

应用中红外光谱吸收法测定 车用汽油中的芳烃和烯烃

闻 环^① 陈 燕 胡江涌 钟少芳

[国家石油石化产品质量监督检验中心(广东) 广东省惠州市江北文华二路 516003]

摘 要 采用美国 Thermo 公司 Nicolet 6700 型傅里叶变换中红外光谱仪对车用汽油中的芳烃和烯烃含量进行快速测定, 以多维气相色谱法(MGC)测定的 95 组车用汽油烃类组成数据作为参考值, 采用 TQ Analyst EZ Edition(Nicolet) 分析软件建立了中红外光谱校正模型, 芳烃和烯烃含量校正模型的线性相关系数分别为 0.9896 和 0.9841。通过与 MGC 和国家标准荧光指示剂吸附法(FIA)的对比分析, 验证了中红外光谱吸收法(MIR)的可靠性。实验证明, MIR 具有分析快速、重复性好、分析成本低等优点。

关键词 中红外光谱; 汽油; 芳烃; 烯烃

中图分类号: O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)03-4306-05

1 引言

随着我国汽车拥有量的迅速增加, 汽车运行中对环境带来的污染也受到人们的关注。我国车用汽油国家标准 GB 17930-2006 中对汽油中的苯、烯烃、芳烃、含氧化合物等含量提出了较为严格的限制要求, 其中芳烃含量应不大于汽油体积分数的 40%, 烯烃含量应不大于汽油体积分数的 35%^[1]。目前国内外标准中规定的汽油中烃类组成测定的方法主要有荧光指示剂吸附法(FIA)^[2]和多维气相色谱法(MGC)^[3]。荧光指示剂吸附法耗时又费力, 分析费用高, 需要使用昂贵的进口硅胶, 且测定结果受人为因素影响较大, 方法再现性较差, 检测单个样品至少需要 1.5h, 难以满足对于大批量样品的定量分析^[4]。多维气相色谱法, 可将汽油中的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、烯烃、芳烃和含氧化合物按照碳数逐一分离, 准确度较高, 但是该仪器价格昂贵、维护成本高, 并且检测单个样品时间长达 75min。

中红外光谱吸收法(MIR)是近年来发展起来的一种快速分析方法^[5,6], 是目前常见的结构分析手段之一, 它是由于化合物分子中化学键的振动能级和转动能级的跃迁而产生的。红外光谱吸收法是集光谱测量技术、化学计量学和计算机技术于一体的测量技术, 它是采用其他认可方法的测试数据作为参考数据建立校正模型, 来实现对未知样品定量分析^[7,8]。

2 实验部分

2.1 仪器

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司): DLaTGS 检测器, 0.1mm 光程, 扫描光谱范围 4000—650 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32; Smart ARK 智能型多重水平衰减全反射附件(美国 Thermo 公司); Reformulyzer M3 多维气相色谱仪(荷兰 PAC 公司)。

① 联系人, 电话: (0752) 2840763; 传真: (0752) 2840218; E-mail: wenhuan0707@163.com

作者简介: 闻环(1978—), 女, 湖北省广水市人, 高级工程师, 博士, 主要从事石油化工产品检测工作。

收稿日期: 2010-09-27; 接受日期: 2010-10-29

2.2 实验样品

收集了 115 个正常成品汽油作为实验对象, 均为 93# 或 97# 汽油。其中选取了 95 个正常汽油样品的芳烃、烯烃含量数据作为建立红外定量分析模型的基础数据, 其中 55 个作为校正模型数据, 40 个作为验证模型数据。此外, 余下的 20 个汽油样品分别用中红外光谱法和多维气相色谱法进行比对分析。

2.3 中红外光谱采集

取约 0.5mL 样品均匀盛于 ZnSe 样品池中, 确保池底无气泡, 加盖(TEFLON 盖子)以减少样品挥发。扫描 4000—650cm⁻¹范围内的红外光谱图, 扫描分辨率 4cm⁻¹, 扫描次数 32。

2.4 校正方法

利用美国 Thermo 公司开发的 TQ Analyst EZ Edition 定量分析软件对上述实验所采集的 95 组数据中红外吸收光谱数据进行数据处理。采用偏最小二乘法(PLS) 分别建立了芳烃、烯烃校正模型。

