

汽油中的PONA分析

GC-024

摘要：本文建立了用GC-2010分析汽油、石脑油、重整汽油、催化裂化汽油中烷烃、环烷烃、烯烃、芳香烃的分析方法。该方法满足JIS K2536-2和ASTM-D6730-01要求，具有重现性好，定性准确，自动化程度高等优点。

关键词：PONA GC-2010 汽油

由于气相色谱仪的分离和定量能力以及出色的性价比，从石油勘探、石油加工研究到生产控制和产品质量把关等都有广泛的应用。目前，对于石脑油、汽油、重整汽油、催化裂化汽油中的全组分分析(烷烃、环烷烃、烯烃、芳香烃及其他组分)，主要用气相色谱仪器进行分析。GC-2010具有超高精度的流量控制技术，使用低温附属装置(CRG-2010)，确保了保留时间的重现性，并用PONA-solution进行定性鉴定，确保了样品的准确性。本文建立了用Rtx-5作预柱、Rtx-1主分析柱分析汽油中全组分的新方法。

实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：岛津GC-2010

试剂：PONA标样(TCI)；乙醇；正戊烷；t-丁醇；2-甲基-2-丁烯；2,3-二甲基丁烷；MTBE，正己烷；1-甲基环戊烯；苯；环己烷；3-乙基戊烷；1,2t-二甲基环戊烷；正庚烷；2,3,3-三甲基戊烷；甲苯；正辛烷；乙基苯；p-二甲苯；2,3-二甲基庚烷；1-甲基-2-乙基苯；正壬烷；5-甲基壬烷；1-甲基-2-乙基苯；正癸烷；正十一烷；1,2,3,4-四甲基苯；萘；正十二烷；1-甲基萘；正十三烷等。

定性标准溶液的配制：准确称取标准品，配置成质量百分含量，放置于4℃冰箱中避光保存，如表1所示。

表1 定性标样百分含量

Compound	Percent(%)
Ethanol	8.00
n-pentane	2.00
t-butanol	0.50
2-methylbutene-2	2.50
2,3-dimethylbutane	0.50
Methyl-t-butyl ether	10.00
n-hexane	2.00
1-methylcyclopentene	0.50
Benzene	1.00
Cyclohexane	28.90
3-ethylpentane	0.20
1,2t-dimethylcyclopentane	0.50
n-heptane	2.00
2,3,3-trimethylpentane	0.50
Toluene	7.00
n-octane	2.00
Ethylbenzene	25.00
p-xylene	1.00
2,3-dimethylheptane	0.20
n-nonane	2.00
5-methylnonane	0.20
1-methyl-2-ethylbenzene	0.50
n-decane	1.00
n-undecane	0.50
1,2,3,5-tetramethylbenzene	0.25
Naphthalene	0.50
n-dodecane	0.25
1-methylnaphthalene	0.25
1-methylnaphthalene	0.25
n-tridecane	0.25

1.2 分析条件

色谱柱: Rtx-1, 100 m×0.25 mm×0.5 μm
 预柱: Rtx-5, 2 m×0.25 mm×1 μm
 进样口温度: 300°C
 检测器温度: 250°C
 柱温程序: 5°C(10 min) 5°C/min 50°C(46 min)
 1.6°C/min 200°C(5 min)
 柱压: 295 kPa(恒压方式)
 分流比: 200:1
 进样量: 0.5 μL

分析结果

2.1 甲醇峰的确证

分析条件:

进样量0.1 μL, 分流比200:1, 其他条件同1.2。用2,2,2-三甲基戊烷作溶剂, 配置0.1%(wt/wt)甲醇溶液检测甲醇峰。峰形常脱尾, 有时候检测不到峰。此时, 在200°C下老化1 h, 再次进行分析, 如果仍不能检测到峰, 则更换色谱柱。下图为甲醇的色谱图。

