

气相色谱测定汽油中醇类醚类含氧化合物

山分分析仪器（淄博）有限公司 付振江（255047）

摘要： 本文描述了二维气相色谱法分析汽油中醇类醚类含氧化合物。采用 GC-9160 气相色谱仪主机，配备了 VICI 公司的自动十通切换阀，以及山分色谱二维色谱切割流程。将汽油组分进行中心切割，将含氧化合物动态的引入分析柱，使含氧化合物与汽油组分完全分开。山分色谱独特的反吹设计，可以减少分析时间。

关键词： 汽油 含氧化合物 二维色谱 反吹

引言

生产无铅汽油是为了改善汽车排放物中含铅物对环境的污染。在汽油中加入醚类和醇类和其他含氧化合物可以提高辛烷值，降低排放及降低挥发性。所加含氧化合物的类型和浓度都有规定，并应加以调整，以便保证达到商品汽油的质量要求。驱动性、蒸气压、相分离，汽车尾气排放和挥发性汽车排放物都与燃料的含氧化合物有一定的关系。

生产乙醇汽油是国家为了加快促进农业产业化，节约能源消耗和降低污染物的排放而制定的一项政策。政策规定在汽油中添加 10% 的乙醇，并监测其他醇类和醚类，以达到节能降耗的目的。

如果利用传统平面色谱来分析汽油中众多的醚类和醇类和其他含氧化合物是非常困难的。目前没有一根色谱柱可从汽油组分中完全分离出醚类和醇类和其他含氧化合物，山分色谱利用两只色谱柱的极性不同进行打包分离，从而解决了这个问题。

1 仪器与试剂

气相色谱仪 GC-9160 主机（上海欧华）包括两个 FID 检测器，一个分流进样器。二维色谱切割流程（山分色谱）。SF800 汽油含氧化合物苯专用色谱工作站（山分色谱）。色谱柱： A. 预切柱 TCEP，0.56m×0.38mm 不锈钢柱，20%TCEP/Chromosorb P(AW)80-100 目（山分色谱） B. 分析柱 HP-1

参加论文评选

(WCOT)，30m×0.32mm×3 μ m，交联甲基硅酮石英毛细管柱（美国惠普）；标准样品：醇醚定性标样，单组分醇醚校正标样，混合醇醚校正标样，醇醚内标，（石科院）。标样：醇醚切割标样（山分色谱）。样品：采自淄博山河储运有限公司

2 实验部分

2.1 系统设计

图 1 为山分色谱二维色谱切割流程系统中心切割硬件配置（复位状态），首先油样由 SPL 进样口注入样品，在极性预切柱 TCEP 柱上进行大包分离，TCEP 流速在 6ml/min（持进样口流速在 0.1ml/min 误差之内，）min，通过 HP-1 柱的氦气流量为 3 mL/min。流量流向 TCEP 分析柱，使 TCEP 柱流出组分进入检测系统。

