

天美 GC7980Plus 气相色谱仪

测定汽油中的醇类和醚类化合物

摘要

应用 GC7980Plus 对汽油中醇类和醚类化合物含量的分析方法进行了研究。采用柱切换-反吹气相色谱技术，利用强极性的微填充柱做预切柱，放空挥发性轻烃，保留醇醚类含氧化合物，并将其反吹至石英毛细管 WCOT 柱进行详细分离。通过调整分流比、阀切换时间和阀复位时间确定了最佳的工作条件，在此条件下色谱基线平稳，轻烃组分不会对醇类和醚类化合物的分离造成干扰，汽油中甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、二异丙基醚、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、正丁醇和叔戊醇等 13 种含氧有机化合物都能够达到很好的分离效果，且峰形良好，各化合物线性相关系数均在 0.998 以上，因此可以对汽油中的醇醚类化合物进行准确的定性和定量分析。

关键词：气相色谱；醇类；醚类；柱切换—反吹技术

1. 引言

醇类和醚类化合物可以作为生产优质无铅汽油的燃料添加剂，在汽油中加入乙醇、甲基叔丁基醚（MTBE）、乙基叔丁基醚（ETBE）、甲基叔戊基醚（TAME）等物质，可有效提高汽油中的辛烷值，同时可降低一氧化碳及碳氢化合物的排放，减少空气污染，但这些含氧化合物加入量过高会使汽油的总氧含量超标，产生相分离，影响汽油发动机的动力性，造成油耗增加，而且增加生产成本。因此准确快速地分析测定汽油中的醇醚类含量，严格控制其加入量，对于炼化产业生产合格的燃料汽油具有重要的意义。

本文通过研究 SH/T 0663-2014 以及 ASTM D4815 的要求，采用自带十通阀的双柱切换系统的气相色谱仪，确定了十通阀反吹、复位时间及分流比，建立了色谱最佳工作条件，其操作简单、速度快，在 20min 内就能够准确测定汽油中甲基叔丁基醚（MTBE）、乙基叔丁基醚（ETBE）、甲基叔戊基醚（TAME）、二异丙基醚（DIPE）、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、叔丁醇、仲丁醇、正丁醇和叔戊醇等 13 种含氧有机化合物的含量。

2. 实验部分

2.1 实验方法

将内标物 DME 加到试样中，然后将该试样导入气相色谱仪，试样首先通过极性的 TCEP 预切柱，先将轻烃组分冲洗放空，并保留含氧化合物醇类、醚类及较重的组分。在甲基环戊烷之后，在 DIPE 和 MTBE 从预柱流出之前，将阀切换至反吹位置，让含氧化合物进入非极性 WCOT 分析柱，

天美(中国)科学仪器有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651

f 010-64060202

e techcomp@techcomp.cn

w www.techcomp.cn

在重烃类物质流出之前醇类和醚类按照沸点顺序流出。待苯和 TAME 从分析柱流出之后，将阀切换至起始位置，以便反吹重烃组分。

2.2 仪器条件

项目	条件
仪器	Techcomp GC7980Plus
预柱	TCEP 微填充柱
分析柱	BR-1 30m×0.53mm×5μm
载气	氮气
气化室温度	200℃
柱温	起始 60℃，保持 15min，30℃/min 升温至 130℃，保持 2min
分流比	35:1
FID 检测器温度	250℃
EFC25	11.0psi
辅助 EFC24	11.6psi
阀温度	80℃
补偿气流量 (N ₂)	25 mL/min
燃烧气流量(H ₂)	30 mL/min
助燃气流量 (Air)	300 mL/min
反吹时间	0.23 min
阀复位时间	16 min
进样体积	1 μL
石科院色谱参考标准样品	B10420 YJ-2 汽油中 12 组分醇醚校正标样； B10421 YN-1 汽油中醇醚内标 DME B10422 YQ-1 汽油切割醇醚标样甲基环戊烷

3. 结果与讨论

3.1 分流比、阀切换、阀复位时间的调节

为了减少阀切换时间造成的流量变化，获得稳定的色谱基线，提高检测的准确度和稳定性，因此需要合适的分流比。经过反复调节，最终实验用分流比为 35:1，在该分流比下能够获得稳定的基线。

