模拟保留指数法分析汽油族组成

查涛星^{1,*}, 达世禄²

(1. 湛江东兴石油企业有限公司, 广东 湛江 524012)

(2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要:传统上用气相色谱正构烃类为基准的 Kovats 保留指数或线性保留指数对汽油的组份进行定性, 分析汽油族组成。但此方法有一定的局限性, 一是不适合多阶程序升温过程的分析, 其次是对烯烃含量较多的汽油用软件自动识别分析时, 需人工干预, 色谱峰总的识别率经常低于 90.0%。提出了模拟指数的概念和计算规则。采用模拟保留指数定性, 色谱峰识别准确, 色谱峰总的识别率一般能达 99.5% 以上。

关键词:保留指数; 正构烷烃; 参考峰; 模拟保留指数; 峰识别率

中图分类号: O657.33

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2003)02-0114-05

仪器技术的发展使毛细管气相色谱获得了很高的分离度, 对于汽油这种非常复杂的混合物来说, 尽管不时见到一些有关汽油分析方面的报道^[1~4], 但要建立一个含烯烃较多的汽油(例如催化裂化汽油)组成分析的标准分析方法还是非常困难的。这是因为可供选择商品色谱柱范围很广, 同时色谱柱的性能参数如液膜厚度、柱内径及柱长等的微小变化, 也会影响色谱峰的保留性质。即使同一种色谱柱在不同的仪器上, 由于色谱温度和流量条件方面的影响, 要获得组分保留时间的高重现性也是非常不易。例如有的分析汽油组成的方法^[5](采用保留指数定性)就要求, 甲苯的保留时间 35 min 时保持在 36.0 ± 0.2 min(氮气载气)。然而采用模拟保留指数定性时, 只要色谱柱性能符合一定的要求(见下文 2.3 色谱柱的要求), 实际分析样品时的仪器操作条件与建库时的操作条件一致, 而不必苛求甲苯的保留时间绝对在 36.0 ± 0.2 min(氮气载气)的范围内, 实践证明, 即使甲苯的保留时间相差几分钟, 也一样有很好的认峰准确率。

1 基本概念

1.1 Kovats 保留指数与线性保留指数的概念

1958 年, Kovats 提出用正构烷烃系列作为度量

被测物质的相对保留值的标准。I_R 表示被测物质的 Kovats 保留指数, $t_{R(n+1)}$ 与 $t_{R(n)}$ 表示相邻两个正构烷烃的调整保留时间, $t_{R(x)}$ 是组份的调整保留时间, n 是正构烷烃的碳数。

$$I_R = 100 \left(n + \frac{\log t_{R(x)} - \log t_{R(n)}}{\log t_{R(n+1)} - \log t_{R(n)}} \right) \quad (1)$$

1963 年 Dool 和 Kratz 提出了线性保留指数的概念, 它是 Kovats 指数在线性程序升温过程的引伸^[6]。表示被测物质的线性保留指数, 计算式中 t_R 是保留温度, 实际应用可以保留时间替代。

$$I_{PT(i)} = 100 \left(n + \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \quad (2)$$

1.2 模拟保留指数的概念

Kovats 保留与线性保留指数均具有明确的色谱学物理化学定义, 也有严格的适用范围, Kovats 保留指数适用于恒温色谱过程, 线性保留指数适用于一阶线性程序升温过程。但在分析实践中, 对于多阶程序升温过程, 两者均不适用, 于是引入了模拟保留指数的概念, 或简称模拟指数。模拟保留指数是一个相对保留数值, 虽然与线性保留指数有相同的计算式, 但适用的条件、含义与计算规则不同, 第三部分将详细讨论。模拟指数的计算式如下: $I_{Simu(x)}$ 表示组份 x 的模拟保留指数, 计算式中均采用实际保留时间。

作者简介: 查涛星, 男, 35 岁, 1990 年毕业于武汉大学化学系, 工程师, 从事石油化工分析检验及研究工作。

* 通讯联系人。 收稿日期: 2003-04-15; 收到修改稿日期: 2003-06-05。

$$I_{\text{Simu}(x)} = 100(k + \frac{t_{R(x)} - t_{R(k)}}{t_{R(k+1)} - t_{R(k)}}) \quad (3)$$

