

气相色谱 - 真空紫外检测器 (GC-VUV) 分析成品汽油中的 PIONA 组成

GC-151

摘要： 本文建立了气相色谱真空紫外光谱检测器测定成品汽油中烃类全组分及特定烃类和含氧化合物含量 (PIONA) 的分析方法。分析结果表明：33min 可完成成品汽油中烃类全组分 (PIONA) 的分析。结合 VUVision 软件中各族烃类都有特定的真空紫外吸收光谱及 VUVAnalyze 全自动数据处理软件中采用时间间隔解卷积方法有效分离共流出组分，结果可靠有效。重复实验 5 次，相对标准偏差均小于 1%，重复性良好。

关键词： 气相色谱仪 真空紫外检测器 汽油 PIONA

汽油馏分的烃类组成数据是石油炼制和加工工程中不可或缺的基础数据，也是评价汽油产品的重要指标。根据不同的工艺类型，可分为直馏汽油，重整汽油，催化裂化汽油，烷基化汽油，醚化汽油，成品汽油等，获知汽油馏分的组成是确定油产品加工方案的重要依据。汽油馏分是一种组成及其复杂的天然混合物体系，根据理论推算主要的烃类组分达几百个之多，如何准确分析，分离这些化合物，一直是分析化学界的难题。毛细管气相色谱法配合保留指数定性进行汽油中单体烃的测定法 (Detailed Hydrocarbon Analysis, 简称 DHA)，如 ASTM D5134, ASTM D6729, ASTM D6730, ASTM D6733 以及国内等效方法 SH/T0714，一

直在工艺控制分析中广泛使用。然而，PIONA 组分非常复杂，色谱柱分离得到的色谱结果不可避免地存在一些混峰，定性时难免有一定的误差，仅依靠比对标准物质的保留时间定性，使得对共流出组分定性困难，对色谱柱分离要求高，造成了分析时间长（一次分析约 2 小时），从而对最终计算结果增加了定量误差。

本文使用气相色谱仪 (GC-2030) 和真空紫外检测器 (VGA 101)，建立了汽油中 PIONA 组成的分析方法，利用独特的指纹光谱和保留时间定性，专业的软件对共流出组分使用解卷积功能，大大降低了对色谱分离的要求，缩短了分析时间，增加了最终计算结果的准确性。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：GC-2030 真空紫外检测器 VGA-101

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Rtx-1(30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：35°C (10 min)_7°C /min_200°C

色谱柱压力：78.8 kPa

色谱柱流量：1 ml/min

进样方式：分流进样 (分流比为 300:1)