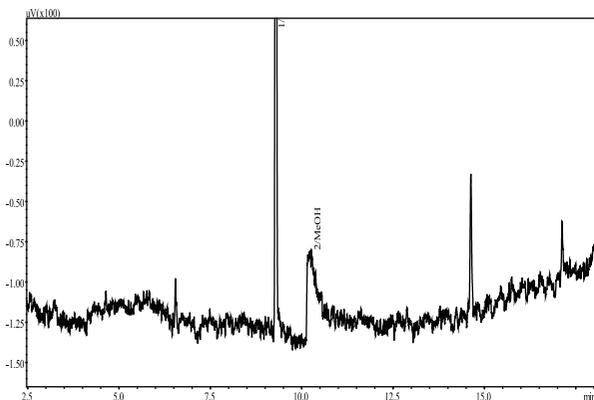


图1 甲醇峰的色谱图

2.2 色谱柱性能确认

分析条件:

柱箱温度35°C恒温, 其他条件同1.2。

配置含n-戊烷2wt%, 1MCyC5=0.5WT%, 苯1%的溶液。进样分析, 确定n-戊烷的保留系数(K)在0.44以上, 理论塔板数在400000以上; 苯的分离度在1.4以上。图2为分析的色谱图。

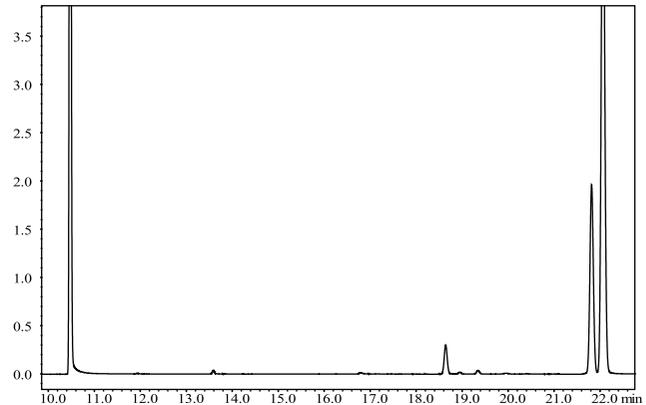


图2 色谱性能确认色谱图

2.3 分离线形确认

分析条件:

色谱柱温度: 5°C 5°C/min 200°C

进样量: 0.1 μL, 0.2 μL, 0.5 μL

分流比: 1:100, 1:150, 1:200

进样口温度: 250°C, 300°C

配置含n-戊烷5wt%, n-十一烷5wt%, 2,2,4-三甲基戊烷90wt%溶液。逐渐改变进样量、分流比、进样口温度, 找到相对误差在3%以下的组合, 如表2所示。

表2 线形结果

Condition			Relative error %		
Inj	Samp	Split	C5	i-C8	C11
300°	0.5μL	200:1	1.573	1.251	1.425
300°	0.5μL	150:1	0.556	1.252	2.508

根据上述线形确认的分析条件(同1.2), 进样分析定性标样, 如图3所示。通过改变色谱柱升温条件, 确认以下物质分离: 甲醇和异丁烷, 1-丁烯及异丁烯; 乙醇和3-甲基-1-丁烯; t-丁醇在c-2-戊烯和2-甲基-2-丁烯之间; MTBE在2,3-二甲基丁烷和2-甲基戊烷之间; ETBE和3,3-二甲基-1-戊烯; 1-甲基环戊烯和苯; P-二甲苯和2,3-二甲基庚烷; 5-甲基壬烷和1,2-甲基乙基苯; 1-甲基萘和n-十三烷。

