: In recent years, comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) have been used widely, and the applications of this technique to many fields have already been reported. In the standard method of oil analysis, the concentrations of aromatics and naphthalene hydrocarbons in light petroleum products must be detected by more than two methods. Mono-aromatics, di-aromatics etc. in light petroleum products were detected only by comprehensive two-dimensional gas chromatography. After the proper selection of column system and optimization of chromatographic conditions, the method can achieve the group separations of paraffins, olefins, naphthenes, aromatics with 1 to 2 rings and some target components in light petroleum products with good reproducibility and good precision. The recoveries of standard compounds were 89.5% - 106.1%, and the relative standard deviations of repeatedly detecting the components were all lower than 5.8%. It took only 30 min to finish a determination.

Key words: comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC); aromatics; naphthalene hydrocarbons; jet fuel; solvent oil

目前喷气燃料油的烃类组成信息是通过荧光指示剂吸附法(GB/T 11132)^[1]结合萘系物测定方法(紫外分光光度法)(ASTM D1840)^[2]或辉光值法(GB/T11128)^[3]获得的。荧光指示剂吸附法受吸附柱填充和显色段长度测量等操作的影响较大,分析结果的准确度不高;紫外分光光度法和辉光值法的前期准备工作较复杂,延长了产品的分析时间。采用一维色谱法(ASTM D5580)^[4]测定溶剂油中芳烃的含量,只能较准确地测定芳烃含量较少的溶剂油;当溶剂油中烃类组分较多且芳烃含量较高时,芳烃物质不能完全被分离,或与非芳烃类物质共流出,导致测定结果产生误差。因而建立一种准确而又快速测定轻质石油馏分中芳烃组成及含量的方法是非

常必要的。

20世纪90年代初,出现了全二维气相色谱(GC×GC)这种崭新的分析方法^[5],它通过把分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱以串联的方式结合成二维色谱,两根色谱柱由调制器连接,样品由第一根色谱柱分离后通过冷喷式调制器捕集、聚焦再传送至第二根色谱柱进行进一步的分离^[6]。这样对样品中的组分进行正交分离,相对于普通的一维或一般的多维色谱分离来说,大大地增加了系统的峰容量,提高了分辨率和灵敏度,所得的信号可形成三维色谱图或二维轮廓图。Frisinger等^[7]应用GC×GC方法分离了汽油中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯及总芳烃;Gaines等^[8]用GC×GC方法识别了溢

油源;GC×GC也被Frisinger等^[9]用于分离和定性测定石油中的生物标记物。花瑞香等^[10]采用GC×GC方法,利用一套柱系统即完成了直馏汽油、煤油、柴油或催化裂化柴油等不同沸程的石油馏分的烷烃、环烷烃和1~4环芳烃的族组成和目标化合物的分离,同时采用标准物质对这些馏分的特征组分进行了定性,并采用体积归一化法完成了特征组分和不同馏分的烷烃、环烷烃和环芳烃的族组成定量。本文应用全二维气相色谱技术的高分辨率、正交分离和族分离特性^[11],通过对柱系统等条件的优化,建立了一种直接进样即完成轻质石油馏分(沸程为60~250℃)中的非芳烃、一环芳烃和二环芳烃的快速族分离方法,同时采用标准物质对这些馏分的特征组分进行定性并通过瓦片效应^[10]对不同碳数取代的芳烃类进行定性;采用体积归一化法对不同的喷气燃料油产品、橡胶工业用溶剂油和油漆工业用溶剂油等样品的芳烃族进行了定量。该方法的测定结果与现行标准方法的测定结果基本一致,且重复性好,所得谱图直观,分析过程简单、快速。

1 实验部分

1.1 GC×GC 仪器

GC×GC系统由HP6890色谱仪(Agilent公司,USA)和冷喷式调制器^[3]KT2001(美国Zoex公司)组成。数据由HP工作站采集和输出,采集频率为100 Hz。用Zoex公司编制的GC×GC专用软件GC-Image对采集的数据进行处理。