进样量：1 μL

进样口温度：250°C

传输线温度：275°C

流路池温度：275°C

补充气压力：0.35 psi

光谱采集范围：125-430 nm

光谱采集频率：4 Hz

结果讨论

2.1 色谱与光谱图

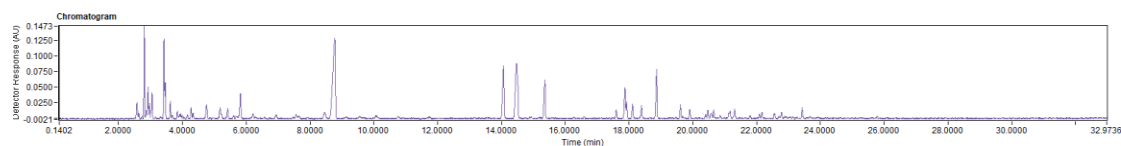


图 1 成品汽油 95# 典型色谱图

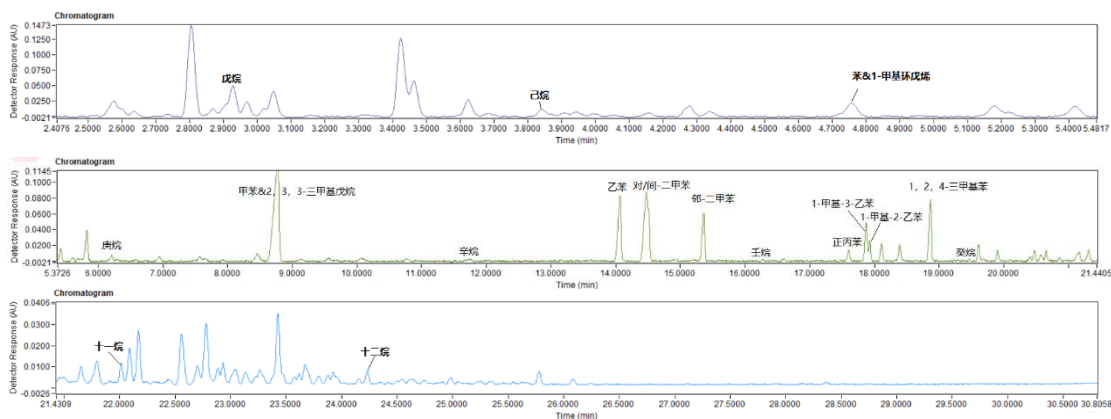


图 2 成品汽油 95# 分段色谱图

图 3 从 VUVAnalyze 软件获得，绿色区域为特定时间原始吸收光谱图，蓝色区域为与其匹配的吸收光谱图，苯在 (125-160 nm 和 175-205 nm) 这两个吸收区间有良好的匹配度。结合 VUVision 软件的时间间隔卷解积分图可知苯与 1- 甲基环戊烯为共流出组分。