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

6890N 型气相色谱仪,带 7683 系列自动进样器,安捷伦公司生产。

50 m × 0.2 mm × 0.5 μm 键合/ 交联二甲甲基硅氧烷毛细柱,安捷伦公司生产。

HP55 型 PC 机,装有 ChemStation Plus Family 工作站,惠普公司生产。

PONA 分析软件系自编,单体烃数据库系石油化工科学研究院提供。

载气:氮气,纯度不低于 99.99%;燃气:氢气,纯度不低于 99.99%;辅助气:氮气,纯度不低于 99.99%。

以下试剂均要求纯度不低于 99%:甲烷,正庚烷,正辛烷,4-甲基庚烷,2-甲基庚烷,2,3,3-三甲基戊烷。

2.2 操作条件

操作条件见表 1。

2.3 色谱柱的要求

要实现本文所述样品的分离,色谱柱必须满足三个条件:(1) 色谱柱效。理论塔板数必须大于 240 000 (氮气载气溶质);(2) 色谱柱的选择性。甲苯与 2,3,3-三甲基戊烷的 Kovats 保留指数(35 时)之差必须是 0.4 ± 0.4;(3) 分离度。2-甲基庚烷与 4-甲基庚烷之间的分离度必须不小于 1.38 (氮气)。

3 结果与讨论

3.1 模拟保留指数与 Kovats 的保留指数及线性保留指数的区别

模拟保留指数与 Kovats 的保留指数的区别不言而喻,与 Dool 等人提出的线性保留指数也是有区别的。线性保留指数是指基于线性程序升温的条件下,同系物组份的保留温度或实际保留时间的增加与碳数呈线性关系,故线性保留指数只适用于一阶线性程序升温过程,实际分析中有时难以满足分析要求。例如在分析汽油的组成时,温度程序比较复杂,既有恒温过程,也有多阶升温过程。对于此过程,用 Kovats 保留指数或线性保留指数来计算都不适用,故引入了模拟保留指数的概念。模拟保留指

数在理论上虽有待探讨,但它是在完全相同的色谱操作条件下使用,因此作为一种非完全正构烃作参照物的相对保留值方法,在实际的分析实践中具有重要实用价值。

表 1 色谱仪参数
Table 1 GC parameters

炉温程序	参数值
初始温度	35.5 ± 0.5
初温停留时间	10 min
一阶升温速率	0.5 / min
终止温度	60
停留时间	0 min
二阶升温速率	2 / min
最终温度	180
停留时间	10 min
进样口	参数值
温 度	250
分流比	200:1
样品量	0.2 μL
检测器	参数值
类 型	氢火焰离子化
温 度	250
氢气流量	~ 30 mL/min
空气流量	~ 250 mL/min
补偿气流量(N ₂)	~ 30 mL/min
载 气(氮气)	参数值
模 式	恒压模式
压 力	110 kPa
线 速	~ 14 cm/s,35

3.2 模拟指数的计算规则

模拟指数不仅提出了一个概念,也提出了一种计算规则。Kovats 保留指数和线性保留指数均表示相对于正构烷烃的保留数值,模拟指数则表示以所选参考峰为标准的相对保留值。在模拟指数法中,参考峰保留值是模拟指数计算中的基准;亦可校正仪器漂移的作用对相对保留值的影响。

虽然模拟指数与线性保留指数有完全相同的计算式,但由于计算式中的参考峰不同,同一个组份的两种指数值也许完全不同。例如, nC₄ 的线性保留指数是 400,而它的模拟指数则不然。假如在模拟指

数计算中选 nC3 与 iC5 作参考峰,且指定 nC3、iC5 的模拟指数分别为 100 和 200,则 nC4 的模拟指数介于 100 与 200 之间.

模拟指数的建立和实际应用,均在一定色谱条件下操作.

(1) 建立标准模拟指数库时的仪器操作条件与分析样品时的操作条件要一致.(2) 建立一种汽油(或汽油馏份)的标准模拟指数库时,规定第 k 个参考峰的模拟指数为 $k \times 100$,其余组份的模拟指数则按式(3)计算.

