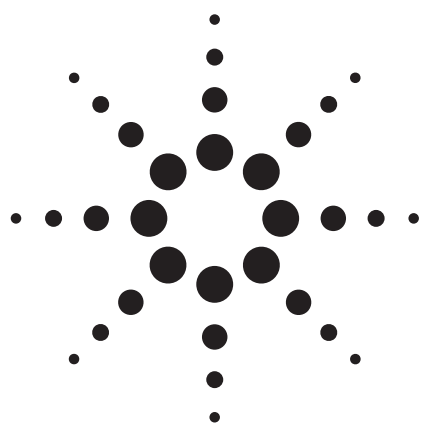


二维气相色谱快速测定改性燃料乙醇的纯度应用



石化行业

作者

James D. McCurry
Agilent Technologies
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

二维气相色谱不仅可以改善分离度还可以大大缩短分析时间。二维气相色谱系统配备一个简化的 Deans switch 技术用来分析改性燃料乙醇中的乙醇含量。通过采用两根选择性不同的短分析柱，二维气相色谱的这种应用由于无需柱温的冷却，可将整个分析时间比 ASTM D5501 方法缩短 10 倍。^[1] 这种操作简便的系统在测量的定性定量方面具有很高的精确性。

前言

含氧化合物添加进汽油中有助于提高辛烷值并且减少燃烧产物的烟雾排放量。此前，甲基叔丁基醚 (MtBE) 一直是新配方汽油 (RFG) 中最广泛采用的氧化物添加剂。然而由于 MtBE 对地下水的污染问题导致重新选定乙醇为首选的汽油添加剂。

一直是通过生物的发酵和蒸馏来生产燃料级乙醇。产品中含有 85%-98% 乙醇和水以及甲醇等天然的混杂物。在用作汽油添加剂之前，燃料乙醇是通过添加 2 to 5 vol% 汽油进行改性为不再适合饮用的溶液，这最终产品就叫改性燃料乙醇。ASTM 规定 D4806 给出了改性燃料乙醇的性能指标要求^[2]。

必须采用气相色谱法测定改性燃料乙醇的总纯度以检查达到 ASTM 的指标要求，同时要确定水中混杂的甲醇的数量。由于甲醇也是一种含氧化合物，会影响到最终的新配方汽油的质量结果，必须确定甲醇的浓度。然而天然汽油改性剂的加入使得测量变得复杂，因为很难将甲醇和乙醇从天然汽油中的烃类物质分离开。ASTM 方法 D5501 采用气相色谱及 150 米的甲基硅氧烷毛细柱，在低温下将甲醇和乙醇从低沸点烃类物质中分离出来^[1]。虽然这种方法有效，但运行时间超过了 40 分钟，并且需要用低温冷却剂。

二维气相色谱 (2-D GC) 为这一分析提供了另一种更加快速的解决方案。通过两个不同选择性的分析柱的组合，完成极性乙醇从非极性烃类中的分离。分离时间比用一根长色谱柱所需的时间大大缩短，第一根预柱可以快速，不完全地将目标化合物从基质中的主体化合物中分离出来。



Agilent Technologies

随着目标化合物和其他干扰物质从预柱中流出后，选择性地将它们流入第二根柱。在这根色谱柱上完成目标化合物与干扰物质中的完全分离。这一技术也可成功地应用在分析许多汽油样品中的氧化物和芳烃^[3]。

实验部分

Agilent 6890N GC，分流/不分流进样口，气体控制模块 (PCM)，两个火焰离子化检测器 (FIDs)，自动液体进样器。一根短的非极性 HP-1 分析柱作为第一根预柱，一根极性的 INNOWax 用作第二根分析柱。两根柱子的连接采用微板流控技术。图 1 为采用此硬件的仪器配置图，表 1 为硬件配置的详细清单。

Deans switch 计算器软件程序可确定电子压力控制模块 (EPC) 的压力，流速，还可确定阻尼管的长度，是专门为这一系统设计的。这一计算程序包含在 Deans switch 硬件包里，为 Agilent 6890N GC 的可选项。6890N Deans Switch 应用所需要用到所有设定参数都可以用这一软件快速简便地进行确定。