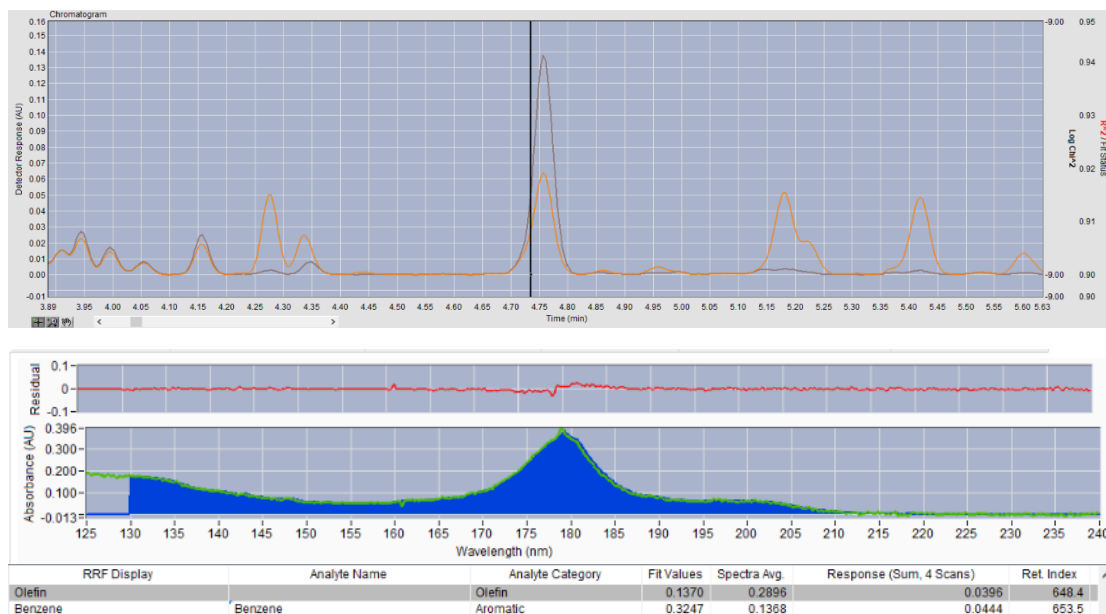


图 3 共流出组分苯和烯烃的色谱图和真空紫外光谱图

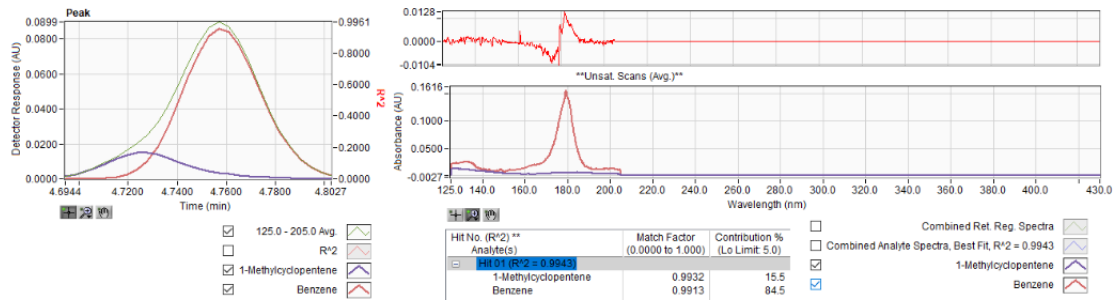


图 4 共流出组分苯和 1-甲基环戊烯的时间间隔卷解积图和真空紫外光谱图

图 5 从 VUVAnalyze 软件获得, 表明甲苯在 (125-160 nm 和 175-205 nm) 这两个吸收区间有良好的匹配度。结合 VUVision 软件的时间间隔卷解积图可知甲苯与 2, 3, 3- 三甲基戊烷为共流出组分。