(3) 选参考峰的规则是,第一个参考峰一般选色谱图中第一个峰,最后一个参考峰却不一定选最后一个峰,这根据要求而定(例如有时只要求分析至正十二烷,对于样品中的正十二烷之后的组份只须算一个总计即可).其余的参考峰选定要求是该组份峰面积要较大(其峰面积百分比不宜小于 2%,不宜大于 10%)、与相邻峰基线分离、同类样品中该组份的含量变化不大(相对变化不大于 50%).至于

参考峰的个数要视总的色谱峰的多少而定,例如催化汽油总共约有 350 个组份,在本文的软件中,选了 13 个参考峰.

(4) 一旦标准模拟指数库中的参考峰选定后,在样品分析的模拟指数计算中,也必须用同样的参考峰来计算模拟指数,不得改变.

参考峰是计算模拟指数的基础,故要求参考峰的保留时间稳定,反映出仪器原因造成的漂移.要求参考峰周围没有杂峰,则参考峰本身可以根据保留时间定性出来,即使保留时间有少量的漂移也不会识别错误,这对于软件自动识别是很重要的.

3.3 参考峰选取对软件自动识别分析样品的影响

在现行的工业化 PONA 分析中,都不可能完全依靠人工来进行定性及定量分析,而是通过计算机及应用软件来进行自动识别分析.应用模拟指数的软件自动识别分析中,参考峰的选取是较重要的,表 1、表 2 给出了选用不同的参考峰来分析催化汽油的结果.

峰号	保留时间	正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	烯烃	芳烃	总峰数	认峰率	未认峰保留
1			0.000	0.000	0.000	0.000	295	52.462	6.927
2	4	0.000	3.929	0.000	2.583	0.000			7.358
3	5	5.972	0.000	0.000	20.519	0.000			7.502
4	6	2.641	1.681	0.052	4.683	0.206			8.436
5	7	1.931	1.108	1.639	4.929	0.365			8.914
6	8	0.410	2.447	4.565	0.000	0.173			9.362
7	9	0.132	3.850	11.361	0.000	1.893			9.949
8	10	0.885	4.899	5.677	0.000	0.828			10.687
9	11	0.707	3.624	1.070	0.000	0.742			11.253
10	12	0.156	4.003	0.000	0.000	0.000			11.356
11	13	0.000	0.344	0.000	0.000	0.000			12.504
12									13.102
13	总计 (%)	12.834	25.890	24.366	32.715	4.012			13.235
14									13.369
15		X13	0.000						14.412
16	样名:	汽油							14.655
17	分析日期:	2003-01-18							15.732
18	分析时间:	16:16:57							15.827

图 1 选用正构烷烃作参考峰时催化汽油的分析结果

Fig. 1 Analytical results of catalytic gasoline using normal paraffin as reference peaks

	碳 数	正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	烯烃	芳 烃	总峰数	认峰率	未认峰保留!
1	3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	295	99.636	21.378
2	4	0.603	1.421	0.000	4.996	0.000			22.481
3	5	1.262	6.731	0.000	12.790	0.000			38.126
4	6	0.669	7.903	1.112	9.210	0.292			42.057
5	7	0.739	4.609	1.636	6.271	1.756			
6	8	0.649	2.994	1.112	4.253	3.683			
7	9	0.293	2.102	1.993	2.395	3.579			
8	10	0.268	2.057	0.539	0.797	2.684			
9	11	0.235	1.738	0.460	0.000	1.095			
10	12	0.208	1.511	0.000	0.000	0.000			
11	13	0.000	0.132	0.000	0.000	0.000			
12									
13	总计(v%)	5.536	33.398	7.062	40.714	13.290			
14									
15		>C13	0.000						
16	样名:	稳汽							
17	分析日期:	2003-01-18							
18	分析时间:	16:16:57							
19									
20									
21									
22									
23									
24									
25									
26									
27									
28									
29									
30									
31									
32									
33									
34									
35									
36									
37									
38									
39									
40									
41									
42									
43									
44									
45									
46									
47									
48									
49									
50									
51									
52									
53									
54									
55									
56									
57									
58									
59									
60									
61									
62									
63									
64									
65									
66									
67									
68									
69									
70									
71									
72									
73									
74									
75									
76									
77									
78									
79									
80									
81									
82									
83									
84									
85									
86									
87									
88									
89									
90									
91									
92									
93									
94									
95									
96									
97									
98									
99									
100									

