

气相色谱法测定汽油中含氧化合物与苯

郭玉萍 李 博

(延安石油化工厂, 陕西 洛川 727406)

摘 要 本着降低生产成本, 开发仪器功能, 提高工作效率, 建立了双柱切换-反吹技术-气相色谱法(内标法)同时测定汽油中含氧化合物与苯。考察色谱仪的切换时间, 柱温等因素对结果的影响, 确定了最佳操作条件, 同时对方法的精密度和重复性进行验证。结果表明, 含氧化合物和苯的相对标准偏差为 0.05%~0.2%, 加标回收率分别为 98.8% 和 96.7%, 同时测定汽油中含氧化合物和苯方法的建立, 其分析结果与石化标准方法分析结果一致。

关键词 气相色谱法; 双柱切换; 汽油; 含氧化合物; 苯

中图分类号: O657.7⁺1; TH833 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2018)05-0018-05

Determination of Oxides and Benzene in Gasoline by Gas Chromatography

GUO Yuping, LI Bo

(Yan'an Petrochemical Plant, Luochuan, Shaanxi, 727406, China)

Abstract In order to reduce production cost, develop instrument function and improve working efficiency, a two-column switching and back-blowing technique by gas chromatography (internal standard method) was established to simultaneously determine oxygenates and benzene in gasoline. The effects of switching time and column temperature on the results were investigated. The optimal operating conditions were determined, and the precision and repeatability of the method were verified. The results show that the method is established for the determination of various oxygenated compounds and benzene in gasoline, and the results are consistent with those of petrochemical standards.

Keywords gas chromatography; double column switching; gasoline; containing oxide compounds; benzene

前言

含氧化合物(醇类和醚类)是生产优质无铅汽油的燃料添加剂, 在汽油中添加含氧化合物如: 甲基叔丁基醚(MTBE)、甲基叔戊基醚(TAME)、二异丙醚(DIPE)、乙醇、异丙醇等, 可以有效提高汽油辛烷值, 但有机含氧化合物的成本较高, 且相关资料表明

MTBE 会污染地下水源, 汽油中 MTBE 的含量过大时, 汽车排放中的氮氧化合物会增加, 造成环境污染, 汽油中苯的释放会造成人体白细胞的降低。在“GB 17930—2013”中规定氧含量不大于 2.7%, 苯含量不大于 1.0%。目前汽油中含氧化合物的分析方法是“SH/T 0663—2014”^[1], 苯含量的分析方法是“SH/T 0713—2002”^[2]。在这些方法中都不能同

收稿日期: 2018-05-06 修回日期: 2018-07-23

作者简介: 郭玉萍, 女, 工程师, 主要从事石油产品分析研究。E-mail: zhaozhaoguo0118@126.com

本文引用格式: 郭玉萍, 李博. 气相色谱法测定汽油中含氧化合物与苯[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 18-22.

GUO Yuping, LI Bo. Determination of Oxides and Benzene in Gasoline by Gas Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 18-22.

时测定含氧化合物和苯,且分析时间过长,成本高,效率低。本文建立了双柱切换-反吹技术-气相色谱法同时测定汽油中含氧化合物与苯,是一种能够同时测定含氧化合物与苯的新方法。此方法的建立提高了工作效率,节约资源,同时准确度也符合石化行业分析标准要求。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

Bruker 450GC 气相色谱仪(德国布鲁克科技有限公司),FID 检测器,十位自动进样器。

TCEP 微填充柱:长 560 mm,外径 1.6 mm 及内径 0.38 mm 的不锈钢管,填充 0.14~0.15 g TCEP(20%)/Chromosorb P(AW)0.178 mm。

WCOT 甲基硅酮柱:长 30 m,内径 0.35 mm,涂有 2.6 μm 膜厚的交联甲基硅酮弹性石英毛细管 WCOT 柱。

载气:高纯 H₂,纯度为 99.99%;高纯 N₂,纯度为 99.99%;压缩空气。

石化标准样品:YJ-2、YQ-1、YN-1、苯均为优级纯。

1.2 实验方法

将适量的内标乙二醇二甲醚(DME,一般控制在 5%左右)加入到样品中,将此样品导入到装有两个柱子和一个切换阀的气相色谱仪中。样品流入 40℃ TCEP 预切柱,先将轻烃冲洗放空,并保留含氧化合物与重烃组分,在甲基环戊烷之后且在 DIPE 和 MTBE 从预切柱流出之前,将阀切换之反吹位置,让剩余组分流至 60℃ WCOT 分析柱,等甲基叔戊基醚和苯从 WCOT 柱流出之后,将阀的位置复位,通过 FID 检测器检测流出组分,通过内标定量计算组分浓度。

