

毛细管气相色谱法测储罐成品油烃类族组成分析条件优化

雷苗苗（中国石油化工股份有限公司九江分公司，江西 九江 332004）

摘要：本文对分析储罐成品油烃类族组成的毛细管气相色谱方法中仪器参数、进样量、斜率灵敏度等因素进行探讨，并与荧光指示剂吸附法、多维气相色谱法进行比对，实验表明，优化后的方法达到较好的精密度与准确度。

关键词：储罐成品油；烃类族组成；PONA

0 前言

油品的烃类族组成是石油产品研究中不可缺少的参数之一^[1]。储罐成品油中烯烃、苯、芳烃含量是储罐成品油出厂的重要指标（GB/T22030^[2]、GB/T17930^[3]）。成品油馏分的准确性对于炼油生产过程的控制和成品油的调和有重要的影响。目前分析储罐成品油族组成主要有荧光指示剂吸附法（FIA）（GB/T11132）^[4]、多维气相色谱法（MGC）（SH/T0741）^[5]及毛细管气相色谱法（PONA）（SH/T0714）^[6]。

荧光指示剂吸附法与多维色谱法是成品油出厂标准方法：荧光法操作简单，适用于烯烃含量在4%～33%的成品油样品，但分析速度慢（一个样品需要1h）、分析成本高、重复性较差，不利于中控过程油品和储罐内成品油质量把关；多维气相色谱法适用于烯烃含量在5%～65%的样品，其分析时间短（一个样品需要12min），自动化程度高，人为误差小，重复性好，已被广泛推广。但上述两种方法均无法分析储罐成品油单体烃族组成，若想监控油品中异构烷烃的含量，对油品进行调和，则需要用到毛细管气相色谱法，毛细管气相色谱法的分析标准（SH/T0714）仅可用于烯烃含量小于2%的石脑油分析，通过色谱标准库的发展更新，目前已可以广泛应用于高含烯烃成品油的分析，但尚未做为出厂分析标准，只能用于内部监控或参照。本文探讨毛细管气相色谱法的分析条件，通过优化以提高分析效率，并对结果进行三种实验方法比对。

1 实验部分

1.1 实验原理

使用非极性高分离色谱柱，使试样得以分离，储罐内成品油组分基本按沸点出峰，将每一流出的色谱峰的保留指数与已知的保留指数表进行对照，并结合标准谱图以鉴别每个色谱峰，最后用面积归一化法和计算族组成。

1.2 仪器参数

仪器：Agilent 6850；标准图库处理软件：石油科学研究院 RIPP—GCAS V2.1；

检测器：类型：FID；温度：250° C；H₂：30ml/min，纯度为99.995%；空气：300 ml/min；尾吹气：N₂，30ml/min，纯度为99.995%；载气：N₂，纯度为99.995%；

色谱柱：50.0m×200μm×0.50μm,HP—PONA 键合甲基硅酮做固定相。

2 结果和讨论

2.1 仪器参数的改变

仪器原始分析方法要求初始温度只有30℃，在夏季，即使房间开空调控温，要达到可分析的初始温度30℃也需要很长时间，直接影响到下一个样品的分析。因此，尝试将仪器部分参数进行改变，以提高分析效率，见表1。

表1 仪器参数的设置

		原始方法	改进方法
进样口	温度，℃	230	250
	分流比	200:1	200:1
	分流流量，ml/min	71.2	61.4
升温程序	初始温度，℃	30	35
	初温停留时间，min	12	15
	升温速率，℃/min	2	2
	最终温度，℃	190	200
色谱柱	载气平均线速度，ml/sec	13	12
	柱流速，ml/min	0.4	0.3

表2 原始方法与改进方法分析结果比对

组成	储罐 1#			储罐 2#			储罐 3#		
	原始方法	改进方法	差值	原始方法	改进方法	差值	原始方法	改进方法	差值
正构烷烃, %	6.62	6.43	0.19	36.43	36.80	-0.37	4.81	4.79	0.02
异构烷烃, %	32.02	32.97	-0.95	33.71	33.56	0.15	16.5	16.19	0.31
烯烃, %	31.49	30.92	0.57	0.26	0.26	0.00	0.52	0.48	0.04
环烷烃, %	7.65	7.36	0.29	20.3	20.3	0.00	1.06	0.97	0.09
芳烃, %	21.67	21.67	0.00	9.06	8.94	0.12	76.86	77.25	-0.39