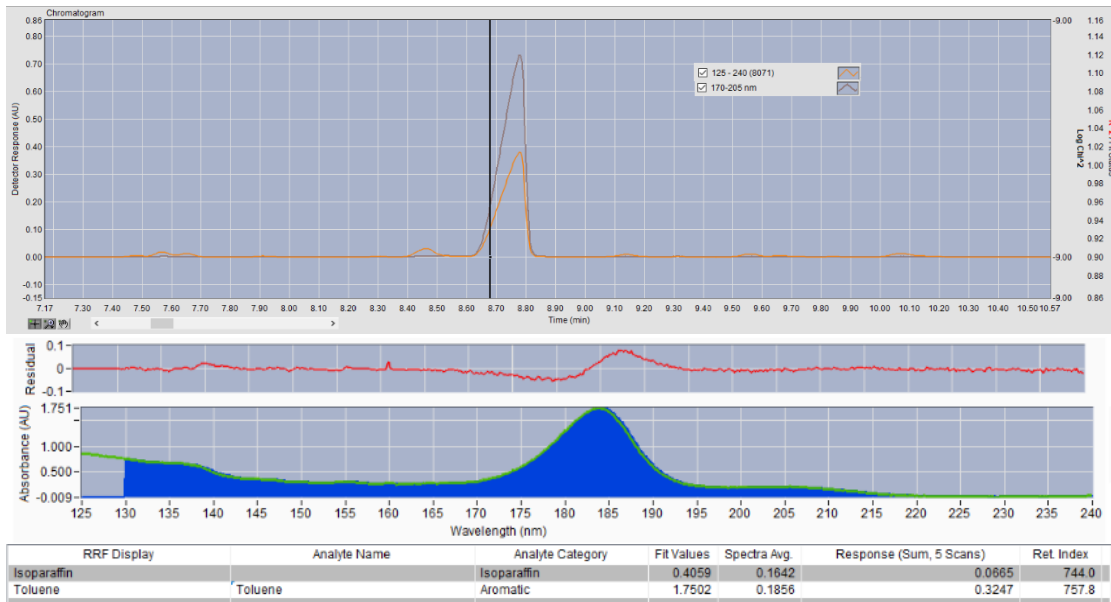


图 5 共流出组分甲苯和异构烷烃的色谱图和真空紫外光谱图

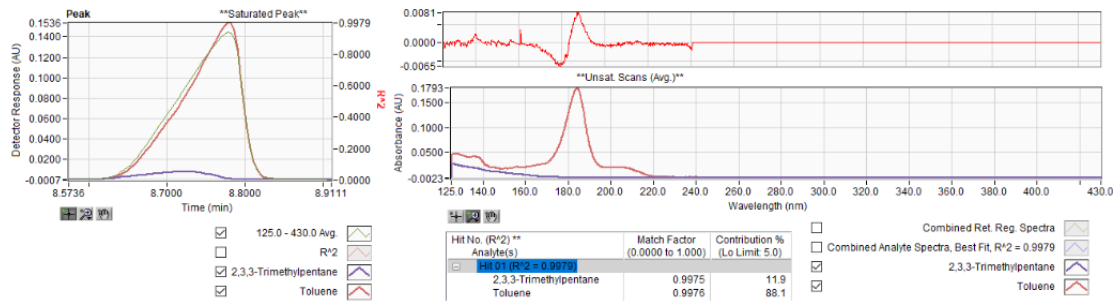


图 6 共流出组分甲苯和 2, 3, 3- 三甲基戊烷的时间间隔卷解积图和真空紫外光谱图

2.2 烃类组分覆盖谱图

根据 ASTM D8071 气相色谱真空紫外检测器测定汽车火花点火式发动机燃料中烃类全组分 (PIONA) 及指定烃类及含氧化合物的方法及参照 VUV Analyze 软件中提供的 D8071 谱库建议: 此方法适用于测定成品汽油为 6%-17% 烷烃, 24%-70% 支链烷烃, 0.1%-16% 烯烃, 1%-14% 环烷烃和 16%-58% 芳烃。对市售的 95# 汽油进行了分析测定。各烃类组分 (PIONA) 覆盖谱图见下图 7- 图 11, 质量分数, 体积分数, 及指定烃类及含氧化合物的含量见图 12- 图 13。

