

加氢尾油中多环芳烃存在形态及其含量的 GC-MS 分析

程国鹏

(金陵石化公司炼油厂 南京 210033)

摘要 本文利用 GC-MS 法对加氢尾油中芳烃的存在形态进行了研究, 并进行了定量分析。结果表明, 利用 GC-MS 法对加氢尾油中多环芳烃进行分析, 具有选择性高, 响应呈线性, 芳烃组分信号不受烷烃干扰, 分析时间短和精密度好等优点。

关键词 加氢尾油 多环芳烃 GC-MS 分析

1 前言

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 简称 PAH) 主要存在于重质油品中。在石油加工过程中, PAH 主要是由于低分子量的烃类在不完全燃烧和热解过程中形成的, 在此过程中低分子量烃中的氢优先起反应形成水, 剩余的碳在不足的氧化剂存在下自相结合形成环状乃至稠环状的 PAH。PAH 浓缩芳香环体系是热力学上氢不足、碳富余的情况下形成的产物。在加工重质馏分油过程中, 沉淀趋向较大的 PAH, 它不仅会沉积于管、器的内壁, 严重地造成堵塞, 而且会积结于催化剂的内外表面, 导致催化剂过早失活。

加氢尾油是生产凡士林的主要原料, 馏分主要分布在 350~525℃ 之间, 普通气相色谱法很难保证重组分在最高柱使用温度下完全流出色谱柱。在 GC-MS 的高真空 ($10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torr) 状态下, 采用离子选择扫描 (SIM) 模式, 在某一固定的保留时间区域内, 选择具有相同分子量的 PAH 特征离子进行扫描, 可以排除烷烃类的干扰, 实现对加氢尾油中 PAH 形态及其含量的分析。

2 试验条件

2.1 仪器

HP 6890/5973 GC-MSD 色谱-质谱联用仪; HP-5MS, 30m × 0.25mm × 0.25μm 毛细色谱柱; 1μl 微量进样器等。

2.2 色谱条件

进样口温度 250℃, 压力 8psi, 恒流操作, 分流比 25:1。色谱柱压力 8psi, 流量 0.8ml/min,

平均线速度 37cm/min。柱温 50℃ 下保持 4min, 以 5℃/min 的速率升至 100℃, 再以 10℃/min 的速率升至 260℃, 保持 50min。载气为氦气。进样量为 1μl。

2.3 质谱条件

电离源为 EI 源, 电子能量 70eV; 质量扫描范围 10~600amu; 倍增器电压 1500V; 离子源温度 230℃; 四极杆温度 150℃。

3 加氢尾油中 PAH 形态的分析

3.1 定性分析

利用柱层析法将加氢尾油分离为饱和烃、芳烃、胶质等组分。其中的芳烃组分在上述条件下进行 GC-MS 分析, 总离子流色谱图 (TIC) 如图 1 所示。图中 28.88~29.41min 之间的几个峰为一组, 该组峰的质谱图几乎一致, 分子离子为 216amu, 定性结果为甲基苊类同分异构体。由于缺乏甲基苊类标样及其各同分异构体的物性数据, 无法对其一一指认, 仅以具有相同的分子量这一特征对该组峰进行化合物类属定性及定量 (下同)。29.85~30.85min 之间的若干个峰为一组, 其共同特征是分子离子峰均为 230amu, 归类为二甲基苊类。30.98~32.40min 之间的若干个峰为一组, 分子离子峰均为 244amu, 归类为三甲基苊类。以上这三组峰可以看作是同系物, 在组成上分别相差一个 CH₂ 基团。32.40~35.60min 之间的几个峰, 分子离子峰均为 256amu, 为二甲基苯并蒽 (菲) 类。41.70min 处有一个分子量为 280 的化合物, 为 5, 6, 12, 13-四氢化二苯并 [a, h] 蒽。44.40min 处有一个分子量为 278 的化合物, 为并五苯。46.40~49.20min 之间有两个分子量为 276 的化合物, 为

苯并 [ghi] 苊类。在 32.40 ~ 35.60min 之间有几个形状不太规则的峰, 主要为三甲苯基蒽、菲并菲及苯并 [1, 2-b; 3, 4-b'] 双 [1] 苯并噻吩化合物。在保留时间为 68.50min 处, 有一个绝对含量的化合物存在, 分子量为 300, 其组成为 $C_{24}H_{12}$, 定性结果为晕苯。加氢尾油中 PAH 形态分析结果见表 1。

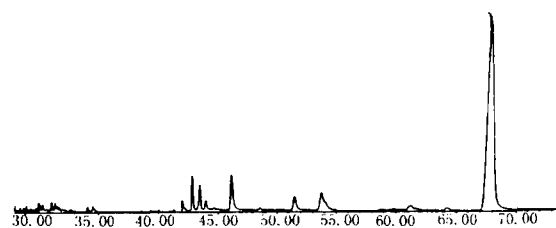


图 1 加氢尾油中 PAHs 的总离子色谱图 (TIC)