在改进方法的仪器条件下,对样品进行了测试,并与原始方法进行比对,测试结果见表2可知,改进方法所得的结果与原始方法所得结果差值很小,特别是分析烯烃含量较高的储罐1#时,两种方法烯烃含量也仅相差0.57%,可以满足实验需求。考虑到目前储罐成品油中重组分较多,为了更好的使组分得到分离,将最终温度提高10℃,分析一个样品的时间由92min变为97.5min,但很大程度地降低了初始温度的苛刻度,在连续分析多个样品时可以有效的提高分析效率。

2.2 进样量的影响

将样品放至室温,分别采用进样量为0.1μl、0.2μl、0.3μl、0.4μl进行试验,结果见表3可知,进样量为0.2μl、0.3μl、0.4μl结果差异不大,而0.3μl、0.4μl结果已基本一致。这是由于0.1μl进样量过小,而进样口温度达250℃,加之200:1的高分流比,致使实际进入色谱柱的样品量很小,对于C12、C12⁺这些含量较小、积分面积较小的重组分,在色谱图上未出峰或达不到积分门槛要求未进行积分。这导致了不同进样量所引起结果的出峰数、

C12、C12⁺组分的严重差异,因而影响了最终的结果。在保证结果准确的前提下,兼顾色谱柱负载小延长色谱柱使用寿命,我们选择进样量为0.3μl

表3 进样量对测试结果影响

组成	进样量			
	0.1μl	0.2μl	0.3μl	0.4μl
正构烷烃, %	5.49	5.62	5.40	5.35
异构烷烃, %	36.14	33.63	33.95	33.86
烯烃, %	37.86	33.83	34.42	34.55
环烷烃, %	7.86	8.05	7.96	8.02
芳烃, %	12.65	17.98	17.42	17.34
C12, %	0.41	0.99	0.94	0.95
C12+, %	0.00	0.69	0.77	0.78
出峰个数	174	266	280	280

2.3 积分斜率灵敏度的影响

积分斜率灵敏度用于判断峰的起始与终点,可以消除噪音杂峰的影响。

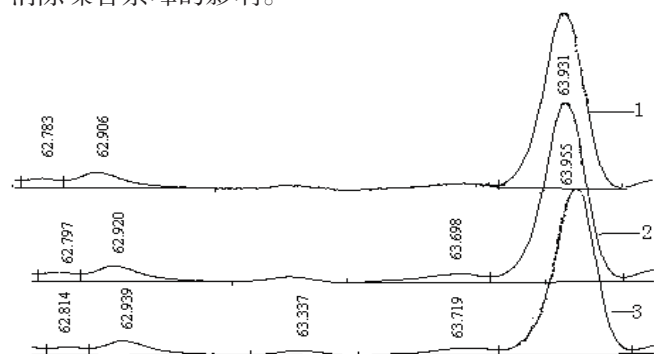


图1 不同斜率灵敏度参数对积分的影响

1—斜率灵敏度为2, 2—斜率灵敏度为1, 3—斜率灵敏度为0.1

由图1可见,不同的斜率灵敏度直接影响色谱峰是否积分与否,影响最终出峰个数。通过选择不同的斜率灵敏度进行处理,以观察对最终结果的影响。最终结果见表4。

表4 不同斜率灵敏度对结果的影响

进样量, μl	0.1				0.2				0.3			
斜率灵敏度	0.1	1	2	5	0.1	1	2	5	0.1	1	2	5
正构烷烃, %	5.54	5.53	5.49	5.72	5.61	5.43	5.62	5.57	5.40	5.41	5.40	5.41
异构烷烃, %	36.33	36.06	36.14	36.31	33.63	33.94	33.63	33.68	33.91	33.86	33.95	34.01
烯烃, %	37.72	37.74	37.86	37.54	33.83	33.67	33.83	33.97	34.42	34.42	34.42	34.27
环烷烃, %	7.87	7.91	7.86	8.02	8.05	8.09	8.05	8.00	7.96	7.95	7.96	7.95
芳烃, %	12.50	12.73	12.65	12.41	17.98	18.01	17.98	18.12	17.42	17.49	17.42	17.63
C12, %	0.50	0.42	0.41	0.40	0.99	1.00	0.99	0.90	0.94	0.94	0.94	0.91
C12+, %	0.00	0.00	0.00	0.00	0.69	0.69	0.69	0.56	0.77	0.75	0.77	0.65
出峰个数	182	178	174	162	266	266	266	244	280	278	280	265