采用纯乙醇配制一个改性燃料乙醇样品，其中含有 0.3 vol% 甲醇，95.2 vol% 乙醇和 4.0 vol% 天然汽油，样品中水含量没有测量。

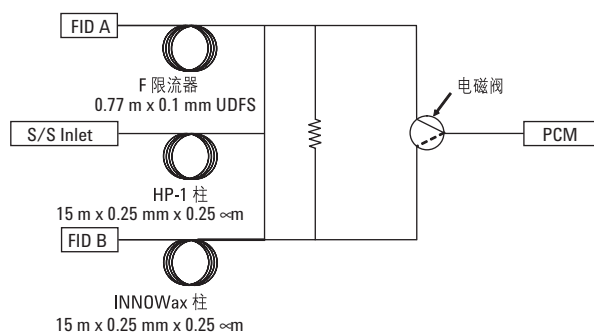


图 1. FID 快速分析改性燃料乙醇的微板流控配置图

在异辛烷中加入 4.0 vol% 天然汽油配制成变性剂空白样品。这些样品用于 2-D GC 方法中心切割时间的确定。

分析方法的仪器条件列于表 2。样品由分流/不分流进样口进样，首先在 15 米 HP-1 预柱上分离。随着电磁开关转到“off”的位置，HP-1 分析柱上的流出物直接进入 FID A 进行检测。在甲醇和乙醇峰刚刚从 HP-1 分析柱流出时，电磁开关自动设到“on”的位置同时 HP-1 柱流出物被改变方向进入到 INNOWax 分析柱。在乙醇峰被切割到 INNOWax 分析柱后，电磁阀又回到“off”位置。这样在 INNOWax 分析柱上醇峰从烃类中分离了出来，然后在 FID B 上检测。

表 1. Agilent 6890 硬件配置 2-D GC

标准 6890N GC 硬件	
G1540N	Agilent 6890N 系列 GC
Option 112	带电子压力控制的毛细管分流不分流进样口
Option 210 (2 of each)	带 EPC 控制的 FID
Option 309	PCM (EPC控制模块)
SP1 2310-0129	整体的 Deans switch 工具包, 工厂安装 (可作为一个扩展工具包订购, 6890 GC Agilent 部品号 G2855A)
G2613A	Agilent 7683 自动进样器
分析柱	
预柱	HP-1 分析柱, 0.25 µm 膜厚, 15 m x 0.25 mm id (Agilent 部品号 19091S-931)
第二根柱	INNOWax 分析柱, 0.25 µm 液膜厚, 15 m x 0.25 mm id (Agilent 部品号 19091N-131)
固定的阻尼管*	去活化的熔融石英管, 0.38 m x 0.1 mm id (Agilent 部品号 160-2635-10)
数据系统	
G2070A	Agilent Multitechnique 化学工作站
其他消耗品	
Agilent 部品号 5181-1267	10 µL 固定锥形针头自动进样器注射器
Agilent 部品号 5183-4647	不分流进样衬管
Agilent 部品号 5183-4759	高级绿色进样垫

*Deans switch 计算器用于对柱流量和固定长度阻尼管测定正确 EPC 压力

表 2. 仪器条件

分流不分流进样口	
温度	225 °C
压力*	25 psi 氦气
分流比	600:1
进样量	0.2 µL
HP-1 柱流量	2.0 mL/min, 恒压模式
气体控制模块 (PCM)*	19 psi helium, 恒压模式
INNOWax 柱流量	3.0 mL/min
FID 温度	250 °C
炉温程序	70 °C for 3 min, 25 °C/min to 225 °C

* 采用 Deans switch 软件程序计算这些压力值, 以满足必要的柱流速

结果与讨论

ASTM D5501 方法可以容易地将汽油变性剂中的甲醇、乙醇从烃类中分离出来。该方法是通过一根很长的色谱柱和较低的炉温条件下提供的大的色谱理论塔板数来达到所要求的色谱分离度。图 2 是一个典型的采用此方法分析改性燃料乙醇的谱图。尽管在 12 分钟甲醇和乙醇就可以被分开，但要等到所有汽油组分全部流出所需要的时间会延长到 60 分钟。