1.3 色谱操作条件

按照表 1 参数调节气相色谱仪。

表 1 色谱操作条件
Table 1 Operation conditions of the chromatogram

项目	条件	项目	条件
柱箱初温/℃	60	辅助气/(mL·min ⁻¹)	3
进样器温度/℃	200	补充气/(mL·min ⁻¹)	18
到进样器流量/(L·min ⁻¹)	75	反吹时间/min	0.26
柱流量/(mL·min ⁻¹)	5	阀复位时间/min	9.80
分流比	15:1	进样体积/μL	1
FID 检测器温度/℃	250	总分析时间/min	25
阀温度/℃	60		

2 结果与讨论

2.1 阀切换时间的确定

将 YQ-1 标样导入装有两根柱子及一个柱切换阀的气相色谱仪中。标样首先流入 TCEP 预切柱,先将轻烃冲洗放空,并保留含氧化合物、苯及较重的烃组分。在甲基环戊烷之后,但在 DIPE 和 MTBE 从预切柱流出之前,将阀切换至反吹位置,让含氧化合物进入 WCOT 分析柱。在任何重烃组分流之前,先让醇类和醚类从分析柱上冲洗出来。待苯和甲基叔戊基醚从分析柱流出以后,将柱切换阀切回到起始位置,以便反吹重烃组分。

经过大量实验,最终确定阀开的时间为 0.26 min,阀关闭时间为 9.80 min。图 1 和图 2 分别给出了标准谱图的出峰时间和阀切换工作原理图^[3]。

2.2 标准曲线的建立

利用 YJ-2 标准样品和分析纯苯标准样品建立标准曲线。分别将 14 种组分配制成五组浓度,标准样品经自动进样器依次进样,以 DME 为内标物,测量仪器响应值(峰面积)。重复进样至少三次直至响应值偏差不超过 5%时取平均值,根据响应面积和标样含量,建立内标法,设置内标法报告形式,关联建立汽油中某些醇类和醚类测定方法并保存。表 2 为各个含氧化合物的校正曲线相关系数。相关系数最小为 0.997 4。

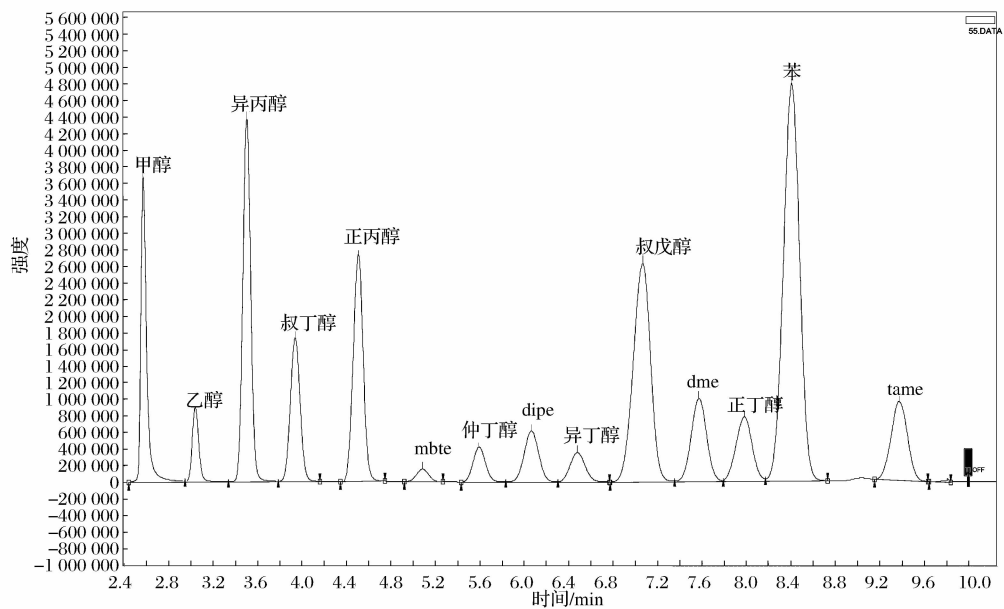


图 1 标准谱图的出峰时间

Figure 1 Peak time of the standard spectrum.