本研究中使用的柱系统为:柱1,007-5Ms(10 m×0.25 mm i. d. ×0.25 μm);柱2,007-17 ht(1.5 m×0.1 mm i. d. ×0.1 μm)。

1.2 材料

溶剂:(1)三氯甲烷(chloroform);标准物质:(2)苯(benzene)、(3)甲苯(toluene)、(4)乙苯(ethylbenzene)、(5)邻二甲苯(*o*-xylene)和对二甲苯(*p*-xylene)、(6)间二甲苯(*m*-xylene)、(7)正丙苯(*n*-propylbenzene)、(8)异丙苯(iso-propyl benzene)、(9)2-乙基甲苯(2-ethyl toluene)、(10)1,2,4-三甲苯(1,2,4-trimethylbenzene)、(11)1,3,5-三甲苯(1,3,5-trimethylbenzene)、(12)1,2,3-三甲苯(1,2,3-trimethylbenzene)、(13)1,2,4,5-四甲苯(1,2,4,5-tetramethylbenzene)、(14)1,2,3,4-四氢萘(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)、(15)萘(naphthalene)、(16)1-甲基萘(1-methylnaphthalene)、(17)2-甲基萘(2-methylnaphthalene)、(18)正十烯(1-decene)、(19)正十烷(decane)、(20)正十一烯(1-undecene)、(21)正十一烷(undecane)、

(22)正十二烯(1-dodecene)、(23)正十二烷(dodecane)、(24)正十三烯(1-tridecene)和(25)正十三烷(tridecane)。

轻质石油馏分样品:广州石油化工厂的橡胶工业用溶剂油、油漆工业用溶剂油、喷气燃料油。

1.3 色谱条件

进样器温度:320℃;检测器温度:320℃;色谱柱1和柱2的温度控制:一阶程序升温,初始温度为30℃,以5℃/min的速率升温,终温为180℃;载气流速:载气流速保持恒定在1.0 mL/min。分流比:100:1,进样量3 μL;数据采集频率:100 Hz;调制周期:6 s。

2 结果与讨论

2.1 柱系统的选择和实验条件的优化

采用GC×GC法分析样品时,样品首先在非极性的柱1上按沸点规律进行分离,然后经调制器聚焦后样品以脉冲方式进入中等极性的柱2按物质的极性分离。为了建立一种能分离轻质石油馏分中的族组分,并将某些目标化合物完全分离的测定方法,本文先后对5套柱系统(第1套:DB-Petro(50 m×0.2 mm i. d. ×0.5 μm)(柱1),DB-17 ht(3 m×0.1 mm i. d. ×0.1 μm)(柱2);第2套:DB-1(10.5 m×0.28 mm i. d. ×0.4 μm)(柱1),DB-17 ht(2.6 m×0.1 mm i. d. ×0.1 μm)(柱2);第3套:007-1(4 m×0.1 mm i. d. ×3.5 μm)(柱1),DB-17 ht(1.3 m×0.1 mm i. d. ×0.1 μm)(柱2);第4套:007-5Ms(10 m×0.25 mm i. d. ×0.25 μm)(柱1),007-17 ht(0.8 m×0.1 mm i. d. ×0.1 μm)(柱2);第5套:007-5Ms(10 m×0.25 mm i. d. ×0.25 μm)(柱1),007-17 ht(1.5 m×0.1 mm i. d. ×0.1 μm)(柱2))进行了评价,结果发现第5套柱系统的第一维和第二维对轻质石油馏分的分离较其他4套柱系统的分离更理想,对同碳数取代组分的线性排列和同族的区域排列都分布得非常清晰,同时目标化合物能够得到较好的分离,可以满足各种轻质石油馏分的族组成分析要求。在确定了柱系统的基础上,通过多次在2,3,4,5和8℃/min等升温速率和0.5,0.8,1.0和1.5 mL/min等载气流速条件下分析,确定在5℃/min的升温速率、1.0 mL/min的载气流速和6 s的调制周期条件下能将轻质石油馏分有效地富集和分离,而且乙苯和间、对-二甲苯以及异丙苯、2-乙基甲苯和1,2,4-三甲苯这两组物质能得到较好的分离。对进样量也做了相应的比较。进样量小于4 μL时所得谱图有较窄的峰宽,但进样量大于4 μL时,在选定的分流比下,进入色谱柱的