3 结果与讨论

汽油主要是由烷烃、芳烃、烯烃和含氧化合物组成的, 芳烃、烯烃的中红外光谱特征峰越高, 代表该汽油样品中芳烃、烯烃的含量越高。汽油样品中芳烃的中红外特征峰有 769, 797, 807cm⁻¹和 1607cm⁻¹, 烯烃的中红外特征峰有 888, 912, 967cm⁻¹和 1647cm⁻¹。为了减少烷烃和含氧化合物对芳烃、烯烃测定的干扰影响, 本文选取了 1607cm⁻¹特征峰为芳烃的定量识别峰, 1647cm⁻¹特征峰作为烯烃的定量识别峰。

3.1 校正模型的评价

中红外光谱与芳烯烃之间的相关关系可由模型建立完毕后得到的相关系数和交互验证的结果来衡量, 模型经交互验证后, 得到优化的模型参数, 如图 1 和图 2 所示。其中实际值是使用 MGC 测定的参考值, 预测值则是使用校正模型对采集的中红外光谱计算得到的结果。芳烃的特征峰面积积分区域选取为 1616—1598cm⁻¹, 基线选取两点分别为 1631cm⁻¹和 1587cm⁻¹, 相关系数为 0.9896, 校正标准偏差(RMSECV) 为 1.04。烯烃的特征峰面积积分区域选取为 1662—1642cm⁻¹, 基线选取两点分别为 1687cm⁻¹和 1633cm⁻¹, 相关系数为 0.9841, 校正标准偏差(RMSECV) 为 1.15。表 1 列出了 MIR 的预测标准偏差及国家标准 GB/T 11132-2008 中 FIA 所要求的再现性。由表可见, MIR 预测标准偏差远小于 FIA 的再现性要求, MIR 的测量准确性完全能够满足国家标准方法要求。

表 1 MIR 与 FIA 测定汽油芳烯烃含量对比分析

项目	芳烃(V%) ^①	烯烃(V%)
MIR 测定范围	12.8—39.7	4.2—34.1
MIR 线性相关系数	0.9896	0.9841
MIR 预测标准偏差	1.04	1.15
FIA 要求的再现性	3.7	1.9—6.6

①: V% 表示体积百分含量。

3.2 中红外光谱法重复性试验考察

随机选取一个汽油样品进行 10 次中红外光谱扫描, 用所建立的校正模型进行计算分析, 获得汽油芳烃、烯烃含量的预测结果。从表 2 的测试结果可以看出, MIR 重复测试 10 次所得芳烃含量的标准偏差为 0.12, 烯烃的标准偏差为 0.22。而国家标准 GB/T 11132-2008 中 FIA 对芳烃含量的重复性要求为 1.3, 烯烃重复性的要求为 1.9。由此可见, 中红外光谱吸收法重复性好, 明显优于

