

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 01 - 0044 - 04

油气质量浓度的标定方法^{*}

黄维秋, 卢建国, 赵书华

(江苏工业学院 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 轻质油品储运过程存在着严重的蒸发损耗。在该领域研究中, 迫切需要简单、便宜的油气质量浓度分析方法。研究了单体烃及油气色谱分析条件, 建立了一套简单、便宜、准确的油气质量浓度分析方法, 研究了单体烃或油气 - 空气混合气中油气质量浓度与色谱峰面积的关系、单体烃之间及其与油气之间的换算关系, 并推导或回归出了相应的计算式。油气质量浓度的标定, 可用油气总烃的标准谱图来换算, 也可参照某单体烃标准谱图来换算。实验获得的基础数据及标定方法可供相关研究及管理部门作参考。

关键词: 石油; 储运; 油气质量浓度; 气相色谱

中图分类号: TE 85; X 74

文献标识码: A

Method of Calibration of Petroleum Vapor Mass Concentration

HUANG Wei - qiu, LU Jian - guo, ZHAO Shu - hua

(Jiangsu Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: In the process of light petroleum products (such as gasoline) loading, unloading, storage, transportation, or distribution, a great deal of mixtures of the petroleum vapor and air are emitting from the tank or tanker. A simple and cheap petroleum vapor mass concentration analysis method is needed. By investigating the conditions of GC analysis to monomer hydrocarbon and petroleum vapor, a simple and exact method was established and some formulae were deduced to appraise the relation between monomer hydrocarbon/petroleum vapor concentration and chromatogram peak area. In practical application, petroleum vapor concentration can be calibrated by standard spectrogram of total hydrocarbons or a certain monomer hydrocarbon. The method and test data can provide base references or guides for the relevant fields.

Key words: petroleum; storage and transportation; vapor mass concentration; gas chromatography

轻质油品在储运过程由于受到工艺、技术及设备的限制, 有许多液态烃汽化而逸入大气, 出现严重的蒸发损耗。国内外对油品储运过程蒸发损耗的研究及其控制技术的开发, 一直方兴未艾^[1~3]。在该领域的基础研究及技术开发中, 迫切需要简单、便宜的油气质量浓度分析方法。准确测定出油品储

运过程排放出来的油气质量浓度, 可为油品蒸发损耗的研究及油气回收技术的开发提供基础数据。以前, 在油品储运系统常用奥氏气体分析仪来检测油气体积分数, 即利用煤油等溶剂吸收油气作为分析方法, 其结果存在比较大的误差。本文参照有关国家标准及测试方法^[4~8], 针对油品储运过程油气排

* 收稿日期: 2007 - 10 - 09

基金项目: 江苏省科技攻关计划资助项目 (BE2007070); 江苏省“六大人才高峰”资助项目 (06 - A - 042)

作者简介: 黄维秋 (1965 -), 男, 福建仙游人, 教授, 主要从事油气污染控制等方向的科研工作及教学。

放的特点，以汽油为例，建立了简单易操作的气相色谱测试方法，并测试分析出单体烃或油气-空气混合气中烃质量浓度。实验获得的基础数据及标定方法可供相关研究及管理部门作参考。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

油气测试分析系统由 GC1102 气相色谱分析仪及 N2000 色谱工作站组成。色谱仪带 FID 检测器及 SE-54 30 m ×0.53 μm ×0.4 μm 毛细管柱，毛细柱固定分流比为 30 : 1。色谱仪进气的基本参数如下：氮气：用装有 0.5 nm 分子筛净化管净化，纯度 99.9%，流量 30 mL/min；氢气：用装有硅胶和活性炭净化管净化，纯度 99.9%，流量为 30 mL/min；空气：由高压钢瓶供气，用装有硅胶和活性炭净化管净化，空气中不应该含有影响仪器正常工作的灰尘，水及污染性物质，流量 300 mL/min。

饱和蒸汽压试验器（雷德法）：SYD-257 上海精密仪器仪表有限公司。注射器：全玻璃制，2 μL，5 μL，10 μL，50 μL，1 mL，5 mL，50 mL 各 1 个。玻璃真空采样瓶：1~3 L。铝箔复合气体采样袋：3~5 L 若干个。

FID 对烃类的相对质量影响因子 ($R_{w,R}$) 值基本上是相等的。除甲烷和苯外，其他化合物的 $R_{w,R}$ 值均在 1.00 左右^[4]。文献 [5] 也介绍：汽油中各组分的相对质量校正因子以 1.0 计。