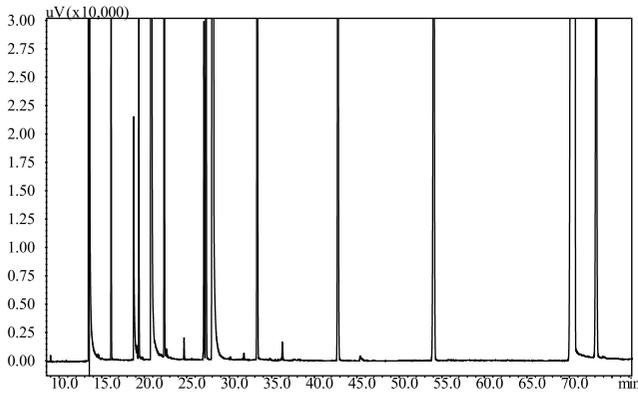


图3-1 定性标样色谱图

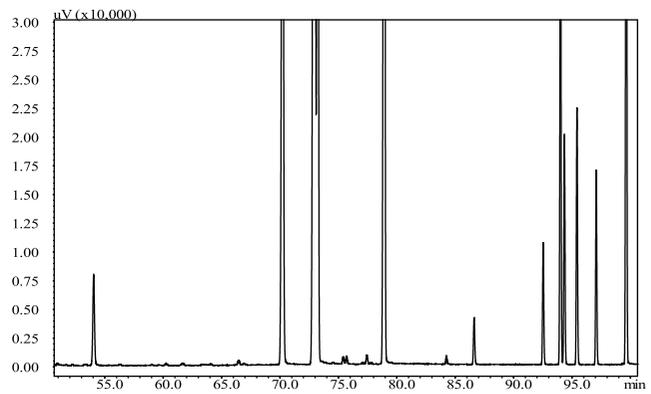


图4-2 PONA标准色谱图

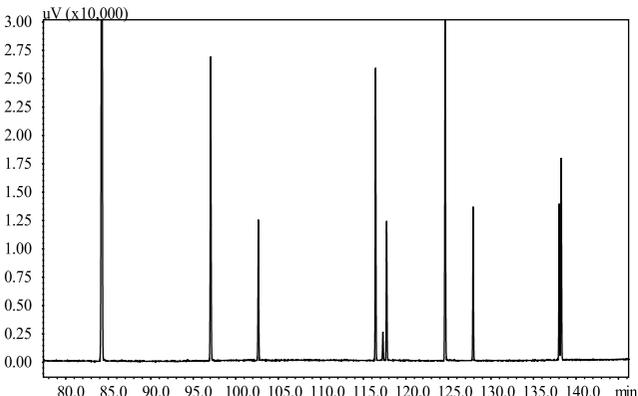


图3-2 定性标样色谱图

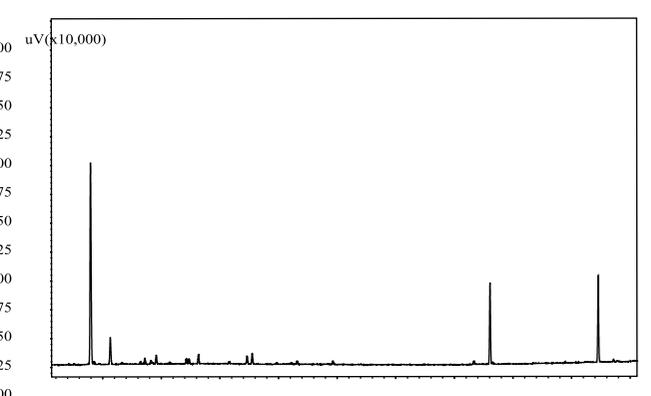


图4-3 PONA标准色谱图

2.4 PONA分析

通过以上分析，确定好色谱柱的性能，找到最佳分析条件(如1.2所示)，进行PONA分析，得到如图4所示。用PONA-Solution软件进行标定，标定出99.7%的色谱峰面积，检出结果与标准数据相符合，如表3所示。

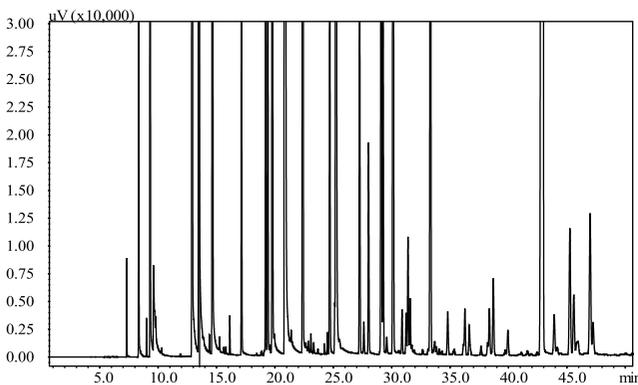


图4-1 PONA标准色谱图

表3 线形结果

名称	标准值	测定值
P	42%	41.89%
N	2.20%	2.22%
O	0.40%	0.43%
A	37.60%	36.14%
E	17.80%	18.01%

结论

本文建立了用GC-2010分析汽油中PONA的方法，该方法重现性好，结果准确，适合于汽油中全组分分析。