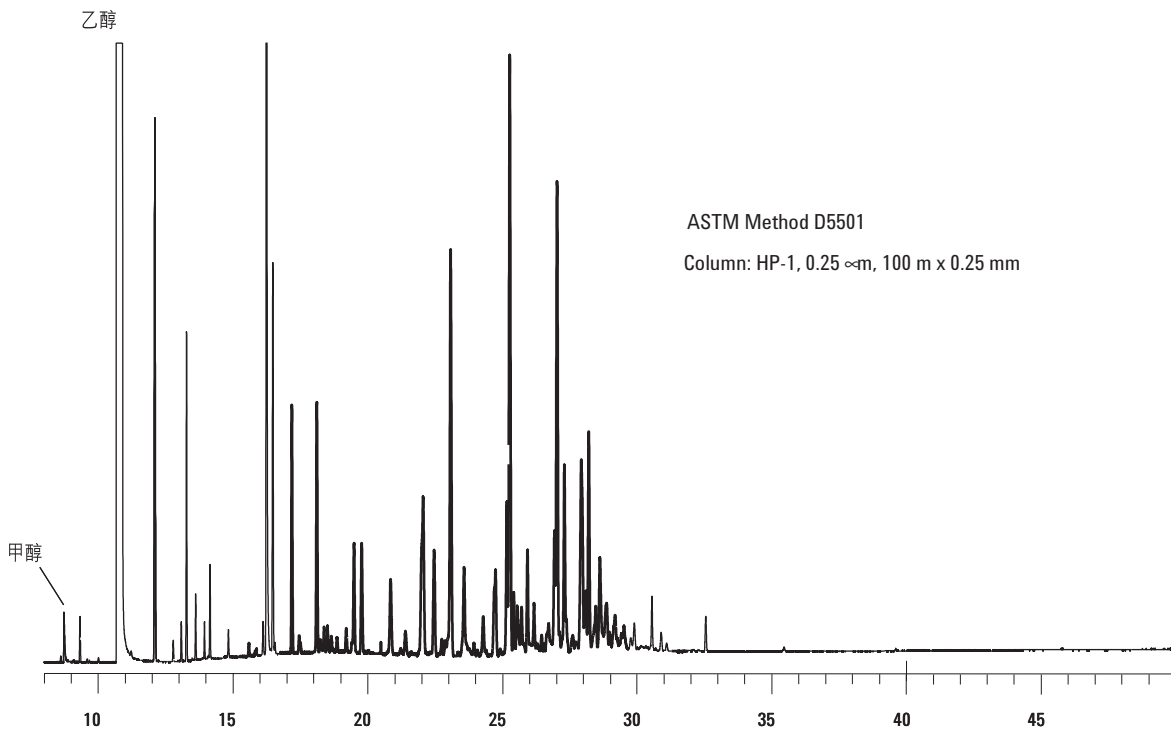


图 2. 采用 ASTM D5501 分析改性燃料乙醇的典型色谱图。长分析柱 (100 m)，很低的初始温度 (15 °C) 使整个分析时间达 40 分钟或更长

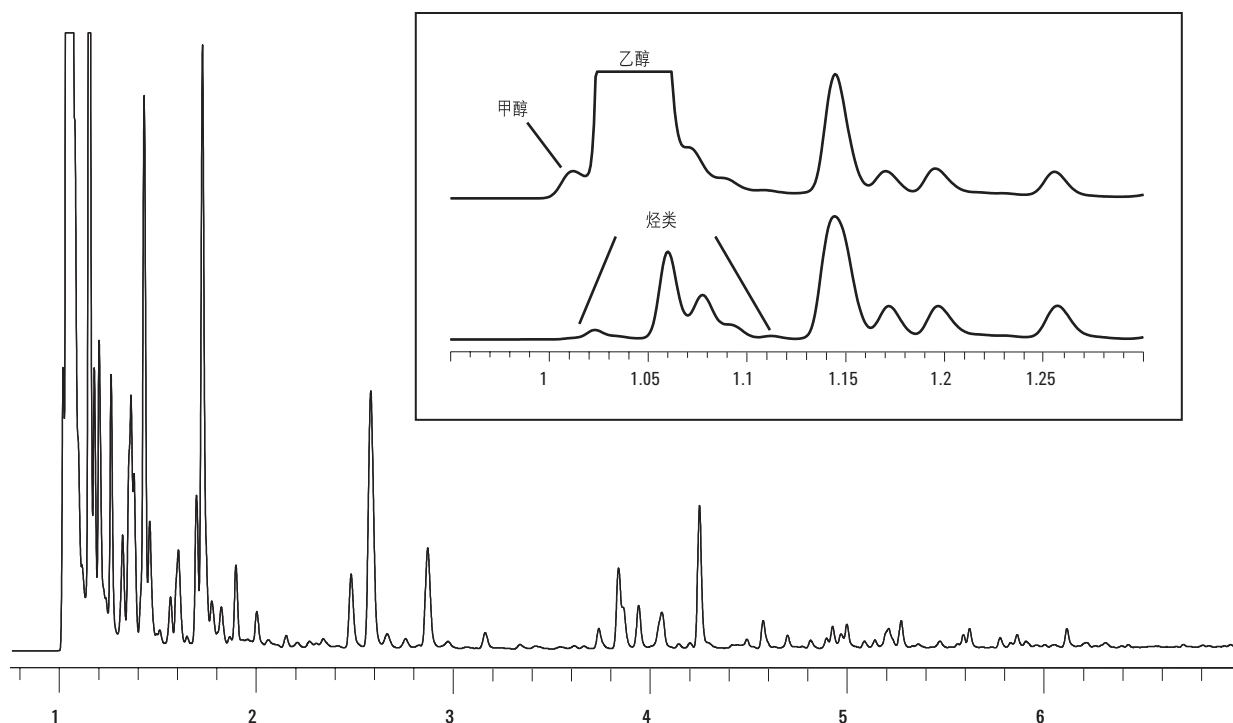


图 3. 采用较短的 (15 m) HP-1 分析改性燃料乙醇。分析时间快很多, 但甲醇峰不能和乙醇分离开, 同时醇峰与天然汽油中的烃类的共流出非常严重。插入谱图是改性燃料乙醇样品和天然汽油空白样的比较图

如果用稍短的分析柱就可以很容易加快色谱分析速度, 但是分析速度快了就会带来分离度的下降^[4]。看图 3。一根 15 米甲基硅氧烷分析柱在 7 分钟内分析燃料乙醇样品的谱图。然而, 甲醇峰不能完全地与乙醇分离开, 还可以看到好多其他的化合物也不能和两个醇峰分开。图 3 中的插入谱图是改性燃料乙醇样品和天然汽油空白样的比较图。在短的毛细柱上, 天然汽油中大量的烃类化合物与甲醇、乙醇在相同的时间流出。

二维气相色谱通过两根稍短的、选择性不同的色谱柱来解决这个问题。对于这种样品的分析, 先用一根 15 米 HP-1 分析柱做一个初步的沸点分离, 将醇从天然汽油组分中的大量烃类中分出。微板流控有选择地将醇峰和其他的干扰物质切换到极性的 INNOWax 分析柱, 在 INNOWax 分析柱上, 非极性