实验所选试剂均为分析纯。

1.2 标准样气的制作

1.2.1 单体烃标准样气

先测出玻璃真空采样瓶体积，之后用注射器准确抽取定量的液态单体烃，调制成一系列不同质量浓度的单体烃-空气混合气标准样气。

1.2.2 汽油标准样气

由于液体汽油与汽油蒸气成分有些区别，后者略轻些，如直接用液态汽油来配制油气-空气混合气标准样气，将带来一定的误差。为此，参照国标^[9]，利用石油产品雷德蒸汽压测定仪测出汽油的饱和蒸汽压及算出其饱和油气-空气混合气体积分数值，同时密闭抽取该仪器空气室中的饱和油气-空气混合气，配制成不同体积分数的油气-空气混合气标准样气。

1.3 色谱参数值的确定

为了确定色谱仪的最佳柱箱温度，对 0.25 kg/m³ 汽油样气进行了多次试验。结果见表 1。由表 1 可知，当该温度对应的峰数越多、分离度越大、拖尾因子越小、不对称度越小的时候，则该温度越适合于做柱箱温度。故此，选择 45 作为实验条件。

表 1 色谱仪柱箱温度对油气分析的影响

柱箱温度/	峰数	分离度	拖尾因子	不对称度
40	17	2.645	0.65	0.440
45	18	2.658	0.55	1.213
50	12	1.340	1.96	2.365
70	8	0.560	4.65	6.569
100	5	0.450	6.45	10.369

同理也探索了进样器温度、检测器温度、灵敏度的设定值。表 2 汇总了色谱仪参数设定值。

表 2 色谱仪设定参数值

色谱仪参数	柱箱温度	进样器温度	检测器温度	灵敏度
设定值	45	150	150	8

2 实验分析及标定结果

2.1 样气分析方法

样气重复实验至少 3 次。当 3 次重复测定的峰面积相对平均偏差不超过 5% 时，取其平均值作为测量值^[6]。

实际单体烃或油气质量浓度 可利用标准样气质量浓度与其色谱图峰面积的关系通过式 (1) 确定。

$$= \frac{A_s}{A} \times A \tag{1}$$

式中：- 待测样气质量浓度，kg/m³；_s - 标准样气质量浓度，kg/m³；A - 待测样气色谱峰面积，mV·s；A_s - 标准样气色谱峰面积，mV·s。

单体烃或油气质量浓度 与体积分数 v 用式 (2) 进行换算。

$$v = \frac{zRT}{\mu P} \tag{2}$$

式中： v - 样气体积分数，m³/m³；P - 样气压力，kPa；R - 样气气体常数，R = 8.314 kJ/(kmol·K)；T - 样气温度，K； μ - 样气摩尔质量，kg/kmol；z - 样气压缩因子。对储运设备蒸

发排放出的汽油气, $\mu = 65.51 \text{ kg/kmol}^{[2]}$, $z = 0.951^{[3]}$ 。

2.2 单体烃标定

质量浓度为 $0.1 \sim 0.9 \text{ kg/m}^3$ 的正戊烷标准样气与各自的平均峰面积测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 质量浓度与峰面积有很好的线性关系, 其回归方程见式 (3), 其中 r 为线性回归相关系数。

$$s = 4.18 \times 10^{-7} (A_s - 1.799 \times 10^5) (r^2 = 0.9952)$$

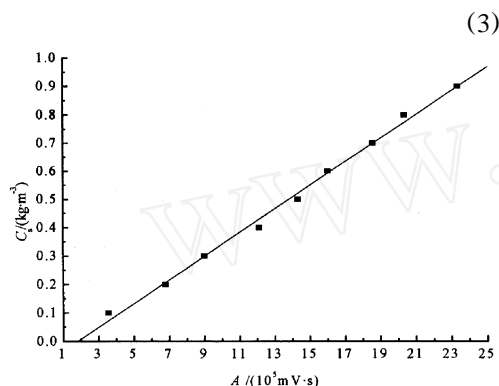


图 1 正戊烷样气质量浓度与色谱峰面积的关系

Fig 1 Mass concentration of n - Pentane sample vs. peak area on chromatogram

全部实验结束后, 求得的正戊烷平均保留时间为 3.703 min , 标准偏差为 0.007257 min , 最大值与最小值之差为 0.025 min 。

同样对正丁烷, 正己烷, 正庚烷, 正辛烷, 苯进行了色谱分析, 其保留时间、峰面积都具有很好的重复性。图 2 示出了 5 个正烷烃标准样气所对应的平均保留时间和平均峰面积。经回归, 平均保留时间和平均峰面积与烃中碳数的关系如式 (4)、式 (5)。

$$s = 0.1585 C_{HC}^3 - 2.169 C_{HC}^2 - 10.16 C_{HC} - 12.23 (r^2 = 0.9999) \quad (4)$$

$$A_s = -58367 C_{HC}^3 + 1.1361 \times 10^5 C_{HC}^2 - 6.304 \times 10^6 C_{HC} - 1.1199 \times 10^7 (r^2 = 0.9924) \quad (5)$$

