

色谱 - 氨化学电离质谱法分析催化裂化柴油中非碱性氮化物

史 权¹, 刘凤立², 徐春明¹, 梁咏梅¹, 刘耀芳¹

(1. 石油大学 重质油国家重点实验室, 北京 102200; 2. 大港石化公司, 天津 300280)

摘 要: 利用色谱 - 氨化学电离质谱法直接分析催化裂化柴油中的非碱性含氮化合物; 实验考察了离子源压力、温度及电子能量等因素对仪器灵敏度及选择性的影响, 结果表明离子源压力是影响分析结果的主要因素, 在合适的离子源压力下, 氮化物的选择性提高 10^3 以上; 通过质量色谱图对催化裂化柴油中的氮化物进行了定性定量分析, 大港催化裂化柴油中的非碱性氮化合物主要由 $C_0 - C_4$ 吲哚和 $C_0 - C_4$ 咔唑组成, 确定了 26 个非碱性氮化物结构; 用 *N*-苯基咔唑作为内标物, 测得 $C_0 - C_4$ 吲哚含量为 $1\ 811.94\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $C_0 - C_4$ 咔唑含量为 $5\ 399.97\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 柴油; 非碱性氮化物; 色谱; 质谱; 氨化学电离

中图分类号: O657.36; TE626.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2004)04 - 0071 - 04

Identification and Quantification of Non-basic Nitrogen Compounds by Ammonia Chemical Ionization GC - MS

SHI Quan¹, LIU Feng-li², XU Chun-ming¹, LIANG Yong-mei¹, LIU Yao-fang¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102200, China;

2. Dagang Petrochemical Company, Tianjin 300280, China)

Abstract: Non-basic nitrogen compounds in Dagang fluid catalytic cracking (FCC) diesel oil were identified and quantified by means of ammonia chemical ionization GC - MS. The pressure in the ion source appeared to be the main factor that affects the sensitivity and selectivity of the MS detector. Under optimized conditions, alkanes, alkenes, cycloalkanes and alkylbenzenes do not interfere, and the selectivity of nitrogen compounds (i.e., the carbazole - to - phenol ratio) can be enhanced to 10^3 or higher. More than 100 non-basic nitrogen compounds have been separated and structures of 26 compounds have been identified. The major non-basic nitrogen compounds in Dagang FCC diesel oil were found to be $C_0 - C_4$ -indols and $C_0 - C_4$ -carbazoles. Using *N*-phenylcarbazole as an internal standard, the contents of $C_0 - C_4$ -indols and $C_0 - C_4$ -carbazoles were determined to be $1\ 811.95\ \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ and $5\ 399.96\ \mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$, respectively.

Key words: Diesel oil; Non-basic nitrogen compounds; Chromatography; Mass spectrometry; Ammonia chemical ionization

在研究催化裂化柴油不安定机理时, 含氮化合物一直是研究者关注的焦点。催化裂化柴油中的非碱性氮化物, 在很长时期内被认为是影响催化裂化柴油色定安性和生成沉淀的主要因素^[1]。

分析柴油馏分含氮化合物最有效的手段是热离子检测器 (TSD), 由于 TSD 具有选择性高、价格便宜等特点, GC - TSD 技术已经广泛应用于石油、石化等领域的微量氮化物分析; 此外, 原子发射光谱检测器 (AED)、脉冲火焰光度检测器 (PFPD) 及化学发光检测器^[2] 等高灵敏度高选择性检测器近年来也被用于石油中氮化物的分析。选择性检测器虽然具有很高的灵敏度, 但它们不能对色谱共逸出峰进行准确定量, 由于石油中氮化物组成非常复杂, 在毛细管气相色谱柱上依然不能很好分离。为了得到准确的单体化合物组成信息, 通常采用先从柴油中分离出氮化物, 然后利用色谱 - 质谱 (GC - MS) 进行定性、定量分析, GC - MS 可以得到更多化合物结构信息, 但复杂的分离过程难以保证氮化物的纯度和收率, 对定量结果有很大影响。

氨气作为反应气体的化学电离质谱法^[3,4], 是一种可以选择性地分析含氮化合物的质谱方法。

收稿日期: 2003 - 06 - 13; 修回日期: 2004 - 03 - 25

作者简介: 史 权 (1972 -), 男, 河南南阳人, 助理研究员, 硕士。

本研究利用色谱-氮化学电离质谱法对催化裂化柴油中的非碱性氮化物进行分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

美国 Finnigan 公司 SSQ710 型 GC-MS 联用仪, HP-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管色谱柱; ICIS7.0 数据系统; 北京分析仪器厂 SP3420 型毛细管气相色谱仪(装配 FID、TSD 检测器), 精瑞色谱工作站; 正二十烷、咔唑为分析纯, 菲为化学纯。

