

二维中心切割气相色谱法测定车用汽油中醚类、酯类和甲缩醛含量

费旭东¹, 魏宇锋^{1*}, 邱丰¹, 吴颖²

(1. 上海出入境检验检疫局工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135;

2. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要:采用二维中心切割气相色谱法测定了车用汽油中醚类、酯类和甲缩醛的含量。目标化合物经强极性 TCEP 色谱柱预分离后, 再由非极性 DB1 色谱柱进一步分离, 确定了车用汽油中甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔丁基醚 (ETBE)、乙酸仲丁酯、碳酸二甲酯 (DMC) 和甲缩醛在柱切换和不切换时的保留时间, 建立了双柱定性和定量分析方法。各待测物在 10 ~ 10 000 mg/kg 范围内呈良好的线性关系, 相关系数均大于 0.999; 样品中各待测物的平均加标回收率在 88.41% ~ 114.84% 之间, 相对标准偏差 (RSD, $n=7$) 在 0.04% ~ 3.69% 之间, 方法检出限 (LOD) 在 0.380 3 ~ 21.196 7 mg/kg 之间。该方法中样品不需要进行前处理, 操作简便, 灵敏度高, 具有良好的重复性和再现性。

关键词:二维中心切割技术; 气相色谱; 车用汽油; 甲基叔丁基醚 (MTBE); 乙基叔丁基醚 (ETBE); 碳酸二甲酯; 乙酸仲丁酯; 甲缩醛

中图分类号: TE626.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0178-04

Determination of ether, ester, aldehyde contents in motor gasoline by two-dimensional gas chromatography with a heart-cutting System

FEI Xu-dong¹, WEI Yu-feng^{1*}, QIU Feng¹, WU Ying²

(1. Technical Center of Industrial Product & Raw Material Inspection and Testing, Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China; 2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: A new dual-column qualitative and quantitative analysis method involving the combination of strong polar TCEP column and nonpolar DB1 column is established to determine the contents of ether, ester and aldehyde additives in motor gasoline by two-dimensional gas chromatography with a heart-cutting system. The retention time of methyl *tert*-butyl ether (MTBE), *tert*-butyl methyl ether (ETBE), methylal, dimethyl carbonate and 1-methylpropyl acetate are confirmed under the column switching and non-switching condition. The linear relation of five target compounds are good in the range of 10 - 10 000 mg/kg and all the correlation coefficient are higher than 0.999 6. The average recoveries of the additives are in the range of 88.41% - 114.84%, and the relative standard deviation (RSD, $n=7$) are between 0.04% - 3.69%. The study shows that the limits of detection (LOD) of five compounds are 0.380 3 - 21.196 7 mg/kg. This method exhibits the advantage of easy-handle, high sensitivity, reliable and good reproducibility.

Key words: two-dimensional heart-cutting system; gas chromatography; motor gasoline; MTBE; ETBE; DMC; 1-methylpropyl acetate; methylal

近年来, 车用汽油的品质问题引发多起机动车事故, 原因是由于“问题汽油”中加入了乙基叔丁基醚、乙酸仲丁酯、碳酸二甲酯 (DMC)、甲缩醛、甲基苯胺等非正规添加剂, 这些添加剂对车用汽油品质造成不良影响, 从而导致机动车故障^[1]。同时这些非正规添加剂使得汽车尾气中氮氧化物升高, 加重了环境污染^[2-3]。

现有汽油中醚类、酯类、醛类的检测方法有气相

色谱法^[4]、顶空气相色谱-质谱联用法^[5]、气相色谱-质谱联用法^[6-7]和红外检测法^[8-9]等。由于车用汽油基质复杂, 采用一根色谱柱进行检测时, 灵敏度低, 分离性较差^[10]。

针对现有的技术难题, 笔者采用二维中心切割技术对车用汽油样品中存在的 MTBE、ETBE、甲缩醛、碳酸二甲酯和乙酸仲丁酯等物质进行分离, 建立了检测方法, 该方法中使用流控开关替代切换阀, 其