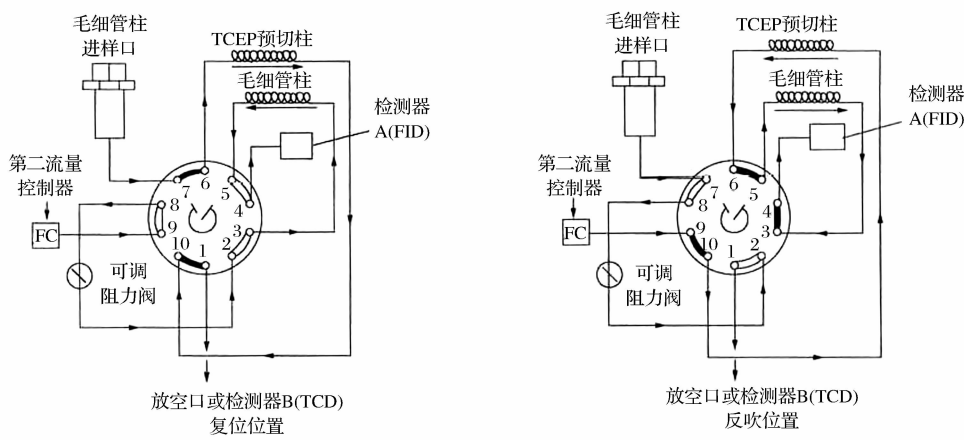


图 2 阀切换工作原理图

Figure 2 Principle diagram of valve switching operation.

表 2 各个含氧化合物的回归系数

Table 2 Regression coefficients of individual oxygen-containing compounds

/%

甲醇	乙醇	异丙醇	叔丁醇	正丙醇	MTBE	仲丁醇	DIPE	异丁醇	叔戊醇	正丁醇	苯	TAME
0.998 3	0.998 9	0.997 7	0.999 0	0.998 1	0.999 6	0.997 4	0.999 5	0.998 7	0.997 8	0.999 0	0.999 3	0.999 2

2.3 精密度实验

标准样品重复进样 10 次进行测定,其 13 种组分结果的相对标准偏差 (RSD) 范围为 0.05% ~ 0.2%。

2.4 标准样品测定

采用新建的曲线对某组标准样品进行 3 次重复测定取平均值,平均值与实际标准样品浓度结果相

符,如表 3 所示。从表 3 可以看出数据均在误差范围之内,因此方法准确可靠。

2.5 与石化标准方法测定结果的对比

取提炼 92 号和 95 号汽油各一份,分别用石化标准方法与此方法同时进行测定,此方法重复测定 5 次。由表 4 和表 5 得知,此方法满足石化标准方法的分析要求。

表 3 标准样品测定结果				
Table 3 Sample determination table (n=3)				/%
名称	本方法测定 3 次平均结果	实际标样浓度	差值	SH/T0663—2014 再现性差值
甲醇	3.82	3.68	0.14	0.72
乙醇	8.39	8.05	0.34	0.68
异丙醇	8.96	8.72	0.24	1.80
叔丁醇	0.77	0.78	−0.01	0.12
正丙醇	1.29	1.30	−0.01	0.11
MTBE	7.62	7.57	0.05	0.48
仲丁醇	7.16	6.75	0.41	1.5
DIPE	0.27	0.29	−0.02	0.14
异丁醇	2.61	2.55	0.06	0.78
叔戊醇	0.39	0.39	0.00	0.08
正丁醇	7.20	6.80	0.40	0.48
苯	3.52	3.65	−0.13	0.44
TAME	0.25	0.26	−0.01	0.14

表 4 与延炼 92 号汽油结果对比				
Table 4 Comparison of the results with gasoline No. 92 (n=5)				/%
化合物	石化标准测定值	测定平均值	差值	SH/T0663—2014 再现性差值
叔丁醇	0.57	0.58	−0.01	0.12
MTBE	7.75	7.68	0.07	0.48
仲丁醇	0.11	0.12	−0.01	0.15
叔戊醇	0.06	0.10	−0.04	0.06
正丁醇	1.27	1.26	0.01	0.22
TAME	0.10	0.11	−0.01	0.14
苯	0.42	0.40	0.02	0.18

