

GC/MS 测定柴油密度的研究

高 红, 朱纯峰, 白 雪

(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

Determination of the Density of Diesel by GC/MS

GAO Hong, ZHU Chun-feng, BAI Xue

(Research Institute of Petroleum Processing, China Petroleum and Chemical Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract: The density of diesel is relevant to the composition, so the density reflects the quality of diesel. The method about fast determination of density of diesel by GC/MS and chemical metrology was introduced. The result shows that the density of diesel is much relevant to mass spectrogram and GC/MS measure density with high precision.

Key words: GC/MS; diesel; density; chemical metrology

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-42-02

柴油的密度与其化学组成有密切的内在联系。各族烃类的相对密度差别较大, 分子的碳原子数相同时, 芳香烃的相对密度最大, 环烷烃次之, 烷烃最小。同族烃类相对密度的变化非常规律, 碳原子数越大, 相对密度越大。以分子中碳数的倒数 $1/C$ 为横坐标, 为纵坐标作图, 同族烃类的各点相连近似一条直线^[1]。

本工作将可提供油品化学组成信息的 GC/MS 分析与计量学相结合, 建立了 GC/MS 快速测定柴油密度的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及操作条件

仪器: HP 6890GC/5973MS。

GC 条件: 进样量 0.1 μL , 分流比 200: 1, 色谱柱: 空毛细管柱 40 m $\times$ 0.25 mm, GG 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, GC/MS 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, GC 柱箱温度: 恒温 250 $^{\circ}\text{C}$; MS 条件: EI 电离方式, 轰击电压 70 eV, 扫描范围 m/z 35~350, 离子源温度 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 样品来源及密度测定

取自齐鲁石油化工公司胜利炼油厂的成品柴油, 共 40 个成品柴油。采用瑞士产 Austria Appaar DMA48 型密度仪测定柴油 20 $^{\circ}\text{C}$ 时的密度。

2 校正与验证

2.1 校正与预测原理

采用 MS 谱图直接关联柴油密度, 将柴油质谱数据组成矩阵 X, 密度矩阵为矩阵 Y。采用偏最小二乘方法在 X 矩阵和密度矩阵 Y 之间建立模型, 用所建模型与未知样品的 X 矩阵可以预测未知样品的密度。采用石油化工科学研究院“化学计量学软件”进行运算^[2]。

2.2 GC/MS 谱图与柴油密度相关性研究

采用齐鲁石油化工公司胜利炼油厂的 35 个成品柴油作为校正集,柴油密度是其中各族烃类综合贡献的结果,对 MS 数据与柴油密度进行相关分析可得到相关图。可以看出,MS 数据与密度有较强的相关性,说明采用 MS 谱图关联柴油密度的方法是可行的。

3 校正模型的建立

通过交互验证确定主因子数,建立了 MS 谱图预测柴油密度校正模型。模型主要参数列于表 1。可看出,GC/MS 方法预测结果与标准方法测定结果吻合得非常好。

表 1 模型主要参数

样本数	主因子数	R^2 ^①	SEC ^②
35	8	0.983 6	0.604 8

注: ①平方相关系数; ②预测标准偏差

4 验证

选择 4 个未参与校正集的样品组成验证集。采用上述模型计算其密度,得到的结果列于表 2。柴油原样的 GC/MS 谱图通过校正模型预测的密度与标准方法的测定值基本一致。

表 2 验证集测定结果

序号	实际值	预测值	残差
1	836.0	835.6	0.4
2	840.2	840.7	0.5
3	866.5	866.9	0.4
4	874.6	874.0	0.4

5 方法重复性考察

选择第 1[#]样本重复测定其 GC/MS 谱图 3 次,采用上述模型计算其密度。可以看出,用 GC/MS 测定柴油密度的方法具有很高的精密度。

6 结论

(1) 对柴油密度与 MS 谱图的相关性研究表明,两者之间具有较强的相关性,说明采用 MS 谱图测定柴油密度是可行的。

(2) 建立测定柴油密度校正模型,并用验证集进行了验证。在本工作研究范围内,GC/MS 方法预测结果与标准方法测定结果是一致的。

(3) 重复性实验表明,用 GC/MS 测定柴油密度的方法具有较高的精密度。

参考文献:

- [1] 梁文杰. 石油化学[M]. 东营: 石油大学出版社, 1995.
- [2] 许 禄. 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 1995.