样品开始超出柱系统的容量,峰宽开始增大。为了保证较高含量的组分有较窄的峰宽、微量组分能获得较大的响应,本文选择了 3 μL 的进样量。

在喷气燃料油的色谱分离图(见图 1)中,可清楚地看到:正构烷烃在一条线上,其上面是正构烯烃的一条直线,与环烷烃等非芳烃类构成了非芳烃区,而一环芳烃和二环芳烃则分别聚集在各自的区内,同碳数取代的芳烃类呈瓦片效应。

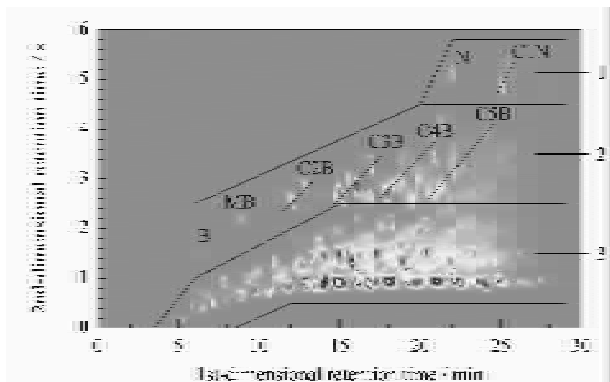


图 1 喷气燃料油的全二维色谱定性谱图

Fig.1 Chromatogram of jet fuel by GC x GC method

1. di-aromatics area ;2. mono-aromatics area ;3. paraffins , olefins and naphthenes area. N : naphthalene ; C1N : C1 alkyl substituted isomers of naphthalene ; B : benzene ; MB : toluene ; C2B : C2 substituted isomers of benzene ; C3B : C3 substituted isomers of benzene ; C4B : C4 substituted isomers of benzene ; C5B : C5 substituted isomers of benzene.

2.2 喷气燃料油馏分的族分离和化合物的定性

2.2.1 族分离特性

按照“ 1.3 ”节的条件进行分析,得到了烷烃、烯烃、一环芳烃和二环芳烃混合标准物的全二维色谱图(见图 2)。

在 GC x GC 中,第一维(非极性柱)和第二维(极性柱)分别采用线性程序升温的方法进行分离,使二维色谱间的交叉信息减小,峰容量增大^[12]。样品在第一维柱上分离后,共流出组分进入第二维柱进行进一步的分离,使得样品组分间的叠加峰大大减少。正因为如此,GC x GC 法解决了传统的一维色谱分析方法(ASTM D5580)在对溶剂油分析中出现的芳烃物质不能完全被分离、或与非芳烃类物质共流出的问题。

2.2.2 化合物的定性依据——二维保留指数

一维色谱分析化合物时仅依据 X 轴,也就是物质在单一柱系统上的保留时间定性,而一维色谱的峰容量较小,某些组分会有共流出现象,使得组分峰之间容易产生重叠,给组分分离及定性带来许多困难。在 GC x GC 分析中,样品中的组分分别按照沸点和极性的不同在空间中分离,组分的位置由 X 轴和 Y 轴同时来确定,峰强度则由峰高来确定,这样