1.2 氮化学电离原理

氮作为反应气体时, 在离子源中生成大量的 NH_4^+ , 若样品中的分子具有比氮离子(858 kJ/mol)更高的质子亲和能, 则会与氮离子发生反应, 夺得质子而生成 $(M+1)^+$: $\text{NH}_4^+ + M \rightarrow \text{MH}^+ + \text{NH}_3$ 。柴油中的大部分烃类, 如烷烃、环烷烃及烷基苯的质子亲和能一般在 630 ~ 840 kJ/mol 之间, 不能产生 MH^+ 峰。含氮基化合物及氮杂环的化合物质子亲和能大于 858 kJ/mol, 这类化合物的 NH_3 化学电离谱中能出现 MH^+ 峰, 部分多环芳烃也能产生 MH^+ 峰, 但浓度较低, 因此, 通过氮化学电离可对含氮化合物进行选择性的检测。

1.3 柴油 GC-MS 分析

大港石化公司炼油厂催化裂化柴油, 基础物性见表 1。取 1 g 柴油, 加入 *N*-苯基咔唑标样, 进行 GC-MS 分析。升温程序: 50 保持 1 min, 3 /min 升至 250, 保持 10 min。

表 1 大港催化裂化柴油的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the Dagang FCC diesel oil

| Cetane Number | Oxide residue /(mg · L ⁻¹) | Acidity mg KOH · 100 mL ⁻¹ | Carbon residue at 10% residuum / % | Nitrogen /(ng · μL ⁻¹) | | |
|----------------------|---|--|---------------------------------------|---------------------------------------|------|------|
| 25.5 | 32 | 2.7 | 0.18 | 925 | | |
| Freezing point t/ | CFPP t/ | Flash point t/ | Sulphur /(ng · μL ⁻¹) | Distillation range () | | |
| 0 | 4 | 57 | 0.13 | 50 % | 90 % | 95 % |

2 结果与讨论

2.1 质谱条件优化

配制正二十烷、菲、咔唑质量浓度均为 1 mg/mL 的标样溶液, 通过 3 种化合物对应的质量色谱图 m/z 85、 m/z 178、 m/z 167, 以质量色谱图上峰面积的比值作为基准, 考察化学电离时不同条件下仪器的灵敏度和选择性。

在离子源温度、电子能量、灯丝电流等条件不变情况下, 考察离子源压力对灵敏度和选择性的影响, 不同离子源压力下实验数据见表 2。

表 2 离子源压力对质谱检测器选择性与灵敏度影响

Table 2 The effect of ion source pressure on the selectivity and sensitivity of the MS detector

| Ion source pressure <i>p</i> / Pa | 1 266 | 1 130 | 1 040 | 920 | 781 | 533 | 133 | EI |
|-----------------------------------|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|------|---------|
| MH^+/M^+ | Phenanthrene | 0.16 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | - |
| | Carbazole | 6.44 | 7.06 | 6.67 | 5.92 | 4.55 | 2.34 | 0.12 |
| <i>S/N</i> | 880 1 | 1 853 1 | 2 750 1 | 2 500 1 | 2 150 1 | 1 150 1 | 15 1 | 2 030 1 |
| Peak area ratio | 2.63 | 4.15 | 4.93 | 4.48 | 3.21 | 0.69 | 0.01 | 1 |

在氮化学电离模式下, 质谱检测器对咔唑显示出很强的选择性。离子源压力 $p > 660$ Pa 时, 正二十烷几乎没有任何响应, 菲虽然能被离子化, 但不易形成 MH^+ 离子, 其相对强度较弱; $p = 1 130$ Pa 时, 咔唑生成的 m/z 168(MH^+) 与菲的分子离子 m/z 178 之比由 EI 模式下的 1 : 1 增大到 7 : 1。咔唑对菲和正二十烷的选择性随离子源压力升高呈单调上升趋势。

信噪比和峰面积能够反映仪器灵敏度高低, 实验以 m/z 167、 m/z 168 质量色谱图的信噪比和峰面积与 EI 模式下的比值描述灵敏度随离子源压力的变化, 从表 2 中可以看出, 虽然咪唑的选择性随离子源压力升高单调上升, 但灵敏度在 $p = 1\ 040\ \text{Pa}$ 时出现最大值, 可能是由于离子源压力过高, 造成系统真空度下降, 从而影响离子的自由飞行, 致使离子源压力进一步升高时检测灵敏度降低。