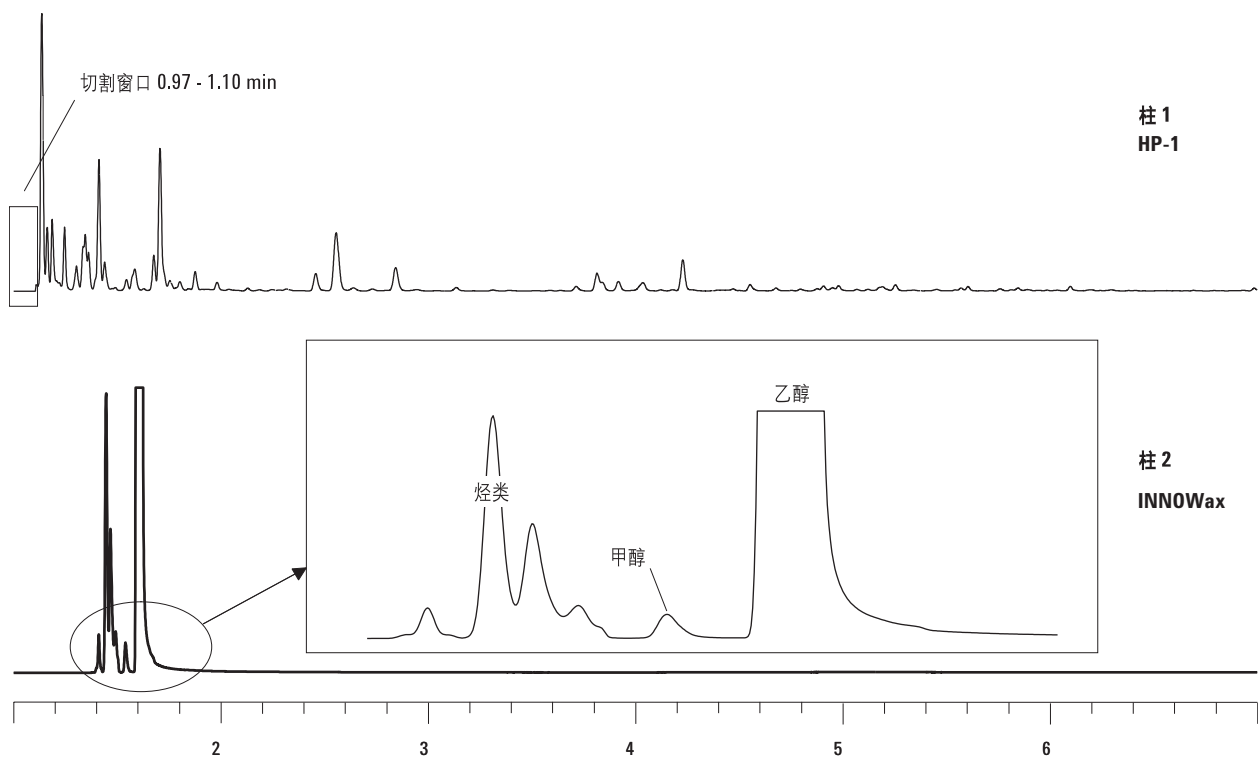


图 4. 2-D GC 采用 Deans switch 从 15-m HP-1 柱和 15-m INNOWax 柱中心切割乙醇峰分析改性燃料乙醇。中心切割窗口为 0.97 至 1.10 分钟。采用此技术整个色谱运行时间不超过 7 分钟

的烃类化合物流出得非常快，而极性的醇类被保留，从而两者分开。图 4 为 2-D GC 系统分离的结果。在 HP-1 分析柱，甲醇和乙醇的流出时间在 0.97 到 1.10 分钟之间，以这个时间作为中心切割时间，把醇从 HP-1 柱切换到 INNOWax 柱。图 4 上的插入谱图显示出干扰的烃类峰与醇峰分开，并且甲醇和乙醇相互间也被很好的分离。

为了分析改性燃料乙醇，还将 2-D GC 在同样的色谱条件下对天然汽油进行了分析。这样做的目的是为了确保中心切割到 INNOWax 柱上后没有烃类物质与醇峰共流出。图 5 是采用 2-D GC，HP-1 柱和 INNOWax 柱完全消除了汽油变性剂对醇峰的干扰。采用此系统只需要 7 分钟的分析时间，与标准的 ASTM 方法相比快了近 10 倍。

因为 2-D 方法采用的初始温度大大超过室温，从而不需要冷却剂，整个的运行时间也快了许多。2-D GC 的手段在整个运行时间上比 ASTM 方法大大加快。INNOWax 分析柱的选择使得初始炉温可设在 70℃，而不是原先 ASTM 方法采用的 15℃。较高的炉温使得 GC 运行周期大约缩短 10 分钟，从而减少了整个方法的运行时间。此外，较高的炉温避免了使用冷却剂的费用和麻烦。

对 2-D GC 方法的精密度进行了考察，在 5 天时间里对一个改性燃料乙醇样品连续分析了 30 次。表 3 列出了甲醇和乙醇分析的保留时间，以及检测器的响应和体积百分比的精密度。定性 (RT) 和定量的高度精确性表明：采用 2-D GC 系统在长时间里分析是稳定的。

