汽油中含氧化合物的测定: ASTM Method D 4815

应用

气相色谱

作者

Michael J. Szelewski
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

Matthew S. Klee
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

Agilent 6890 气相色谱系统 (气相色谱，化学工作站，和自动进样器) 作为 AC 公司氧化物分析仪的平台。分析仪根据 ASTM 方法 D 4815-94[1]，并利用 6890 气相色谱的特点，分析了产品汽油的各种醚类和醇类化合物。整个报告的分析时间需 15 分钟。给出了完全的仪器配置，分析条件和色谱图的描述。

前言

1990 修改空气洁净法令，建立燃料组成指导方针，目的是降低大气中的一氧化碳，氮氧化物和烃类。修改法包括从 1995 年 1 月至 1997 年 3 月生效的重整汽油（RFG）。RFG 主要目标是降低臭氧量。最简便的方式是规定了 RFG 中氧的最低含量为 2%。 加州空气资源部颁布 ASTM D4815-94 作为所有在加州销售的汽油中氧化物含量的测试方法。AC 公司的氧分析仪是基于 6890 系列 GC 系统的分析仪，并执行 ASTM D4815。它可测试所有成品发动机汽油中表 1 所列出的含氧化合物，以决定是否符合规格并保证统一的产品质量。可在一次分析中定量测定单个组分 0.1 至 20.0% 质量浓度的醚类化合物和定量测定单个组分 0.1 至 12.0% 质量浓度的醇类化合物。

表 1. AC 公司分析含氧化合物的范围

醚类	醇类
甲基叔丁基醚	甲醇
二异丙醚	乙醇
乙基叔丁基醚	异丙醇
甲基叔戊基醚	正丙醇
	异丁醇
	叔丁醇
	仲丁醇
	正丁醇
	叔戊醇

实验部分

AC 公司氧化物分析仪为 6890 气相色谱仪，配置两根色谱柱，分流/不分流进样口，十通进样阀和氢火焰离子化检测器。全部配置情况见表 2。

表 2. AC 公司 氧化物分析仪的系统配置

硬件和软件	
G1540A	6890 气相色谱仪
Opt 112	EPC 控制的毛细管分流/不分流进样口
Opt 210	EPC 控制的氢火焰离子化检测器
Opt 301	三通道辅助 EPC
Opt 403	GPIB 通讯电缆
G1916A	6890 自动进样器
G1875AA	单机版 GC 化学工作站

柱

甲基聚硅氧烷石英柱 (30 m x 530 µm id, 2.65 µm HP-1)

微填充 TCEP 预柱 (560 mm x 0.38 mm id, 20% on chromosorb PAW 80/100)

阀

十通阀

AC 公司应用组成

校正标准

参考汽油

优化的方法

包括方法的软件

校正和证明数据

操作手册

性能保证书

仪器控制和数据采集

化学工作站

微填充 TCEP 柱将低沸点的非极性组分从高沸点的极性组分中预分离。然后非极性的毛细管柱按照沸点分离包括氧化物的极性组分。电子压力控制用于 TCEP 柱的快速反吹。可减小约 40% 的分析时间。

安捷伦化学工作站在微软 Windows 环境下，控制 AC 公司氧化物分析仪，自动处理数据并给出报告。

校正

采用几个不同浓度的被分析氧化物和单浓度的内标物如 1,2-二甲氧基乙烷（乙二醇二甲醚），来校正检测器的响应因子。分析标准样品之后，分析仪可自动生成包含检测限和线性的标准曲线。内标物也可加入到样品中进行分析，结果以质量百分数报告。

方法描述

图 1 显示了阀的配置和进样过程中的样品流路。样品首先通过 TCEP 柱，而在甲基环戊烷之前流出的低沸点非极性组分，直接通过放空。柱子内保留了从二异丙醚和甲基叔丁基醚开始的极性化合物和高沸点的组分。