由于实验时样品首先流入 TCEP 预切柱，TCEP 柱是强极性，可以分离相同沸点范围的挥发性烃类和含氧化合物，轻烃组分被冲洗放空，醇醚类含氧化合物则保留在 TCEP 柱内。阀切换太快，一部分 C₅ 和轻烃组分就回反吹切入 WCOT 柱，与 C₄ 醇类峰重叠，造成某些醇类含量偏高。档阀切换过晚，二异丙醚（DIPE）和一部分较高浓度的甲基叔丁基醚（MTBE）等醚类进不了分析柱而被放空，造成结果不准确。经过反复测试，最终确定阀切换时间为 0.23 min。

若十通阀复位时间设定过长，大部分 C₅ 以上重烃组分未被冲洗放空，过多进入 WCOT 分析柱，使色谱柱收到污染，基线回到正常工作状态的时间延长，影响下次的进样分析，降低了工作效率。经过反复测试，最终确定阀复位时间为 16 min。

综合以上分析研究，在合适的分流比下，精确地控制十通阀切换时间可以排除烃类组分对分析测定的干扰，使醇醚类含氧化合物在 WCOT 分析柱上得到满意的分离。其中 3#醇醚校正标样色谱图见图 1。

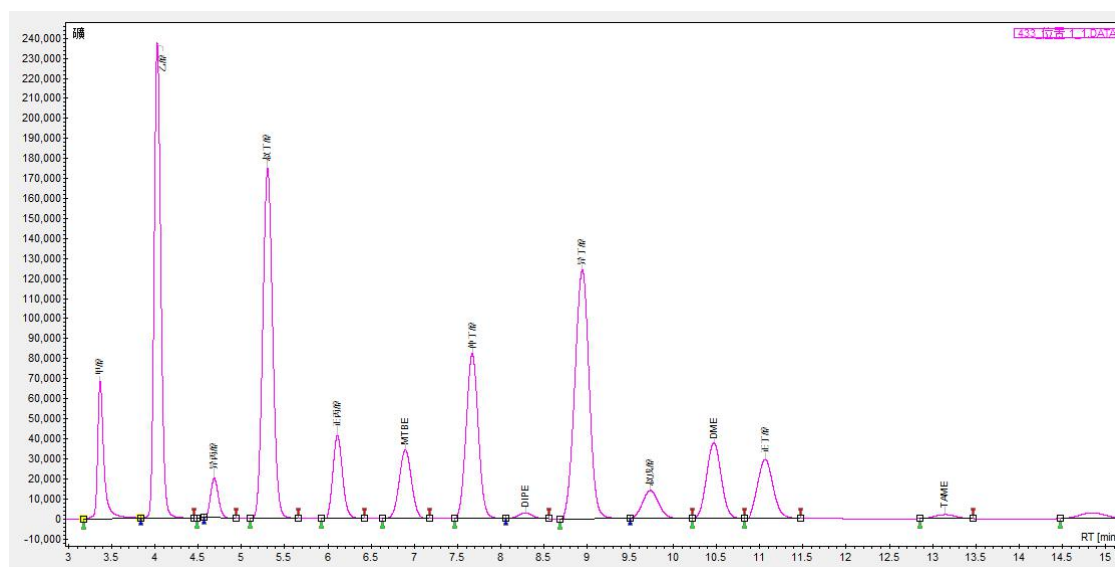
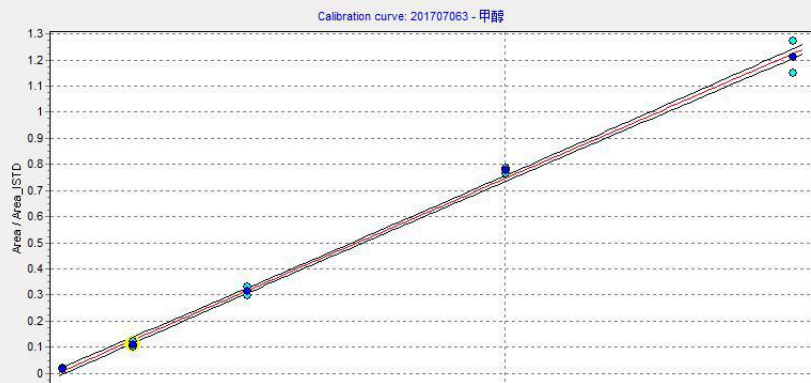


