

专用测定汽油中含氧化合物气相色谱仪的研制和开发

高 丽, 钱国平, 吴建华

(上海市计算技术研究所, 上海 200040)

摘 要: 采用气相色谱分析技术, 可快速、准确地测定清洁汽油中的含氧化合物含量. 参照 ASTM D4815 及 SH/T 0663 的要求, 在上海市计算技术研究所自主研制生产的气相色谱仪上开发此专用分析方法, 分析汽油中 $C_1 \sim C_4$ 醇、甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔丁基醚 (ETBE)、叔戊基甲基醚 (TAME) 等组分, 测试范围: 醇, $0.1\% (M/M) \sim 12.0\% (M/M)$; 醚, $0.1\% (M/M) \sim 20.0\% (M/M)$. 再结合开发的专用色谱分析软件, 力求给用户提供更佳性价比更高、操作更加便捷的分析系统.

关键词: 汽油; 含氧化合物; 气相色谱法

中图分类号: O657.7⁺1

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2011)03-0143-06

随着国民经济的发展, 汽车工业发展状况已作为衡量一个国家发展程度的标志, 它带动了国民经济中相关工业的发展, 但不可避免的要消耗大量能源以及造成环境污染. 随着人们环境意识的增强, 对发动机燃料的要求逐渐提高. 过去通过添加四乙基铅来提高汽油抗爆性的做法由于其对环境的污染正受到限制或已被禁止. 芳烃类添加剂对人类健康也有一定损害, 因此其在燃料中的含量受到限制.

近年来的研究表明, 某些有机含氧化合物是性能较好的燃料抗爆剂, 例如一些醇和醚类化合物就具有这样的性能. 因此关于汽油含氧化合物组分的研究近年来受到人们的重视. 其中比较典型的是甲基叔丁基醚 (MTBE)、叔戊基甲基醚 (TAME) 和乙基叔丁基醚 (ETBE). 但这些含氧化合物的含量均受到严格限制 (总氧含量低于 2.7%), 并且都严格要求进行色谱定性定量分析, 为此国外建立了 ASTM D4815 方法, 而我国建立了行业标准 SH/T 0663《汽油中某些醇类和醚类测定法 (气相色谱法)》.

目前这些测定绝大多数由进口色谱专用仪来完成, 价格约为人民币 40 ~ 50 万, 为适应石油化工和汽油工业发展中对汽油品质检测的分析需要, 上海市计算技术研究所严格按照 ASTM D4815 及行业标

准 SH/T0663 - 98, 选用高性能、智能化 GC - 3010 主机, 系统开发专用气相色谱仪, 并编制了含氧化合物测定的专用分析软件, 为市场提供了一套检测汽油产品中醇类和醚类含氧化合物的专用仪器, 既满足了需求, 又降低了成本 (一般为人民币 12 万左右).

1 实验部分

1.1 仪器设备

仪器: GC - 3010 气相色谱仪 (上海市计算技术研究所); 分析天平: FA1004N 天平 (精确至: 0.0001 g , 上海精密科学仪器有限公司).

1.2 试剂和材料

标样由中国石化股份有限公司石油化工科学研究院提供; 甲醇 ($\geq 99.9\% (M/M)$); 乙醇 ($\geq 99.9\% (M/M)$); 异丙醇 ($\geq 99.9\% (M/M)$); 叔丁醇 ($\geq 99.8\% (M/M)$); 正丙醇 ($\geq 99.8\% (M/M)$); MTBE ($\geq 97.2\% (M/M)$); 仲丁醇 ($\geq 96.9\% (M/M)$); 二异丙基醚 (DIPE) ($\geq 98.7\% (M/M)$); 异丁醇 ($\geq 99.8\% (M/M)$); 叔戊醇 ($\geq 96.4\% (M/M)$); 正丁醇 ($\geq 99.9\% (M/M)$); TAME ($\geq 98.8\% (M/M)$); 内标物: 乙二醇二甲醚 (DME, $\geq 99.9\% (M/M)$); 分析样品: 93[#]汽