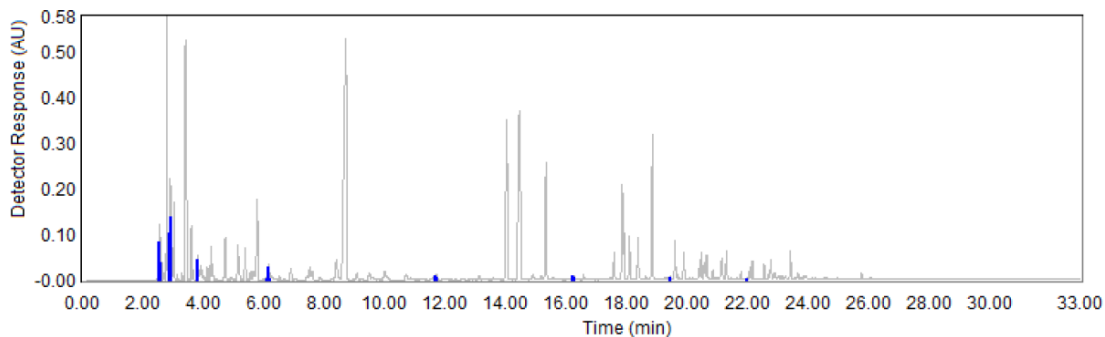


图 7 烷烃覆盖色谱图

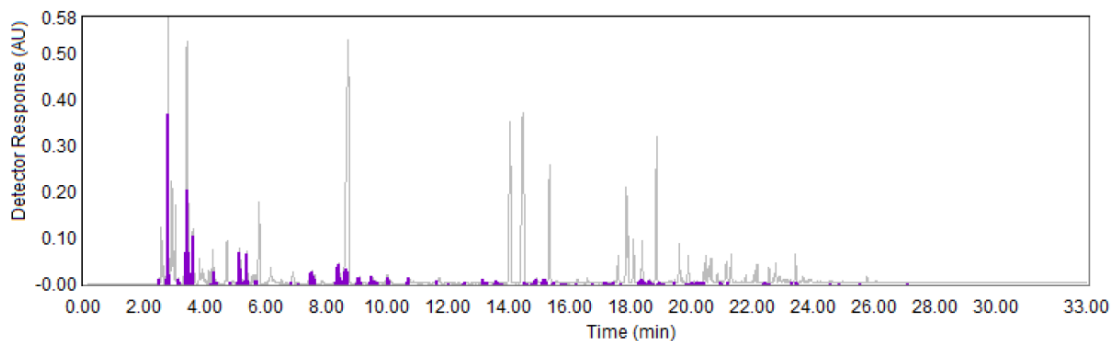


图 8 支链烷烃覆盖色谱图

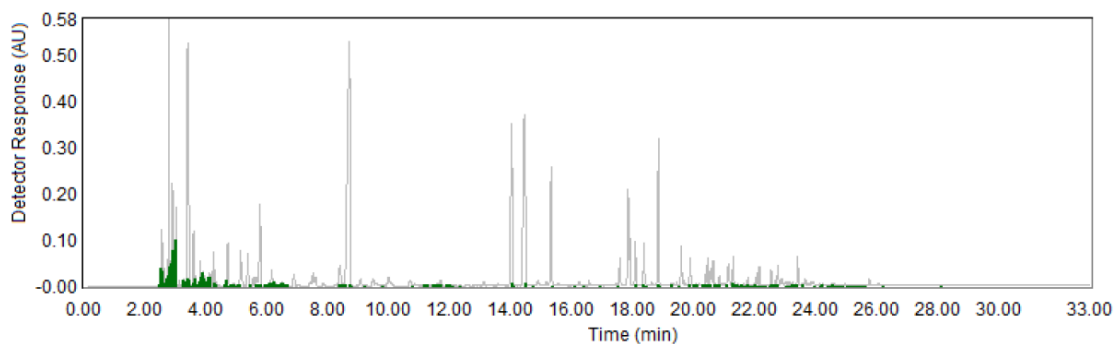


图 9 烯烃覆盖色谱图

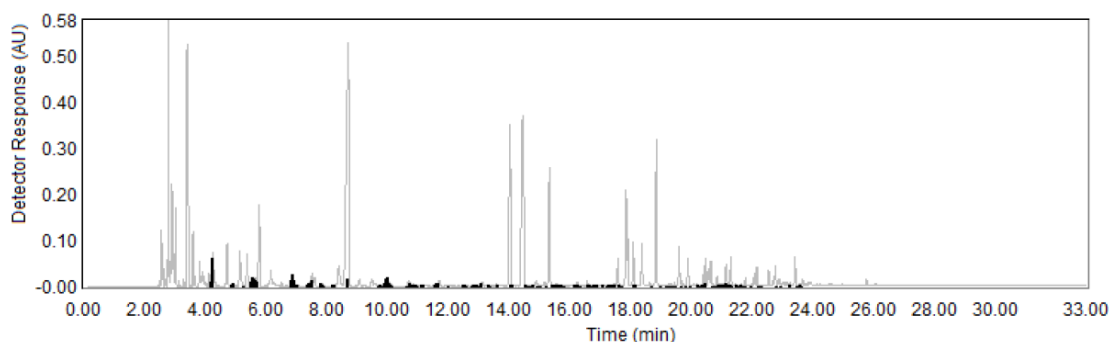


图 10 环烷烃覆盖色谱图

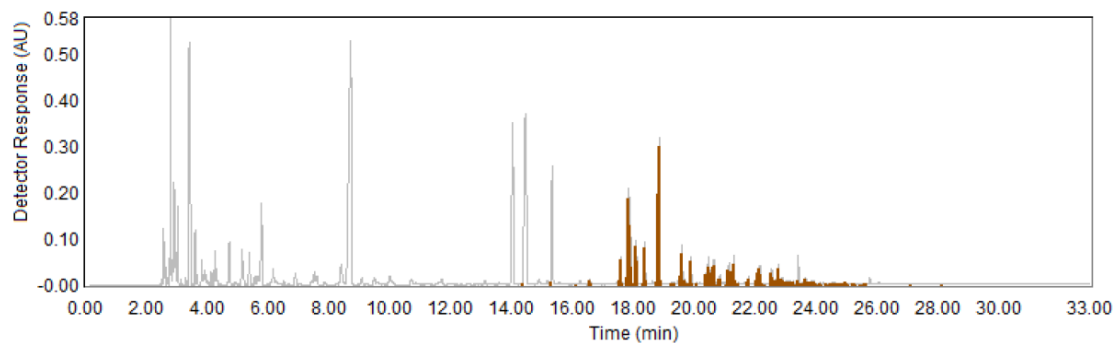


图 11 芳香烃覆盖色谱图

2.3 烃类组分 (PIONA) 的质量及体积分数

Mass %							Volume %						
C. No.	P	I	O	N	A	Total	C. No.	P	I	O	N	A	Total
C1							C1						
C2							C2						
C3							C3						
C4	1.263	0.174	1.209			2.646	C4	1.631	0.234	1.489			3.354
C5	2.984	8.046	4.426			15.456	C5	3.562	9.705	5.039			18.305
C6	0.831	6.912	2.437	1.574	0.670	12.425	C6	0.942	7.850	2.572	1.568	0.570	13.501
C7	0.799	4.691	1.044	2.366	10.379	19.279	C7	0.874	5.126	1.075	2.333	8.947	18.355
C8	0.282	10.503	0.390	2.180	13.944	27.300	C8	0.300	11.149	0.396	2.121	11.990	25.956
C9	0.192	1.836	0.119	0.772	8.799	11.719	C9	0.200	1.906	0.121	0.738	7.543	10.508
C10	0.105	0.756	0.478	0.470	4.595	6.404	C10	0.108	0.784	0.477	0.441	3.889	5.698
C11	0.085	0.299	0.322	0.790	1.772	3.267	C11	0.086	0.293	0.321	0.729	1.504	2.934
C12		0.135	0.088	0.045	0.352	0.621	C12		0.131	0.087	0.041	0.300	0.559
C13		0.017	0.003		0.057	0.076	C13		0.016	0.003		0.049	0.068
C14		0.006	0.006			0.011	C14		0.005	0.005			0.010
C15							C15						
C16							C16						
C17							C17						
C18							C18						
C19							C19						
Total	6.543	33.375	10.522	8.196	40.569		Total	7.703	37.198	11.584	7.971	34.791	

