

串联毛细管柱对甲基叔丁基醚产品 及其杂质的色谱分析

黄小英, 成柏春, 杨载松

(中国石油化工股份有限公司广州分公司 检验中心, 广东 广州 510726)

摘要: 采用非极性的 OV-1 柱及极性的 FFAP 柱串联而成的毛细管柱分析甲基叔丁基醚 (MTBE) 产品的全组成, 该法能完全分离 MTBE 及其杂质组分, 相对标准偏差小于 3.5%。具有分离效果好、结果准确、操作简单等优点。

关键词: 串联毛细管柱; 氢火焰离子化检测器; 甲基叔丁基醚; 杂质; 气相色谱

中图分类号: O657.71; TE622.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2004)03-0113-02

Determination of MTBE and Impurities in the Commercial Product of MTBE by Gas Chromatography with Capillaries in Series

HUANG Xiao-ying, CHENG Bo-chun, YANG Zai-song

(Analytical Center, Guangzhou Affiliate of the China Petrochemical Corporation, Guangzhou 510726, China)

Abstract: Methyl *t*-butyl ether (MTBE) and impurities in its commercial product were determination by gas chromatography with OV-1 (nonpolar) and FFAP (polar) capillary columns in series. The constituents in the commercial MTBE can be satisfactorily separated and determined by this method with relative standard deviations less than 3.5%. The method has the advantages of excellent chromatographic separation, high accuracy and simple manipulation.

Key words: Capillary columns in series; FID; MTBE product; Impurities; GC

甲基叔丁基醚 (MTBE) 是改善汽油抗爆性和提高汽油辛烷值的优良调和组分。目前我厂采用混合 C₄ (含少量 C₃) 组分做原料生产 MTBE, 由于醚化反应的复杂性, 使得样品中的叔丁醇 (TBA)、仲丁醇 (SBA)、MTBE 及异丁烯低分子聚合物 (DIB) 的分离及定性、定量都有一定的困难。对于 MTBE 产品及其杂质的分析, 目前我厂是采用 Span-80 改性的石墨化碳黑填充柱分析, 该法对微量杂质的分离效果不理想, 有部分杂质组分重叠, 给定性和定量带来误差, 杂质的峰型也不理想。作者试验了用串联毛细管柱分析 MTBE 产品的全组成, 通过对柱子的选择及条件的优化, 使所有的组分都能分开, 提高了组分的分离度及分析灵敏度, 其分析结果满足生产要求。

1 实验部分

1.1 仪器材料及试剂

GC-14B 型气相色谱仪, 配有 FID 检测器和分流/不分流进样器 (日本岛津生产), 3295 积分仪或色谱工作站, 色谱柱为长 50 m、内径 0.25 mm 的 OV-1 柱及长 30 m、内径 0.32 mm 的 FFAP 极性柱串联而成的毛细管柱 (美国惠普生产)。

试剂: 甲醇 (天津化学试剂有限公司)、正戊烷 (日本 NACALAI TESQUE INC.)、叔丁醇 (TBA, 沈阳市和平化工厂)、甲基叔丁基醚 (MTBE, 美国 TEDIA COMPANY INC.)、4-乙烯基-环己烯-1 (DIB, 组分之一, 沈阳市和平化工厂)、仲丁醇 (SBA, 美国进口分装, 中国医药公司北京采购供应站)。所有试剂为优级纯, 纯度大于 99.5%。

1.2 实验方法

1.2.1 色谱柱的连接及老化 把长为 50 m、内径 0.25 mm 的 OV-1 毛细管柱 (接进样口) 与长 30 m、内径 0.32 mm 的 FFAP 毛细管柱用毛细管接头连接, 在柱温为 200 °C, 载气流量 0.7 mL/min 下老化 4 h。

收稿日期: 2003-05-20; 修回日期: 2004-03-13

作者简介: 黄小英 (1967-), 女, 广东揭阳人, 工程师。

1.2.2 **MTBE 混合标样的配制** 准确称取 MTBE、CH₃OH、SBA、TBA、正戊烷、DB 的色谱纯共约 40 g, 配成标样含量(质量百分数)为: MTBE 90%, CH₃OH: 2.255%, SBA: 1.529%, TBA: 2.546%, nC₅: 1.167%, DB: 1.8465%, 用带橡胶套的玻璃瓶子密封放于冰箱备用。