切换阀，捕集在 TCEP 柱内的组分反吹至非极性毛细管柱，用于分离分析，见图 2。色谱柱按照沸点实现从苯到甲基叔戊基醚的分离。甲基叔戊基醚从非极性柱流出后，切换阀，反吹毛细管柱中保留的组分，并增大柱前压，作为未分离的峰至检测器检测。被反吹的组分虽可被检测，但不定量。在最后一次反吹中，通过使用 EPC 增大压力，使总分析时间可缩短约 40%。图 3 给出了使用压力程序从毛细管柱反吹过程中阀的位置。表 3 给出了色谱操作参数。

结果

在每次运行结束后自动生成的报告给出了质量百分数结果。目标可给出从 0.1 至 20.0% 醚类化合物的报告，及从 0.1 至 12.0% 醇类化合物的报告。图 4 为典型的醚类混合物的色谱图。图 5 为典型的醇类混合物的色谱图，显示了良好的分离且无干扰。AC 公司氧化物分析仪达到并超过了ASTM D 4815-94 标准设定的重现性和再现性要求。分析精密度的概况见表 4。

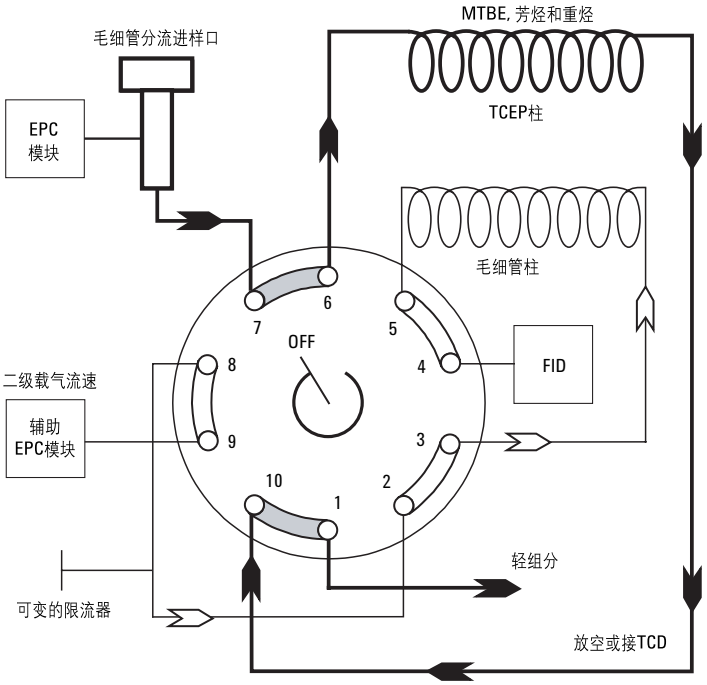


图 1. 在进样中和进样后的样品流路。极性小的和易挥发性组分通过极性的 TCEP 柱，然后放空。极性组分和高沸点组分被捕集在 TCEP 柱中