表 1 加氢尾油中 PAH 形态分析结果

分子式	化合物形态	结构式 (示意)	分子式	化合物形态	结构式 (示意)
$C_{17}H_{12}$	甲基苊类		$C_{22}H_{14}$	并五苯类	
$C_{18}H_{14}$	二甲基苊类		$C_{22}H_{12}$	苯并 [ghi] 苊类	
$C_{19}H_{16}$	三甲苊类		$C_{18}H_{10}S_2$	苯并 [1, 2-b; 3, 4-b'] 双 [1] 苯并噻吩类	
$C_{20}H_{16}$	二甲基苯并蒽 (菲) 类		$C_{26}H_{16}$	菲并菲类	
$C_{22}H_{16}$	5, 6-二氢化苯并 [a, h] 蒽类		$C_{21}H_{21}P$	三甲苯基蒽类	
$C_{22}H_{18}$	5, 6, 12, 13-四氢化苯并 [a, h] 蒽类		$C_{24}H_{12}$	晕苯	

3.2 定量分析

3.2.1 晕苯浓度校准曲线的建立

由于缺乏定量所用市售标样, 我们采用经薄层析法提纯的晕苯作为外标样品 (其纯度达 95% 以上)。配制浓度为 $50\mu\text{g/ml}$ 、 $100\mu\text{g/ml}$ 、 $150\mu\text{g/ml}$ 、 $200\mu\text{g/ml}$ 四个标准样品, 溶剂为苯。在上述的仪器条件下分别分析上述标样, 得出仪器响应值 R (峰面积, 其值由仪器给出) 与晕苯含量 a ($\mu\text{g/ml}$) 的函数关系式: $R = 357a^2 + 4350a$, 曲线拟合相关系数 $r = 0.9985$ 。

3.3.2 定量分析

在 EI 源中, 多环芳烃丰度最强的离子为其分子离子 (M^+), 因此在分析多环芳烃时, 将每组分的分子离子峰设定为待扫描离子, 可以提高定量分析的精度。选择合适的保留时间区域, 将具有共同分子离子峰的一组 TIC 色谱峰置于同一扫描时间区域内, 建立相应的离子选择扫描方法进行定量分析。

称取 0.1 ~ 0.2g 加氢尾油 (精确至 0.0001g) 于 50ml 容量瓶中。加入适量苯使油样充分溶解,

再用苯定容至刻度（此操作在通风橱中进行）。在 SIM 条件下进样分析，进样量与分析晕苯标准溶液时相同，为 $1\mu\text{l}$ 。分析结束后，所配制加氢尾油中晕苯的浓度按上述建立的浓度校准曲线由仪器直接给出 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)。再以晕苯为标样，按外标法计算其它各组具有相同分子量的 PAH 的浓度。求得待测加氢尾油溶液中 PAH 的总浓度后，再换算为加氢尾油中多环芳烃的重量百分含量 (%)。

4 讨论

4.1 方法的精密度

配制 5 个加氢尾油待测液（按 $0.1 \sim 0.2\text{g}/50\text{ml}$ 苯配制）。分别测定其中的 PAH 含量，并计算出精密度，结果见表 2。

4.2 方法的准确度

利用柱层析法分析加氢尾油中的四组成（饱和烃、芳烃、胶质和沥青质）含量，平行测定 6 次，平均值如下：饱和烃为 99.38%，芳烃为 0.38%，胶质为 0.16%，沥青质为 0.08%。其中的芳烃含量与利用 GC-MS 法测得的 PAH 总含量 (0.36%) 相比，相差 4~5%。由此可见，利用 GC-MS 法测定加氢尾油中多环芳烃含量的准确度较好。该方法的最低检出限量为 0.1%。

加氢尾油在存放过程中，其中的沥青质、胶质以及稠环芳烃会缓慢聚积成棕褐色颗粒状物质分布于凝固相中，在 100°C 左右融化时，这些颗粒状物质不会溶解，会缓慢沉积下来。因此在实际分析过程中，应尽快处理样品，否则将会使取样不均匀，造成误差。

表 2 方法的精密度

M_{PAH}	测定均值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	相对标准偏差 (%)
216	36.60	2.23	6.1
230	42.88	1.24	2.9
244	18.02	1.06	5.9
256	40.28	1.64	3.5
280	11.95	0.64	5.4
282	290.68	4.65	1.6
278	26.44	0.66	2.5
276	332.73	3.77	1.1
290	225.59	1.50	0.7
328	15.50	0.50	3.3
304	11.28	0.64	5.6
300	2579.17	15.60	0.6
C.总	3637.13	14.66	0.4

4.3 结论

加氢尾油中的多环芳烃从碳数分布上看主要为 $C_{17} \sim C_{24}$ ；从环数上看主要为四环至七环，其中以对称性较高的稠环芳烃，如晕苯（图 1 所示）为主要存在形式。加氢尾油中多环芳烃含量约为 0.36%，其中晕苯占 70% 左右。

参考文献

1. 江涛，填充毛细管液相色谱—高温气相色谱在线联用方法研究及其应用，中科院大连化物所博士学位论文，1998.12
2. 北京理化分析测试技术学会质谱学会，GC-MS 应用技术，1996.6. 北京

Analysis of forms polycyclic aromatic hydrocarbons in residual oil from hydrocracking unit by GC-MS

Cheng Guopeng

(Jinling Petrochemical Corporation's Refinery Nanjing 210033)

Abstract The forms of polycyclic aromatic hydrocarbons in residual oil from hydrocracking unit were studied and quantitatively analysed by gas chromatography combined with mass spectrometry in this paper (GC-MS). The results showed that the GC-MS had the advantages of high selectivity, rapid analysis, high precision, good linear response, and low interference on PAH signals, etc.

Key words residual oil PHA GC-MS analysis