

石油烃类组成的 GC-MS 分析

摘要：本文建立了石油馏分烃类组成的 GC-MS 分析方法。油品试样需要预先分离成饱和烃和芳烃馏分，再分别进行质谱测定。样品通过空毛细柱直接进入质谱分析，分别获得饱和烃和芳烃馏分的混合物质谱图。根据各烃类化合物的特征质量峰强度加和及灵敏度系数建立多元联立方程组，计算各类烃的百分含量。专用定量软件几分钟可给出测试结果，该方法快速、简便而准确。

关键词：GC-MS，石油，烃类组成

1 前言

石油馏分烃类型组成是原油评价和石油加工工艺研究的重要基础数据。在石油化工的科研和生产部门中，对不同工艺过程的原料和产品都需要进行烃类组成分析。在石油化工领域，质谱技术是石油馏分烃类组成分析最有效的手段；早期质谱法分析复杂烃类组成均使用单聚焦磁式质谱(ASTM 标准方法使用的是美国 CEC 公司生产的 21-100 系列产品)，同时还需要专用的大体积高温进样系统，设备复杂，价格昂贵，维护困难；很难在石化行业推广。本文利用台式四极质谱进行了柴油馏分烃类组成分析研究，仪器不需任何改造即可完成此项工作。

2 实验部分

2.1 方法基本原理

质谱进行烃类组成分析的基本原理，是

依据每种烃类的质谱都有其特征离子系列，因此可用不同质量系列的特征峰来代表同类型的烃类，这些特征峰组的强度分布不同，而在一定的仪器操作条件下，混合物中

各烃类化合物的质谱有很好的重复性和线性迭加性，根据各类烃的灵敏度系数所确定的矩阵系数，以及各类烃的特征离子系列峰强度加和建立多元联立方程组，求解便可得到各烃类的相对百分含量。

2.2 方法概要

本方法参照“石油化工行业标准 SH/T0606-2005”，用附录 A 给出的分离方法得到的饱和烃和芳烃馏分试样进行测试。附录 A 分离方法是采用硅胶为吸附剂，以正戊烷，二氯甲烷为冲洗液将中间馏分试样分离成饱和烃芳烃两部分，分别回收溶剂恒重，得到各馏分收率（质量分数）。饱和

烃和芳烃分别进行质谱测定,进样方式是通过空心毛细管柱试样直接进入质谱测定,分别获得饱和烃和芳烃馏分的 TIC 图和累加的质谱图(见图)。由石油烃类组成自动分

析软件计算出饱和烃和芳烃的烃类组成,根据饱和烃和芳烃分离得到的质量分数,计算出各烃类的质量百分数。

2.3 设备及试剂

气质联用仪 (GC-MS3100), 未涂固定相毛细管柱 (30m×0.25mm×0.25μm)
试剂: 正十六烷
样品: 柴油馏分饱和烃, 芳烃
1ul 微量注射器

2.4 分析条件

色谱条件: 进样口: 250℃, 柱箱: 250℃, 接口: 250℃, 柱前压: 60KPa, 分流进样, 分流比: 60:1, 进样量: 0.1ul, 吹扫流量: 2ml/min
质谱条件: EI 源, 电子能量: 70eV, 离子源温度: 200℃ 或 250℃, 扫描范围: 40~400u 扫描速度: 1000 u/s