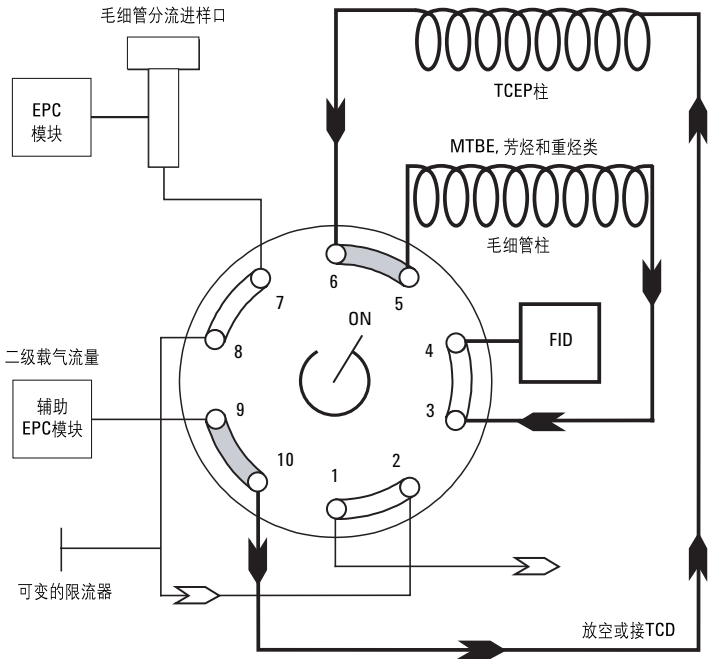


图 2. 极性的和中等挥发性的化合物从 TCEP 柱反吹至毛细管柱中，用于分离和分析

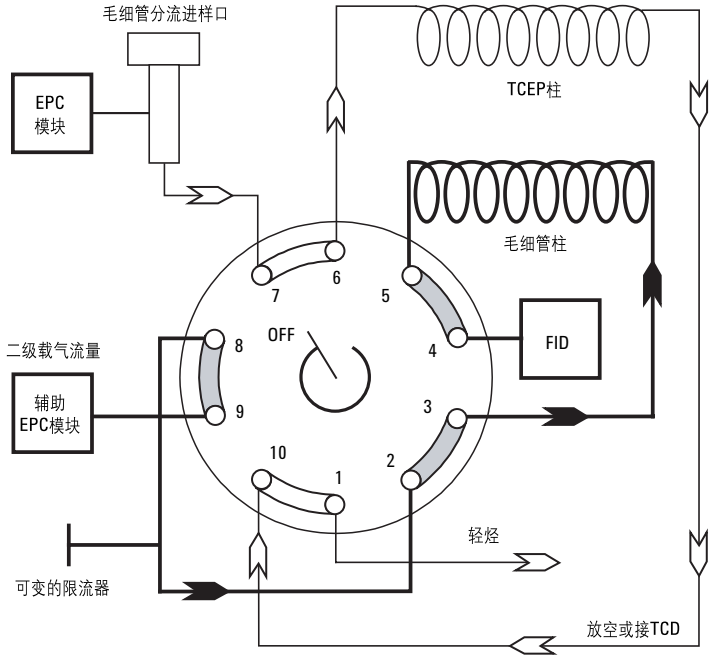


图 3．从毛细管柱反吹出重烃。用电子压力控制，通过压力程序增加柱前压，以减少运行时间

表 3. 气相色谱操作参数

进样口温度:		200 °C
FID 温度:		250 °C
TCD 温度:		200 °C
非极性的 WCOT 毛细管柱温:	初始温度:	60 °C (6 min)
	升温速率:	2 °C/min
	终温:	115 °C
极性 TCEP 预柱温度 (恒温):		60 °C
阀箱温度:		80 °C
载气:		氦气
分流比:		15:1
样品进样量:		1.0-3.0 µL
TCEP 预柱流量:		5 mL/min
毛细管柱流量:		5 mL/min
分流流量:		100 mL/min
尾吹流量:		18 mL/min