图 2 选用部分烯烃作参考峰时催化汽油的分析结果

Fig. 2 Analytical results of catalytic gasoline including olefen as reference peaks

以上是催化裂化汽油选取正构烷烃和非正构烷烃作参考峰时的软件一次分析结果,没有任何人工干预。可以看出,其中的正构烷烃的含量都不算高,特别是在稳汽中正构烷烃的总的含量只有 5% 左右,单个正构烷烃的含量就更低。因此在全选正构烷烃作参考峰时,认峰率较低(52.462%),这是因为参考峰的选择不符合 3.2 模拟指数计算规则中第三条规定,部分参考峰本身在自动识别中错误,其后计算的模拟指数肯定是错误的。当选取部分烯烃作参考峰时,则认峰率提高,可达 99.636%。在催化汽油的分析中,选取了部分烯烃作为参考峰。如果只采用正构烷烃作参考峰,用外标法定参考峰的位置,也可以分析,但要人工干预,纠正峰的识别错误,这样分析者的工作量增加,而且分析速度会非常慢。

3.4 模拟指数在 PONA 分析中的优点

报道的 PONA 分析方法^[6]有采用 Kovats 保留指数与线性保留指数混合定性,在温度程序的恒温

段采用 Kovats 保留指数定性,在线性程序升温段采用线性保留指数定性。严格地说,线性保留指数只适用于从分析开始到结束的一阶线性升温过程。

有时为了兼顾分离效果及缩短分析时间,对复杂组成样品,需采用多阶升温程序,不适合直接采用 Kovats 保留指数或线性保留指数定性。在此类的分析中采用模拟指数定性,可改进分离、提高定性准确度并缩短分析时间。

4 结 语

建立多阶程序升温气相色谱模拟保留指数定性法,用于 PONA 分析,采用自建识别软件和数据库,分析中避免了人工干预,峰识别率可达 99.5% 以上,为建立象汽油这样复杂体系的标准分析分析方法奠定了基础。

参考文献:

- [1] Wang H, Xu H, Guan Y. Column switching-back flushing technique for the analysis of aromatic compounds in gasoline[J]. J Chromatogr A, 2002, 972(2):253-258.
- [2] 朴成哲, 钟有为. 利用 PONA 技术自动测定石油二厂 90 号无铅汽油单体烃和族组成[J]. 石油化工高等学校学报, 1994, 7(1):24-29.
- [3] 朱秀华. 因子分析在蒸馏常顶汽油样品 PONA 分析中的应用[J]. 大连铁道学院学报, 2000, 21(4):89-93.
- [4] 李艳青, 李玉田. 轻汽油醚化产物的气相色谱分析[J]. 山东化工, 2001, 30(3):46-50.
- [5] 李长秀, 杨海鹰. 石脑油中单体烃组成测定法[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002, 1-21.
- [6] Dool H V, Kratz P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J]. J. Chromatogr., 1962, 11:463-471.

The PONA Analysis of Gasoline By Using Simulation Retention Index Method

ZHA Tao-xing¹, DA Shi-lu²

(1. Zhanjiang Dongxing Oil Enterprise Co. Ltd., Zhanjian 524012, China;

2. College of Chemistry & Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The traditional methods with Kovats' retention indices or linear retention indices are used to identify the components for the PONA analysis of gasoline by gas-liquid chromatography. These methods exist some disadvantages to limit the scope of applications, such as multistage temperature programmed operation and analyses for poor-paraffin or rich-olefin gasoline samples. In the paper, a new concept simulation retention index is proposed and a method based on simulation index is developed for the PONA analysis of rich-olefin gasoline. The equation for the calculation of simulation index is the same as that for linear retention index. However, the meaning, calculation rules and scope of application of the simulation index are different from linear retention index. It is important to select rationally the reference peaks for new method with the simulation index. The ratio of chromatographic peaks to recognize accurately achieves over 99.5%.

Key Words: retention index; reference peak; simulation retention index; identification ratio of peaks

Classifying number: O657.33