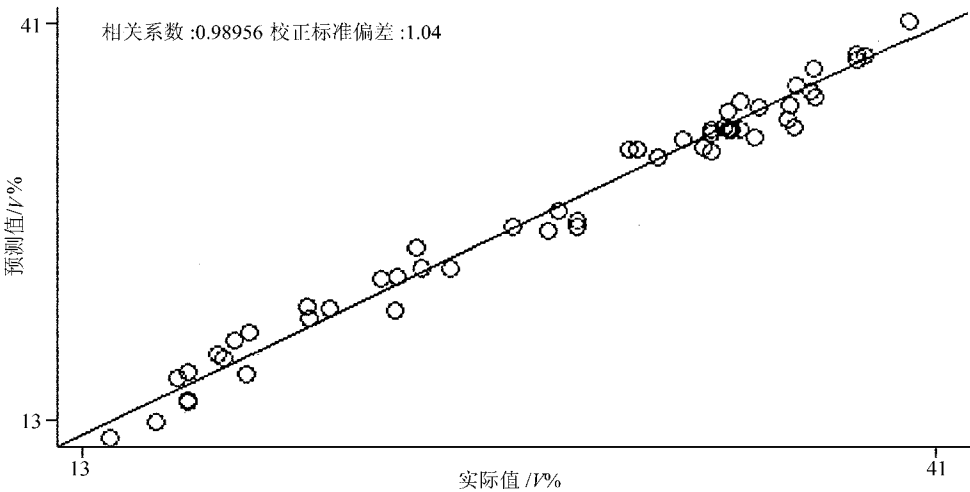


图 1 芳烃的 MIR 预测值和 MGC 实际值的线性相关图

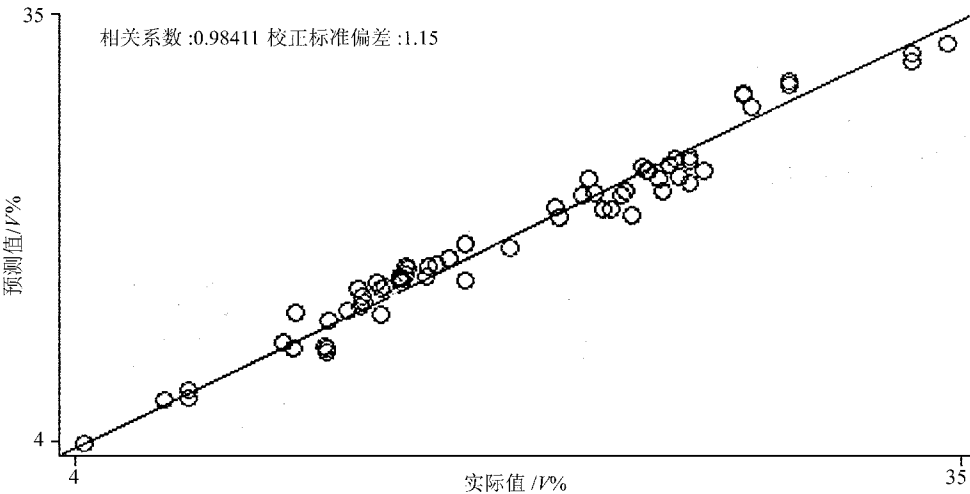


图 2 烯烃的 MIR 预测值和 MGC 实际值的线性相关图

FIA 的重复性要求。

表 2 MIR 测定汽油中芳烃、烯烃含量重复性试验结果表

测定次数	芳烃(V%)	烯烃(V%)
1	21.13	28.65
2	21.36	28.39
3	21.14	28.49
4	21.16	28.67
5	21.12	28.29
6	21.38	28.19
7	21.23	28.43
8	21.34	27.96
9	21.22	28.52
10	21.43	28.53
标准偏差SD	0.12	0.22

3.3 中红外光谱法分析结果准确性考察

对另选取的 20 个汽油样品进行中红外光谱分析,用所建立的校正模型对获得的中红外光谱信

息进行处理, 获得汽油烃类组成的预测结果。表 3 是 MIR 和 MGC 测定汽油中烃类组成的对比分析。从表 3 可以看出, MIR 与 MGC 两种方法测定芳烃含量的绝对差异值不超过 2.5, 烯烃含量的绝对差异值不超过 1.3。而 ASTM D 6839-2002(2007) 中规定 MGC 芳烃含量测试的再现性要求为 2.6, 对烯烃再现性的要求为 1.4。结果表明, MIR 测试芳烃、烯烃含量具有较高的准确性, 与 MGC 相当。采用成对 t 检验方法判断这两种方法是否存在显著性差异, 给定显著性水平 $\alpha=0.05$, 查表可得 $t(19, 0.05)=2.09$, 由表 3 可以看出, t 检验结果均小于 2.09, 表明 MIR 与 MGC 两种方法无显著差异。

表 3 MIR 测定汽油中芳烃、烯烃含量准确性试验结果表

样品号	芳烃(%)			烯烃(%)		
	MGC	MIR	偏差	MGC	MIR	偏差
1	33.36	33.14	- 0.22	11.57	12.25	0.68
2	32.81	32.73	- 0.08	12.74	13.55	0.81
3	37.63	39.62	1.99	14.26	14.47	0.21
4	37.99	36.77	- 1.22	13.51	13.56	0.05
5	36.16	36.72	0.56	14.05	13.44	- 0.61
6	37.93	37.79	- 0.14	14.08	15.04	0.96
7	38.42	37.23	- 1.19	15.36	15.23	- 0.13
8	34.64	34.93	0.29	14.24	13.12	- 1.12
9	40.07	39.10	- 0.97	14.31	14.77	0.46
10	38.82	36.51	- 2.31	13.74	14.29	0.55
11	18.05	18.06	0.01	35.90	37.01	1.11
12	26.20	26.65	0.45	22.68	21.88	- 0.80
13	35.64	33.47	- 2.17	15.10	15.42	0.32
14	26.86	24.91	- 1.95	16.89	17.65	0.76
15	34.49	33.13	- 1.36	14.83	13.76	- 1.07
16	29.43	31.72	2.29	21.69	22.99	1.30
17	33.78	32.19	- 1.59	20.93	21.96	1.03
18	32.12	29.62	- 2.50	21.63	22.81	1.18
19	21.53	23.48	1.95	24.30	24.83	0.53
20	32.81	34.67	1.86	12.24	11.29	- 0.95
t 检验结果			0.93			1.49

