

GC-BID 测定石脑油中的微量氧化物含量

GC-066

摘要：本文利用岛津公司 GC-2010 Plus 气相色谱仪，结合全新开发的通用型 BID-2010 Plus 检测器，30 min 内完成液态烃中微量含氧化物分析。采用压力反吹系统，Rtx-1 为预柱 和 Gs-OxyPLOT 毛细管柱分析微量含氧化物，BID-2010 Plus 进行检测；该系统峰面积重复性良好，RSD 小于 1.5 %，检出限和定量限低，适合汽油中微量含氧化物的分析。

关键词：GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪 微量 含氧化物

石脑油作为乙烯的原料，其质量越来越受到人类的关注，主要含有烷烃、环烷烃、芳烃、烯烃及微量的硫化物和痕量氧、氮、氯等，成分复杂。石脑油中的过量的含氧化合物往往会引起催化剂的中毒，如果含氧化合物中的杂质甲基叔丁基醚含量高于 1000 mg/kg，将会导致裂解后的丙烯，乙烯中醇类含量增高，引起生产负荷降低，甚至停车，严重危及装置安全。

本文结合欧洲标准 UOP 960-06，优化了石脑油中的

含氧化物测定的色谱条件，结合岛津公司最新开发通用型介质阻挡放氦离子体检测器 (BID)，选取串联毛细管色谱柱，采用自动进样器进样，在含氧化物全部进入主分析柱，而重烃还保留在预柱时，启动压力反吹模式，建立了一次进样便可同时检测 18 中微量含氧化物的气相色谱法，该方法操作简便，分离效果及重复性良好，采用 BID 检测器；灵敏度高，能在化工原料石脑油的生产控制和质量监控中取得非常好的效果。

实验部分

1.1 仪器

GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪

1.2 分析条件

色谱柱 1: Rtx-1, 20 m×0.53 mm×1 μm

色谱柱 2: Gs-OxyPLOT, 10 m×0.53 mm×10 μm

柱温程序: 50 °C (1 min) _10 °C /min _100 °C (1 min)_1 °C/min_ 110 °C (0 min)_10 °C/min _ 250 °C (2 min)

进样口温度: 220 °C

进样方式: 分流进样 (分流比: 30:1)

载气: 高纯氮气

分流进样口压力: 58.7 (6.1 min) _20 kPa/min_ 15 kPa (25 min)

辅助压力: 48 kPa

柱流量: 9 mL/min

进样量: 1 μL

BID 检测器温度: 250 °C

1.3 样品前处理

1.3.1 称取乙基叔丁基醚，甲基叔丁基醚，二异丙醚，正丙醛，甲基叔戊基醚，异丁醛，正丁醛，甲醇，异戊醛，正戊醛，乙醇，正 / 异丙醇，异 / 仲 / 叔丁醇，正丁醇，叔戊醇各 0.5 g，溶于异辛烷中，定容至 100 ml，作为母液备用，将母液稀释到 50、100、200、400、500、600、800 和 1000 μg/mL。

1.3.2 称取 0.05 g 乙二醇二甲醚，溶于异辛烷中，定容至 10 mL，作为内标溶液的母液。将此溶液稀释至 1000 μg/mL，作为待加的内标溶液。

1.3.3 用移液枪移取 200 μL 1000 μg/mL 的内标溶液加到 0.8 mL 的 1.3.1 中 8 个浓度的溶液中，此内标溶液浓度为 200 μg/mL。

结果讨论

2.1 流路图

两通道、压力反吹、在线自动进样系统 (如图 1 所示流程图): 石脑油中微量的氧化物通过自动进样器进入分流 / 不分流进样口, 经预柱 Rtx-1 分离, 当最后一个氧化物进入主分析柱 Gs-OxyPLOT, 而重烃还保留在预柱时, 迅速降低 SPL 的压力, 启动压力反吹系统将重烃组分从分流出口反吹出去。保留时间如表 1 和表 2 所示。