油、97#汽油(中石化高桥分公司炼油事业部提供)。

载气:氮气($\geq 99.999\%$,钢瓶);燃烧气:氢气($\geq 99.99\%$,氢气发生器,山东赛克赛斯氢能源有限公司);助燃气:空气(空气泵,山东赛克赛斯氢能源有限公司);10 mL 容量瓶;0.5 mL 移液管。

1.3 实验

1.3.1 色谱柱

选用 1/16in、0.56 m TCEP 预分离柱能够满足将含氧化合物同汽油中轻烃、重烃组分的预分离。色谱分析柱选用 GS-TEK 公司 GsBp-1(30 m $\times$ 0.53

mm $\times$ 2.65 μ m)甲基硅酮毛细管色谱柱对汽油中含氧化合物进行分离。

1.3.2 气相色谱分析流程

样品首先流入极性 TCEP 微填充预柱,将轻烃组分冲洗放空,保留含氧化合物和较重的烃组分,在甲基环戊烷流出之后,DIPE、MTBE 流出之前,将十通阀切至反吹位置(图 1a),保留的含氧化合物经阀切换进入非极性石英毛细管色谱柱进行分离。待苯和叔戊基甲基醚(TAME)流出之后,将十通阀复位(图 1b),将重烃组分放空。含氧化合物经甲基硅酮

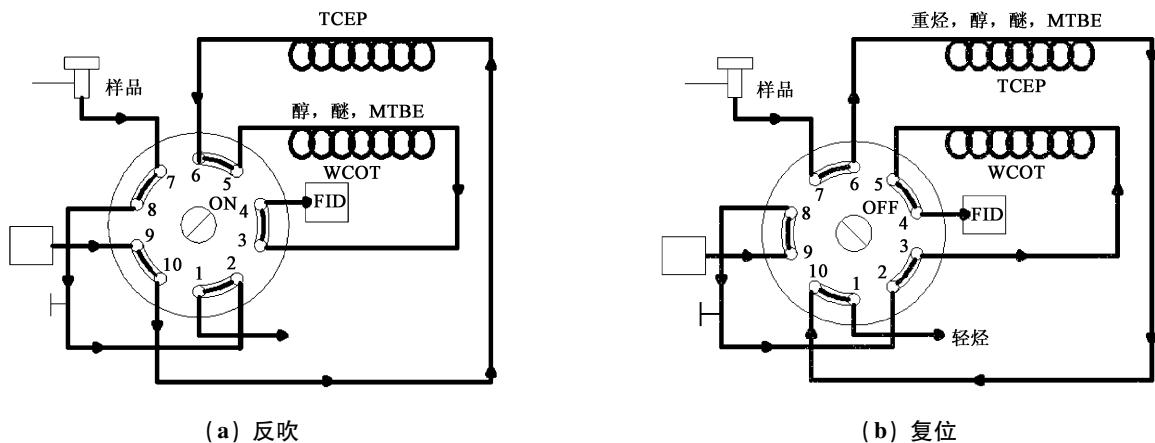


图 1 气相色谱分析流程
Fig.1 Analysis process of GC

毛细管色谱柱分离后由 FID 检测器检测得到。

1.3.3 气相色谱分析条件

气体流速:载气 N₂($\geq 99.999\%$),毛细管色谱柱内流速 4 mL/min,预柱柱内流速 4 mL/min,分流流量 58 mL/min,隔膜吹扫流速 3 mL/min;燃气 H₂, 30mL/min;助燃气 Air,300 mL/min。

测试温度条件:柱箱 50 $^{\circ}$ C,气化室 250 $^{\circ}$ C,氢焰检测器 250 $^{\circ}$ C。

阀切割时间 0.14 min,阀 1“开”;8 min,阀 1“关”。

样品进样量:1 μ L。

2 定性与定量

2.1 定性

采用汽油中含氧化合物分析方法,通过对混合物样品测定,参考 SH/T 0663-1998^[1]中表 TCEP/WCOT 柱设定条件的有关物理常数和保留特征,确定每个组分的保留时间,从而完成对样品中各组分的定性。