由表 4 可知,对于进样量仅为 0.1 μl 的分析,由于一些组分响应很小,较大的斜率灵敏度会导致这些组分达不到积分要求,不能形成可以计算的色谱峰,影响最终出峰个数,因而也导致最终结果稍有所差异。而对于进样量为 0.2 μl、0.3 μl 的分析,则因为响应足够大,即使改变斜率灵敏度,也对结果基本未造成影响。斜率灵敏度设置为 0.1 会引起一些含量仅为 0.001% 的峰的积分,如此小含量的峰对最后的计算影响很小,可以忽略,而对比设置 1 与 2 的单体烃,两种不同的设置导致部分 0.02% 含量峰的损失,对比设置 1 与 5 的单体烃则会引起部分 0.05% 含量的峰的损失,因此综合这些因素,将斜率灵敏度设置为 1。

通过上述实验,确定分析条件:进样口温度为 250℃,分流比 200:1,分流流量 61.4ml/min;色谱柱载气平均线速度 12ml/sec,柱流速 0.3ml/min;升温程序:起始温度 35℃,停留 15min,以 2℃/min 升温速率升到 200℃。进样量为 0.3 μl。斜率灵敏度为 1。

2.4 考察方法精密度

在已确定的分析条件下平行分析四次样品,结果由表 5 数据可见,该分析条件下样品重复性很好。

表 5 方法精密度实验

组分	1	2	3	4	平均值	相对平均标准偏差, %
正构烷烃, %	5.51	5.50	5.45	5.39	5.46	0.05
异构烷烃, %	36.84	36.88	36.93	36.98	36.91	0.01
烯烃, %	27.40	27.38	27.59	27.41	27.44	0.03
环烷烃, %	9.26	9.33	9.49	9.56	9.41	0.20
芳烃, %	20.06	20.08	19.65	19.74	19.88	0.24

2.5 比对实验

分别用荧光指示剂吸附法、多维气相色谱法、毛细管气相色谱法分析样品,进行比对,得到表 6 结果。

由表 6 可见,毛细管色谱法与多维色谱法结果较为一致,与荧光指示剂吸附法稍有差异,尤其在饱和烃部分差异较大,但仍可以满足分析要求,可以较好的应用于储罐成品油的监控。

3 结论

①通过改变进样口条件与升温程序,可以达到分析重复性要求,将初始温度设置为 35℃可降低分析条件的苛刻度,提高分析效率;

②为保证所有组分在检测器有足够的响应,规定进样量为 0.3 μl;

③斜率灵敏度可以影响到出峰个数,但对分析结

表 6 三种分析方法比对实验

样品名称	分析方法	饱和烃, %	芳烃, %	烯烃, %
样品 1	PONA	46.31	21.33	31.84
	MGC	47.84	21.19	30.97
	FIA	49.1	21.8	29.1
	极差	2.79	0.61	2.74
样品 2	PONA	46.49	22.99	30.52
	MGC	47.8	21.15	31.05
	FIA	48.4	21.1	30.4
	极差	1.91	1.89	0.65
样品 3	PONA	49.52	18.86	31.62
	MGC	52.36	17.33	30.3
	FIA	53.8	16.2	30.0
	极差	4.28	2.66	1.62
样品 4	PONA	48.72	19.55	31.73
	MGC	51.35	17.85	30.8
	FIA	52.1	15.3	32.6
	极差	3.38	4.25	1.8
样品 5	PONA	46.75	21.93	31.32
	MGC	47.39	19.79	32.82
	FIA	48.9	20.0	31.2
	极差	2.15	2.14	1.62
样品 6	PONA	46.49	20.49	33.02
	MGC	47.34	19.5	33.16
	FIA	48.3	18.4	33.2
	极差	1.81	2.09	0.18

果影响不大;

④优化后的方法在精密度与准确度上均可以达到使用要求。

参考文献:

- [1] 朱秀华. 判别分析用于烃类化合物分类及汽油样品的族组成分析 [J], 分析化学, 2002, 30(1): 18-25.
- [2] GB/T 22030. 车用乙醇汽油调和组分油 [S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2015.
- [3] GB/T17930. 车用汽油 [S]. 北京: 中国国家标准化管理委员会, 2016-12-23.
- [4] GB/T11132-2022. 液体石油产品烃类的测定 (荧光指示剂吸附法) [S]. 北京: 国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会, 2022.
- [5] SH T0741. 汽油中烃组成测定法 (多维气相色谱法) [S]. 北京: 中国国家发展和改革委员会, 2004.
- [6] SH/T0714-2002. 石脑油中单体烃组成测定法 (毛细管气相色谱法) [S]. 北京: 国家经济贸易委员会, 2002.