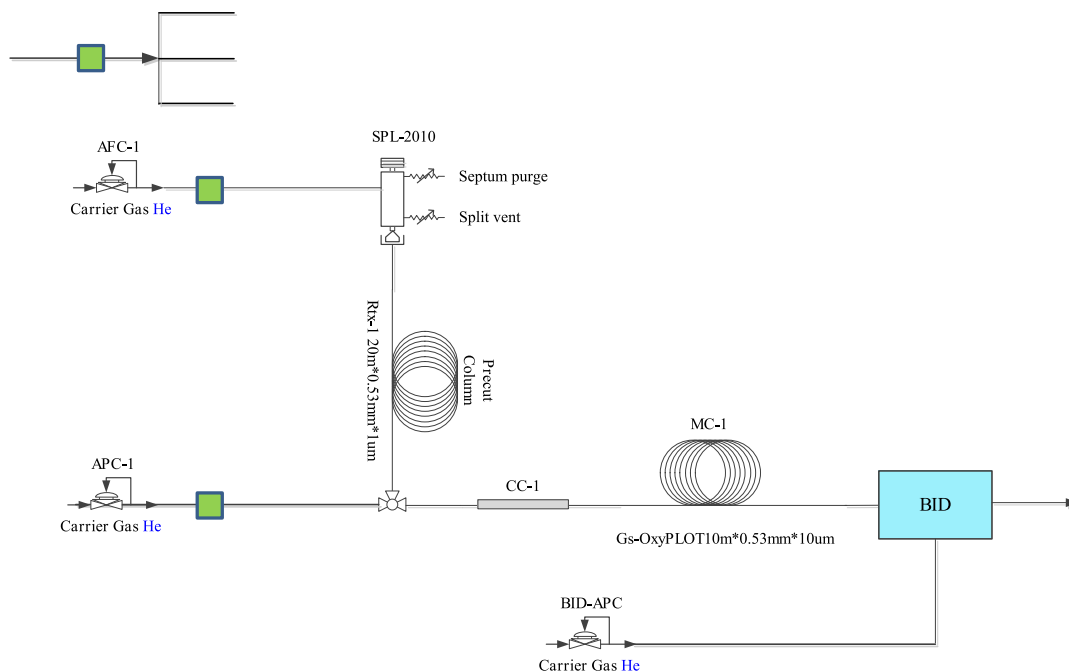


图1 流程图

2.2 色谱图

使用配置的 18 中组分的氧化物标样, 参考上述条件, 得到的色谱图如下。从图 2 可知, 反吹条件下, 汽油 (本文中由于样品购买限制, 采用汽油代替) 中氧化物在 30 min 内完成分析, 各组分分离良好。从图 3 可知, 不反吹条件下, 汽油中氧化物在 30 min 内完成分析, 各组分分离良好, 反吹与不反吹相比, 分析时间并无大影响。

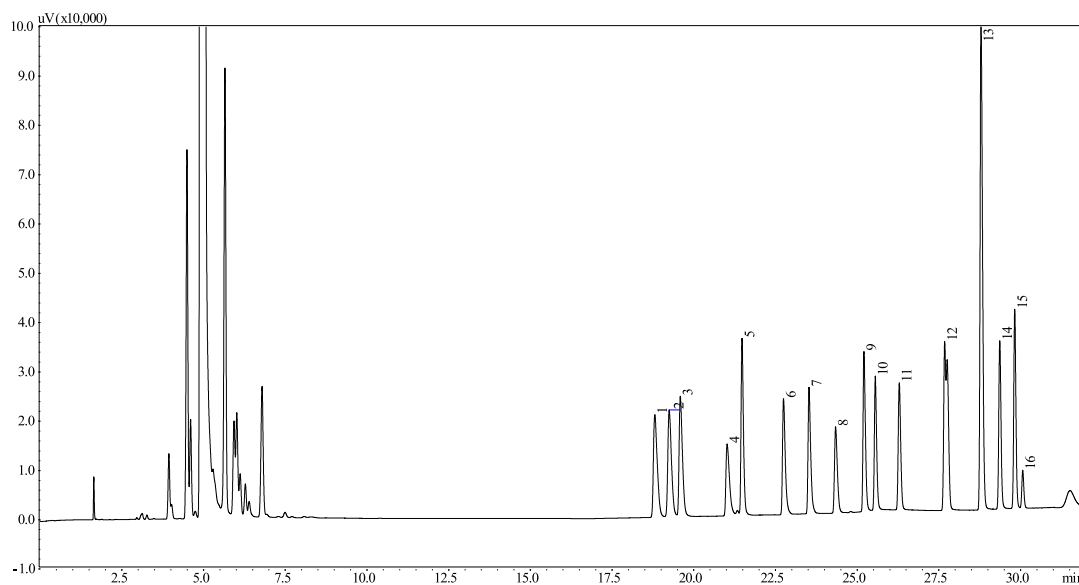


图2 氧化物色谱图(反吹)

