

# 单柱箱MDGC法测定车用汽油中芳烃含量

## No.GC-013

**摘要：**使用单柱箱多维气相色谱双 FID 对车用无铅汽油中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯（BTEX）含量进行了测定。使用非极性毛细管柱对汽油中烃类和芳烃进行预分离，再将各芳烃组分切割到极性柱上对切割馏分中共流出的烃类和芳烃作进一步分离，采用外标法对上述各个组分进行定量计算。

**关键词：**MDGC 车用汽油 芳烃

随着我国国内汽车拥有量的不断增加，因汽车排放尾气造成的空气污染问题日益严重。国家质监总局发布的 GB 17930-2006《车用无铅汽油》2006版对苯、芳烃、烯烃和硫含量等组成提出了更严格的限量要求。其中对苯的限量为不大于2.5%（V/V，国Ⅱ标准）和1%（V/V，国Ⅲ标准），芳烃的限量为不大于40%（V/V）。

分析汽油中芳烃含量的方法较多，如美国试验与材料协会ASTM D5769，该方法使用GCMS测定成品汽油中的苯、甲苯和总芳烃含量，由于芳烃含量高，质谱检测器容易饱和，对高浓度样品的检测受到限制。因此对于汽油中芳烃的测定更多的是采用GC方法，但由于汽油成分的复杂性，难于用一根色谱柱将所有芳烃和非芳烃组分（主要是烃类组分）分离，故通常采用多根色谱柱和阀切换的方式进行分离。如ASTM D3606方法利用六通阀和双填充柱测定汽油中的苯和甲苯，该方法系统较简单，但对于含有乙醇的汽油，苯的测定容易受到乙醇的干扰，需要对方法进行改进。另外，ASTM D5580方法采用十通阀和双柱系统分析汽油中苯、甲苯、乙苯、二甲苯和总芳烃含量，该方法系统较为复杂且需要两次进样分析测定上述芳烃含量。

本文使用单柱箱多维气相色谱双FID对汽油中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯含量进行测定。使用30米长的非极性毛细管柱对汽油中烃类和芳烃进行预分离，通过设定合适的切割时间将各个芳烃组分切割到极性柱，切割馏分中共流出的烃类组分和芳烃组分在极性柱中完全分离，一次进样即可分析上述芳烃组分。为缩短样品分析时间和减少对系统的污染，利用反吹方式将二甲苯之后的汽油成分反吹出非极性色谱柱，一个样品的分析时间仅为18min。

## ■ 实验部分

### 1、仪器

岛津GC-2010双FID带MDGC切割单元

### 2、分析条件

进样口：250℃

柱温：80℃（8.5min）15℃/min 180℃（2.83min）

进样方式：分流（80:1）

进样量：0.4 μL

1st色谱柱：Rtx-1 30m × 0.25mm × 0.25 μm

柱压程序：200Kpa(8.5min)-250Kpa/min50Kpa(8.9min)

1st FID 温度：250℃

2nd 色谱柱：Stabilwax 30m × 0.25mm × 0.25 μm

2nd FID温度：250℃

切割气压力：150Kpa

## ■ 分析结果

### 1、BTEX出峰谱图

配制2%BTEX标准溶液，0.4 μL进样，未切割时在第一个FID得到的谱图如下图1所示，根据图1中各个组分的出峰时间设定合适的切割时间后，再次进样，将各组分切割到第二个FID上，得到的谱图如下图2所示。