为考察其它仪器条件的影响, 实验选择离子源温度范围 $150 \sim 220$, 电子能量 $40 \sim 200\ \text{eV}$, 灯丝电流 $50 \sim 500\ \mu\text{A}$, 结果发现这些因素对分析灵敏度虽然有一定影响, 但对咪唑的选择性没有多大变化, 因此, 影响分析结果的最主要因素是离子源压力, 实验选择质谱操作条件如下: 离子源压力 $1\ 000\ \text{Pa}$, 离子源温度 200 , 电子能量 $70\ \text{eV}$, 灯丝电流 $250\ \mu\text{A}$ 。

2.2 大港催化裂化柴油中的非碱性氮化物

大港催化裂化柴油中的非碱性氮化物含量较高, 由吲哚类和咪唑类化合物组成, 图 1 是烷基吲哚和烷基咪唑的质量色谱图。

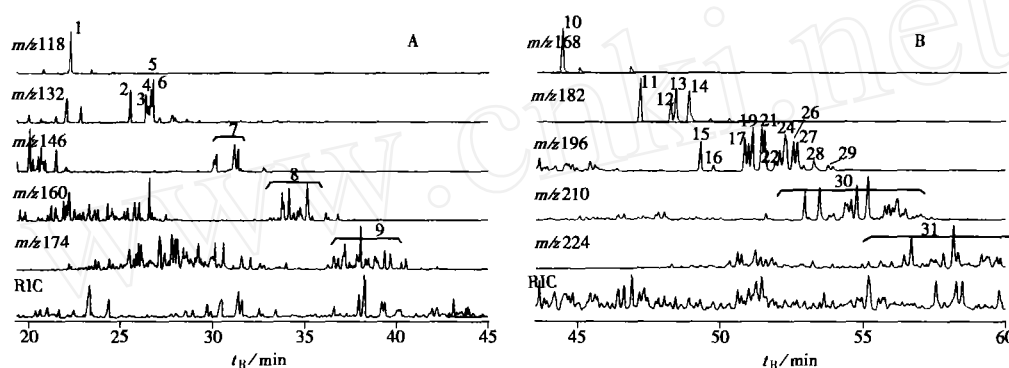


图 1 吲哚类(A)和咪唑类(B)化合物质量色谱图

Fig. 1 Mass chromatograms of indols(A) and carbazoles(B)

非碱性氮化物的定性定量结果见表 3, 前期研究^[5]已经对咪唑类化合物异构体进行过定性分析, 吲哚类异构体的定性参照 Chawla^[2]提供的色谱保留数据。与 EI 模式相比, 氮化物的氮化学电离质谱图更加简单, 只生成分子离子 $M + H$ 峰, 更加适于通过质量色谱图进行定量分析, N -苯基咪唑与其它含氮化合物的响应因子比较接近^[3], 实验取所有氮化物的响应因子为 1。

表 3 大港催化裂化柴油中的非碱性氮化物

Table 3 Non-basic nitrogen compounds in the Dagang FCC diesel oil

| Peak number | Time t_R / min | Compound | M_r | Content $w / 10^{-6}$ |
|-------------|-------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------|
| 1 | 22.289 | Indol (吲哚) | 117 | 80.29 |
| 2 | 25.569 | 7-Methylindol (7-甲基吲哚) | 131 | 70.89 |
| 3 | 26.458 | 3-Methylindol (3-甲基吲哚) | 131 | 61.24 |
| 4 | 26.560 | 2-Methylindol (2-甲基吲哚) | 131 | 37.82 |
| 5 | 26.697 | 6- + 5-Methylindol (6- + 5-甲基吲哚) | 131 | 81.58 |
| 6 | 26.800 | 4-Methylindol (4-甲基吲哚) | 131 | 97.35 |
| 7 | | C_2 -Indol (C_2 -吲哚) | 145 | 629.25 |
| 8 | | C_3 -Indol (C_3 -吲哚) | 159 | 567.68 |
| 9 | | C_4 -Indol (C_4 -吲哚) | 173 | 185.84 |
| | | Total of indols | | 1 811.94 |
| 10 | 44.434 | Carbazole (咪唑) | 167 | 133.23 |
| 11 | 47.168 | 1-Methylcarbazole (1-甲基咪唑) | 181 | 295.41 |
| 12 | 48.245 | 3-Methylcarbazole (3-甲基咪唑) | 181 | 144.65 |
| 13 | 48.433 | 2-Methylcarbazole (2-甲基咪唑) | 181 | 258.83 |
| 14 | 48.877 | 4-Methylcarbazole (4-甲基咪唑) | 181 | 273.86 |
| 15 | 49.287 | 1,8-Dimethylcarbazole (1,8-二甲基咪唑) | 195 | 139.54 |
| 16 | 49.748 | 1-Ethylcarbazole (1-乙基咪唑) | 195 | 31.53 |
| 17 | 50.825 | 1,3-Dimethylcarbazole (1,3-二甲基咪唑) | 195 | 162.02 |