表1 各组分名称、CAS号及保留时间

No.	组分名	英文名称	CAS号	保留时间(min)
1	乙基叔丁基醚	ETBE	637-92-3	18.753
2	甲基叔丁基醚	MTBE	1634-04-4	19.190
3	二异丙醚	DIPE	108-20-3	19.536
4	正丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	20.972
5	甲基叔戊基醚	TAME	994-05-8	21.427
6	异丁醛	Isobutyraldehyde	78-84-2	22.699
7	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	23.481
8	甲醇	Methanol	67-56-1	24.293
9	异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	25.164
10	正戊醛	Valeraldehyde	110-62-3	25.503
11	乙醇	Ethanol	64-17-5	26.237
12	正/异丙醇	i, n-propanol	71-23-8/67-63-0	27.632
13	异/仲/叔丁醇	i, s, t-butanol	78-83-1/78-92-2/75-65-0	28.75
14	正丁醇	n-butanol	71-36-3	29.308
15	叔戊醇	t-pentanol	75-85-4	29.765
16	乙二醇二甲醚	1,2-dimethoxyethane	110-71-4	30.005

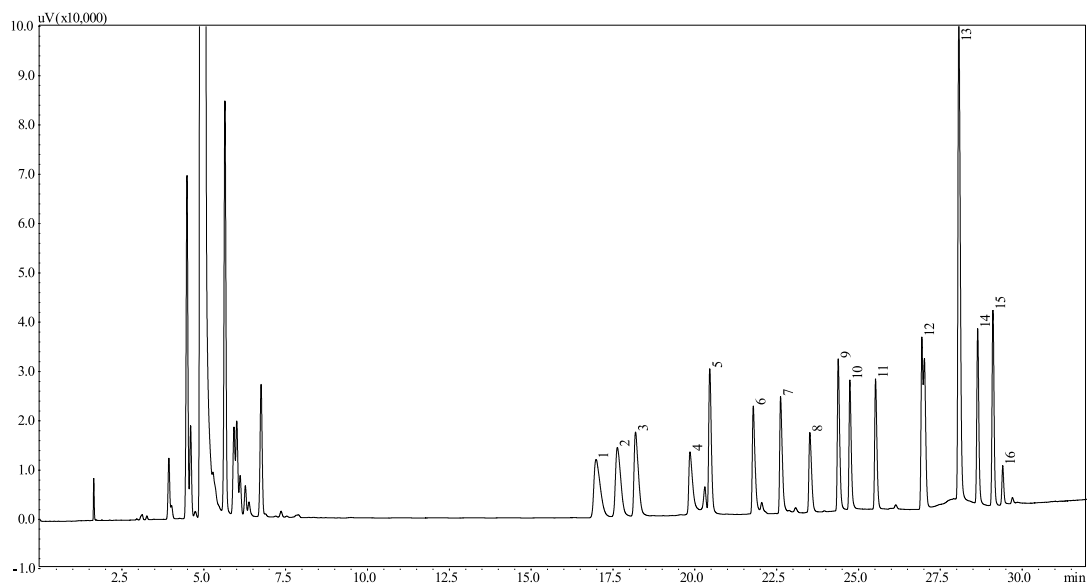