表 5 与延炼 95 号汽油结果对比				
Table 5 Comparison of the results with gasoline No. 95 (n=5)				/%
化合物	石化标准测定值	本方法测定 5 次平均结果	差值	SH/T0663—2014 再现性差值
叔丁醇	0.57	0.59	−0.02	0.12
MTBE	10.35	10.45	−0.10	0.56
仲丁醇	0.17	0.13	0.04	0.15
叔戊醇	0.08	0.10	−0.02	0.06
正丁醇	1.04	1.08	−0.04	0.22
TAME	0.08	0.10	−0.02	0.14
苯	0.57	0.58	−0.01	0.18

2.6 方法加标回收实验

同浓度下的加标回收率。由表 6 得知,此分析方法准确可靠。

对某组标准样品分别对 MTBE 和苯含量进行加标回收实验,以下是 MTBE 和苯两个组分三个不

表 6 加标回收实验						
Table 6 Test of recovery rate						/%
组分	MTBE			苯		
加标回收浓度	0.78	4.33	5.88	0.55	1.53	4.57
回收率	97.4	98.1	101	96.2	96.8	97.2
平均值		98.8			96.7	

2.7 阀切换时间的选择

配制甲醇(0.80%)和 TAME(5.32%)的混合

标准样品,确定阀的切换时间,结果见表 7。

表 7 阀开关时间结果对比

Table 7 Comparison of time results of valve switches

阀开的时间/min	0.24	0.26	0.28
现象	甲醇峰出峰时间 2.66 min, 且前面有其它组分峰出现	出峰时间 2.41 min, 出峰面积 15 503	出峰时间 2.41 min, 出峰面积 12 055
阀关闭时间/min	9.60	9.80	10.00
现象	TAME 出峰 面积 150 570	TAME 出峰 面积 186 479	TAME 出峰面积 186 450 且谱图后面有重组分峰出现

经实验数据证明,如果阀开时间过早,有大量的轻烃组分进入毛细柱,会对含氧化合物的分析产生干扰,如果阀开时间过迟,含氧化合物的组分会损失。同样阀关闭时间过早,含氧化合物会有损失,阀关闭时间过迟,重组分会进入毛细柱,影响测定结果,缩短色谱柱寿命。因此阀的切换时间是准确测定含氧化合物的重要因素之一。因此实验最终确定阀开的时间为 0.26 min,阀关闭时间为 9.80 min。

2.8 色谱柱温度的选择

因为汽油中的醇类和醚类物质性质比较相近,柱温设置过高,色谱峰分离效果不好,升温速度过慢,容易造成色谱峰拖尾,分析时间过长,不利于色谱峰的定性和定量。实验最终确定预切柱柱温 40 ℃,分析柱柱温 60 ℃。由图 1 色谱图可以看出,各组分的分离效果很好,待测物质没有明显的损失。

3 结论

通过色谱图得知,各组分得到较好的分离;从标准曲线的相关系数来看,每个组分的相关系数都在

0.997 以上,能够较好地满足各组分的定量要求;10 次重复性实验的相对标准偏差也在石化标准分析方法要求之内。

此方法的建立,能够同时测定汽油中含氧化合物与苯含量,不仅节约分析成本,节省了人力与时间,而且更加迅速与准确。本实验为汽油中含氧化合物与苯的测定提供了一种有效的新方法,经过大量实验证明,此方法可以应用于实际测定工作中,并为起草企业标准提供参考。

参考文献

[1] 国家能源局. SH/T0663—2014 汽油中某些醇类和醚类测定法[S]. 北京:中国标准出版社,2014.

[2] 国家石油和化学工业局. SH/T0713—2002 车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量测定法(气相色谱法)[S]. 北京:中国标准出版社,2002.

[3] 高丽,钱国平,吴建华. 专用测定汽油中含氧化合物气相色谱仪的研制和开发[J]. 分析测试技术与仪器(Analysis and Testing Technology and Instruments), 2011,17(3):143-148.