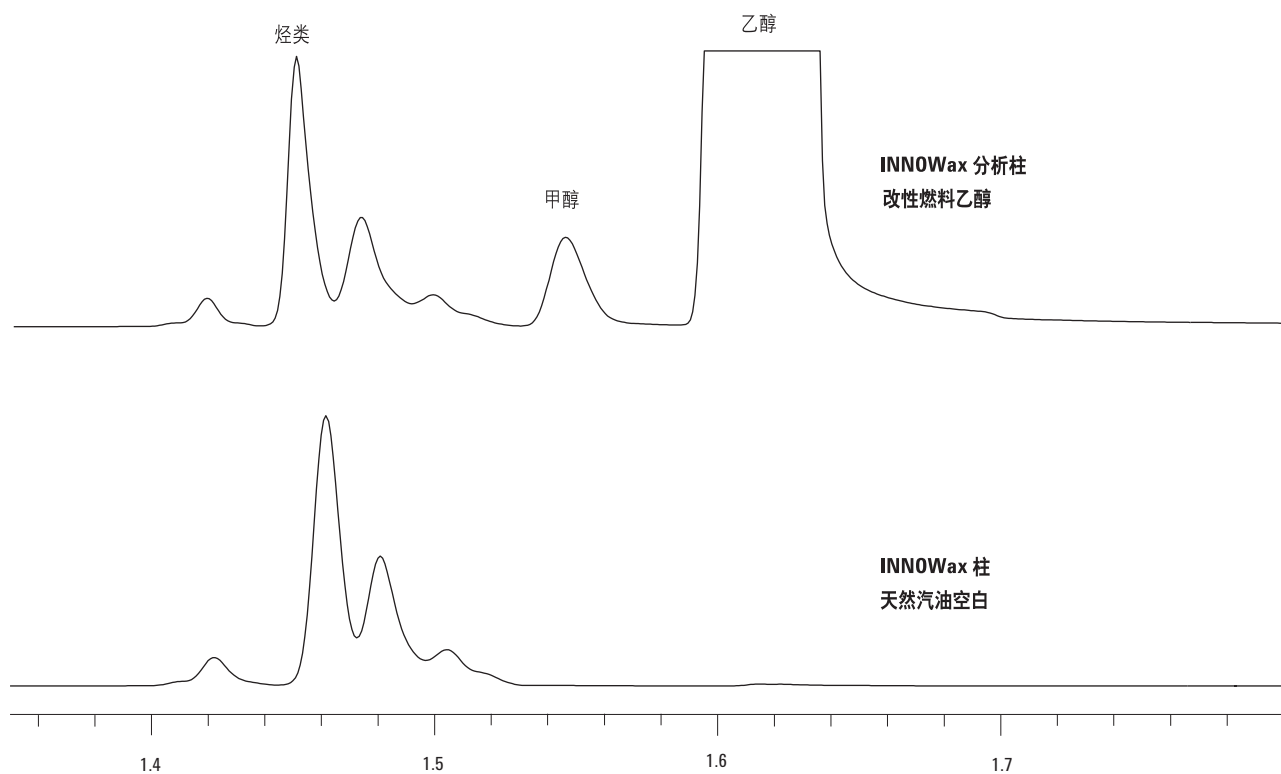


图 5. 上面的图是用 2-D GC 系统分析改性燃料乙醇。下面的色谱图是在同样的 2-D GC 系统上运行分析天然汽油变性剂的色谱图在 INNOWax 上，甲醇和乙醇出峰的位置没有汽油空白样品中的烃类出峰

表 3. 2-D GC 分析改性燃料乙醇的精确性

	甲醇			乙醇		
	RT (min)	Area counts	Vol%	RT (min)	Area counts	Vol%
Average	1.552	47.92	0.3	1.622	20410.55	95.4
SD	0.0004	0.35	0.002	0.0004	118.93	0.6
%RSD	0.025	0.74	0.7	0.023	0.58	0.6

结论

二维气相色谱与采用单根长色谱柱的高分辨色谱方法比较表明，前者将目标化合物从复杂基质中高效分离；同时，也显著提高了分析的速度。这表明了可以分析改性燃料级乙醇中的甲醇和乙醇。一个二维气相色谱系统，一个简单的 Deans switch，采用两根不同选择性的短的分析柱快速分离由天然汽油作为变性剂的燃料乙醇中的醇类。采用此系统只需要 7 分钟的分析时间，与标准的 ASTM 方法相比快了近 10 倍。由于二维方法采用的初始温度大大超过室温，不需要冷却剂，从而整个的运行时间快了许多。同时这种二维气相色谱方法可以给出精确的结果，免了运行周期的延长。

参考文献

1. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03 "Petroleum Products and Lubricants (III), D 4928 - D 5950," ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
2. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.02 "Petroleum Products and Lubricants (II), D 2597 - D 4927," ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
3. McCurry, J.D. and Quimby, B.D., "Two-dimensional Gas Chromatographic Analysis of Oxygenates and Aromatics in Gasoline Using a Heart-Cutting Technique," Agilent Technologies, publication 5988-6696EN www.agilent.com/chem
4. Klee, M.S. and Giarrocco, V., "Predictable Translation of Capillary Gas Chromatography Methods for Fast GC," Agilent Technologies, publication 5965-7673E www.agilent.com/chem

更多信息

对于我们产品和服务的更多信息请登录我们的网站
www.agilent.com/chem/cn。

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©, 2003

2003 年 4 月 24 日中国印刷
出版号: 5988-9460CHCN