图 1 3#醇醚校正标样色谱图

3.2 醇醚类化合物校正标准曲线的建立

将 1-5#5 种不同浓度的醇醚校正标样分别导入气相色谱仪进行分析，以响应比（ rsp_i ）作 y 轴，对应的质量比（ amt_i ）作 x 轴建立各个醇醚类化合物组分的校准曲线，并计算相关系数 r^2 。结果如下：



201707063

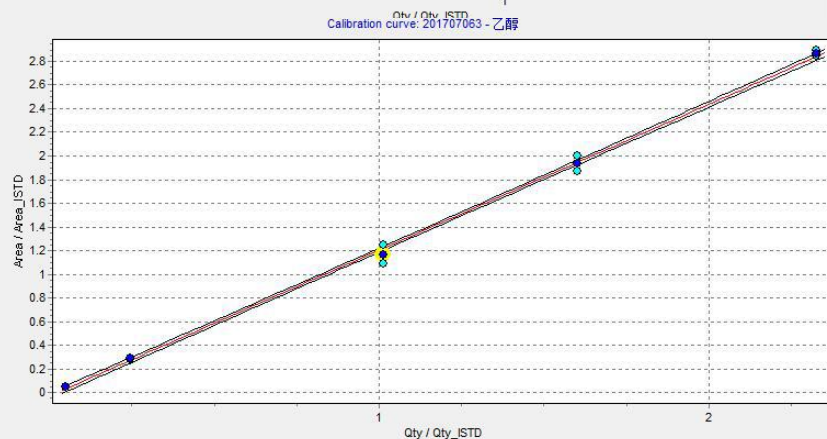
组成: 甲醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_ISTD Y: Area / Area_ISTD
Polynom: $y = b \cdot x + a$
回归系数 = 0.9987
a = -0.01965
b = 0.76551

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



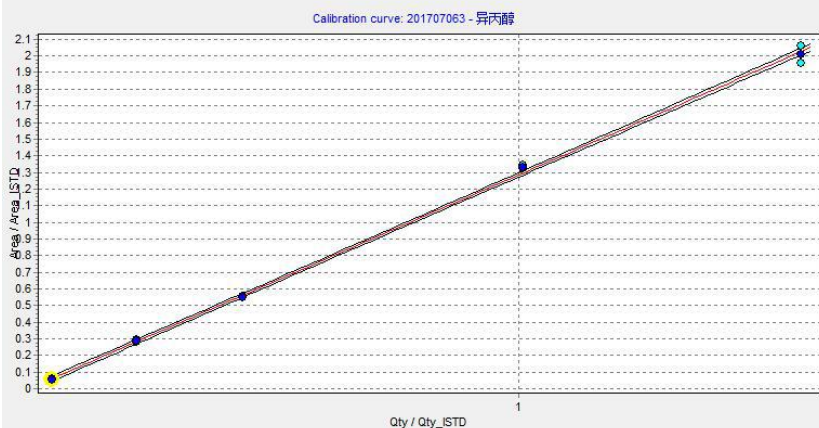
组成: 乙醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_ISTD Y: Area / Area_ISTD
Polynom: $y = b \cdot x + a$
回归系数 = 0.9993
a = -0.02332
b = 1.22909