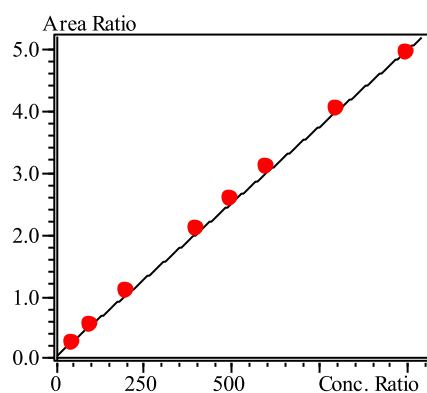
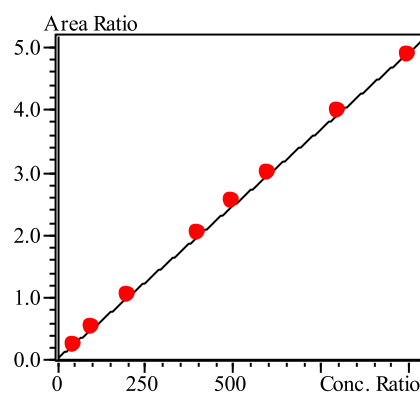
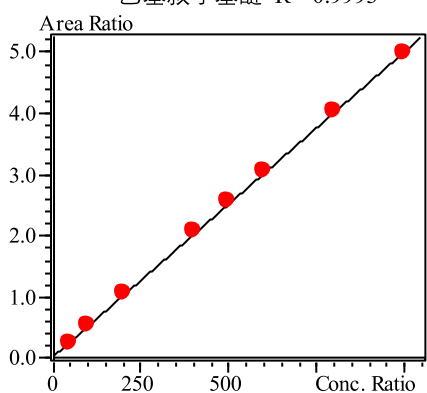
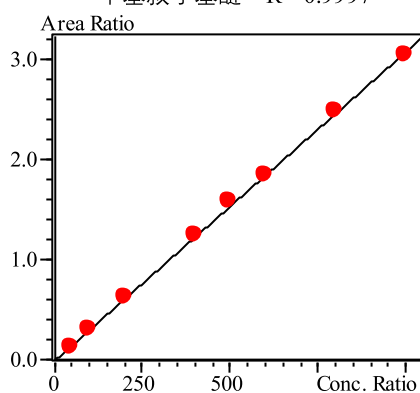
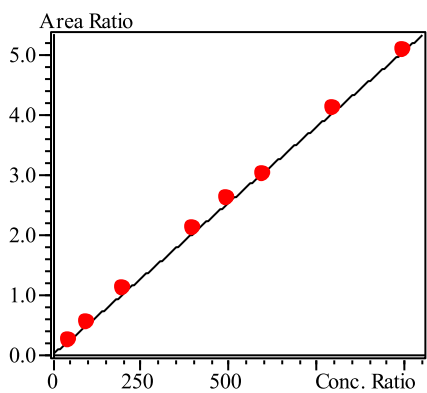
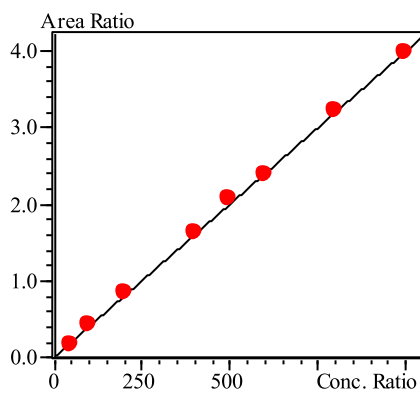
图3 氧化物色谱图(不反吹)

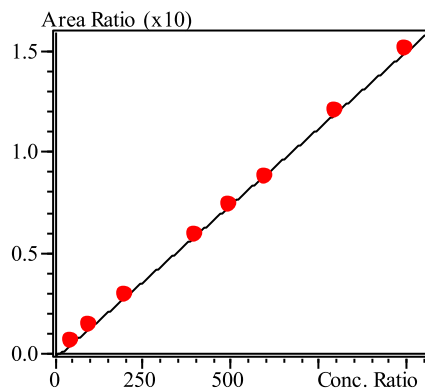
表2 各组分保留时间

No.	组分名称	保留时间(min)	No.	组分名称	保留时间(min)
1	乙基叔丁基醚	17.054	9	异戊醛	24.387
2	甲基叔丁基醚	17.663	10	正戊醛	24.733
3	二异丙醚	18.223	11	乙醇	25.524
4	正丙醛	19.879	12	正/异丙醇	26.943
5	甲基叔戊基醚	20.456	13	异/仲/叔丁醇	28.079
6	异丁醛	21.797	14	正丁醇	28.627
7	正丁醛	22.631	15	叔戊醇	29.091
8	甲醇	23.529	16	乙二醇二甲醚	29.374

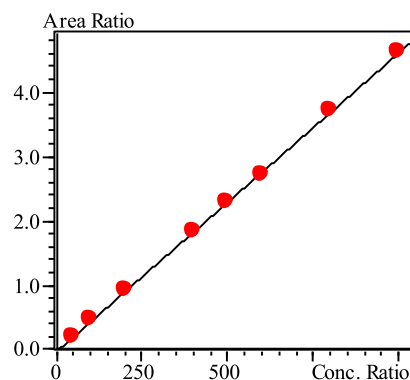
2.3 标准曲线

将浓度分别为 50、100、200、400、500、600、800、1000 $\mu\text{g/mL}$ 混合标准溶液进样测定，制作标准曲线如下图 4 所示。