式中: A_s - 正烷烃标准样气平均色谱峰面积, $\text{mV} \cdot \text{s}$; C_{HC} - 正烷烃碳数; r - 回归方程线性相关系数; s - 正烷烃标准样气平均保留时间, min 。

2.3 油气标定

将 1.2.1 中配制的标准油气通过公式 (2) 换算成油气质量浓度, 并进行色谱分析。测试结果如图 3 所示。图 4 列举了油气质量浓度为 0.25 kg/m^3 的谱图。从图 3 可见, 油气平均峰面积与质量浓度具有很好的线性关系, 其回归方程见式 (6)。

$$s = 1.76 \times 10^{-7} (A_s - 9.148 \times 10^4) (r^2 = 0.9991) \quad (6)$$

从式 (6) 可计算得, 油气质量浓度为 0.2 kg/m^3 的峰面积为 $A = 1227840 \text{ mV} \cdot \text{s}$ 。进而, 从式 (5)、式 (4) 可反算出油气的平均碳数 (或拟碳数) $C_{HC} = 5.55$, 保留时间 $= 3.917 \text{ min}$ 。长期以来油气的拟碳数一直只能通过试验或生产实际数据来估算, 得到的数据差别较大。式 (5)、式 (6) 可为其定性分析及定量确定提供了理论依据。

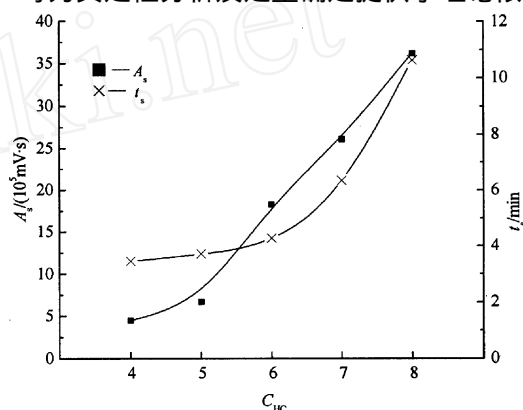


图 2 烃样品的峰面积、保留时间

Fig 2 Retention time and peak area of hydrocarbon samples

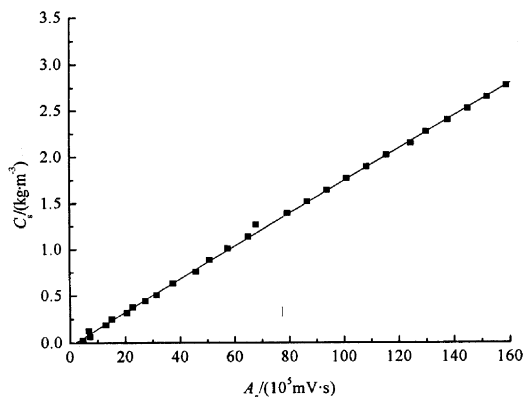


图 3 油气质量浓度与色谱峰面积的关系

Fig 3 Mass concentration of gasoline vapor vs. peak area on chromatogram

如图 4, 油气组成很复杂, 难以准确地测出其全部组成及其含量。不同的色谱分析条件, 将得到不同的结果。针对本领域研究的特点, 将油气用总烃来表示, 较为简便、合理, 而油气质量浓度的标定, 就以油气总烃的标准图谱来换算。如要进行大气污染检测或评价时, 可扣除甲烷底气的影响, 即以非甲烷总烃来表示^[8,10,11]。另外, 也可参照某单体烃标准图谱来换算, 但应在其测定结果中标注出参照的单体烃。此时, 标注的结果可能会容易被曲解。例如, 实测到峰面积为 $A_1 = 1227840 \text{ mV} \cdot \text{s}$ 的油气实际总烃质量浓度为 $\rho_1 = 0.2 \text{ kg/m}^3$, 但如

果按正戊烷来表示, 由式 (3) 换算得质量浓度值为 $\rho_2 = 0.438 \text{ kg/m}^3$, 后者是前者的 2.19 倍。而实际油气的总烃质量浓度为 $\rho_1 = 1 \text{ kg/m}^3$, 如果按正戊烷来表示, 得 $\rho_2 = 2.34 \text{ kg/m}^3$, 后者是前者的 2.34 倍。由式 (3)、式 (6), 容易获得两者的换算式 (7)。

$$\rho_2 = 2.375 \rho_1 - 0.03696 \quad (7)$$

由式 (7) 可知, 如不考虑式 (3)、(6) 各自截距的影响, 则 ρ_2 恒为 ρ_1 的 2.375 倍。所以出现这种情况, 并不是测试误差引起的, 而是由气相色谱分析中氢火焰离子化检测器本身测试原理造成的。因此在结果标注及引用时应引起注意。