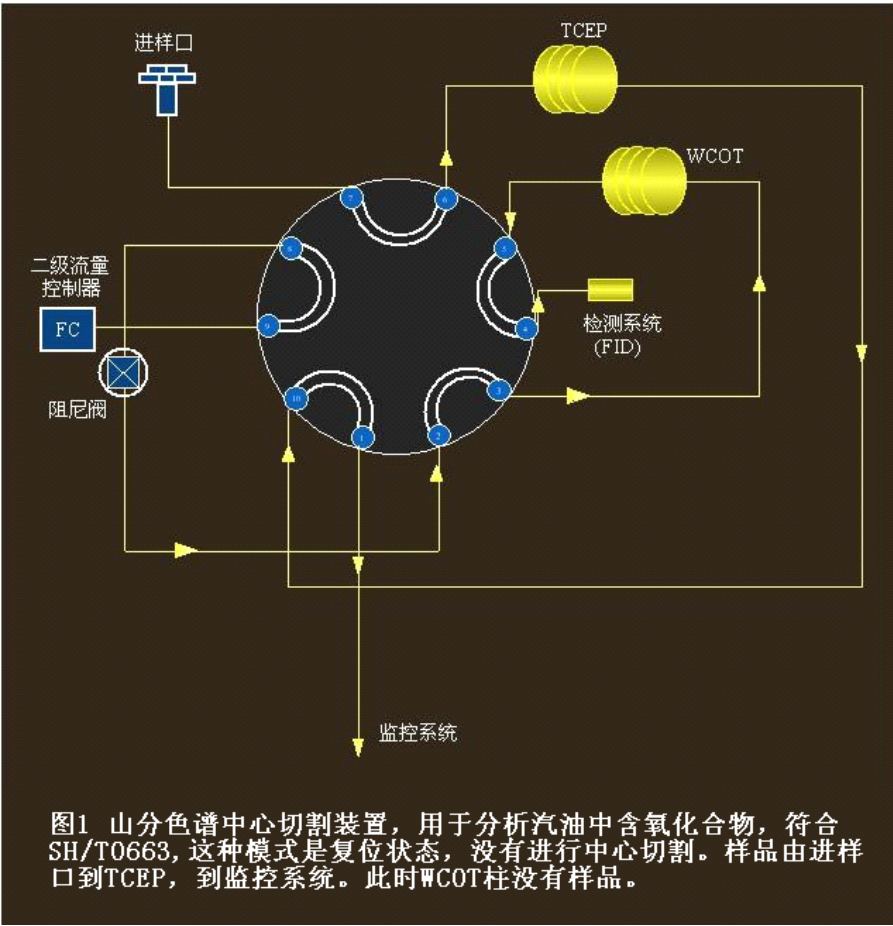
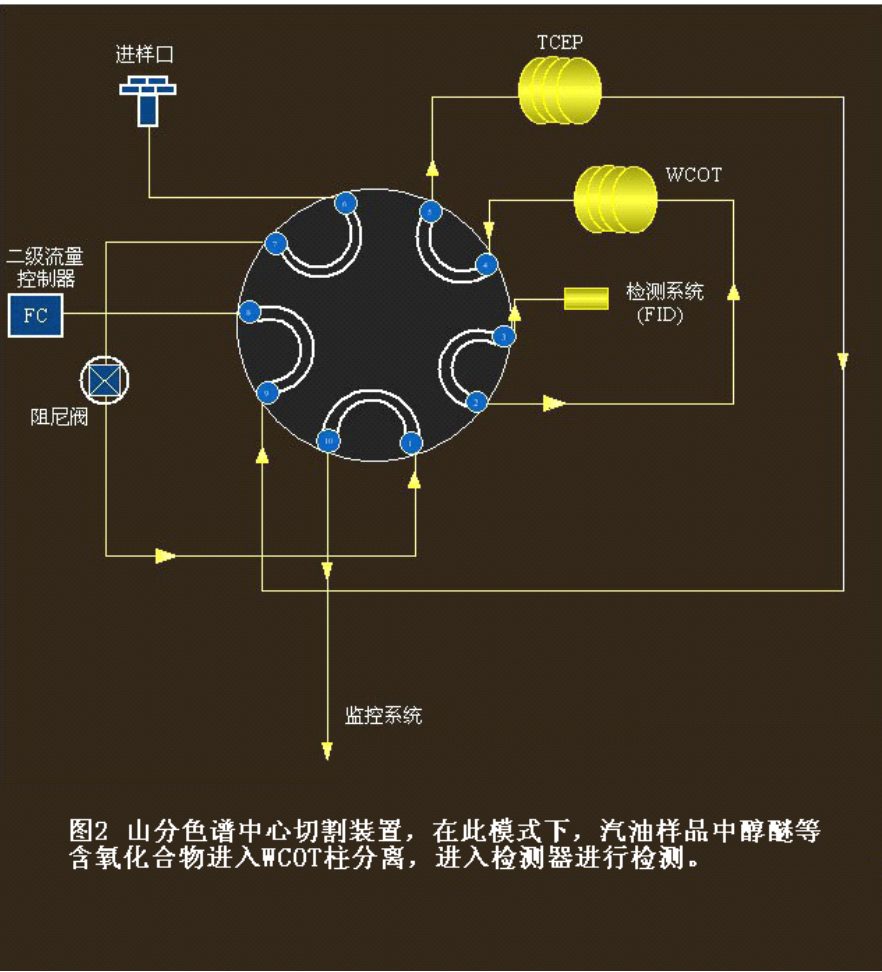


图1 山分色谱中心切割装置，用于分析汽油中含氧化合物，符合 SH/T0663，这种模式是复位状态，没有进行中心切割。样品由进样口到TCEP，到监控系统。此时WCOT柱没有样品。