(续表 3)

| Peak number | Time t_R / min | Compound | M_r | Content $w/10^{-6}$ |
|-------------|------------------|---|-------|---------------------|
| 18 | 50.962 | 1,6-Dimethylcarbazole (1,6-二甲基咔唑) | 195 | 155.73 |
| 19 | 51.116 | 1,7-Dimethylcarbazole (1,7-二甲基咔唑) | 195 | 208.93 |
| 20 | 51.423 | 1,4-Dimethylcarbazole (1,4-二甲基咔唑) | 195 | 204.52 |
| 21 | 51.526 | 1,5-Dimethylcarbazole (1,5-二甲基咔唑) | 195 | 222.89 |
| 22 | 51.919 | Dimethylcarbazole (二甲基咔唑) | 195 | 55.75 |
| 23+24 | 52.055 | 2,6- + 2,7-Dimethylcarbazole (2,6- + 2,7-二甲基咔唑) | 195 | 113.95 |
| 25 | 52.244 | 1,2-Dimethylcarbazole (1,2-二甲基咔唑) | 195 | 310.39 |
| 26 | 52.534 | 2,4-Dimethylcarbazole (2,4-二甲基咔唑) | 195 | 147.51 |
| 27 | 52.671 | 2,5-Dimethylcarbazole (2,5-二甲基咔唑) | 195 | 155.54 |
| 28 | 53.252 | 2,3-Dimethylcarbazole (2,3-二甲基咔唑) | 195 | 73.85 |
| 29 | 53.765 | 3,4-Dimethylcarbazole (3,4-二甲基咔唑) | 195 | 33.61 |
| 30 | | C ₃ -Carbazole (C ₃ -咔唑) | 209 | 1 567.64 |
| 31 | | C ₄ -Carbazole (C ₄ -咔唑) | 223 | 710.59 |

3 结 论

氮化学电离质谱法可以选择性地分析催化裂化柴油中的氮化物,在氮化学电离模式下,烷烃基本没有响应,芳烃的响应较弱,而含氮化合物的响应很强;离子源压力是影响分析选择性的最主要因素。

色谱-氮化学电离质谱法可以直接分析催化裂化柴油中的非碱性氮化物,大港催化裂化柴油中的非碱性氮化合物主要由 C₀-C₄ 吡啶和 C₀-C₄ 咔唑组成。

参考文献:

- [1] 刘长久. 石油和石油产品中非烃混合物[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992. 382-445.
- [2] CHAWLA B. Speciation of nitrogen compounds in gasoline and diesel range process streams by capillary column gas chromatography with chemiluminescence detection[J]. Journal of Chromatographic Science, 1997, 35(3): 97-103.
- [3] DZIDIC I, BALICKI M D, HART H V. Identification and quantification of carbazole and benzocarbazole homologues in clarified slurry oils by ammonia chemical ionization GC-MS[J]. Fuel, 1988, 67(8): 1155-1159.
- [4] SHI Q. Identification of indol and carbazole homologues in diesel fuels by ammonia chemical ionization GC-MS[J]. 质谱学报, 1999, 20(3,4): 171-172.
- [5] 史 权, 梁咏梅, 刘耀芳. 重油催化裂化柴油胶质组成分析[J]. 石油学报(石油加工), 1999, 15(6): 23-27.

(上接第 70 页)

样中的无机汞和总有机汞是可行的,方法的精密度、准确度较高,样品分析结果符合分析测试质量要求。本法操作简便快速,干扰少,适合于废水中汞的监测。

参考文献:

- [1] FAGERSTOM J, JERNELOV A. Some aspects of the quantitative ecology of mercury[J]. Water Research, 1972, 6: 1193-1197.
- [2] 阎海鱼, 冯新斌, 商立海, 等. 天然水体中痕量汞的形态分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2003, 22(5): 10-13.
- [3] 韩润平, 龚书椿. 气相色谱法测定废水中的烷基汞[J]. 分析测试学报, 1996, 15(2): 28-33.
- [4] 梁丽娜, 江桂斌, 胡敬田. 反相液相色谱法测定化工废水中的无机汞和有机汞[J]. 分析试验室, 2001, 20(5): 1-3.
- [5] 胡广林, 王小如. 4种形态汞正丁基衍生物的气相色谱-质谱分离与鉴定[J]. 分析测试学报, 2000, 19(4): 16-19.
- [6] 何 滨, 江桂斌. 汞形态分析中的前处理技术[J]. 分析测试学报, 2002, 21(1): 89-94.