收稿日期: 2014-12-22

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2014IK267)

作者简介: 费旭东 (1967-), 男, 硕士, 高级工程师, 从事进出口石油及石化产品检测, feixd@shciq.gov.cn; 魏宇锋 (1981-), 男, 硕士, 工程师, 从事进出口石油及石化产品检验鉴定, 通讯联系人, weiyf@shciq.gov.cn。

死体积小,分离效果好,能够满足车用汽油中醚、醛、酯等非常规添加剂的定量分析。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:甲基叔丁基醚(MTBE),质量分数>99.0%,国药集团化学试剂有限公司生产;乙基叔丁基醚(ETBE),质量分数>95.0%,日本TCI公司生产;甲缩醛,质量分数>99.0%,Sigma-Aldrich公司生产;乙酸仲丁酯,质量分数>98.0%,德国CNW公司生产;碳酸二甲酯(DMC),纯度>99.0%,Sigma-Aldrich公司生产;4-甲基-2-戊酮(内标),纯度>99.0%,国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器:安捷伦公司GC 6890N型气相色谱仪:配有分流/不分流进样口;双FID检测器;微板流路中心切割系统;程序升温控制器或双柱温箱控制器;配有辅助电子气路控制系统,可实现程序升压功能。XS205DU型分析天平:梅特勒-托利多公司生产,感量0.000 1 g。

毛细管色谱柱2根:CP-TCEP柱,长50 m,内径0.25 mm,内覆膜厚0.4 μm的1,2,3-三(2-氰乙氧基)丙烷,瓦里安公司生产;DB1柱,长30 m,内径0.25 mm,内覆膜厚0.25 μm的聚甲基硅氧烷,安捷伦公司生产。

1.2 色谱条件

进样口温度为150℃;进样量为0.2 μL,分流比为8:1;载气为N₂,流速为3.6 mL/min;程序升温条件:初始柱温为35℃,保持10 min,以3℃/min的速率升至120℃,保持5 min;程序升压条件:初始柱压为187.54 kPa,保持25 min,以682.61 kPa/min的速率升至344.75 kPa,保持10 min。FID检测器:250℃,氢气流速为30 mL/min,空气流速为400 mL/min,尾气流速为25 mL/min。

1.3 标准溶液的配制

分别称取一定质量的4-甲基-2-戊酮(内标)、甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲缩醛、碳酸二甲酯和乙酸仲丁酯,置于100 mL容量瓶中,利用正己烷将溶剂稀释至刻度,配制成各质量分数分别为1%的溶液,作为标准储备液,备用。

取适量标准储备液,用正己烷稀释成质量分数分别为4 000、1 000、400、100、10 mg/kg的系列标准溶液,使用时配制。

1.4 试样制备

在50 mL容量瓶中加入30 mL待测汽油试样,

称量,然后加入质量分数为1%左右的内标物4-甲基-2-戊酮,称量,摇匀,待上机分析。

1.5 定性分析

按照1.2所述色谱操作条件测定1.3部分所配的混合标准溶液,确定标样中各组分在TCEP柱上的保留时间。根据目标化合物色谱峰的起始时间设定切阀切换时间(即流控开关打开、关闭时间),其他色谱条件不变,重新测定标准溶液,将各组分依次切换至DB1柱进行分离。

测定实际汽油样品时,首先按照1.2所述色谱条件进样,根据标样中目标化合物的保留时间确定样品中可能存在的目标化合物。设定切阀时间,再次进样,将可能存在的目标化合物切换至DB1柱进行分离。根据DB1柱上各目标化合物的保留时间进一步确认汽油样品中可能存在的醚酯醛类化合物。