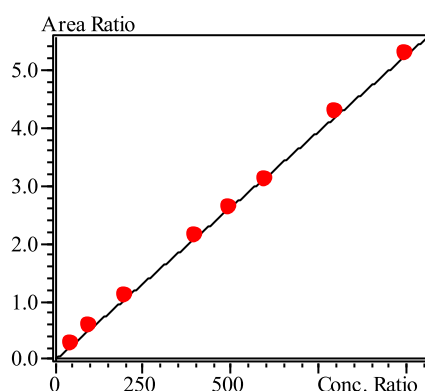
乙基叔丁基醚 $R^2=0.9993$ 甲基叔丁基醚 $R^2=0.9997$ 二异丙醚 $R^2=0.9997$ 正丙醛 $R^2=0.9994$ 甲基叔戊基醚 $R^2=0.9995$ 异丁醛 $R^2=0.9994$



异/仲/叔丁醇 $R^2=0.9996$



正丁醇 $R^2=0.9998$



叔戊醇 $R^2=0.9995$

2.4 检出限及重复性

以 50-1000 $\mu\text{g/mL}$ 的 8 个不同浓度的标准溶液系列, 分流比为 30: 1 和 2: 1 依据上述条件, 3 倍信噪比计算检出限, 10 倍信噪比计算定量限, 重复进样 6 次 (此重复性实验分流比为 30: 1), 面积重复性良好, RSD 小于 1.5 %。

表3 氧化物 (反吹) 面积重复性 ($\mu\text{g/mL}$, n=6)

No.	组分	50	100	200	400	500	600	800	1000
1	乙基叔丁基醚	0.9604	1.1445	0.7649	0.5308	0.6972	0.4836	0.8631	0.4447
2	甲基叔丁基醚	1.0064	1.1814	0.9022	0.9993	0.7040	0.7530	0.9106	0.9022
3	二异丙醚	1.1568	1.0970	1.1036	0.7072	0.6312	0.9396	0.7564	0.9229
4	正丙醛	0.6374	0.9337	1.0594	0.6279	0.5402	0.8901	0.6209	0.5896
5	甲基叔戊基醚	1.1495	1.2089	0.6552	0.5910	0.6162	0.9605	0.7679	0.5767
6	异丁醛	1.2390	0.9639	1.0458	0.9960	0.5433	0.7412	0.8162	0.8259
7	正丁醛	1.2041	1.1640	1.0210	0.9944	0.9588	0.4573	0.7183	0.6262
8	甲醇	0.9416	1.0946	0.8511	1.0883	0.7298	0.6873	0.7628	0.9031
9	异戊醛	1.1133	0.8597	1.1808	0.9783	0.7893	0.9902	0.7774	0.8348
10	正戊醛	1.2938	0.9318	1.1047	0.4572	0.8638	0.5763	0.9532	0.9291
11	乙醇	1.2081	1.0039	0.8421	0.7474	0.8065	0.9864	0.6486	0.5920
12	正/异丙醇	0.9108	1.0705	0.9584	0.9696	0.6746	0.6953	0.7915	0.7851
13	异/仲/叔丁醇	0.7844	1.1028	1.0619	0.7989	0.8089	0.8028	0.9787	0.7176
14	正丁醇	1.0846	1.1589	0.9291	0.8995	0.6442	0.8432	0.6317	0.9780
15	叔戊醇	1.3261	0.8841	0.9994	0.9541	0.7992	0.9116	0.8463	0.6786
16	乙二醇二甲醚	0.9118	0.9512	0.5279	0.8454	0.8609	0.5632	0.9853	0.5834

表4 氧化物(不反吹)面积重复性 ($\mu\text{g/mL}$, $n=6$)

