

气相色谱-表面电离检测器分析汽油中含氮化合物的分布

李伟伟^{1,2}, 丁坤^{1,2}, 王华¹, 陈士恒^{1,2}, 沈铮¹, 关亚风^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所仪器分析化学室 中国科学院分离分析化学重点实验室, 辽宁 大连 116023 ; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 : 采用液液萃取的方法分别从 90[#]、93[#]、97[#] 汽油中提取了含氮化合物, 并将气相色谱(GC)和作者所在研究组研制的表面电离检测器(SID)联用对含氮化合物进行了分析。结合 GC-氢火焰离子化检测器(FID)、GC-氮磷检测器(NPD)和 GC-质谱(MS)的分析结果, 可鉴定出 GC-SID 谱图中的峰基本为含氮化合物, 且大部分为 NPD 和 FID 未检出的峰, 说明 SID 的选择性和灵敏度更好。分析结果表明, 这 3 种汽油含氮化合物种类相似, 含量有所差异; 所提取的含氮化合物主要是苯胺类化合物; SID 能从汽油样品中检出多种痕量的高沸点含氮组分, 对于检测含氮组分而言, SID 具有优于商品 NPD 的灵敏度和选择性。SID 为 GC 分析提供了一种性能优异的选择性检测器。

关键词 : 气相色谱-表面电离检测器 ; 含氮化合物 ; 分布 ; 汽油

中图分类号 : O658 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8713(2011)02-0141-05

Determination of nitrogen compounds in gasoline by gas chromatography-surface ionization detector

LI Weiwei^{1,2}, DING Kun^{1,2}, WANG Hua¹, CHEN Shiheng^{1,2}, SHEN Zheng¹, GUAN Yafeng^{1*}

(1. Department of Instrumentation and Analytical Chemistry, CAS Key Laboratory of Separation Science for Analytical Chemistry, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China ; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract : Nitrogen compounds in gasoline were extracted by liquid-liquid extraction and analyzed by gas chromatography-surface ionization detector (GC-SID). Compared with the chromatograms obtained from GC-flame ionization detector (FID), GC-thermal ionization detector (NPD) and GC-mass spectrometry (MS), the peaks in the chromatogram obtained by GC-SID were assigned to the nitrogen compounds in gasoline. Most of these nitrogen compounds could not be detected by FID or NPD, which demonstrated the high selectivity and sensitivity of the SID. The types of nitrogen compounds in three gasoline samples (90[#]、93[#]、97[#]) were similar, but their contents varied with different gasoline brands. The extracted nitrogen compounds were mainly anilines, the amounts of which in the three gasoline samples were different. Trace amounts of several high boiling point nitrogen compounds were successfully detected because of the high sensitivity of SID. The SID is superior to the commercial NPD in detecting the nitrogen compounds in gasoline samples. In view of its high sensitivity and selectivity, the SID is a promising GC detector.

Key words : gas chromatography-surface ionization detector (GC-SID); nitrogen compounds ; distribution ; gasoline

汽油中的含氮化合物能引起汽油颜色的变化, 在燃烧过程中还会增加氮氧化物(NO_x)的排放, 污染空气。近年来, 随着我国汽车数量持续增加, 尾气

中 NO_x 对城市空气的污染持续加重。对于北京和天津这样的大城市, 机动车尾气排放导致 NO_x 污染的分担率分别达到 39% ~ 79%^[1] 和 28.7% ~

* 通讯联系人 : 关亚风, 博士生导师, 研究员, 主要研究方向为微型分离分析。E-mail : guanyafeng@dicp.ac.cn.

基金项目 : 国家自然科学基金科学仪器专项基金项目(No. 20627006)和科技部资源环境“863”课题(No. 2007AA06Z419)。

收稿日期 : 2010-11-10

44.0%^[2]。另外,在油品的深度加氢脱硫过程中,碱性的含氮化合物比含硫化合物更容易吸附在催化剂活性位上,使催化剂失活,对加氢脱硫反应产生明显的抑制作用^[3-7]。因此,降低汽油和柴油中的含氮化合物非常重要。分析汽油中含氮化合物的种类和分布,对脱氮催化剂和相关工艺的研究与开发具有重要意义。