1.6 定量分析

分别测定标准样品和待测样品,根据式(1)计算甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲缩醛、碳酸二甲酯、乙酸仲丁酯对内标物4-甲基-2-戊酮的相对质量校正因子:

$$F_i = (A_{st,i} \times m_{st,i}) / (A_{st,i} \times m_{st,i}) \quad (1)$$

式中: F_i 为各组分相对于内标物的校正因子; $A_{st,i}$ 为内标物峰面积; $m_{st,i}$ 为内标物质量,mg; $A_{st,i}$ 为标准溶液中各组分峰面积; $m_{st,i}$ 为标准品质量,mg。

实际汽油样品中甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲缩醛、碳酸二甲酯、乙酸仲丁酯的质量分数的计算式为:

$$X_i = [F_i \times (A_2 - A_0) \times m_1 / (A_1 \times m_2)] \times 1\,000 \quad (2)$$

式中: X_i 为汽油中各组分的质量分数,mg/kg; F_i 为校正因子; A_2 为试样中各组分峰面积; A_0 为空白峰面积; m_1 为样液中内标物质量,mg; A_1 为样液中内标物峰面积; m_2 为样品质量,g。

2 结果与讨论

2.1 二维中心切割气相色谱法原理

目前,国内多采用六通阀和十通阀切换反吹二维气相色谱技术来分离汽油中的有机含氧化合物,但存在系统死体积大,阀切换时基线波动大等缺点,分离效果和检测精度不够好^[11]。

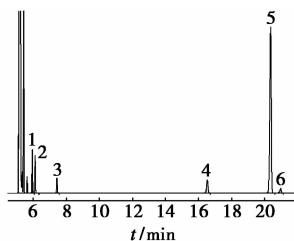
笔者采用Deans Switch中心切割技术,待测化合物从第1根色谱柱预分离后的部分馏分切换至第2根色谱柱,作进一步分离,样品中的其他组分被放空或者被中心切割^[12]。基于车用汽油基质的特点,

第 1 根采用强极性 TCEP 色谱柱作预分析柱;第 2 根采用非极性 DB1 色谱柱作分析柱。Deans Switch 中心切割技术采用流控开关代替切换阀,可根据实验的需要将目标化合物逐一分离。二维气相色谱能够提供比一维色谱更高的分辨率和峰容量,特别适合车用汽油等复杂基质中微量化合物的检测分析。

2.2 目标化合物色谱保留时间

2.2.1 通过 TCEP 色谱柱的保留时间

按照 1.2 所述的色谱条件测定 1.3 定性标准溶液,如图 1 所示。



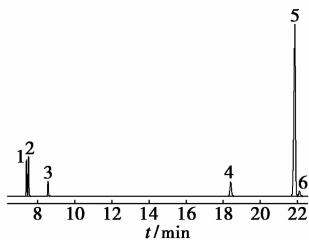
1—ETBE;2—MTBE;3—甲缩醛;4—乙酸仲丁酯;
5—内标物(4-甲基-2-戊酮);6—碳酸二甲酯

图 1 标准溶液通过 TCEP 柱的色谱图

TCEP 是强极性柱,汽油中各组分根据极性的不同进行分离。由图 1 可以看出,非极性的烷烃、烯烃首先从 TCEP 柱流出,其次是 ETBE、MTBE、甲缩醛等弱极性的物质,中等极性的内标物质 4-甲基-2-戊酮以及乙酸仲丁酯、碳酸二甲酯等物质最后流出。

2.2.2 切换至 DB1 色谱柱的保留时间

由于汽油基质组分复杂,通过 TCEP 色谱柱时可能出现色谱峰重合或者不能完全分离的情况,因此将流出物切换至非极性的 DB1 色谱柱进一步分离。混合标准溶液通过 DB1 色谱柱所得的色谱图如图 2 所示。DB1 柱为非极性柱,各目标化合物根据其沸点的不同进行分离,所以,MTBE 在 ETBE 前面出峰,与通过 TCEP 柱时的出峰顺序正好相反。