No.	组分	50	100	200	400	500	600	800	1000
1	乙基叔丁基醚	0.8514	0.9417	0.9196	0.7658	0.7537	0.5957	0.7629	0.6745
2	甲基叔丁基醚	0.7381	0.9540	1.0529	0.5675	0.6875	0.6588	0.7098	0.5963
3	二异丙醚	0.8594	1.2223	1.0791	0.6961	0.6800	0.4809	0.8861	0.5956
4	正丙醛	1.2132	1.2877	0.4620	1.0091	0.9436	0.7913	0.9197	0.5462
5	甲基叔戊基醚	1.4075	1.1504	0.6619	0.8380	0.9855	0.5909	0.7197	0.7506
6	异丁醛	1.2162	0.8271	0.6985	0.7941	0.9598	0.4960	0.8371	0.6935
7	正丁醛	1.1453	0.9968	1.0602	0.8567	0.8968	1.0874	0.7576	0.6438
8	甲醇	1.3460	1.0213	1.0722	1.0292	0.5840	0.9183	0.9000	0.8353
9	异戊醛	0.6526	1.0783	1.0807	0.9509	0.8673	0.5066	0.6185	0.5790
10	正戊醛	0.6688	1.3125	0.6469	0.9115	0.9423	0.6767	0.6229	0.6151
11	乙醇	1.3246	0.8565	1.0347	0.9409	0.9156	0.8398	0.3807	0.7051
12	正/异丙醇	1.3465	0.7340	0.8171	0.8229	0.9265	0.7102	0.5621	0.6105
13	异/仲/叔丁醇	1.2132	1.1383	0.7539	0.8853	0.9248	0.5303	0.7655	0.4662
14	正丁醇	0.9426	0.9276	0.9202	1.1035	0.6687	0.6684	0.6722	0.7870
15	叔戊醇	0.9384	1.2367	0.6589	0.6967	0.6390	0.7663	0.6365	0.6697
16	乙二醇二甲醚	1.1140	0.6785	0.5612	0.9229	0.8968	1.0399	0.9846	0.8170

表5 最低检测限及定量限

No.	组分	分流比=30:1		分流比=2:1	
		LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	乙基叔丁基醚	0.2036	0.6787	0.0437	0.1455
2	甲基叔丁基醚	0.1992	0.6640	0.0709	0.2362
3	二异丙醚	0.1723	0.5744	0.1389	0.4631
4	正丙醛	0.2890	0.9632	0.1204	0.4014
5	甲基叔戊基醚	0.1193	0.3976	0.0426	0.1419
6	异丁醛	0.1854	0.6180	0.0695	0.2317
7	正丁醛	0.1648	0.5494	0.0624	0.2081
8	甲醇	0.2749	0.9165	0.1636	0.5455
9	异戊醛	0.1282	0.4274	0.0465	0.1551
10	正戊醛	0.1534	0.5114	0.0551	0.1838
11	乙醇	0.1672	0.5574	0.0755	0.2518
12	正/异丙醇	0.0657	0.2189	0.0258	0.0858
13	异/仲/叔丁醇	0.0421	0.1404	0.0172	0.0574
14	正丁醇	0.1222	0.4074	0.0417	0.1389
15	叔戊醇	0.1047	0.3488	0.0357	0.1189
16	乙二醇二甲醚	0.0041	0.0138	0.0006	0.0020