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



201707063

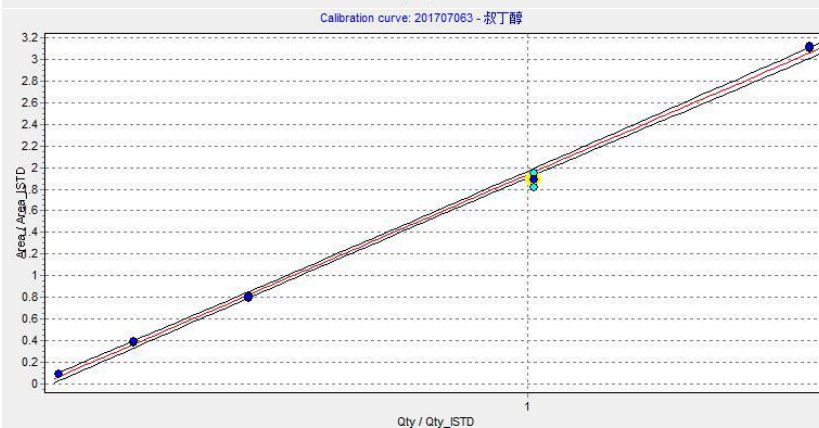
组成: 异丙醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_ISTD Y: Area / Area_ISTD
Polynom: $y = b \cdot x + a$
回归系数 = 0.9993
a = 4.04195E-003
b = 1.27946

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



201707063

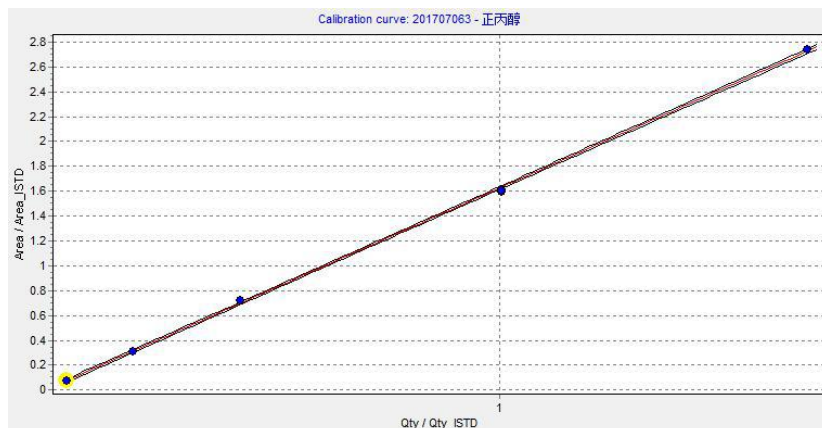
组成: 叔丁醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_ISTD Y: Area / Area_ISTD
Polynom: $y = b \cdot x + a$
回归系数 = 0.9982
a = -0.02569
b = 1.96075

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



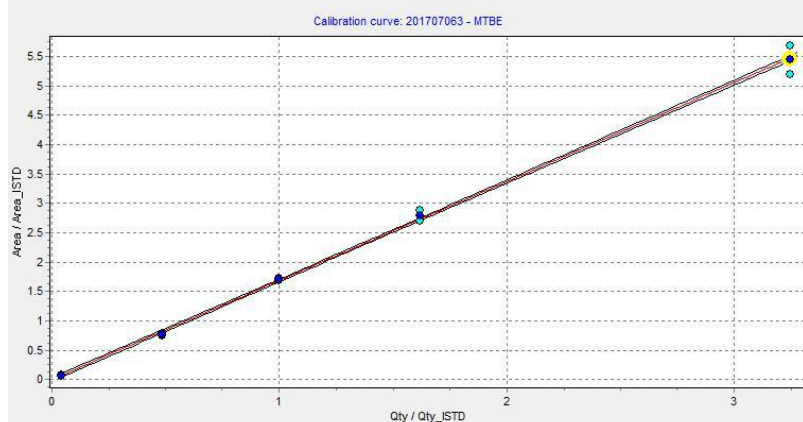
201707063
组成: 正丙醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_STD Y: Area / Area_STD
Polynom: $y = b \cdot x + a$
回归系数 = 0.9997
a = 1.54324E-003
b = 1.62315