采用气相色谱(GC)并结合选择性检测器是测定汽油或者柴油中含氮化合物含量和分布的最有效的方法。常用的选择性检测器有氮磷检测器(NPD)^[8]、原子发射光谱检测器(AED)^[8-10]和氮化学发光检测器(NCD)^[11-13]等。我们研制了一种新型表面电离检测器(SID)^[14-16],这种检测器对烷基胺类的灵敏度高达 1.1~650 C/g,选择性大于 10⁶。SID 的原理是表面电离。当分子(或原子)与炽热的金属表面碰撞时,就会有一部分分子(或原子)被电离成正离子或负离子而被检测。有机物中,胺类和胍类最容易发生表面电离生成正离子^[17],所以 SID 能既灵敏又有选择性地测量血液、尿液等复杂基质中的含氮化合物^[18]。本文运用 GC-SID 分析汽油中含氮化合物的分布,结果证明所研制的 SID 具有高灵敏度和选择性,为 GC 分析提供了一种性能优异的选择性检测器。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE Autosystem XL 气相色谱仪,配有分流/不分流进样口,火焰离子化检测器(FID)和实验室自制的 SID。Varian CP-3800 气相色谱仪配有分流/不分流进样口和 NPD。Agilent GC 7890-MS 5975 色谱-质谱联用仪,配分流/不分流进样口和电子轰击电离源(EI 源)(美国 Agilent 公司)。NIST 谱图库。实验所用的分离柱均为科分 OV-1 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.3 μm)。实验所用 90[#]、93[#]和 97[#]汽油均从位于大连的东北财经大学附近的中石化加油站购得。

1.2 汽油样品中含氮化合物的浓缩

汽油中大量(<40%,体积分数)的烃类和芳烃类化合物不仅会干扰 NPD 的测定,而且大量的芳烃类也会干扰 SID 的测定,因此不能直接进样测定汽油中痕量的含氮化合物。采用与杨永坛等^[13]相似的浓缩方法,分别对 90[#]、93[#]和 97[#]汽油进行处理。即:取 50 mL 汽油于分液漏斗中,加入 5 mL 3 mol/L 稀硫酸,反复摇动几次,萃取过程中可见酸相层颜色逐渐加深,最后成为粉红色。将下层的酸相

层转移至另一个分液漏斗中,用 2 mL 甲苯抽提 3 次,弃去甲苯,以去除酸相层中残存的油相。向酸相层中加入约 13 mL 3 mol/L 氢氧化钠溶液,再加入约 0.8 g 碳酸氢钠调节 pH 为 12~14。然后用甲苯抽提酸相层。抽提液供分析用。不加汽油,经过相同的萃取步骤,得到的甲苯提取液作为空白样本。

在本实验中,用所配制的模拟汽油(含 40%(体积分数,下同)正己烷、30% 环己烯、20% 甲苯和 10% 环己烷)为溶剂,配成分别含 0.01% 吡啶和 0.01% 苯胺的溶液。用上述萃取步骤提取模拟汽油中的吡啶和苯胺,得到甲苯提取液。用 GC-FID 分别分析模拟汽油溶液和甲苯提取液中吡啶和苯胺含量,计算该萃取方法对吡啶的抽提率约为 20%,对苯胺的抽提率约为 50%。

1.3 实验条件

1.3.1 GC-SID 条件

GC 条件 Perkin Elmer Autosystem XL 气相色谱仪,配有程序升温(PSS)进样口。将毛细管柱直接接到 SID 上。柱温升温程序:初始温度 70 °C,保持 2 min,以 20 °C/min 的速率升至 105 °C,再以 1 °C/min 的速率升至 115 °C,然后以 10 °C/min 的速率升至 180 °C 后,保持 25 min。进样口 320 °C,内衬管中填有硅烷化玻璃纤维。进样量 0.1 μL,不分流进样 0.7 min 后分流阀打开。载气:氮气,流速 0.8 mL/min。

SID 条件 检测器温度:260 °C;钨发射极温度 370 °C;尾吹气为空气,流速:120 mL/min;极化电压:+350V;放大电路的阻抗:6.6 GΩ,衰减:1/10。

1.3.2 GC-FID 条件

GC 条件 同 1.3.1 节。

FID 条件 检测器温度 300 °C;空气流速 350 mL/min;氢气流速:80 mL/min;放大电路:Range 1,衰减:1/16。

1.3.3 GC-NPD 条件

GC 条件 Varian CP3800 气相色谱仪,配有分流/不分流进样口和 NPD,其他条件同 1.3.1 节。

NPD 条件 检测器温度:360 °C;铷珠电流:3.35 A;空气流速:175 mL/min;尾吹气为氮气,流速 50 mL/min;氢气流速:4.0 mL/min;放大电路:Range 12。