2.5 实际样品检测和加标回收

2.5.1 汽油空白样品的配制：称取 0.2 g 汽油样品于 1mL 的异辛烷中溶解，加入 200 $\mu\text{g/mL}$ 的内标。

2.5.2 汽油加标样品的配制：按照 4 再配制一份相同的空白溶液，加入 500 $\mu\text{g/mL}$ 的 1.3.1 溶液。

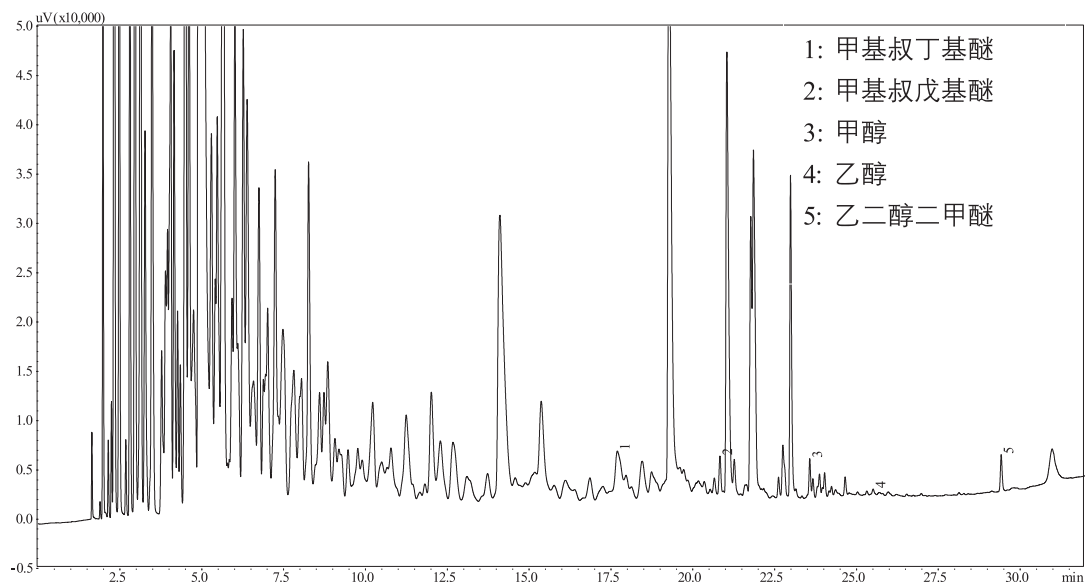


图4 汽油空白色谱图(不反吹)

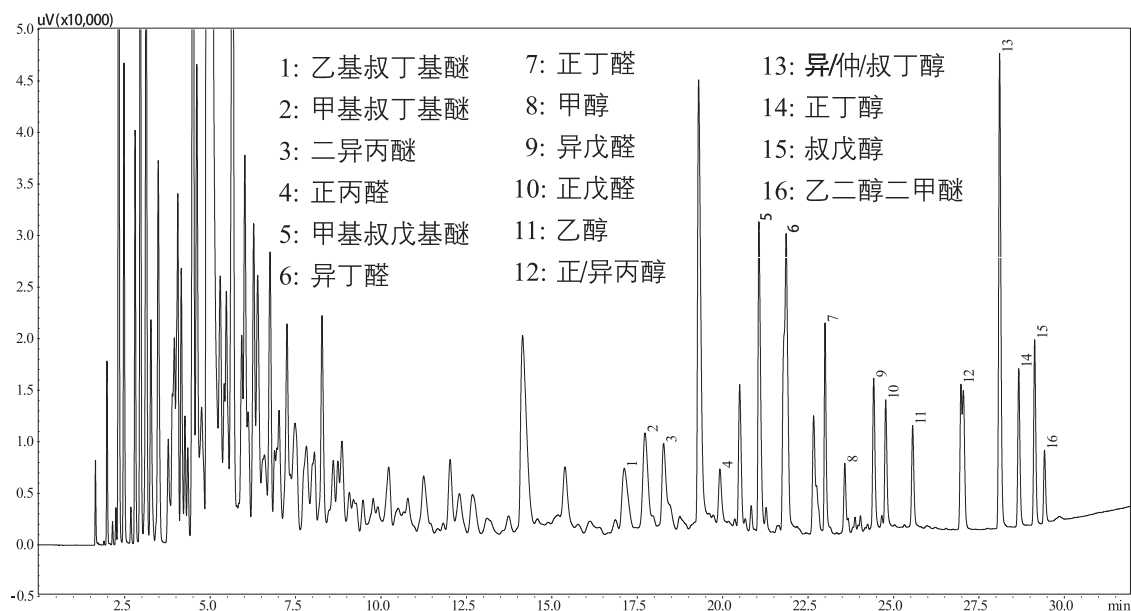


图5 汽油加标(500 $\mu\text{g/mL}$)色谱图(不反吹)

