

GC-FI TOF在柴油表征中的新进展

祝馨怡, 刘泽龙, 刘颖荣, 田松柏

(中国石化股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

Recent Advances of GC-FI-TOFMS in Diesel Characterization by GC-FI TOF

ZHU Xin-yi, LIU Ze-long, LIU Ying-rong, TIAN Song-bai

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

Abstract: GC field ionization time-of-flight high-resolution mass spectrometry combining GC separation, field ionization and time-of-flight high-resolution mass spectrometry (GC-FI-TOF HRMS) was used for detailed analysis of diesel products. Compared with ASTM D2425, samples need not to be pre-separated, and more detailed information can be obtained by this method. For one analysis, we can get the information of the distribution of carbon number and the number of double bonds, rings and heteroatoms of hydrocarbon compounds, the distribution of sulfur-containing and nitrogen-containing hydrocarbon compounds.

Key words: gas chromatography; field ionization; TOF MS; diesel; carbon number distribution

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-196-02

柴油含有上千个各种类型的分子, 不同来源 (不同的原油和不同的加工条件) 的柴油其组成存在很大的差别。柴油的组成对其性质和性能, 如十六烷值、燃烧排放物、润滑性和低温流动性等有很大的影响^[1-2]。因此, 柴油组成的认识对柴油的研究、生产和质量控制起着非常重要的作用。

本工作采用组合了气相色谱在线分离、场电离软电离技术和高分辨飞行时间质谱技术的GC-FI TOFMS建立柴油组成分析方法, 该方法与ASTMD2425相比, 样品无需预处理, 可实现直接进样分析, 而且提供的样品信息更加丰富, 能够提供烃类化合物的环加双键数和碳数分布以及含硫、含氮化合物类型分布的信息。利用该方法考察不同类型的柴油馏分的组成差异, 提供了一个新的更快速、更详细分析石油组成的平台, 为实现油品的分子水平表征提供了一种方法。

1 实验部分

电气相色谱-场电离飞行时间质谱 (GC-TOF): 美国 Waters 公司产品; 柴油样品为燕山直柴和 MIP 柴油。

2 结果与讨论

2.1 柴油组分的定性分析

柴油样品中化合物通常以碳数分布和化合物类型来表示。化合物类型 (或同系物) 是那些含有相同的核心结构而烷基取代不同的分子, 它们一般以经验公式 $C_nH_{2n+z}X$ 来表示, 其中 n 为碳数, z

基金项目: 国家 973 计划 (2006CB202500) 资助

作者简介: 祝馨怡 (1976~), 女 (汉族), 山东人, 高级工程师, 从事石油色谱质谱分析研究。

为由分子中的双键、环数和杂原子(X)决定的缺氢数。

对于柴油中的饱和烃、芳烃、含硫和含氮化合物,由于存在大量的同重分子,常规的质谱分析需要繁琐复杂的样品预处理,从而使那些整数质量相同,而结构不同的同重分子进行分离。采用FI与高分辨的TOF MS,可利用TOF MS的高分辨能力对柴油中的同重分子进行分离,不仅简化了样品预处理过程,也提高了对柴油中含硫和含氮化合物的分析能力。

对于同分异构体(如正构烷烃和异构烷烃等),虽然不能通过精确质量的差别用TOF MS进行定性区分,但可根据它们沸点的不同用色谱来区分,GC的在线分离与FI TOFMS联用可实现对柴油中正异构烷烃的分离、测定。

2.2 柴油组分的碳数分布

由于FI为软电离技术,柴油分子基本上只产生分子离子峰,碎片峰极少。因此可根据每个组分的分子离子峰强度确定各类化合物的碳数分布。通过此技术,得到了燕山直柴中12类烃的碳数分布,而对于高硫高氮的MIP柴油,可得到11类烃、2类含硫芳烃和2类非碱性含氮化合物的碳数分布。

3 结论

结合气相色谱、场电离软电离技术和飞行时间质谱精确质量分析,单次分析就可使饱和烃,芳烃,含硫、含氮化合物电离并能测定精确质量,可直接测定它们碳数和化合物类型分布,同时使含硫、含氮化合物分析能力大大加强。采用此技术所得到的详细的组成可为石油化学及加工提供重要的信息。

参考文献:

- [1] BRIKER Y, RING Z, IACCHELLI A, et al. Diesel fuel analysis by GC-FIMS: aromatics, *n*-paraffins and isoparaffins[J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 23-37.
- [2] BRIKER Y, RING Z, IACCHELLI A, et al. Diesel fuel analysis by GC-FIMS: normal paraffins, isoparaffins, and cycloparaffins[J]. Energy & Fuels, 2001, 15: 996-1002.