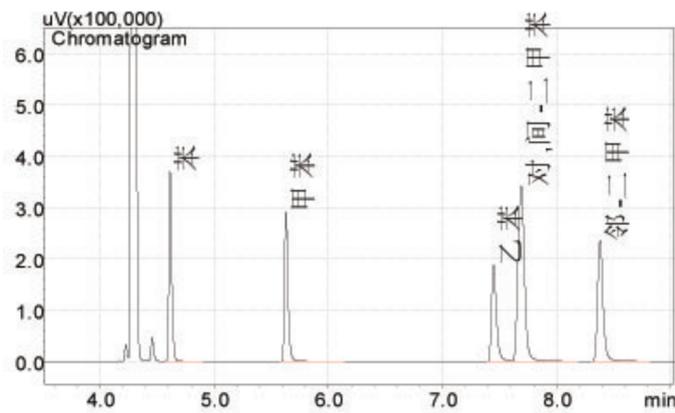


图1 2%BTEX在1st FID上谱图

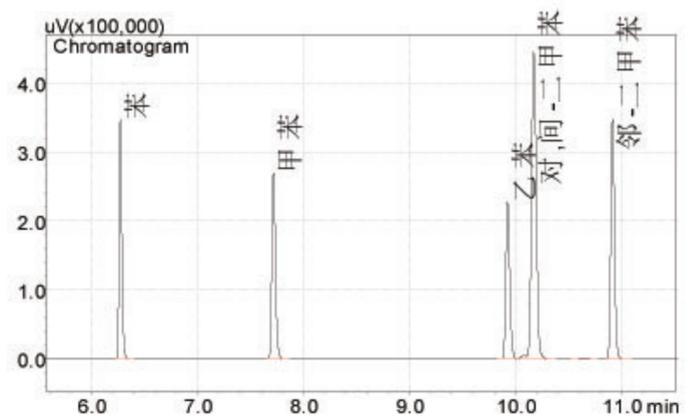


图2 2%BTEX在2nd FID上谱图

## 2、标准曲线

配制0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 %标准溶液浓度系列, 0.4  $\mu$ L进样, 得到各组分标准曲线及相关系数如下图3~7所示。