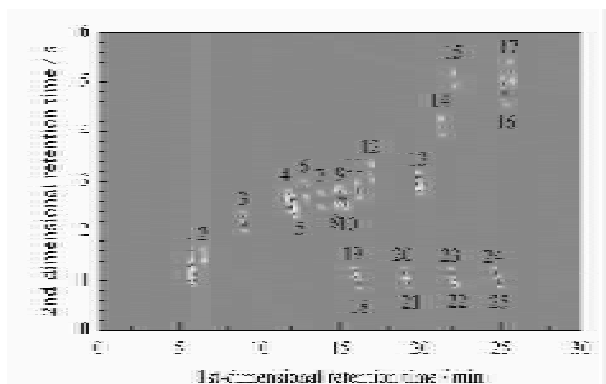


图 2 标准物质混合物的全二维气相色谱定性谱图

Fig.2 Chromatogram of a mixture of standard compounds by GC x GC method

1. chloroform ;2. benzene ;3. toluene ;4. ethyl benzene ;5. o-xylene and p-xylene ;6. m-xylene ;7. propyl benzene ;8. iso-propyl benzene ;9. 2-ethyl toluene ;10. 1,2,4-trimethyl benzene ;11. 1,3,5-trimethyl benzene ;12. 1,2,3-trimethyl benzene ;13. 1,2,4,5-tetramethyl benzene ;14. 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene ;15. naphthalene ;16. 1-methyl naphthalene ;17. 2-methyl naphthalene ;18. 1-decene ;19. decane ;20. 1-undecene ;21. undecane ;22. 1-dodecene ;23. dodecane ;24. 1-tridecene ;25. tridecane.

使物质的定性更加可靠,而且随着峰容量的增加,峰的重叠大大减少。按色谱条件对图 2 中的已知标准物质重复测定 6 次,标准物质在 GC x GC 分离空间的相对位置由第一维的保留时间(min)和第二维的保留时间(s)确定。6 次平行测定标准物质在第一维柱保留时间的相对标准偏差(RSD) ≤ 0.93% ,在第二维柱上保留时间的 RSD ≤ 4.25% 。结果表明,用 GC x GC 法测定的二维保留值的精密度能够满足样品定性的要求,且使复杂样品的特征化合物和不同极性族分布的定性更加简单可靠。同时,从二维谱图也可以直观地了解到被测物质的基本组成。

2.3 轻质石油馏分中组分的定量

2.3.1 标准曲线的线性关系和组分的定量

在一维色谱分析中,组分的响应值与峰面积成正比,而在全二维色谱分析中,组分的响应以峰体积计,含量与峰体积成正比。用十二烯、正十三烷、邻二甲苯、正丙苯、1,2,4-三甲苯、1-甲基萘和乙苯配制含量为 0.003% ~ 1% (质量分数)的标准溶液,在选定的色谱条件下测定,各标准物质工作曲线的斜率分别为 0.001 00 ,0.000 98 ,0.000 98 ,0.000 98 ,0.001 00 ,0.000 98 ,0.000 95 ,表明各族化合物的响应因子基本一致(见图 3),而且线性相关系数均大于 0.998 0 ,表明对于轻质石油馏分的各族化合物能够使用峰体积归一化法来进行定量测定。

2.3.2 加标回收试验

分别用十烯、正十一烷、乙苯、邻二甲苯、正丙苯、1,2,3-三甲苯和 1-甲基萘 7 种化合物代表不同

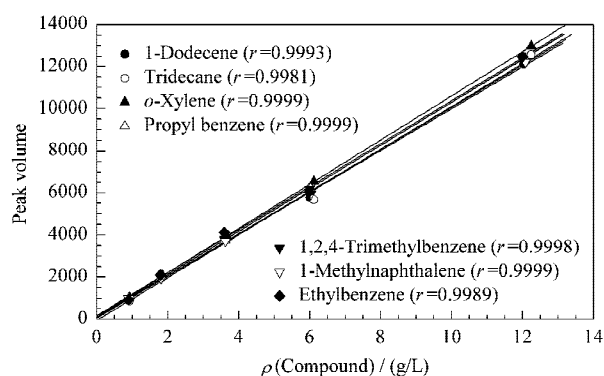


图 3 标准物质的浓度与响应的相关性

Fig.3 Plots of response to concentration for standard compounds

类别的物质,将其配制成不同浓度的系列标准溶液做回收率试验,所得结果列于表 1。从表 1 中可以看到这 7 种物质在 0.9 ~ 12.4 g/L 添加水平下的回收率为 89.5% ~ 106.1%。