图 2 为山分色谱二维色谱切割流程系统中心切割硬件配置（反吹状态）。

在目标峰流出 TCEP 色谱柱时，山分二维色谱切割流程进行动作，二级流量控制器通过 TCEP 将需要分析的样品带入 WCOT 柱进行二次分离。分离后的样品进入 FID 检测器进行检测。等含氧化合物流出 WCOT 柱后，（此过程可重复多次，直到所有含氧化合物全部流出 WCOT 柱后）返回图 1 状态下，进行反吹非含氧化合物组分。所有切换动作资料都由山分二维色谱切割流程事件功能进行自动控制。



2.2 山分二维色谱切割流程系统设置

本论文用到的系统硬件详见表 1，分析条件见表 2。

参加论文评选

将内标乙二醇二甲基醚（DME）加入样品中，首先进入 TCEP 预切柱，放空轻烃，然后在甲基环戊烷和甲基叔丁基醚之间切换，让含氧化合物进入 WCOT 柱，待叔戊基甲基醚流出后，再反吹重烃组分。醇类醚类等含氧化合物在 TCEP 柱上的保留时间以及切割时间由石科院醇醚定性标样的混合标样来确定，整个运行过程中山分二维色谱切割流程在图 1 状态。通过醇醚定性标样确定甲基叔丁基醚在 TCEP 柱的保留时间，以此来确定含氧化合物进入 HP-1 毛细管柱的时间。同时注意观察峰高，通过调整进样量来控制峰高，否则会造成色谱柱过载，峰型不对称，甚至出现拖尾峰。

表 1 系统硬件配置

GC-9160 主机	一台
山分色谱二维色谱切割流程	一套
SPL 分流\不分流进样口	一套
FID 检测系统	一套
二级流量控制器	一套
阻尼器	一套
监测系统	一套
SF800 汽油含氧化合物工作站	一套
预切柱 TCEP，0.56m×0.38mm 不锈钢柱，20%TCEP/Chromosorb P(AW)80-100 目（山分色谱）	一支
分析柱 HP-1（WCOT），30m×0.32mm×3 μ m，交联甲基硅酮石英毛细管柱（美国惠普）	一支
标准样品：醇醚定性标样，单组分醇醚校正标样，混合醇醚校正标样，醇醚内标，醇醚切割标样（石科院）	一套

表 2 分析条件

表 2	汽油中含氧化合物分析条件
柱温	65℃
进样器温度	220℃
检测器温度	220℃
阀室温度	80℃
流量	6ml/min
分流比	19：1

反吹时间	0.23min
复位时间	13.0min
总分析时间	20min

3 实验方法

3.1 汽油样品的制备

移取内标物 DME 5ml 于 50ml 容量瓶中，准确称量其质量，精确到 0.0001 g，用汽油样品定容至刻度，称量内标物和汽油的总量精确到 0.0001 g，记录数据，将样品摇匀备用。