1.3 色谱条件的选择

采用不同的柱温、升温速率以及不同的载气流速进行优化试验, 得下列最佳色谱操作条件。柱温: 40 保持 15 min, 以 20 /min 升温到 140, 保持 20 min; 汽化室温度: 180; 检测器温度(FID): 200; 气体流速: 燃气为 30 mL/min, 助燃气为 300 mL/min, 载气(N₂)为 0.7 mL/min, 尾吹为 30 mL/min; 分流比: 300:1; 进样量: 0.1 μL。

1.4 定性及定量分析

定性: 采用纯物质的保留值对 MTBE 及其杂质进行定性。

定量: MTBE 及其杂质为烃类和含氧化合物, 由于不同类型的化合物在 FID 上的响应值不同, 所以必须用标样测定各组分在 FID 上的重量校正因子。用 1.2.2 配制的混合标样, 在选定的分析条件下测定它们的响应值, 根据各组分的响应面积及相应的浓度, 计算出相对重量校正因子。nC₅、CH₃OH、MTBE、TBA、SBA 和 DB 的相对重量因子分别为 1.00、2.95、1.20、1.39、1.45 和 1.02。烃类在 FID 上的相对重量响应值相差不大^[1], 所以用正戊烷的标样来测定和计算烃类杂质的重量校正因子。

根据样品中各组分的响应值及相应的校正因子, 用校正面积归一化法可算得各组分的含量。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

用石墨化碳黑 Span-80 改性填充柱, 测定 MTBE 醚化反应物时, 其微量杂质仲丁醇与异戊烷重叠, 影响定量, 各组分的峰型也不理想。测定 MTBE 产品时, 由于 MTBE 的纯度高, 容易掩盖异戊烷组分, 使异戊烷组分的测定结果偏低。

用 OV-1 毛细管柱分析 MTBE 醚化产物时, 在调试的最佳条件下, 甲醇与 C₄ 分不开, MTBE 与 TBA 分离不理想, 虽然在 MTBE 产物中, C₄ 含量很低, 但由于甲醇校正因子较大, 若甲醇与 C₄ 合峰, 对甲醇的分析结果影响很大, 从而影响工艺操作中醇烯比的计算。所以单独用一根 OV-1 毛细管柱分析 MTBE 产品组成时, 效果不理想。

串联柱的实验: 为解决醇类与烃类分离问题, 用 50 m OV-1 柱串联了 1 根 30 m 的 FFAP 极性柱, 使甲醇及其他醇类的出峰时间拖后, 在 C₄ 及 C₅ 之后出峰, 同时 MTBE 及 TBA 的分离也很好。MTBE 醚化反应物(反应器出口产物)流出的色谱图如图 1 所示。

2.2 方法精密度试验

在 1 个带橡皮胶塞的玻璃瓶中依次加入一定量的正戊烷、甲醇、MTBE、叔丁醇、仲丁醇、4-乙烯基-环己烯-1(DB)逐一称重, 配成 MTBE 的混合标样, 摇匀后, 在分析条件下连续测定 6 次, 其相对标准偏差小于 3.5%。

2.3 分析准确度考察

为了考察本方法测定的准确性, 配制不同浓度的混合标样进行分析, 结果见表 1。

由表 1 可知, 用串联毛细管柱测定 MTBE 及其杂质组分含量, 对于含量在 1%~3%, 其相对误差小于 18%, 对于含量为 90% 的, 其相对误差小于 1%, 准确度满足分析要求。

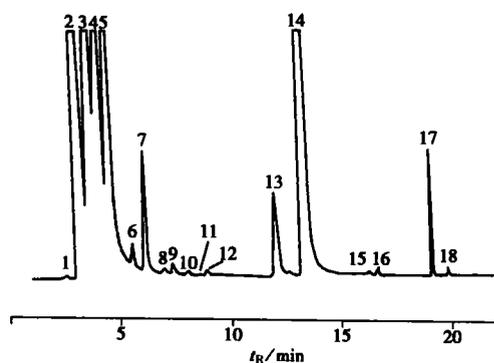


图 1 MTBE 醚化反应物色谱图

Fig. 1 Chromatogram of MTBE etherification products
1. C₃; 2~6. C₄; 7~12. C₅; 13. CH₃OH; 14. MTBE; 15. DB; 16. TBA; 17. SBA; 18. DB