图 2 为测定标样的谱图,从中可以看到色谱峰形对称,色谱峰分离完全,色谱分离效果优于 SH/T 0663-1998 中汽油中含氧化合物色谱分析谱图。

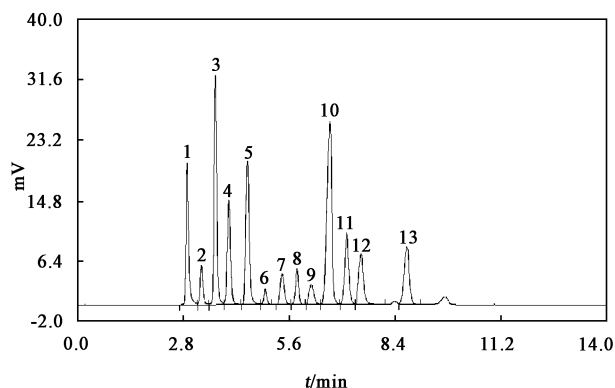


图 2 标样图谱(各峰号的归属见表 1)
Fig.2 Spectrum of standard sample

对同一标准样品重复测定 5 次,计算定性重复性的相对标准偏差,结果见表 1。

通过实验证明,运用国产气相色谱仪测定汽油

中含氧化合物分析方法的保留时间重复性好,平行实验计算 RSD 值小于 0.27%,满足分析方法的要求.

2.2 定量

2.2.1 标准样品定量重复性实验

通过对中国石化股份有限公司石油化工科学研究院提供的校正标样的测定,计算汽油中含氧化合物测定方法的定量重复性,并且建立各个含氧化合物的校正曲线、查看校正曲线的相关系数.

对同一标准样品定量重复测定 5 次,计算汽油中含氧化合物定量结果的相对标准偏差,计算结果

详见表 2. 从表中可以看出其最大值为 3.1946%,完全满足方法的要求.

2.2.2 多点校正曲线的建立

运行多点校正标样,建立各个含氧化合物的校正曲线并查看含氧化合物的相关系数,图 3、图 4 分别是 MTBE、正丁醇的校正曲线及相关系数.

从图 3、图 4 可以看到,汽油中含氧化合物各组分校正曲线拟合度高,相关系数都接近 1.

2.3 样品分析

2.3.1 样品的制备

用 0.5 mL 移液管取 0.5 mL 内标物 DME(乙二

表 1 定性重复性测试
Table 1 Repeatability of qualitative standard sample

序号	组份名	保留时间/min					平均值	RSD%
		1	2	3	4	5		
1	甲醇	2.925 0	2.938 0	2.921 0	2.925 0	2.917 0	2.925 2	0.269 6
2	乙醇	3.296 0	3.308 0	3.292 0	3.296 0	3.288 0	3.296 0	0.227 0
3	异丙醇	3.675 0	3.683 0	3.671 0	3.671 0	3.663 0	3.672 6	0.197 9
4	叔丁醇	4.025 0	4.038 0	4.021 0	4.025 0	4.017 0	4.025 2	0.195 9
5	正丙醇	4.513 0	4.521 0	4.508 0	4.508 0	4.504 0	4.510 8	0.144 9
6	MTBE	4.983 0	4.996 0	4.975 0	4.979 0	4.967 0	4.980 0	0.215 3
7	仲丁醇	5.421 0	5.429 0	5.413 0	5.417 0	5.408 0	5.417 6	0.147 4
8	DIPE	5.808 0	5.817 0	5.808 0	5.808 0	5.808 0	5.809 8	0.069 3
9	异丁醇	6.196 0	6.200 0	6.183 0	6.188 0	6.183 0	6.190 0	0.124 6
10	叔戊醇	6.692 0	6.700 0	6.692 0	6.679 0	6.679 0	6.688 4	0.137 3
11	DME(内标)	7.138 0	7.146 0	7.129 0	7.129 0	7.125 0	7.133 4	0.119 2
12	正丁醇	7.517 0	7.525 0	7.513 0	7.504 0	7.504 0	7.512 6	0.119 3
13	TAME	8.721 0	8.729 0	8.708 0	8.708 0	8.704 0	8.714 0	0.121 2