3 实验结果

3.1 样品测试结果谱图

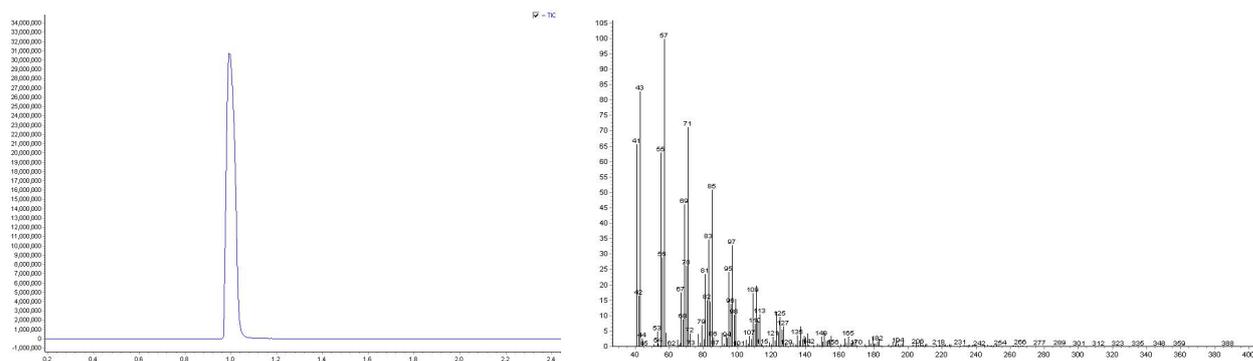


图 1 样品 A 饱和烃的总离子流图和质谱图

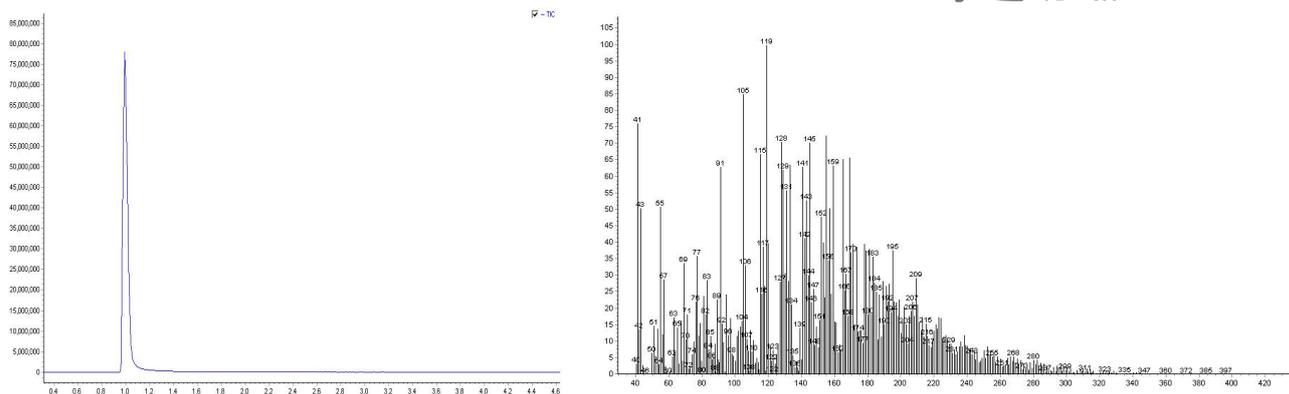


图 2 样品 A 芳烃总离子流图和质谱图

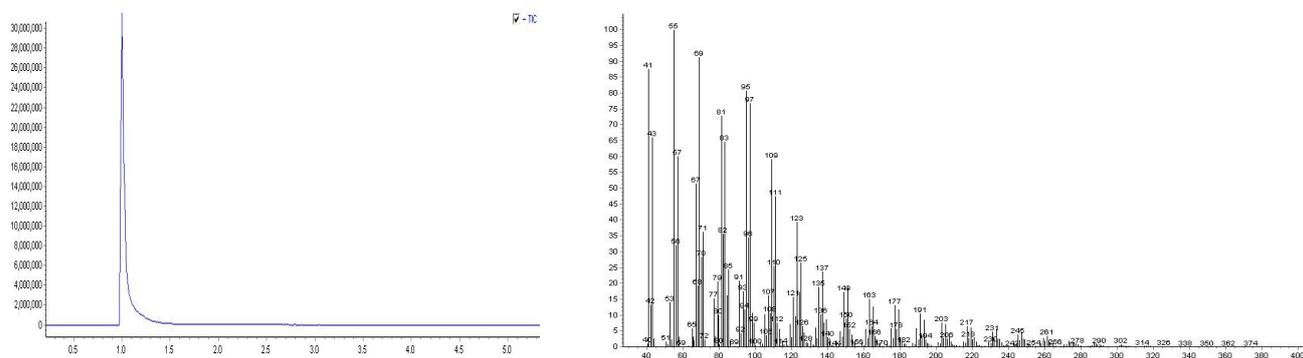


图 3 样品 B 饱和烃的总离子流图和质谱图

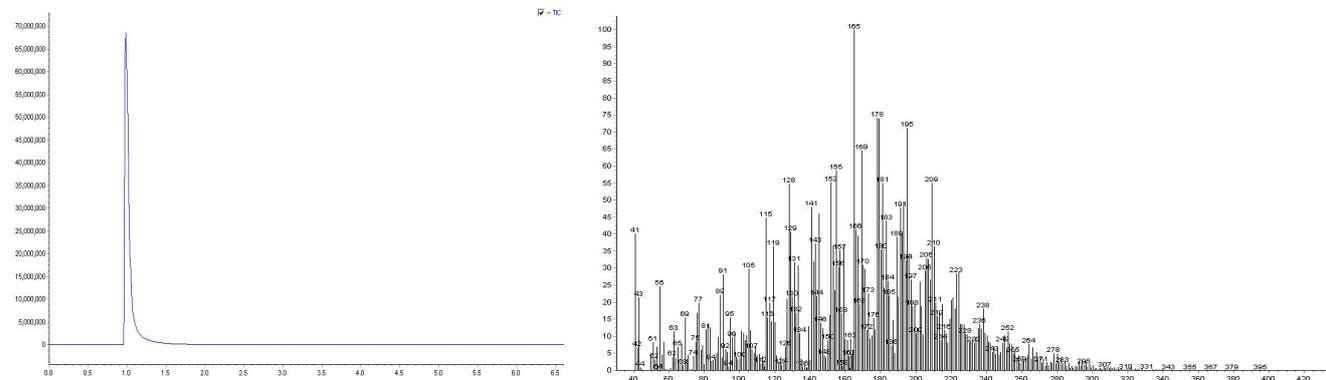


图 4 样品 B 芳烃总离子流图和质谱图

3.2 实验过程中注意事项

(1) 实验过程中应注意,冬天如果室内温度较低则十六烷易结晶,需加热才能溶解。最好十六烷和样品穿插进样,这样可监测实验过程中仪器稳定性。

(2) 影响分析结果的因素很多,诸如扫描速度、仪器稳定性、分辨率、分流比大小、进样口温度等。本实验采用 GC 进样方式,样品在 GC 进样口汽化分流后,通过空毛细管柱直接进入质谱仪。这种进样方式大大降低了分析周期,2min 完成一次分析,这就要求进行快速扫描,使所得的累加谱图具有代表性,从而提高实验的重复性。

(3) 经过反复试验发现,可以用全氟三丁胺 (PFTBA) 先大致校正下仪器,使其特征离子相对丰度为 $m/z69$ (100%), $m/z219$ (~40%), $m/z502$ (1~2%),一般仪器调谐至此状态下,十六烷的 $\Sigma 67/\Sigma 71$ 比值(0.2~0.3,煤柴油馏分)可以满足分析要求(其中, $\Sigma 67 = m/z67+68+69+81+82+83+96+97$ 的总峰强, $\Sigma 71 = m/z71+85$ 的总峰强)。

(4) 本实验采用的手动进样方式,因此会给实验结果的重复性带来一定的误差,可以采用自动进样方式来进一步的减小此方面带来的误差。实验过程中还需注意,如果用丙酮洗针,最好取洗针后的第二针或第三针分析结果。