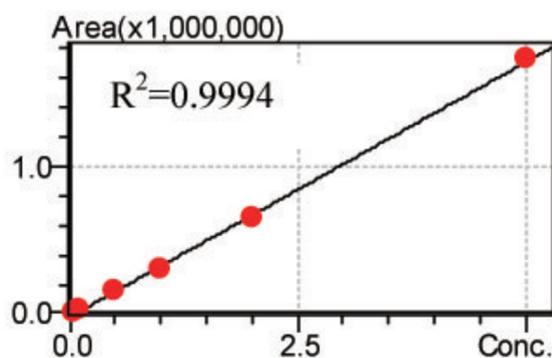


图3 苯校准曲线

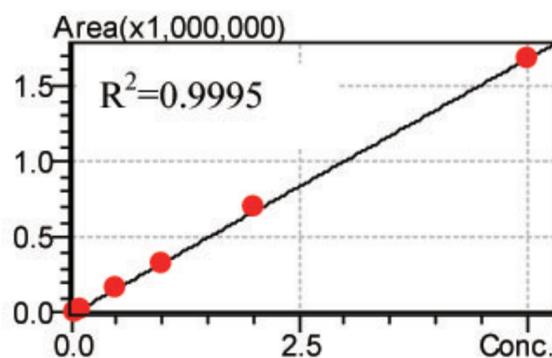


图4 甲苯标准曲线

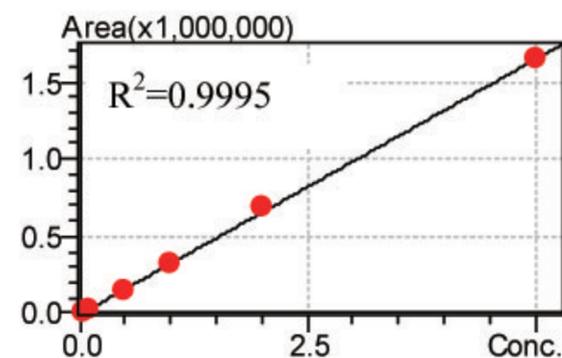


图5 乙苯标准曲线

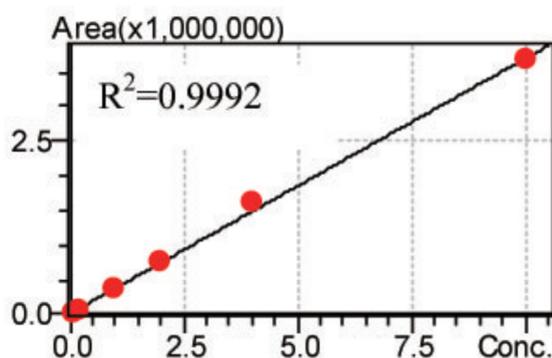


图6 对,间-二甲苯标准曲线

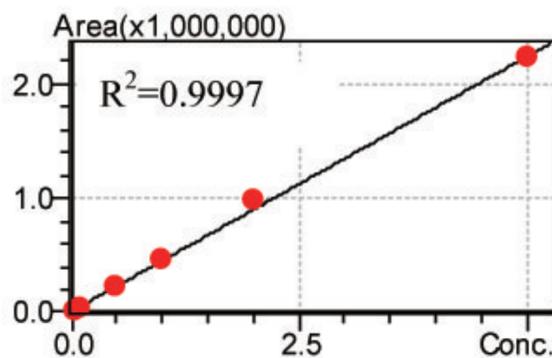


图7 邻-二甲苯标准曲线

## 3、精密度试验

0.1%的BTEX标样溶液和市售93#车用汽油样品各连续测定6次, 考察仪器精密度。各组分保留时间和峰面积的RSD%如表1和表2所示, 数据重现性良好。

表1 0.1%标准溶液重现性数据

组分	苯		甲苯		乙苯		对,间-二甲苯		邻-二甲苯		
	No.	R.T	面积	R.T	面积	R.T	面积	R.T	面积	R.T	面积
1		6.290	28543	7.738	30980	9.948	29822	10.192	71594	10.930	43292
2		6.285	28483	7.734	31011	9.944	29895	10.189	72005	10.927	43488
3		6.282	29232	7.731	31856	9.940	30540	10.185	73929	10.924	44659
4		6.284	28537	7.732	30960	9.942	29677	10.186	71568	10.924	43272
5		6.290	28638	7.738	31261	9.947	30239	10.191	72869	10.929	44063
6		6.288	28657	7.736	31342	9.945	30177	10.190	73020	10.928	44131
平均值		6.286	28682	7.735	31235	9.944	30058	10.189	72497	10.927	43817
RSD%		0.047	0.968	0.041	1.099	0.030	1.059	0.027	1.292	0.023	1.270

表2 市售93#车用汽油样品重现性数据

组分	苯		甲苯		乙苯		对,间-二甲苯		邻-二甲苯	
No.	R.T	面积	R.T	面积	R.T	面积	R.T	面积	R.T	面积
1	6.284	476110	7.735	1935025	9.942	576848	10.196	1944141	10.929	778690
2	6.281	479198	7.731	1946808	9.939	582681	10.193	1959949	10.926	785936
3	6.281	485216	7.732	1974557	9.938	591829	10.193	1989815	10.926	797736
4	6.287	480935	7.738	1966018	9.944	587914	10.198	1984906	10.931	795367
5	6.284	479417	7.735	1949872	9.942	583200	10.196	1962618	10.929	786984
6	6.281	470493	7.732	1912280	9.940	572049	10.193	1925768	10.927	772975
平均值	6.283	478562	7.734	1947426	9.941	582420	10.195	1961200	10.928	786281
RSD%	0.038	1.033	0.034	1.143	0.022	1.233	0.021	1.234	0.018	1.205

