

气相色谱法测定二甲醚和液化石油气混合燃料组分含量

李 薇 李继文 王 川

(上海石油化工研究院, 上海, 201208)

摘 要 采用 CP- Porabond Q 毛细管色谱柱 (25m × 0.32mm × 5μm), 对二甲醚和液化石油气混合燃料组分含量进行了气相色谱法测定。结果表明, 该色谱柱能很好地分离混合燃料中的 $C_1 \sim C_3$ 烷烃、甲醇和二甲醚。确定了微量甲醇及二甲醚的含量以及 C_5 和 C_5 以上组分的含量。采用液体进样阀液相直接进样, 保证样品不失真, 测定结果有良好的准确度和精密度。

关键词 气相色谱法 甲醇 二甲醚 液化石油气 混合燃料

1 前 言

随着近年来国际原油价格高涨, 二甲醚 (DME) 作为一种新的清洁型替代能源日益受到关注^[1]。开发 DME 和液化石油气 (LPG) 的混合民用燃料, 具有良好的市场前景和重要的现实意义。目前, DME 和 LPG 民用混合燃料的分析方法尚未见文献报道。

混合燃料组分分析的难点是微量甲醇和 DME 的分离和定量。微量甲醇检测限要求达到 0.0005 % (m/m)。DME 的加入给分析方法的建立带来了极大的困难。民用 LPG 产品标准 (GB11174-1997) 中规定了 C_5 及 C_5 以上组分的含量不大于 3.0 % (v/v)。所以混合燃料中 C_5 及 C_5 以上组分含量也需要进行检测。混合燃料分析方法优先考虑微量甲醇、DME、 C_5 及 C_5 以上组分含量的测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent 6890 气相色谱仪 (备有 FID 检测器); 数据处理采用 Agilent 化学工作站; 美国 Rheodyne - 7413 液体进样阀 (1μL 定量管); 其它常用仪器。

液体标样 和 , 均由大连大特气体有限公司提供; DME 和 LPG 混合燃料实际样品, 由上海液化石油气经营有限公司提供。

2.2 色谱条件

CP- Porabond Q 毛细管色谱柱 (25 m × 0.32 mm × 5μm); 载气: N_2 , 流量: 1.5 mL/min; 汽化室

温度: 200 ; 柱箱升温程序: 初始温度 120 , 保持 8min, 以 10 /min 升至 180 , 保持 10 min; FID 检测器温度: 250 ; 分流比: 50:1; 进样量: 1.0μL。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的优化选择

色谱柱选用 Vairan 公司的 CP- Porabond Q 毛细管色谱柱。该柱对 $C_1 \sim C_3$ 烷烃、甲醇和 DME 有良好的分离能力, 不足之处是对 C_4 烷烃的分离能力较差。在上述色谱条件下, 采用微量液体进样阀直接液相进样^[2,3], 测得 DME 和 LPG 混合燃料实际样品的色谱图见图 1。

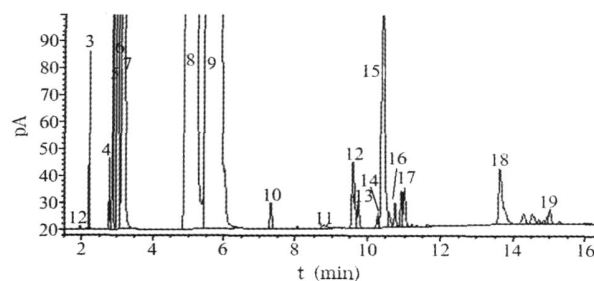


图 1 二甲醚和液化石油气实际样品色谱图

1. 甲烷 2. 乙烯 3. 乙烷 4. 甲醇 5. 丙烯
6. 丙烷 7. 二甲醚 8, 9. 碳四烃类 10. 1, 2-丁二烯
11. 2, 2-二甲基丙烷 12. 3-甲基-1-丁烯
13. 1, 4-戊二烯 14. 1, 3-环戊二烯 15. 异戊烷
16. 戊烯 17. 戊烷 18. 甲基叔丁基醚 19. 己烷

从图1可以看出,对甲烷、乙烯、乙烷、甲醇、丙烯、丙烷、DME的分离效果良好,对C₄各单体组分的分离不够理想。由于C₄组分在FID检测器上的响应没有明显差异,合并计算C₄含量可以保证定量的准确性。在1,2-丁二烯之后流出的组分均为C₅及C₅以上组分,合并计算含量。