图 12 PIONA 质量及体积分数

Report Item	Category	Retention Time (min)	Mass %	Volume %
Methanol	Alcohol	-	-	-
Ethanol	Alcohol	2.769	0.795	0.753
Benzene	Aromatic	4.710	0.670	0.570
iso-octane	Isoparaffin	5.769	3.821	4.127
Toluene	Aromatic	8.690	10.379	8.947
Ethylbenzene	Aromatic	14.011	4.307	3.713
Naphthalene	Aromatic	23.390	0.331	0.241
Methylnaphthalenes	Aromatic	-	0.121	0.090
Xylenes	Aromatic	-	9.601	8.248

图 13 指定烃类及含氧化合物质量及体积分数

2.4 重复性

取 1 uL 成品汽油 95# 直接上机进行重复性测试, 5 次重复性小于 1%, 重复性良好, 具体结果见表 1 及表 2。

表 1 质量分数重复性

	P	I	O	N	A
质量分数 /%	6.543	33.3751	10.522	8.1963	40.5688
	6.6444	33.7779	10.0381	8.1723	40.6605
	6.6811	33.715	10.0254	8.2656	40.6142
	6.5333	33.5703	10.2871	8.4836	40.4582
	6.6127	33.7445	10.0267	8.3573	40.6228
RSD/(n=5,%)	0.0572	0.1487	0.1980	0.1141	0.0697

表 2 体积分数重复性

	P	I	O	N	A
体积分数 /%	7.703	37.1983	11.5839	7.9711	34.791
	7.8095	37.6159	11.1159	7.9659	34.8242
	7.8465	37.5471	11.0901	8.0554	34.7998
	7.6899	37.4039	11.3548	8.2399	34.6795
	7.7741	37.5855	11.1025	8.1362	34.7999
RSD/(n=5,%)	0.0603	0.1541	0.1938	0.1039	0.0509

■ 结论

本文建立了气相色谱紫外光谱检测器测定成品汽油中烃类全组分及特定烃类和含氧化合物含量 (PIONA) 的分析方法。分析结果表明, 参考 ASTM D8071, 33 min 可完成成品汽油中烃类全组分 (POINA) 的分析。结合 VUVision 软件中各族烃类都有特定的真空紫外吸收光谱及 VUVAnalyze 全自动数据处理软件中采用时间间隔解卷积方法有效分离共流出组分, 无需使用预柱对苯及 1- 甲基环戊烯进行预分离, 无需使用吸附阱, 依靠真空紫外特征吸收光谱及保留时间定性, 结果可靠有效。鉴于成品汽油暴露空气中的挥发性, 重复实验 3 次, 相对标准偏差均小于 1%, 重复性良好。本方法可应用于成品汽油中烃类全组分及特定烃类和含氧化合物含量 (PIONA) 的测定。

岛津应用云