表 2 标样定量重复性试验
Table 2 Repeatability of quantitative standard sample

序号	组份名	质量浓度/g					平均值	RSD%
		1	2	3	4	5		
1	甲醇	3.067 0	2.977 4	2.916 9	3.054 3	3.173 0	3.037 7	3.194 6
2	乙醇	0.538 8	0.532 1	0.519 7	0.540 9	0.551 4	0.536 6	2.181 8
3	异丙醇	2.973 7	2.948 3	2.889 9	2.966 7	3.019 8	2.959 7	1.590 1
4	叔丁醇	1.024 7	1.020 9	1.003 7	1.019 9	1.031 9	1.020 2	1.016 2
5	正丙醇	2.005 6	1.980 6	1.966 6	1.975 7	1.967 7	1.979 2	0.799 7
6	MTBE	0.218 7	0.216 8	0.214 6	0.221 1	0.226 0	0.219 4	1.995 9
7	仲丁醇	0.440 7	0.435 1	0.437 0	0.433 7	0.428 6	0.435 0	1.022 5
8	DIPE	0.840 1	0.841 3	0.851 7	0.842 3	0.793 5	0.833 8	2.756 4
9	异丁醇	0.336 9	0.330 9	0.335 7	0.330 7	0.324 7	0.331 8	1.458 4
10	叔戊醇	2.727 3	2.676 4	2.710 8	2.677 3	2.617 0	2.681 8	1.577 6
11	DME(内标)	1.936 8	1.936 8	1.936 8	1.936 8	1.936 8	1.936 8	0.000 0
12	正丁醇	0.815 3	0.787 0	0.809 2	0.793 4	0.767 6	0.794 5	2.379 7
13	TAME	0.949 2	0.954 7	0.954 3	0.956 9	0.959 1	0.954 8	0.386 6

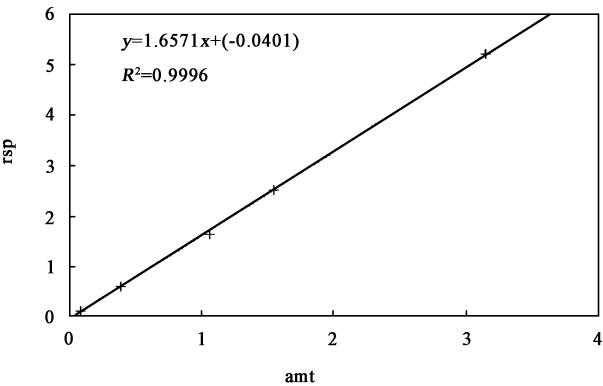


图 3 MTBE 校正曲线

Fig. 3 Calibration curve of Methyl Tert – Butyl ether

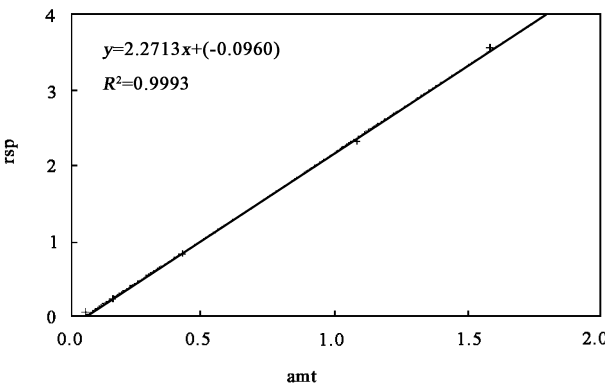


图 4 正丁醇校正曲线

Fig. 4 Calibration curve of n – butyl alcohol

醇二甲基醚)至 10 mL 容量瓶内,并称取内标物的重量(精确至 0.000 1 g),记录该内标物的重量 W_s ;用移液管移取 9.5 mL 汽油样品,并称取汽油样品的重量(W_g)(精确至 0.000 1 g),将样品混合均匀,待测.