#### 4、市售93#汽油测试结果

直接注入0.4  $\mu$ L市售93#汽油样品, 在 1st FID 和 2nd FID 上得到的谱图如下图8、图9所示, 测定结果如下表3所示。

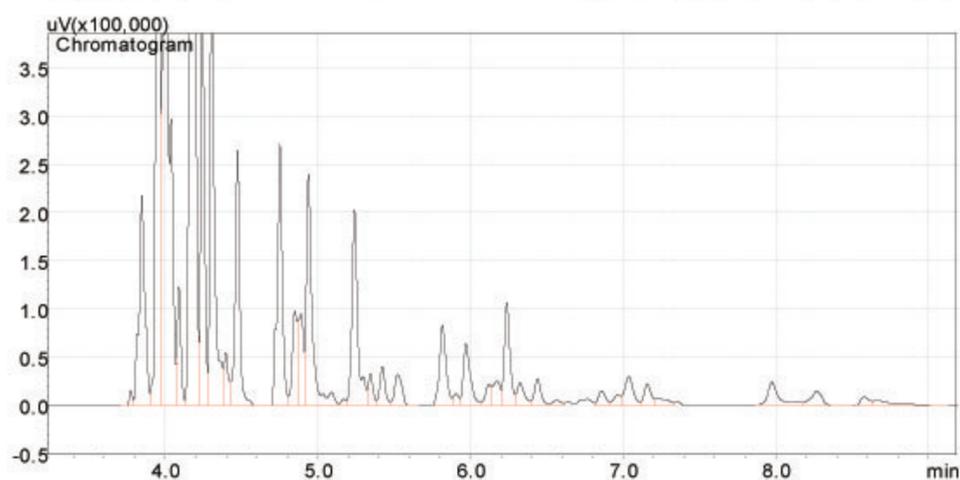


图8 1st FID谱图

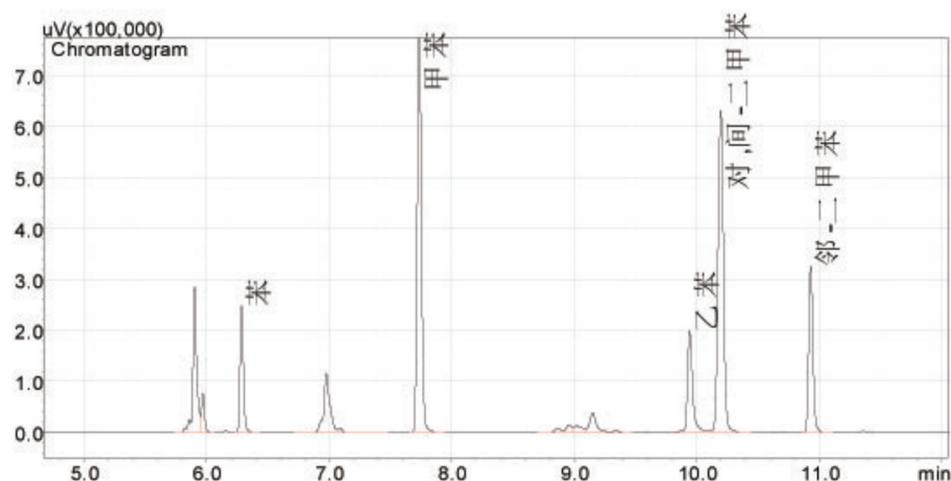


图9 2nd FID谱图

表3 93#汽油检测结果

ID#	名称	保留时间	面积	浓度 (%)
1	苯	6.284	470490	1.41
2	甲苯	7.735	1935025	5.76
3	乙苯	9.942	576848	1.75
4	对,间-二甲苯	10.196	1944141	5.21
5	邻-二甲苯	10.929	778690	1.72

#### 结论

本方法使用单柱箱多维气相色谱对车用成品汽油中芳烃 (BTEX) 进行了测定, 系统结构简单, 操作方便, 可以在多维GC和常规GC间非常方便地切换以满足不同分析的需求。在0.05~5%浓度范围内各组份标准曲线线性良好, 相关系数大于0.999。方法重现性良好, 0.1%浓度标准溶液和实际汽油样品连续6次测定各组份保留时间RSD均小于0.05%, 峰面积RSD小于1.5%。使用本方法可以快速测定成品汽油中芳烃 (BTEX) 含量。