1.3.4 GC-MS 条件

GC 条件 Agilent 7890A 气相色谱仪,配有分流/不分流进样口和 5975C inert XL EI/CI MSD 质谱仪。柱温升温程序:初始温度 50 °C,保持 7 min,

以 20 °C/min 的速率升至 105 °C,再以 1 °C/min 的速率升至 115 °C,然后以 10 °C/min 的速率升至 180 °C 后,保持 30 min。进样口温度 250 °C,内衬管中填有硅烷化玻璃纤维。进样量 0.1 μL,不分流进样 0.7 min 后分流阀打开。载气:氮气,流速 1.2 mL/min。

MS 条件 EI 源,电子轰击能量 70 eV;四极杆温度 150 °C;离子源温度 230 °C;辅助通道温度 230 °C;进样后 5~7 min 灯丝关闭。

2 结果与讨论

2.1 97# 汽油中含氮化合物的定性

为了确定 SID 谱图的峰是否是含氮化合物,分别用 FID 和 NPD 对同一 97# 汽油提取液进行分析,结果见图 1。从图 1 中可以看到,在 SID 谱图中出现的绝大多数色谱峰并未出现在 FID 谱图中;标号 1、3、5、6、8、9、10 的峰在 SID 谱图中的响应值比 FID 高 10 倍以上,这说明 SID 谱图中的峰(溶剂甲苯峰(2 号峰)除外)不是烃类(烷烃、烯烃、炔烃、脂

环烃或芳香烃等)化合物。由于预处理过程中采用稀硫酸对汽油进行提取,SID 谱图中的峰可能是碱性或者弱碱性的含氮化合物。SID 谱图与 NPD 谱图相比,SID 图中响应值较高的几个峰(标号 1、3、5、6、8、9、10、14)在 NPD 图中也有响应,而 NPD 对含氮化合物有选择性响应。对 93#、90# 汽油也分别用 SID、FID 和 NPD 进行分析,结果类似。对 97# 汽油提取物进一步用质谱定性(见表 1)。从表 1 看出图 1 SID 图中的峰基本为含氮化合物。结合表 1 和图 1,汽油中的含氮化合物主要是苯胺类化合物,还有少量烷基胺类、吡啶类和高沸点胺类化合物。

在图 1 中,2 号峰为溶剂甲苯。比较 SID 图和 NPD 图,SID 对甲苯的响应比 NPD 要小很多,证明甲苯对 SID 的干扰要小于 NPD;此外只有标号为 3、5、8、10 的峰,其 SID 的响应基本与 NPD 相同。对于所鉴定出的其他含氮化合物(标号 1、6、9、11~23),SID 的灵敏度均比 NPD 要高。由于 SID 的高灵敏度,成功地检出了多种痕量的高沸点含氮化合物(标号 16~23),而 NPD 没有检出这些高沸点含