3.3 样品测试结果

表 1 样品 A 饱和烃重复性实验结果

样 A 饱和烃	1	2	3	4	5	6	Average	RSD
链烷烃	54.8	56.5	54.1	55.5	55.2	56.9	55.50	1.89%
一环环烷	18.6	18.5	17.9	18.7	19.7	17.5	18.48	4.08%
二环环烷	17.1	15.8	18.1	16.4	15.8	16.2	16.57	5.38%
三环环烷	7.3	7.1	7.5	7.3	7.1	7.2	7.25	2.09%
烷基苯	2.2	2.1	2.4	2.1	2.2	2.2	2.20	4.98%

表 2 样品 A 芳烃重复性实验结果

样 A 芳烃馏分	1	2	3	4	5	6	Average	RSD
链烷烃	0	0	0	0	0	0	0	0
环烷烃	4.5	4.6	4.3	4.3	4.3	4.2	4.37	3.45%
烷基苯	18.1	16.6	17.8	17.1	17.3	16.7	17.27	3.45%
茚满或萘满	15.5	15.7	15.5	15.9	15.6	16.5	15.78	2.42%
茚或 C_nH_{2n-10}	14	12.8	13.5	13.8	13.5	13.3	13.48	3.09%
萘	0.68	0.7	0.65	0.62	0.72	0.75	0.69	6.88%

萘类	18.7	18.6	18.7	18.8	18.6	18.8	18.70	0.48%
蒎或 C _n H _{2n-14}	13.2	13.7	13.7	13.3	13.3	13.3	13.42	1.66%
蒎烯或 C _n H _{2n-16}	9.9	10.6	10.2	10.2	10.5	10.7	10.35	2.91%
三环芳烃	5.3	6.4	5.2	5.6	6	5.6	5.68	7.90%

表 3 样品 B 饱和烃重复性实验结果

样 B 饱和烃	1	2	3	4	5	6	Average	RSD
链烷烃	18.9	18.8	20	20.3	18.9	19.7	19.43	3.35%
一环环烷	19.6	18.6	19.5	19.1	18.9	18.4	19.00	2.52%
二环环烷	35.7	37.2	34.2	35.9	34.6	38.6	36.03	4.56%
三环环烷	19.3	19.7	18.6	20.1	19.3	20.8	19.63	3.86%
烷基苯	6.2	6.3	5.6	6.1	5.8	6.5	6.08	5.44%

表 4 样品 B 芳烃重复性实验结果

样 B 芳烃馏分	1	2	3	4	5	6	7	Average	RSD
链烷烃	0	0	0	0	0	0	0	0	0
环烷烃	4.1	3.9	4	3.7	4.1	4	3.8	3.94	3.83%
烷基苯	7.8	7.4	7.2	7.2	7.5	8.1	7.2	7.49	4.66%
茚满或萘满	11.5	11.2	11.3	11.2	11.5	11.1	11.4	11.31	1.39%
茚或 C _n H _{2n-10}	9.6	9.8	9.4	9.6	9.7	10	9.7	9.69	1.92%
萘	0.75	0.72	0.73	0.69	0.68	0.70	0.66	0.70	4.40%
萘类	17.8	17.3	17	17.2	17.6	17.9	17.2	17.43	1.95%
蒎或 C _n H _{2n-14}	20.5	20.8	20.1	20.9	20.6	20.3	20.6	20.54	1.34%
蒎烯或 C _n H _{2n-16}	18.1	18.2	18.4	18.5	18.3	17.8	18.4	18.24	1.30%
三环芳烃	9.8	10.6	11.9	11.1	10.1	10.2	10.9	10.66	6.70%

4 结论

建立了采用四级杆 GC-MS 测定柴油馏分烃类组成的方法 ;石油馏分不经色谱柱分离直接进行质谱分析,该方法快速、简便而准确。实验结果表明,台式 GC-MS3100 四极质谱仪不需增加任何设备,既可做此分析测试工。