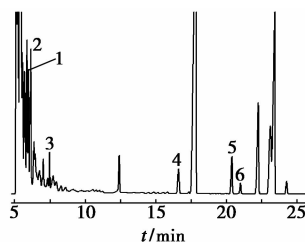


1—MTBE;2—ETBE;3—甲缩醛;4—乙酸仲丁酯;
5—内标物(4-甲基-2-戊酮);6—碳酸二甲酯

图 2 标准溶液通过 DB1 柱的色谱图

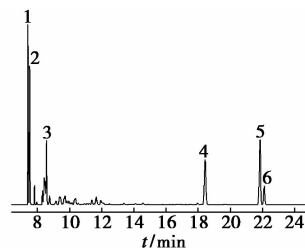
2.3 汽油样品测定

实际汽油样品组分复杂,目标化合物受到较多杂质峰的干扰,为准确定性,在试样中分别单独加入各目标化合物并通过 TCEP 色谱柱测定,再与未添加标样的汽油样品对比,明确各组分的出峰时间。汽油样品中添加标样的色谱图如图 3、图 4 所示。



1—ETBE;2—MTBE;3—甲缩醛;4—乙酸仲丁酯;
5—内标物(4-甲基-2-戊酮);6—碳酸二甲酯

图 3 汽油样品添加 5 种目标化合物标样后通过 TCEP 柱的色谱图



1—MTBE;2—ETBE;3—甲缩醛;4—乙酸仲丁酯;
5—内标物(4-甲基-2-戊酮);6—碳酸二甲酯

图 4 汽油样品添加 5 种目标化合物标样后通过 DB1 柱的色谱图

在实际样品测定时,将目标化合物切换至 DB1 柱来分离时,在甲缩醛出峰位置会有很多的杂质峰干扰,且含量很高,为准确测定甲缩醛的含量,须将甲缩醛和内标物单独切换到 DB1 柱来分离。

2.4 线性试验和检出限

对 1.3 所配标准溶液进行测定,得到各组分在不同浓度下所对应的响应值,以各组分浓度与内标浓度之比(x)为横坐标,以各组分与内标物峰面积之比(y)为纵坐标进行线性回归,绘制标准曲线,并以 3 倍信噪比($S/N=3$)确定样品的检出限和 10 倍信噪比($S/N=10$)确定样品的定量限,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,各目标化合物在 10 ~ 10 000 mg/kg 质量分数范围内呈现良好的线性关系,相关系数在 0.999 6 ~ 1.000 0 之间;各目标化合物的检出限在 0.380 3 ~ 21.196 7 mg/kg 之间,能够满足车用汽油中微量非常规添加剂的定性及定量检测

要求。

表1 二维中心切割气相色谱法测定各目标化合物的线性方程和检出限

待测物	线性方程	相关系数(R^2)	线性范围/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	检出限/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
乙基叔丁基醚 (ETBE)	$y=0.8917x+0.0017$	1.0000	10~10000	0.3803
甲基叔丁基醚 (MTBE)	$y=0.9399x+0.0051$	0.9996	10~10000	0.5612
甲缩醛	$y=0.4342x+0.0005$	1.0000	10~10000	2.6335
乙酸仲丁酯	$y=0.7980x+0.0015$	1.0000	10~10000	6.0512
碳酸二甲酯	$y=0.2470x+0.0004$	0.9999	10~10000	21.1967

2.5 加标回收率和精密度的测定

实际汽油中都含有一定量的 MTBE,利用所建立的方法进行分析,得出所用汽油中 MTBE 的质量分数为 3405.38 mg/kg ;同时在该汽油中未检出 ETBE、甲缩醛、碳酸二甲酯和乙酸仲丁酯。

在以上汽油中分别添加 3 个不同质量分数水平的 5 种目标化合物,分别进行测定,平行测定 7 次,平均回收率及相对标准偏差如表 2 所示。

表2 汽油中加标回收率和精密度试验结果($n=7$)