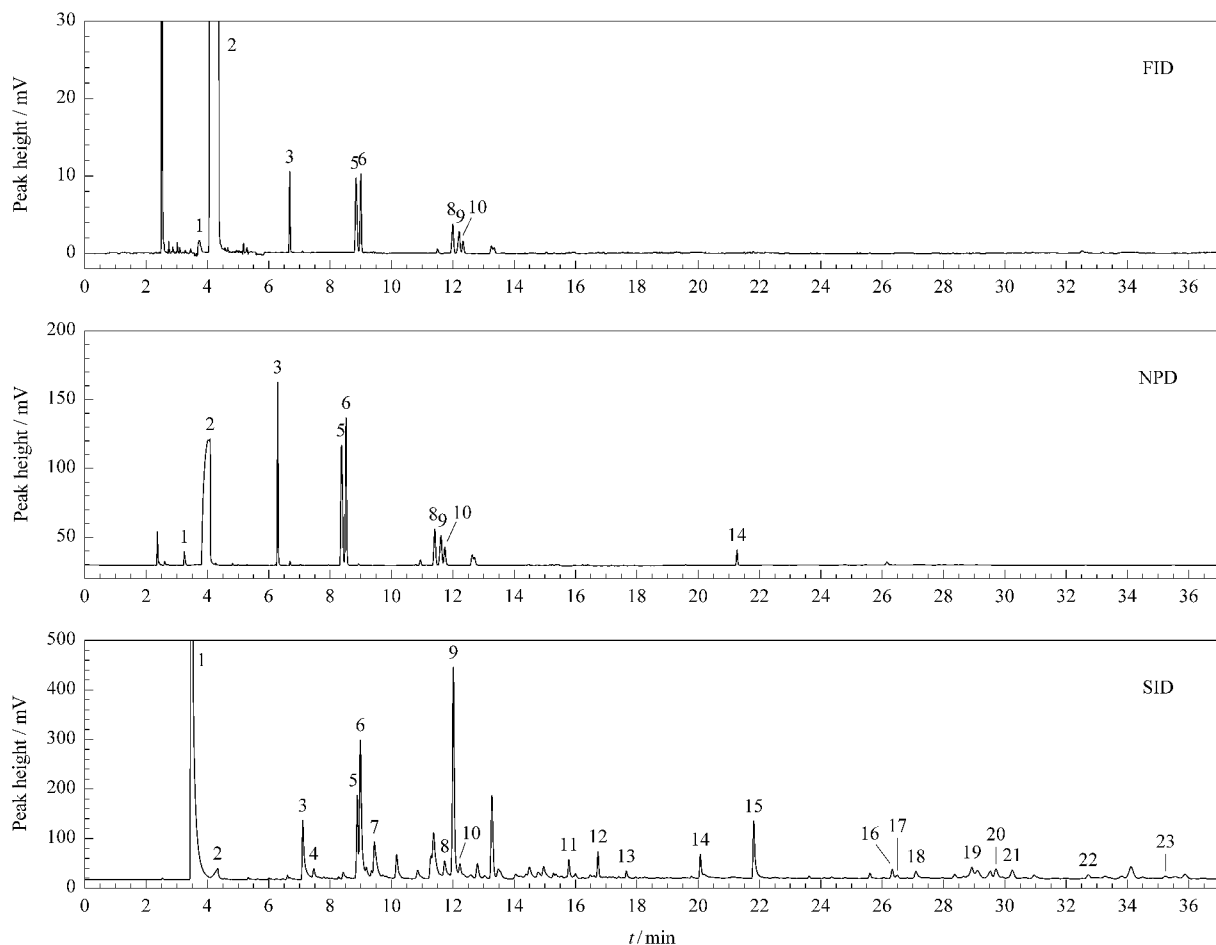


图 1 97# 汽油提取物的 GC-FID、GC-NPD 和 GC-SID 色谱图

Fig. 1 Chromatograms of 97# gasoline extracts obtained from GC-FID, GC-NPD and GC-SID

For peak identifications, see Table 1.

氮化合物。由图 1 可以看出 SID 对甲苯的选择性要 (标号 1、6、9、11 ~ 23 等) ,SID 比 NPD 的检测灵敏
 优于 NPD ,而对于同样鉴定出的多种含氮化合物 度要高。

表 1 97#汽油中各种含氮化合物的 GC-MS 定性结果

Table 1 Identification results of the nitrogen compounds in 97# gasoline obtained by GC-MS

Peak No. in Fig. 1	Nitrogen compound	Similarity ¹⁾ / %	Peak No. in Fig. 1	Nitrogen compound	Similarity ¹⁾ / %
1	triethylamine	90	13	C3-aniline ³⁾	> 80
2	toluene		14	dicyclohexylamine	96
3	aniline	91	15	<i>N,N</i> -dimethyl-1-dodecyl amine	90
4	2- β -trimethylpyridine	97	16	4-formacyl-2- <i>tert</i> -butyl quinoline	64
5	2-methylaniline & 4-methylaniline ^[9]	>90	17	7,8,9,10-tetrahydro-6(5H)-phenanthridinone	83
6	3-methyl aniline ^[9]	95	18	<i>N,N</i> -dimethyl-1-tetradecyl amine	56
7	4-ethyl-2- β -dimethyl pyridine	83	19	2-methyl-4-(2',5'-dimethyl-4'-pyridyl) aniline	70
8	C2-aniline ²⁾	>90	20	1,3,4,10-tetrahydro-2-methyl-9-acridinone	90
9	C2-aniline ²⁾	>90	21	3-acetyl-2-methyl-6-phenyl-4(1H)-pyridone	68
10	C2-aniline ²⁾	>90	22	5-allyl-6-methyl-2-(4'-pyridyl)-pyrimidin-4-ol	74
11	C3-aniline ³⁾	>80	23	4,4'-methylene bis(2-methyl aniline)	70
12	C3-aniline ³⁾	>80			

1) 1) Similarity values were obtained by comparisons with the NIST Mass Spectral library. 2) C2-aniline : dimethyl aniline or ethyl aniline. 3) C3-aniline : trimethyl aniline or diethyl methyl aniline or propyl aniline.