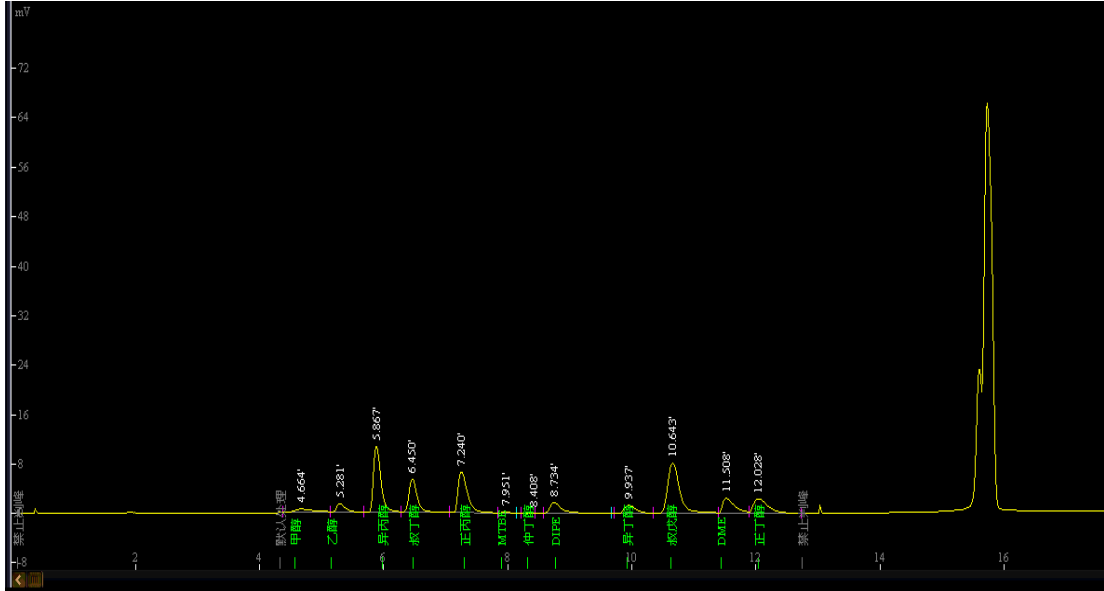
3.2 标准样品的制备

采用石科院提供标准品

3.3 制作标准曲线

准确吸取醇醚定性标样 1 μL，注入色谱仪 SPL 进样口，按表 2 分析条件，依法测定。以此来对含氧化合物进行定性。见图 3

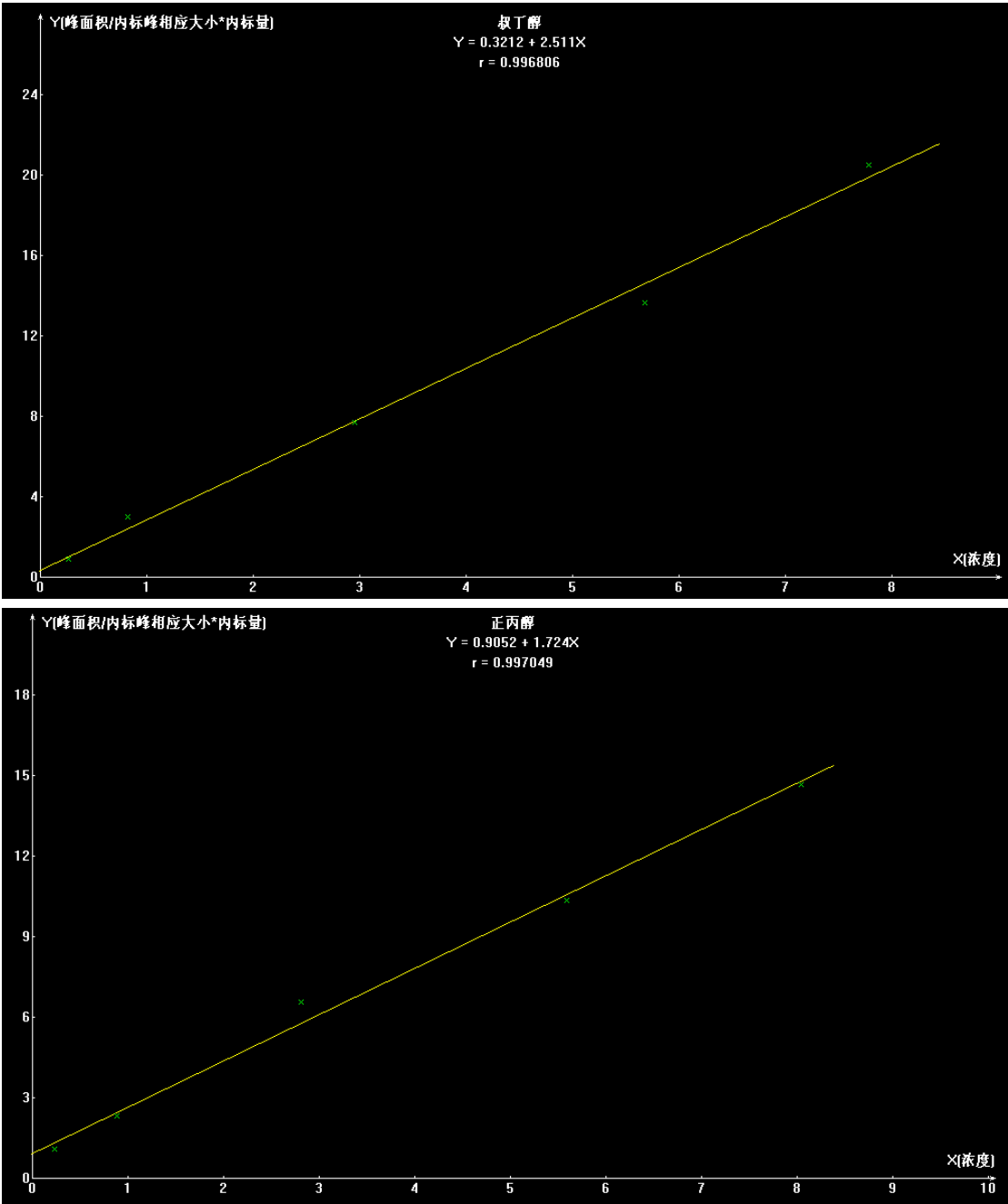
图 3 含氧化合物定性谱图

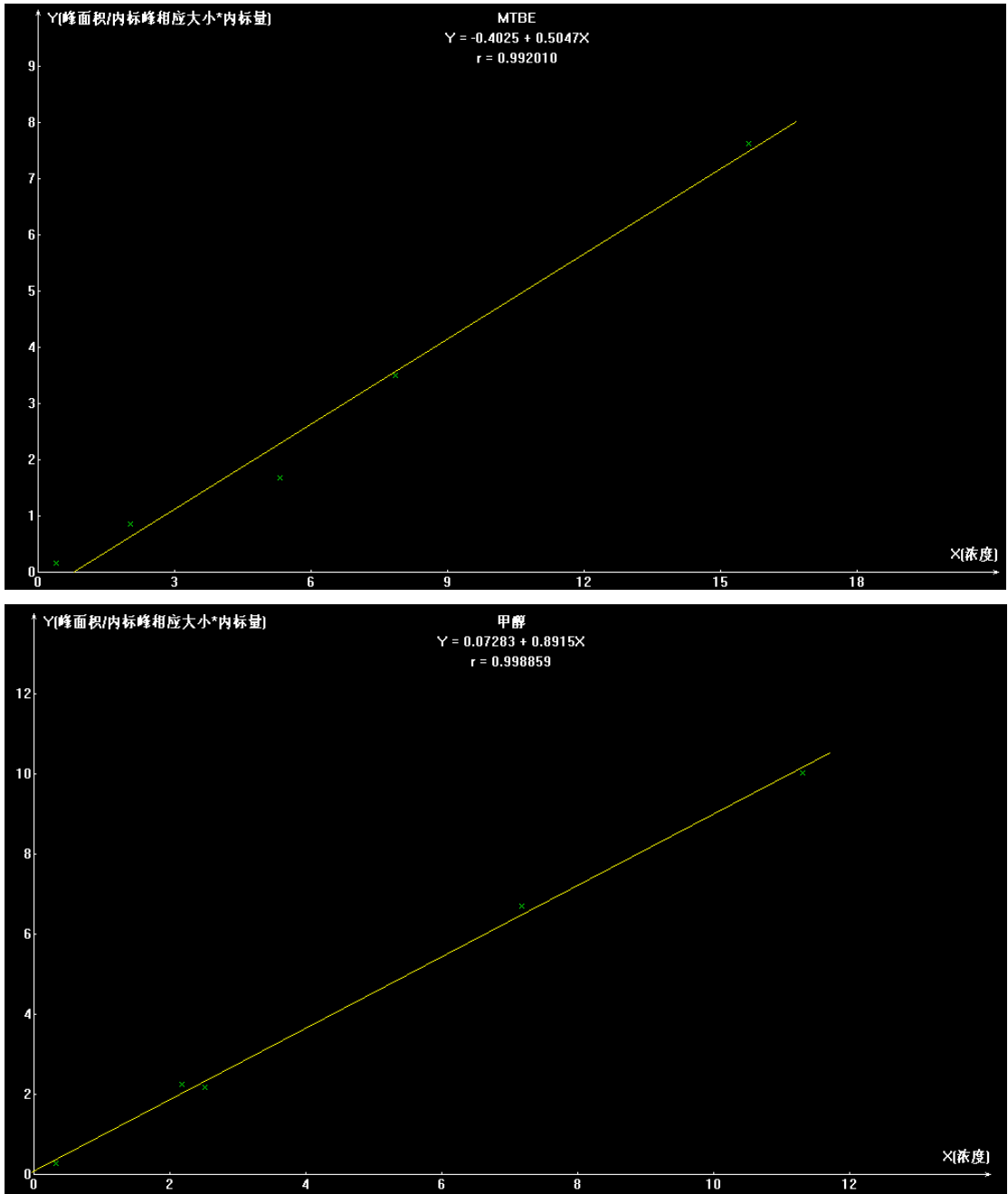


定性完成后。依次将五个不同浓度的混合醇醚校正标样注入色谱仪 SPL 进样口，按表 2 分析条件。通过 SF800 汽油含氧化合物工作站进行采集处理。

3.4 线性关系的考察

参加论文评选





测定表明含氧化合物具有良好的线性关系。

3.5 精密度试验

分别精密吸取定性标样 1 μL ，重复进样 5 次，得甲醇面积积分值的相对标准偏差 $\text{RSD} = 0.95\%$ 。MTBE 面积积分值的相对标准偏差 $\text{RSD} = 0.93\%$ 。叔丁醇面积积分值的相对标准偏差 $\text{RSD} = 0.89\%$ 。其它含氧化合物组分面积积分值的相对标准偏差 RSD 大于 0.90%