2.3.3 喷气燃料油及溶剂油中组分含量的测定

在“1.3”节色谱条件下对油漆工业用溶剂油和 3[#]喷气燃料油进行测定。从测定结果(见表 2)可看出,通过全二维气相色谱法测定轻质石油馏分,不仅能获得所需要测定的总芳烃含量和萘烃的含量,而且能获得其他一些组分的含量。此外,还能结合其测定得到的二维谱图(如图 2)直观地了解所测样

品的基本组成信息,以及不同样品间的各族分布差异,特别是芳烃及萘烃的分布差异。

表 1 方法的加标回收率测定结果

Table 1 Recoveries for standard compounds

Compound	Added/ (g/L)	Found/ (g/L)	Recovery/ %
Decene	0.901	0.858	95.2
	3.604	3.224	89.5
	12.012	12.322	102.6
Endecane	0.905	0.861	95.1
	3.622	3.579	98.8
	12.072	12.808	106.1
Ethyl benzene	0.919	0.929	101.1
	3.674	3.543	96.4
	12.248	11.824	96.5
o-Xylene	0.904	0.894	98.9
	3.617	3.462	95.7
	12.056	12.156	100.8
Propyl benzene	0.901	0.894	99.2
	3.604	3.425	95.0
	12.012	11.552	96.2
1,2,3-Trimethyl benzene	0.924	0.872	94.3
	3.697	3.346	90.5
	12.324	12.088	98.1
1-Methyl naphthalene	0.900	0.947	105.2
	3.601	3.729	103.6
	12.004	12.097	100.8

表 2 样品中组分含量的测定

Table 2 Contents of compounds in samples

Compound	Mineral solvents for paint industry			3 [#] Jet fuel			%
	222 [#]	225 [#]	228 [#]	706 [#]	701 [#]	707 [#]	
Benzene				0.024	0.027	0.026	
Toluene	0.129	0.106	0.121	0.130	0.131	0.126	
Ethylbenzene	0.065	0.077	0.077	0.067	0.077	0.041	
o-Xylene	0.249	0.241	0.233	0.220	0.226	0.202	
m/p-Xylene	0.545	0.512	0.491	0.465	0.453	0.461	
Propyl benzene	0.076	0.074	0.072	0.063	0.066	0.058	
iso-Propyl benzene	0.135	0.134	0.129	0.127	0.138	0.107	
1-Ethyl-2-methyl benzene	0.537	0.590	0.596	0.551	0.591	0.392	
1,2,4-Trimethyl benzene	0.715	0.645	0.614	0.524	0.548	0.364	
1,3,5-Trimethyl benzene	1.604	1.578	1.567	1.252	1.278	1.241	
1,2,3-Trimethyl benzene	0.790	0.778	0.778	0.606	0.595	0.617	
1,2,3,4-Tetrahydro naphthalene	0.138	0.140	0.139	0.135	0.125	0.165	
Naphthalene	0.322	0.316	0.332	0.225	0.219	0.231	
2-Methyl naphthalene	0.362	0.356	0.381	0.251	0.237	0.281	
1-Methyl naphthalene	0.197	0.194	0.208	0.155	0.136	0.162	
Total aromatics	17.324	16.366	17.161	13.840	13.929	13.797	
Total naphthalenes				0.694	0.639	0.754	

2.3.4 GC × GC 法与其他方法定量结果的比较

用全二维气相色谱法对橡胶工业用溶剂油、油漆工业用溶剂油和 3[#]喷气燃料油的总芳烃含量以及 3[#]喷气燃料油的总萘含量进行了测定,并将测定结果与现行标准方法的测定结果进行比较。橡胶工

业用溶剂油中的芳烃仅为苯和甲苯,一般情况下采用一维色谱法(ASTM D5580)就能得到准确的测定结果,因而两种方法测定结果的相对平均偏差(RAD)小于 0.61%。但油漆工业用溶剂油中的芳烃组分比橡胶工业用溶剂油复杂得多,采用一维色