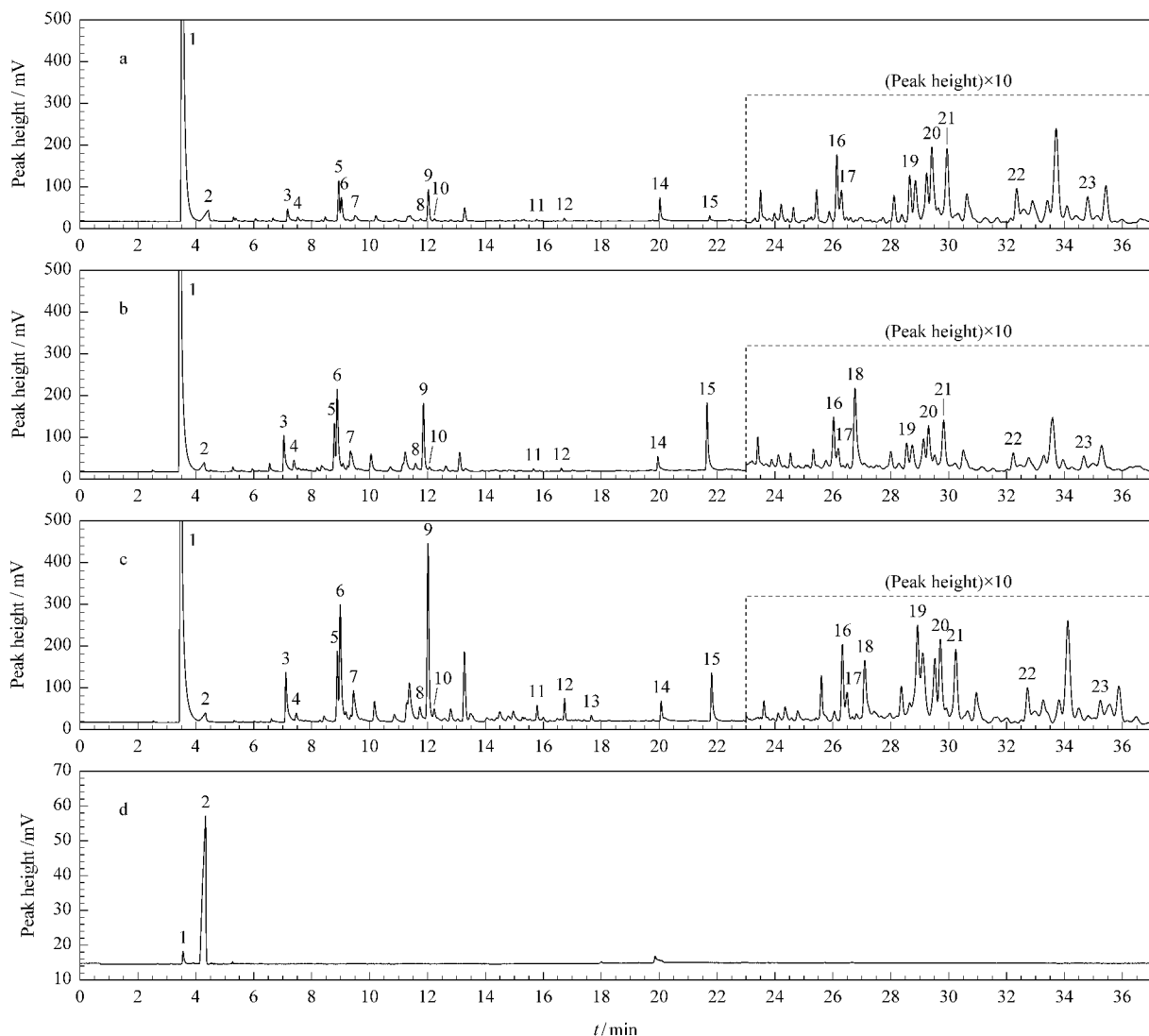


图 2 (a)90#、(b)93#、(c)97#汽油提取物及(d)空白样本的 GC-SID 色谱图

Fig. 2 GC-SID chromatograms of (a) 90# , (b) 93# , (c) 97# gasoline extracts and (d) a blank sample