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



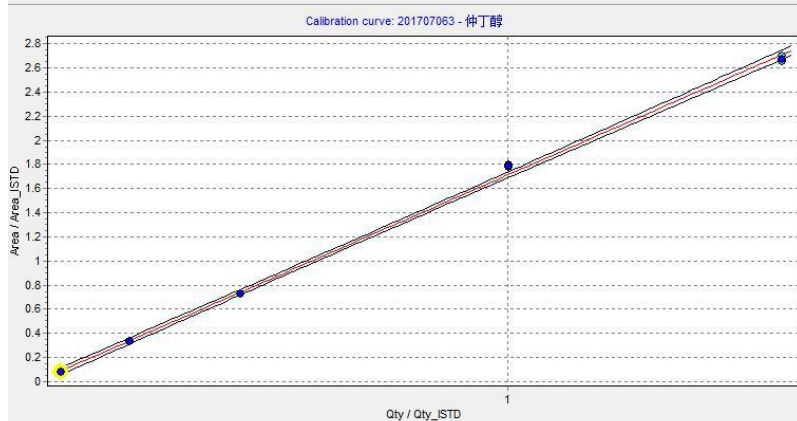
201707063
组成: MTBE
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_STD Y: Area / Area_STD
Polynom: $y = b \cdot x + a$
回归系数 = 0.9996
a = 2.32468E-003
b = 1.68355

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



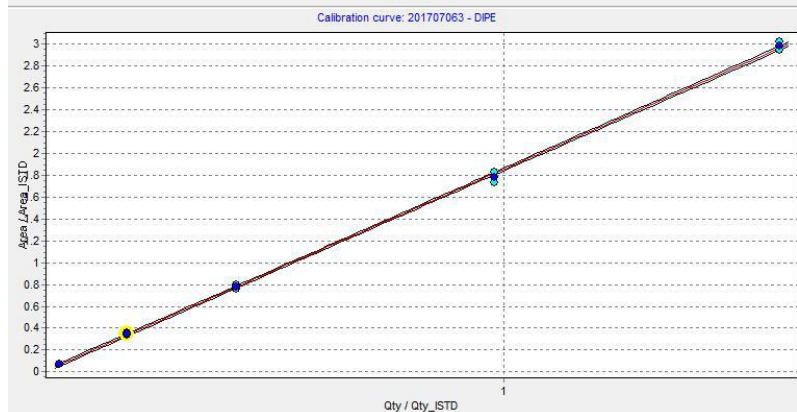
201707063
组成: 仲丁醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_STD Y: Area / Area_STD
Polynom: $y = b \cdot x + a$
回归系数 = 0.9986
a = 0.01268
b = 1.70065

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



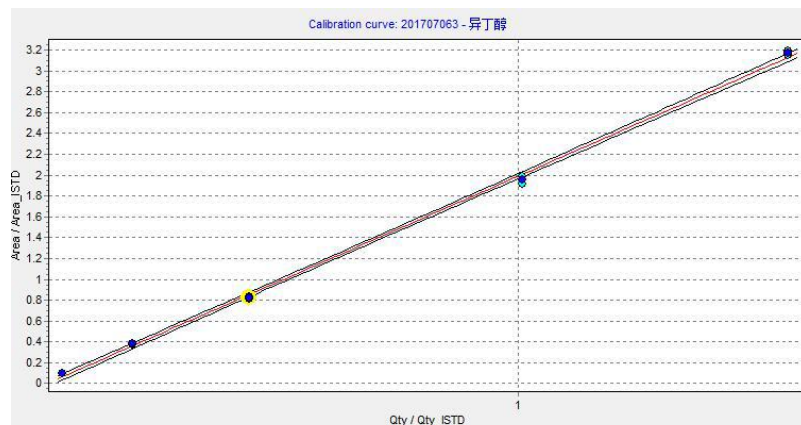
201707063
组成: DIPE
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_STD Y: Area / Area_STD
Polynom: $y = b \cdot x + a$
回归系数 = 0.9997
a = -0.01302
b = 1.86304

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



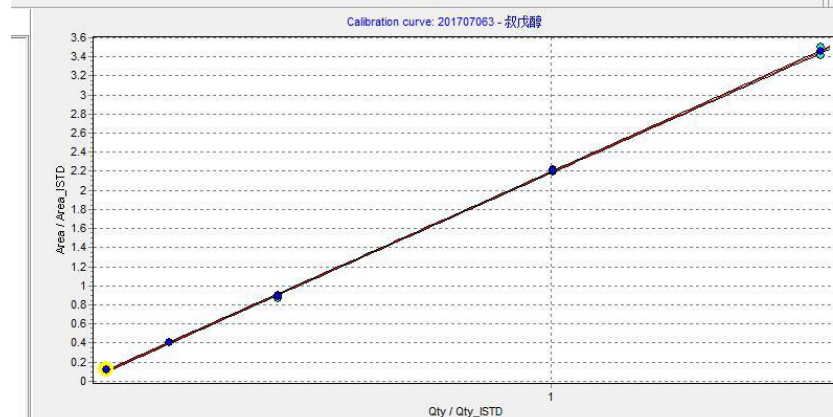
201707063
组成: 异丁醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_ISTD Y: Area / Area_ISTD
Polynom: $y = b x + a$
回归系数 = 0.9989
a = -0.02946
b = 2.02041