谱法测定时芳烃组分因与非芳烃组分共流出而检测不到,因而两种方法的测定结果产生较大的差异,其 RAD 小于 3.68%。喷气燃料油中总芳烃的 GC × GC 法测定结果与荧光指示剂吸附法(GB/T

11132)测定结果的 RAD 小于 6.62%;喷气燃料油中萘系物的 GC × GC 法测定结果与紫外分光光度法(ASTM D1840)测定结果的 RAD 小于 4.48%,结果见表 3。

表 3 采用不同方法测定样品的结果对比

Sample	Component	GC × GC	ASTM D5580	GB/T11132	ASTM D1840	RAD *
Mineral solvents for rubber industry 1 [#]	total aromatics	0.35	0.35			0.57
Mineral solvents for rubber industry 2 [#]	total aromatics	0.76	0.76			0.07
Mineral solvents for rubber industry 3 [#]	total aromatics	0.63	0.66			0.61
Mineral solvents for paint industry 1 [#]	total aromatics	14.52	13.49			3.68
Mineral solvents for paint industry 2 [#]	total aromatics	19.00	18.86			0.37
Mineral solvents for paint industry 3 [#]	total aromatics	19.24	19.68			1.13
3 [#] Jet fuel 701 [#]	total aromatics	13.93		12.20		6.62
	total naphthalenes	0.64			0.58	4.84
3 [#] Jet fuel 706 [#]	total aromatics	13.84		12.43		5.37
	total naphthalenes	0.69			0.64	4.05

* RAD : the relative average deviation between the two methods.

2.3.5 重复性

在“1.3”节分析条件下对油漆工业用溶剂油进行 9 次重复测定,单组分重复测定值的相对标准偏差(RSD) ≤ 5.8%,而总芳烃的重复测定值的 RSD 仅为 1.0%,可见全二维气相色谱法能够满足测定的重复性要求。

3 结论

使用两种完全不同的色谱柱和线性程序升温,减少了两维的相关性,实现了 GC × GC 的正交分离。GC × GC 通过二维保留指数定性,使得定性结果更加可靠;试验结果表明:GC × GC 方法能通过一次实验完成轻质石油馏分样品中化合物的族分离、定性和定量,且操作简单,分析快速,实验的精密度和准确性能满足样品的测定要求;GC × GC 分析时样品不需进行预处理;一次进样能完成两个或几个分析方法才能完成的分析工作。

用 GC × GC 法测定样品所获得的二维谱图能提供各组分分子沸点和极性信息,并且初步直观地

反映样品的基本组成,峰的识别也比一维谱图简单。

参考文献:

- [1] GB/T 11132
- [2] ASTM D1840
- [3] GB/T 11128
- [4] ASTM D5580
- [5] Bushey M M, Jorgenson J W. Anal Chem, 1990, 62(2): 161
- [6] Phillips J B, Xu Z. J Chromatogr A, 1995, 703(1/2): 327
- [7] Frisinger G S, Gaines R B, Ledford E B. J High Resol Chromatogr, 1999, 22(4): 195
- [8] Gaines R B, Frisinger G S, Hendreck-Smith M S, Stuart J D. Environ Sci Technol, 1999, 33(12): 2106
- [9] Frisinger G S, Gaines R B. J Sep Sci, 2001, 24(2): 97
- [10] Hua Ruixiang, Ruan Chunhai, Wang Jinghua, Lu Xin, Liu Jun, Xiao Ke, Kong Hongwei, Xu Guowang. Acta Chimica Sinica (花瑞香,阮春海,王京华,路鑫,刘军,肖珂,孔宏伟,许国旺. 化学学报), 2002, 60(12): 2185
- [11] Phillips J B, Beens J. J Chromatogr A, 1999, 856: 331
- [12] Hua Ruixiang. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences (花瑞香. [博士学位论文]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所), 2005