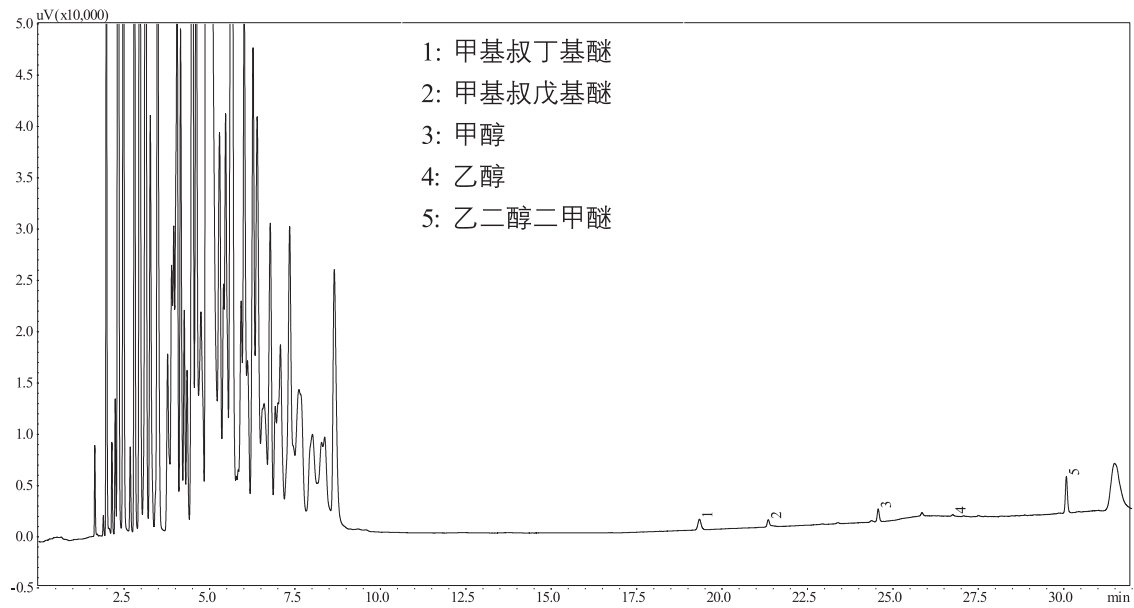


图6 汽油空白色谱图(6.1 min反吹)

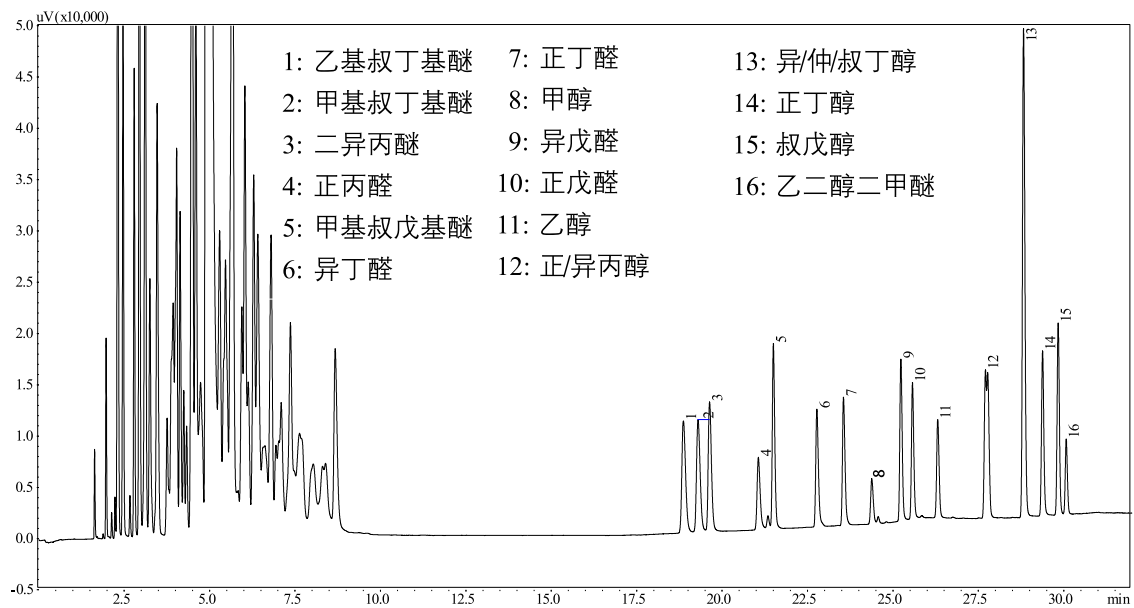


图7 汽油加标(500 μ g/mL)色谱图6.1 min反吹

表6 加标回收结果 (µg/mL)

No.	组分	汽油 1#	汽油 2#
1	乙基叔丁基醚	ND.	ND.
2	甲基叔丁基醚	408.06	425.23
3	二异丙醚	ND.	ND.
4	正丙醛	ND.	ND.
5	甲基叔戊基醚	188.31	218.73
6	异丁醛	ND.	ND.
7	正丁醛	ND.	ND.
8	甲醇	854.58	845.43
9	异戊醛	ND.	ND.
10	正戊醛	ND.	ND.
11	乙醇	212.51	206.87
12	正/异丙醇	ND.	ND.
13	异/仲/叔丁醇	ND.	ND.
14	正丁醇	ND.	ND.
15	叔戊醇	ND.	ND.
16	乙二醇二甲醚	200	200

■ 结论

使用岛津公司的 GC-2010 Plus Tracera 气相色谱仪器, 具有灵敏度高、速度快、重复性好等特点, 可以快速地、有效的用于石脑油中微量含氧化物的定性、定量分析。