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



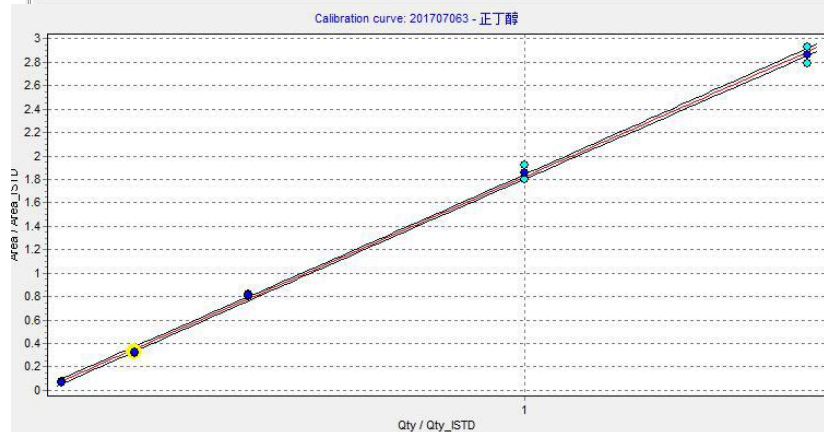
201707063
组成: 叔戊醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_ISTD Y: Area / Area_ISTD
Polynom: $y = b x + a$
回归系数 = 0.9999
a = 0.01522
b = 2.17100

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



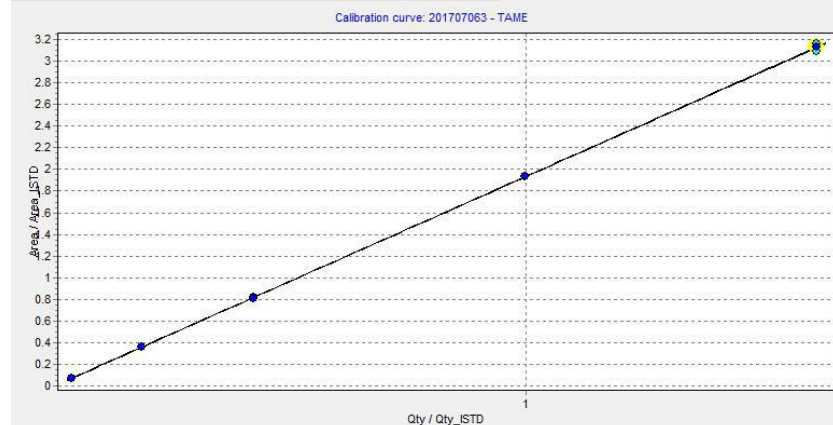
201707063
组成: 正丁醇
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_ISTD Y: Area / Area_ISTD
Polynom: $y = b x + a$
回归系数 = 0.9992
a = -3.17021E-003
b = 1.82481

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)



201707063
组成: TAME
日期: 08/07/2017 21:45:59

模型 显示

结果
X: Qty / Qty_ISTD Y: Area / Area_ISTD
Polynom: $y = b x + a$
回归系数 = 1.0000
a = -9.38276E-003
b = 1.94514

标准 高级 权重

☐ 点对点
☒ 多项式校正级数 1 ☐ 强制通过(0,0)

4. 结论

综合上述实验结果，此汽油中醇醚分析仪完全符合 SH/T 0663-2014 以及 ASTM D4815 的要求，利用优化的操作条件能够得到满意的分析结果，13 种醇醚类化合物分离都能够达到很好的分离，且峰形良好，各化合物线性相关系数均在 0.998 以上，因此可以对汽油中的醇醚类化合物进行准确的定性和定量分析。