2.3.2 汽油样品重复性实验

样品:93#汽油,97#汽油.

准备多个汽油样品,按照 2.3.1 要求配置成待测样品,进样分析后,运用汽油中含氧化合物专用色谱分析软件计算样品总含氧量,通过计算样品含氧量的重复性来考察用国产气相色谱仪测定汽油中含

氧化合物的分析方法的重复性及可靠性,分析结果详见表 3、表 4、表 5. 表 3 为 3 个样品的 2 次测量对比情况,表 4 为 5 次测量的对比结果,表 5 为对 2 个样品上海石油化工产品质量监督检验站和本论文方法测量结果的对比.

从表 4、表 5 我们可以看到同一个样品多次进样的总氧含量 RSD 值均小于 3%,不同日期同一样品进样的总氧含量结果误差小,完全能满足日常分析对仪器、方法的要求.

从表 5 汽油样品数据对比中,我们看到 2 个汽油样品计算的总氧含量结果数值接近,RSD 值小于

表 3 汽油样品重复性测试一
Table 3 Repeatability of gasoline sample (one)

样品信息		总含氧量/%			
		第 1 次	第 2 次	平均值	RSD/%
93#汽油 20110217	样品量:7.325 8 g	2.382 3	2.363 1	2.372 7	0.572 1
	内标量:0.420 2 g				
	密度:0.725 g/mL				
93#汽油 20110222	样品量:7.245 2 g	2.510 3	2.612 4	2.561 4	2.818 6
	内标量:0.423 4 g				
	密度:0.725 g/mL				
97#汽油 20110222	样品量:7.375 9 g	2.398 1	2.312 5	2.355 3	2.569 9
	内标量:0.427 2 g				
	密度:0.737 g/mL				

表 4 汽油样品重复性测试二
Table 4 Repeatability of gasoline sample (two)

样品信息		总含氧量/%						RSD/%
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	平均值	
97#汽油	样品量:13.148 6 g	2.358 1	2.370 5	2.349 2	2.263 0	2.352 5	2.338 7	1.841 5
	内标量:1.027 0 g							
	密度:0.755 1 g/mL							

表 5 汽油样品数据对比
Table 5 Contrast of gasoline sample data

样品序号		总含氧量/%		RSD/%
		上海石油化工产品质量监督检验站	本方法测量数据	
1	1	2.894 1	2.927 8	0.409 0
	2	2.846 2	2.845 8	
	平均值	2.870 2	2.886 8	
1100294	1	2.068 1	1.987 1	2.959 1
	2	2.079 2	1.990 2	
	平均值	2.073 7	1.988 7	

3%,误差满足再现性实验的要求。

2.3.3 样品回收率实验

样品回收率实验结果见表 6。表中实测值为 5 次进样分析的平均值,其样品回收率在 95% ~ 105% 之间。

表 6 分析方法的回收率考察
Table 6 Recovery rate of method

含氧化合物	质量浓度/g		回收率/%
	理论值	实测值	
甲醇	3.063 1	3.037 7	99.170 8
乙醇	0.531 6	0.536 6	100.940 6
异丙醇	3.072 5	2.959 7	96.328 7
叔丁醇	1.040 7	1.020 2	98.030 2
正丙醇	2.005 5	1.979 2	98.688 6
MTBE	0.213 7	0.219 4	102.667 3
仲丁醇	0.425 5	0.435 0	102.232 7
DIPE	0.849 5	0.833 8	98.151 9
异丁醇	0.317 5	0.331 8	104.503 9
叔戊醇	2.798 3	2.681 8	95.836 8
正丁醇	0.812 2	0.794 5	97.820 7
TAME	0.988 3	0.954 8	96.610 3

3 结果与讨论

通过实验论证,我们选用国产气相色谱仪器配合 ASTM D4815 及行业标准 SH/T0663-98,实现对汽油中含氧化合物测定的分析方案切实可行,整套分析方案具备良好的重复性、重现性,完全能够满足