2.2 GC-SID 测定 90[#]、93[#]、97[#]汽油中含氮化合物的分布

用 GC-SID 分别测定 90[#]、93[#]、97[#]汽油中提取液的成分,结果见图 2。图 2d 是空白样品的谱图。由图 2 可看出,各种标号汽油含氮化合物种类大体一致,含量有所差异。这些含氮化合物主要是苯胺类化合物。由于所用的 SID 灵敏度比较高,成功地检出了多种痕量的高沸点含氮化合物(标号 16 ~ 23)。不同标号汽油含氮化合物含量的差异可能是由来源、批次或不同的生产工艺造成的。

2.3 分析的重现性

在选定的实验条件下,进行了 97[#]汽油抽提液中含氮化合物 GC-SID 测定的重现性实验。对于所鉴定出的 22 种含氮化合物,每一种化合物的各自峰面积的相对标准偏差(RSD)均小于 12% ($n = 7$)。我们认为导致这种偏差的原因部分应来源于 SID 本身,因此在后续工作中需改善 SID 的重复性。

3 结论

本文采用液液萃取法分别从 90[#]、93[#]、97[#]汽油中提取了含氮化合物,并用 GC-SID 进行了分析。结合 GC-FID、GC-NPD 和 GC-MS 的分析结果,GC-SID 谱图中的峰基本被认定为含氮化合物。这 3 种汽油中的含氮化合物种类相似,含量有所差异。所提取的含氮化合物经进一步鉴定主要为苯胺类化合物。与 FID、NPD 相比,高灵敏度的 SID 能够从汽油样品中检出多种痕量高沸点含氮化合物。因此对于检测汽油样品中的含氮组分而言,我们研制的 SID 具有优于商品 NPD 的灵敏度和选择性,为 GC 提供了一种性能优异的选择性检测器。

参考文献:

- [1] Hao J M, Wu Y, Fu L X, et al. Environmental Science (郝吉明,吴焯,傅立新,等. 环境科学), 2001, 22(5):1
- [2] Qin B P, Chen K, Dong H Y. Urban Environment & Urban Ecology(秦保平,陈魁,董海燕. 城市环境与城市生态), 2010, 23(1):36
- [3] Shao Z C, Gao X D, Li H G, et al. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section(邵志才,高晓冬,李皓光,等. 石油学报:石油加工), 2006, 22(4):12
- [4] Shao Z C, Nie H, Gao X D. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section(邵志才,聂红,高晓冬. 石油学报:石油加工), 2006, 22(5):14
- [5] Rabarihoela-Rakotovoava V, Diehl F, Brunet S. Catal Lett, 2009, 129:50
- [6] Jia Y H, Li G, Ning G L, et al. Catal Today, 2009, 140:192
- [7] Niquille-Röthlisberger A, Prins R. Ind Eng Chem Res, 2007, 46:4124
- [8] Briker Y, Ring Z, Iacchelli A, et al. Fuel, 2003, 82:1621
- [9] Yang Y T, Wang Z, Yang H Y, et al. Chinese Journal of Chromatography(杨永坛,王征,杨海鹰,等. 色谱), 2004, 22(5):500
- [10] Wiwel P, Knudsen K, Zeuthen P, et al. Ind Eng Chem Res, 2000, 39:533
- [11] Chawla B. J Chromatogr Sci, 1997, 35:97
- [12] Yang Y T. Chinese Journal of Chromatography(杨永坛. 色谱), 2008, 26(4):478
- [13] Yang Y T, Wu M Q, Wang Z. Chinese Journal of Chromatography(杨永坛,吴明清,王征. 色谱), 2010, 28(4):336
- [14] Guan Y F, Li W W, Zhu D Q, et al. China Patent(关亚凤,李伟伟,朱道乾,等. 中国专利), 200810229982.6. 2008-12-18
- [15] Guan Y F, Li W W, Zhu D Q, et al. World Patent, WO2010/069213A1. 2009-11-05
- [16] Li W W, Guan Y F, Shen Z, et al. Chem Comm, 2011, DOI:10.1039/c0cc04528d
- [17] Rasulev U K, Khasanov U, Palitcin V V. J Chromatogr A, 2000, 896:3
- [18] Hattori H, Yamada T, Suzuki O. J Chromatogr A, 1994, 674:15