4 结论

本文选用了以准确度较高的 MGC 测试结果作为参考数据, 建立了车用汽油芳烃、烯烃含量的中红外校正模型, 使 MIR 预测结果可靠性大大提高。而且使用了 95 个正常汽油样品进行校正模型优化, 确保了 MIR 检测结果具有普遍代表性。实验结果也证明所建立的 MIR 的重复性和再现性比 FIA 更为优越, 与 MGC 准确性相当。中红外光谱吸收法分析速度快, 检测单个样品仅需 3—5min, 并且操作简单、分析成本低、重复性好, 是一种快速分析汽油烃类组成的可行方法, 在石油检测行业中具有较为广阔的应用前景。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家标准. 车用汽油[S]. GB 17930-2006. 北京: 中国标准出版社, 2006. 1—8.

[2] 中华人民共和国国家标准. 汽油中烃类族组成测定法(荧光指示 剂吸附法) [S]. GB/T 11132-B2008. 北京: 中国标准出版社, 2008. 1—13.

[3] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method of Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds and Benzene in Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography[S]. ASTM D 6839-2002 (2007). U SA: ASTM International, 2007. 1—9.

[4] 韩爱荣. 汽油烃类组成测定方法对比[J]. 石化技术, 2006, 13(3): 37—41.

[5] 赵升红, 黄毅, 刘多强. 中红外光谱技术在油品分析中的应用[J]. 石油化工应用, 2009, 28(7): 6—7.

[6] 岳崇庆, 吕文涛. IRAX 红外光谱仪在油品质量检测过程中的应用[J]. 石油商技, 2005, (6): 70—73.

[7] 闻环, 钟少芳, 胡江涌等. 中红外光谱吸收法快速测定汽油中的苯含量[J]. 光谱实验室, 2008, 25(4): 621—624.

- [8] 王丽君, 程仲芊, 齐邦峰. 中红外光谱法测定汽油中含氧化物含量[J]. 当代化工, 2005, 34(5): 359—361.

Determination of Aromatic and Olefin in Motor Gasoline by Mid-Infrared Spectroscopy

WEN Huan CHEN Yan HU Jiang-Yong ZHONG Shao-Fang

[National Quality Supervision & Testing Center for Petroleum and Petrochemical Products (Guangdong), Huizhou,
Guangdong 516003, P. R. China]

Abstract The rapid determination of the contents of aromatic and olefin in motor gasoline was established by Nicolet 6700 mid-infrared spectrometric analyzer. The calibration models of aromatics and olefins were established by TQ analyst EZ edition (Nicolet) analysis software, with the results of 95 motor gasoline samples as reference by multi-dimensional gas chromatography (MGC). The correlation coefficients of calibration models for aromatics and olefins were 0.9896 and 0.9841, respectively. The accuracy of mid-infrared spectroscopy (MIR) method was validated by comparing with the MGC method and national standard fluorescence indicator absorption (FIA). The MIR method has faster, repeatable, and less expensive advantage.

Key words Mid-Infrared Spectroscopy; Gasoline; Aromatics; Olefins

关于赠送作者样刊、发放稿酬和购买书刊的通知

各有关作者:

本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本, 用挂号印刷品邮件, 按稿件中标明的作者联系人姓名和地址邮出。样刊是赠品, 一次性的, 遗失不再补赠。若遗失或作者还有需要, 请在出版之日起 2 个月之内汇款购买(2011 年, 60 元/本, 免收邮寄费), 逾期不再办理。欲购买者, 请通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定, 若作者急需, 最迟请在接到《发表通知》的电子邮件后, 3 日内预交特快专递费(30 元/件), 过时不候。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人, 在发表之日后约 20 日左右汇出。请各位联系人接到邮局通知后, 务必及时到邮局领取。若 2 个月未领[或作者联系人地址不确(如挂名的、摆设的)、姓名有误], 被邮局退回, 本刊不再补发。

由于联系人是作者签署的《论文著作权转让书》确认的, 因而变更联系人必须另签《变更《论文著作权转让书》的承诺书》。

光谱实验室编辑部