日常分析工作的要求。再结合开发的专用色谱分析软件,使数据处理变得简单、专业,为中小型企业提供了一整套性价比高、性能卓越的检测汽油产品中醇类和醚类含氧化合物的专用仪器。

参考文献:

[1] SH/T 0663-1998. 汽油中某些醇类和醚类测定法(气相色谱法)[S].
[2] ASTM D4815-94. Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C₁ to C₄ Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography[S].
[3] 沙钝,梁海燕,王刚. 汽油中含氧化合物组分的技术进展[J]. 化工进展,1998,17(2):1-6.
[4] 王丽君,张华,程仲芊. 气相色谱法测定汽油中含氧化合物的研究[J]. 当代化工,2006,35(5):366-370.
[5] 陆文琼,曹凤仙,陈芳. 气相色谱法测定对二乙基苯中含氧化合物含量[C]. 第七届全国石油化工色谱学术报告会论文集. 2004:153-155.
[6] 王丽君,程仲芊,李丽华. 多维气相色谱法测定清洁汽油中的含氧化合物[J]. 石油化工高等学校学报,2004,17(3):52-55.
[7] 章炜. GC-AED 法和多维 GC 法测定汽油中含氧化合物的比较[J]. 石油化工,1996,35(1):44-48.
[8] 魏述俊. 新配方汽油对我国炼油工业的影响及对策[J]. 石油炼制与化工,2002,33(7):37-43.

Analysis and Exploration of Determination of Oxygenates Content in Gasoline with Domestic GC

GAO Li, QIAN Guo - ping, WU Jian - hua

(Shanghai Institute of Computing Technology, Shanghai 200040, China)

Abstract: Using the gas chromatographic analytical technique, quick and accurate determination of oxygenates content in clean gasoline can be obtained. Refer to the requirement of ASTM D4815 and SH/T 0663, a special analysis method on the gas chromatograph self-developed by the Shanghai Institute of Computing Technology is developed for the analysis of $C_1 \sim C_4$ alcohols, MTBE, ETBE, DIPE, TAME and other components in gasoline. The test range for alcohol is $0.1\% (M/M) \sim 12.0\% (M/M)$, for ether is $0.1\% (M/M) \sim 20.0\% (M/M)$. In order to provide the customer with an analysis system which has higher performance-price ratio and convenient operation, a special chromatographic analysis software for the determination of oxygenated compounds is developed.

Key words: gasoline; oxygenates; gas chromatography (GC)

Classifying number: O657.7⁺1

动态

仪器信息网"耗材配件"栏目介绍

仪器信息网"耗材配件"是专注于仪器耗材和配件展示的栏目,自 2004 年上线以来,受到广大用户和厂商的极大关注。该栏目汇聚了安捷伦科技、岛津、迪马科技、上海安谱、博纳艾杰尔等国内外 600 多家知名厂家的近 20 万条产品信息。"耗材配件"栏目同时提供了最新的产品促销信息,帮助广大用户采购到更优惠的耗材配件产品。

"耗材配件"栏目将众多的产品分为六大类,供广大的用户在搜索产品的同时更方便地查找产品。详细分类如下:

1. 色谱柱:产品分为气相色谱柱、液相色谱柱、手性柱、PLOT 色谱柱、制备柱和固相萃取柱。
2. 色谱配件:主要包含了样品瓶、自动进样针、定量环、色谱工作站等通用色谱耗材和零部件。
3. 仪器专用配件:主要展示质谱配件、光谱配件、电化学配件、电镜配件、X 射线仪配件、元素分析仪配件、环境检测仪配件和物性测试仪配件。
4. 通用配件:展示传感器、阀门、电源和电机四大块内容。
5. 玻璃器皿:包含常用的玻璃仪器,包括烧杯、量杯、量筒和分液漏斗等产品。
6. 实验室常用耗材:除去玻璃器皿,实验室中常用的其它耗材将在这个模块中进行展示,主要包括陶瓷制品、塑料制品、纸类制品和橡胶制品等。

仪器信息网"耗材配件"栏目的更多详情,敬请访问:<http://Consumables.instrument.com.cn>

仪器信息网供稿