在相同色谱条件下,标样中0.0026%的甲醇产生了明显的峰高,如果按照噪声的两倍可以确定甲醇的检测限<5mg/kg。其余组分的检测限更低,足以保证各组分被检出。

3.2 定量结果和精密度试验

DME和LPG混合燃料组分分析由于加入的DME的响应和烷烃差异太大而不能直接采用面积归一定量,必须进行校正,因此采用校正面积归一定量。在选定的色谱条件下,对标样I进行5

次测定,测定各组分相对1-丁烯的质量校正因子(注:标样以1-丁烯为本底),按下式计算:

$$f_i = C_i A_s / C_s A_i \quad (1)$$

式中 f_i ——组分i的校正因子

C_i ——组分i的浓度

A_i ——组分i的峰面积

C_s ——丁烯的浓度

A_s ——丁烯的峰面积

根据标样测得的相对校正因子,在相同的色谱条件下,对标样进行5次测定,获得回收率和定量数据的重复性如表1所示。

各组分的浓度按下式计算:

$$C_i = f_i \times A_i / \sum (f_i \times A_i) \quad (2)$$

式中符号表示内容同公式(1)。

表1 标样的回收率和重复性试验结果

组分	理论浓度 (%,w/w)	实际浓度(%,w/w)						相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
		1	2	3	4	5	平均值		
甲醇	0.0026	0.00271	0.00268	0.00264	0.00261	0.00279	0.0027	2.59	103.3
二甲醚 (DME)	14.40	14.306	14.702	14.579	14.602	14.614	14.56	1.04	101.1

从表1可以看出,甲醇的回收率为103.3%,DME的回收率为101.1%,其RSD%均小于3%,表明本方法的准确性、重复性良好。标样II中C₃的含量为23.23%(w/w),与DME分离的较好,C₃的分离度为2.76,DME的分离度为1.88,表明本方法在C₃为主要组分时DME有较好的分离。

在上述实验条件下,对实际样品进行了分析测定。样品中各组分的含量如表2所示。DME的测定含量为35.28%,厂方提供的实际样品中DME的配制浓度为34.73%,结果基本一致。

4 结 论

本文采用CP-Porabond Q(PL0T)毛细管色谱柱气相色谱法分析二甲醚和液化石油气混合燃料组分含量,对甲醇、二甲醚、C₂、C₃组分获得了良好的分离效果,C₄、C₅及C₅以上组分也能够按照碳数的不同得到较好的分离。采用液体进样阀进样,面积归一定量,操作简单,数据处理容易。本方法是一

种简便实用的分析方法。

表2 二甲醚和液化气混合燃料
实际样品组分含量测定结果

组 分	浓度(%,w/w)		平均值 (%,w/w)
C ₂	0.093	0.094	0.09
甲醇	0.149	0.150	0.15
丙烯	1.459	1.470	1.46
丙烷	8.746	8.811	8.78
二甲醚	35.205	35.354	35.28
异丁烷+1-丁烯 +异丁烯	28.428	28.392	28.41
反-2-丁烯+顺 -2-丁烯+正丁烷	24.034	24.013	24.02
C ₅ 及C ₅ 以上	1.833	1.662	1.75

参考文献

3 ASTM D4424-90(1995)

- 1 吴竺. 能源研究与信息, 2006, 22(4): 194-197
- 2 ISO 7941-1998

收稿日期: 2008-10-15

Gas chromatographic determination of components in mixed fuel of DME and LPG. Li Wei, Li Jiwen, Wang Chuan (Shanghai Petrochemical Engineering Institute, Shanghai, 201208)

Components in the mixed fuel of DME and LPG were analyzed by gas chromatography with a CP-Porabond Q capillary column (25m $\times$ 0.25mm, 5 μ m). The results showed that C₁ ~ C₃, methanol and DME could be well separated, and the contents of trace methanol, DME, C₅, and components heavier than C₅ could be determined quantitatively. Liquid samples directly injected by liquid phase sample injection valve avoided distortion of samples. The results are accurate and precise.

· 书讯 ·

涂料分析与检测

陈燕舞主编

化学工业出版社

2009 年 6 月出版

本书在总结近年来涂料分析检测技术的基础上,重点介绍了气相色谱、原子吸收光谱、红外光谱等分析手段及其在涂料分析中的应用。书中将涂料基础知识、分析检测方面的专业知识和操作技能有机结合起来,侧重于理论知识在实际中的应用,突出技能训练与实践的结合,充分体现职业特点,并强调仪器操作规范性,注重仪器的维护保养,培养工作中排除仪器故障的实际能力。

读者对象: 相关工作人员, 高职高专相关专业师生。