3.6 稳定性试验

参加论文评选

在室温 26℃ 时，准确的吸取将 1 μL 配置好的汽油样品，按表 2 分析条件测定，结果表明供试品在 3 h 内有良好的稳定性。在室温 20℃ 时，准确的将 1 μL 配置好的汽油样品，按表 2 分析条件测定，结果表明供试品在 8 h 内有良好的稳定性。环境温度对样品的稳定定有一定影响。（注意：标准样品的保存需放置冰箱进行冷藏保存）

3.7 回收率试验

取已知含量汽油样品，依法测定，结果平均回收率：甲醇为 93.2%；MTBE 为 98.0%；叔丁醇为 101%，

3.8 样品测定

准确的吸取将 1 μL 配置好的汽油样品，按表 2 分析条件测定，以多点内标法计算样品中甲醇和 MTBE,叔丁醇等组分的含量，平行样品的测定结果见表 1。

表 1 四组汽油平行样含量测定结果

组分名	第一组(v/v)%	第二组(v/v) %	第三组(v/v) %	第四组(v/v) %
甲醇	0.21	0.20	0.22	0.22
乙醇	0	0	0	0
异丙醇	0	0	0	0
叔丁醇	0.97	0.91	0.95	0.96
正丙醇	0	0	0	0
甲基叔丁基醚	19.50	19.37	19.33	19.40
仲丁醇	0	0	0	0
二异丙醚	0	0	0	0
异丁醇	0	0	0	0
叔戊醇	0	0	0	0
正丁醇	0.25	0.22	0.25	0.24
叔戊基甲醚	0	0	0	0

SF800 汽油含氧化合物工作站计算含氧量

含氧量	3.9	3.86	3.87	3.89
-----	-----	------	------	------

样品采自山东山河石油储运有限公司

4 讨论

4.1 切割时间的选择

为了得到准确的含氧化合物数据,首先要确定切割时间。本文采用山分色谱二维色谱切割流程,采用醇醚切割标样(山分色谱)寻找第一次切割时间。以确保叔戊基甲醚及其它含氧化合物未流出预切柱前进行切割。切割时间不合理,会使部分含氧化物随轻烃放空,造成含氧化合物测定结果偏低;或者会使部分轻烃进入分析柱,造成烃类组分对含氧化合物的干扰。一般为 0.23min(根据系统不同需做适当调整)。同样利用醇醚切割标样(山分色谱)寻找第二次切割时间。等所有含氧化物流出分析柱后时间即为第二次切割时间。

4.2 分析条件的选择

1、载气的选择。因预切柱为极性色谱柱,对氧气非常敏感。载气纯度需达 99.995%以上。以防因极性柱氧化后柱效变低,造成切割位置变化,必要时需外接载气脱氧管。

2、柱温的选择。通过大量实验证明,柱温一般在 55-70°C 能够兼顾到预切柱和分析柱的分离。各含氧化合物能够达到基线分离。分析时间不大于 20min. 此系统柱温最高使用温度为 110°C。

4.3 结论

该方法检测汽油中醇类醚类含氧化物简便易行、准确、重现性好,适用于无铅汽油,车用汽油,航空汽油,乙醇汽油,甲醇汽油等。同时,也适用于调油原料如轻芳烃,石脑油, C5,C9 等原料的质量控制。

如果汽油中加入非法添加物如甲缩醛,在此系统中会造成叔丁醇含量偏高。需要汽油中甲缩醛分析系统(山分色谱)来分析出汽油中甲缩醛的含量。然后用差减法得出叔丁醇的实际含量。

作者:付振江 工程师、通讯地址:淄博市政通路 145 号、电话 0533-3582109、15269365886 电子邮箱 zbfzj888@163.com

[参考文献]

- [1] ASTM D4815-2009 《Standard Test Method for Determination of MTBE,ETBE,TAME,DIPE,tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography》
- [2] SH/T 0663-1998(2004) 《汽油中某些醇类和醚类测定法(气相色谱法)》