(下转第 117 页)

静态顶空和顶空-SPME在分析结果上不同的主要原因有:(1)静态顶空分析是一种非浓度型的气体分析方法,只有挥发性物质在顶空气相中具有足够的浓度时,才能得到良好的分析结果^[3]。顶空-SPME分析法能对挥发性成分进行在线浓集,因此灵敏度较高。(2)一般情况下顶空-SPME的最佳分析温度较静态顶空低,有时两种方法检出化合物的种类会有所不同。(3)化合物在气相和萃取头固定相之间分配系数的不同也造成了两种分析结果的差异^[4]。但是综合来看在分析挥发性成分浓度较低的香料时,采用顶空-SPME方法能得到更多和更明确的信息。

致谢:感谢龙岩卷烟厂的廖启斌等人提供的香料样品

参考文献:

- [1] STEINHART H, STEPHAN A, BUCKING M. Advances in flavor research[J]. J High Resolut Chromatogr, 2000, 23(7/8): 489-496.
- [2] 王昊阳, 郭寅龙, 张正行, 等. 自动化静态顶空-气相色谱-质谱对天然香精中挥发性化学成分的快速分析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(1): 9-13.
- [3] MARRIOT P, SHELLIE R, CORNWELL C. Gas chromatographic technologies for analysis of essential oil[J]. J Chromatogr, A, 2001, 934(1): 1-22.
- [4] HEATHER L, JUNSUZ P. Evaluation of solid phase micro-extraction[J]. J Chromatogr, A, 2000, 885(1): 153-193.

(上接第114页)

表1 混合标样测定结果

Table 1 Test results of the mixed standard samples

Standard sample	Original w ₀ / %	Found w _F / %	r/ %
nC ₅	1.10, 1.52, 0.84	0.92, 1.39, 0.76	-16.3, -8.5, -9.5
CH ₃ OH	1.96, 2.13, 1.04	1.77, 1.86, 0.88	-9.6, -12.67, -15.38
MTBE	90.66, 92.39, 95.48	91.51, 93.08, 95.18	0.94, 0.72, -0.31
TBA	2.93, 1.77, 1.08	2.88, 1.63, 1.21	-1.70, -7.90, 12.03
SBA	1.62, 2.18, 1.15	1.35, 2.04, 1.03	-17.17, -6.40, -10.40
DIB	1.74, 1.14	1.69, 0.94	-2.87, -17.5

为进一步考察本法测定低含量杂质组分的准确性,用MTBE装置生产的MTBE产品样品,加入不同含量的杂质,测定各杂质组分的回收率,见表2。

由表2可知,回收率在90%~105%,证明用本法测定MTBE产品中的杂质组分,准确性满足要求。

表2 回收率测定结果

Table 2 Results of recovery test

Impurity components in samples	nC ₅	CH ₃ OH	TBA	SBA	DIB
Original w ₀ / %	0.12	0.02	0.19		0.71
Added w ₀ / %	0.33	0.69	0.71	0.58	0.51
Found w _F / %	0.42	0.68	0.95	0.59	1.21
Recovery R/ %	91.7	95.2	104	102	98.2

参考文献:

- [1] 顾惠祥, 阎保石. 气相色谱实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980. 425.

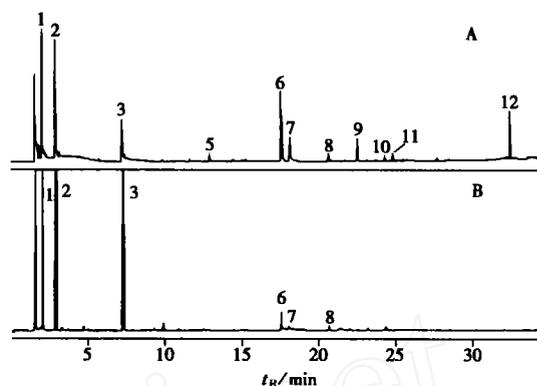


图1 样品的顶空-气相色谱总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile compounds in (L-1) sample

A. Headspace-SPME analysis; B. Static headspace analysis