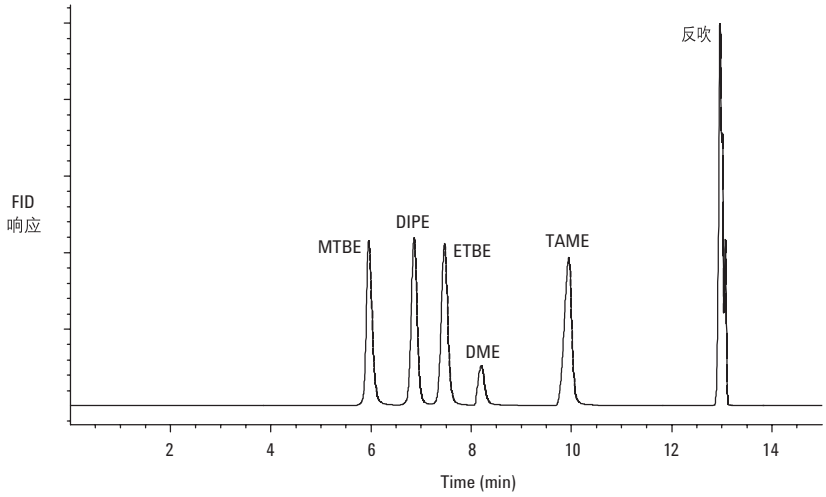


图 4. 醚类混合物的典型色谱图

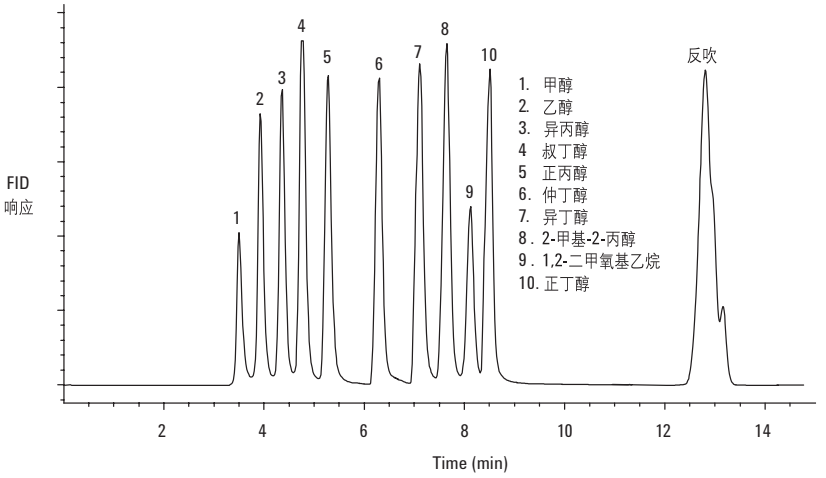


图 5. 醇类混合物的典型色谱图

表 4. AC 公司氧化物分析仪的 ASTM D 4815-94 精密度 (X = 氧化物的质量浓度 %)

组分	重现性	再现性
甲醇 (MeOH)	0.09 ($X^{0.59}$)	0.37 ($X^{0.61}$)
乙醇 (EtOH)	0.06 ($X^{0.61}$)	0.23 ($X^{0.57}$)
异丙醇 (iPA)	0.04 ($X^{0.56}$)	0.42 ($X^{0.67}$)
叔丁醇 (tBA)	0.04 ($X^{0.56}$)	0.19 ($X^{0.67}$)
正丙醇 (nPA)	0.003 ($X^{0.57}$)	0.11 ($X^{0.57}$)
甲基叔丁基醚	0.05 ($X^{0.56}$)	0.12 ($X^{0.67}$)
仲丁醇 (sBA)	0.003 ($X^{0.61}$)	0.44 ($X^{0.67}$)
二异丙醚	0.08 ($X^{0.56}$)	0.42 ($X^{0.67}$)
异丁醇 (iBA)	0.08 ($X^{0.56}$)	0.42 ($X^{0.67}$)
乙基叔丁基醚	0.05 ($X^{0.82}$)	0.36 ($X^{0.76}$)
叔戊醇 (tAA)	0.04 ($X^{0.61}$)	0.15 ($X^{0.57}$)
正丁醇 (nBA)	0.06 ($X^{0.61}$)	0.22 ($X^{0.57}$)
甲基叔戊基醚	0.05 ($X^{0.70}$)	0.31 ($X^{0.51}$)
总氧	0.02 ($X^{1.26}$)	0.09 ($X^{1.27}$)

结论

AC 公司氧化物 ASTM D 4815 分析仪提供了快速，准确分析成品汽油（包括 RFGs）中的氧化物，利用 6890 气相色谱系统自动化功能，减少了操作的工作量，增加了样品分析量，提高了结果的准确度，6890 气相色谱的电子压力控制通过使用压力程序，减少了 40% 的分析时间。毛细管柱技术对目标氧化物取得了良好分离。

参考文献

1. ASTM D 4814-94, 气相色谱法测定汽油中甲基叔丁基醚，乙基叔丁基醚，甲基叔戊基醚，二异丙醚，叔戊基醇，和 C1 至 C4 醇的标准测试方法。美国测试与材料学会, Philadelphia, Pennsylvania.

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有©, 2000

2000 年 3 月中国印刷
出版号：5964-1729CHCN

Agilent Technologies