待测物	加标量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	实测值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均回 收率/%	相对标准 偏差/%
甲基叔丁基醚(MTBE)	9721.8382 ^①	8595.2764 ^①	88.41	3.69
	977.4154 ^①	925.1110 ^①	94.65	2.54
乙基叔丁基醚(ETBE)	9721.5143	9818.1395	100.99	0.27
	976.620438	997.6400	102.15	0.28
	100.3879	115.2359	114.84	1.55
甲缩醛	9999.4384	10727.2807	107.28	0.83
	1004.5406	889.9313	88.59	2.94
	110.2807	103.6735	94.02	1.14
乙酸仲丁酯	9709.5292	9763.7718	100.56	0.04
	975.4164	994.6166	101.97	0.42
	100.2641	104.6199	104.42	3.31
碳酸二甲酯	9894.1641	10148.2675	102.57	0.16
	993.9648	1007.0283	101.32	0.71
	102.1707	108.1715	105.89	1.09

注:①均已扣除本底 MTBE 质量分数。

由表 2 可知,5 种目标化合物的平均加标回收率在 88.41% ~ 114.84% 之间,相对标准偏差在

0.04% ~ 3.69% 之间,证明该测试方法重复性好、精密度高。

3 结论

(1)采用 Deans Switch 中心切割技术,建立了二维中心切割气相色谱法测定车用汽油样品中乙基叔丁基醚、甲基叔丁基醚、甲缩醛、碳酸二甲酯和乙酸仲丁酯的定量检测方法。各目标化合物在 10 ~ 10 000 mg/kg 的质量分数范围内呈现良好的线性关系,相关系数在 0.999 6 ~ 1.000 0 之间,各目标化合物检出限为 0.380 3 ~ 21.196 7 mg/kg ,平均加标回收率在 88.41% ~ 114.84% 之间,相对标准偏差在 0.04% ~ 3.69% 之间。

(2)该方法不需要对样品进行前处理,操作简便,具有重现性好、灵敏度高、准确度高的优点,适用于车用汽油中醚类、酯类、醛类等非常规添加剂的定量检测。

参考文献

- [1] 陈先银. 浅谈调和油品中的苯胺物质等非常规汽油添加剂[J]. 中国石油和化工标准与质量,2013,12:261-263.
- [2] 李强,余继文,赵玉清,等. 汽车尾气排放数据检测与分析[J]. 长春工业大学学报,2012,33(2):218-222.
- [3] 李锦,许建昌. 汽油抗爆添加剂对车辆排放的影响研究[J]. 小型内燃机与摩托车,2010,39(6):76-79.
- [4] 刘嘉敏,申林波,谭华,等. 毛细管气相色谱法分析清洁汽油中甲基叔丁基醚含量[J]. 分析化学,2001,29(9):1115-?.
- [5] 张英,蔡志斌,刘丽. 化工原料中甲缩醛的顶空气相色谱-质谱联用测定方法研究[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(6):1341-1342,1346.
- [6] 孙文通,黄蓁,邱焯,等. 气质联用仪测定汽油中含氧化合物、苯和甲苯的含量[J]. 质谱学报,2010,31(1):59-64.
- [7] 高枝荣,李继文,王川. GC-MS 法检测车用汽油中的甲缩醛、碳酸二甲酯和 *N*-甲基苯胺[J]. 石油化工,2013,42(2):230-235.
- [8] 郭桦,邹勇,毛佳伟. 中红外光谱法快速测定汽油中的乙酸仲丁酯[J]. 化工时刊,2014,28(1):20-21.
- [9] 邹勇,郭桦,毛佳伟. 中红外光谱法快速测定汽油中的碳酸二甲酯[J]. 化工时刊,2013,27(11):18-20.
- [10] 花瑞香. 石油加工中烃类和硫化物组成表征的全二维气相色谱方法及应用研究[D]. 大连:中国科学院研究生院(大连化学物理研究所)博士学位论文,2005.
- [11] 张继东,魏宇锋,陈俊水,等. 二维中心切割气相色谱法测定汽油中有机含氧化合物和苯含量[J]. 石油学报(石油加工),2013,29(3):501-507. ■