

GC-FID 测定石脑油中的微量氧化物含量

GC-067

摘要: 本文利用气相色谱法测定石脑油中的微量含氧化物, 采用一根非极性柱 (Rtx-1) 和一根极性柱 (Gs-OxyPLOT) 进行串联和独立分离, 通过改变载气压力和无阀切换技术, 参照欧洲标准 UOP 960-06, 用岛津公司生产的 GC-2010Plus, 在 30 min 内完成石脑油中 18 种微量含氧化物分析。该系统峰面积重复性良好, RSD 小于 1.5 %, 检出限和定量限低, 方法准确可靠。

关键词: GC-2010 Plus 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。石脑油是由原油通过常减压蒸馏所拔出的初顶油和常顶油混合而成。在乙烯和丁烯的加工过程中, 痕量的含氧化合物往往会引起催化剂的中毒, 如果乙烯和丁烯聚合, 丁烯的氧化脱氢制丁二烯均会受到严重影响, 因此作为乙烯原料的石脑油中微量的含氧化物分析就显得尤为重要。

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, 结合单通道氢火焰离子化检测器 (FID), 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 (Gs-OxyPLOT), 而重烃还保留在预柱 (Rtx-1) 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, 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 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) _12 °C /min_ 250 °C (5 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: 34.5 kPa (5.4min) _20kPa/min_ 10 kPa (27 min)

辅助压力: 26.7 kPa

柱流量: 8 mL /min

进样量: 1 μL

FID 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, 正丙醚, 甲基叔戊基醚, 异丁醚, 正丁醚, 甲醇, 异戊醚, 正戊醚, 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。

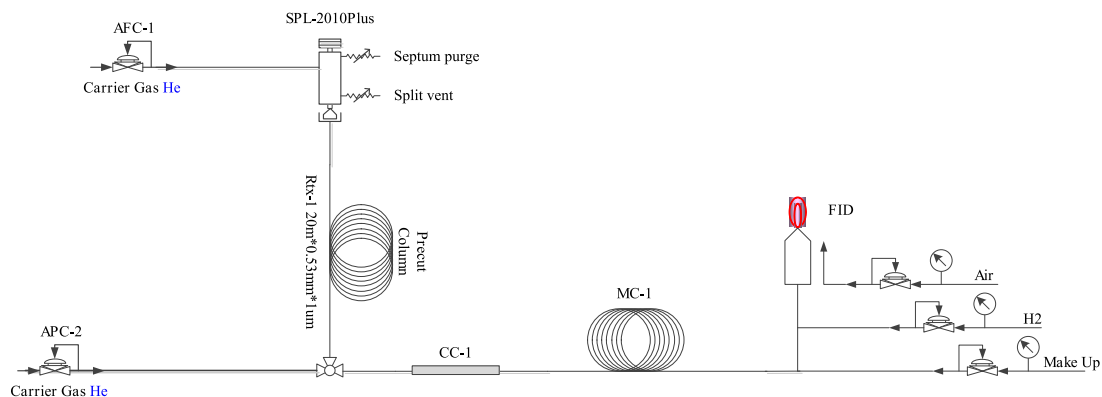


图1 流路图

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。

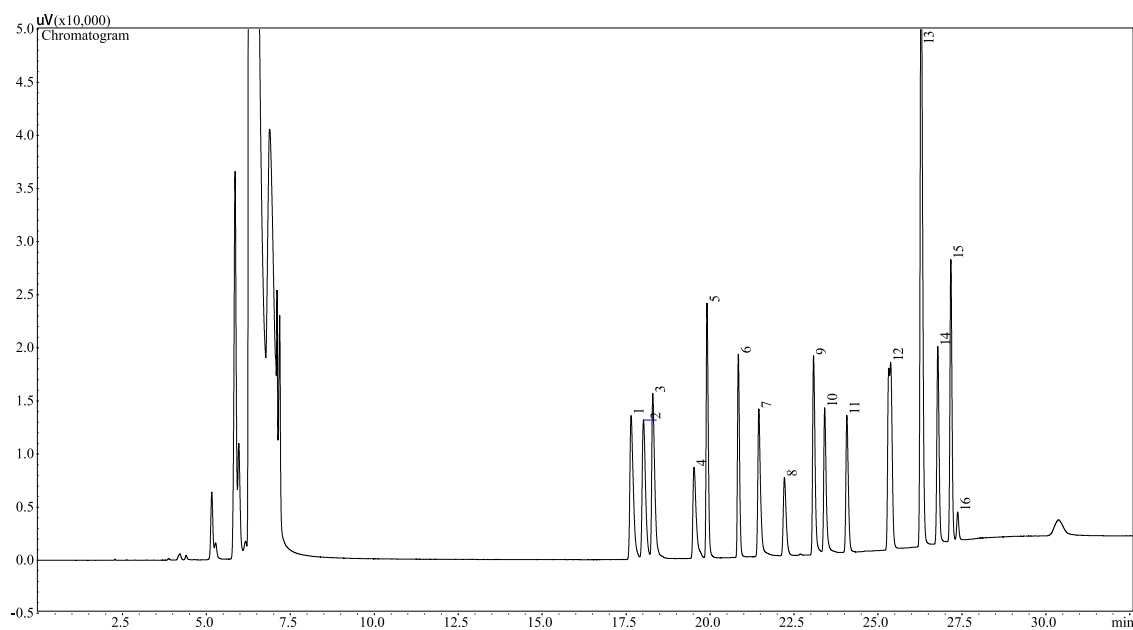


图2 氧化物色谱图 (反吹)

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	17.682
2	甲基叔丁基醚	MTBE	163404-4	18.041
3	二异丙醚	DIPE	108-20-3	18.317
4	正丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	19.538
5	甲基叔戊基醚	TAME	99405-8	19.902
6	异丁醛	Isobutyraldehyde	78-84-2	20.813
7	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	21.440
8	甲醇	Methanol	67-56-1	22.206
9	异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	23.088
10	正戊醛	Valeraldehyde	110-62-3	23.416
11	乙醇	Ethanol	64-17-5	24.084
12	正/异丙醇	i ,n-propanol	71-23-8/67-63-0	25.334
13	异/仲/叔丁醇	i, s, t-butanol	78-83-1/78-92-2/75-65-0	26.306
14	正丁醇	n-butanol	71-36-3	26.789
15	叔戊醇	t-pentanol	75-85-4	27.177
16	乙二醇二甲醚	1,2-dimethoxyethane	110-71-4	27.372

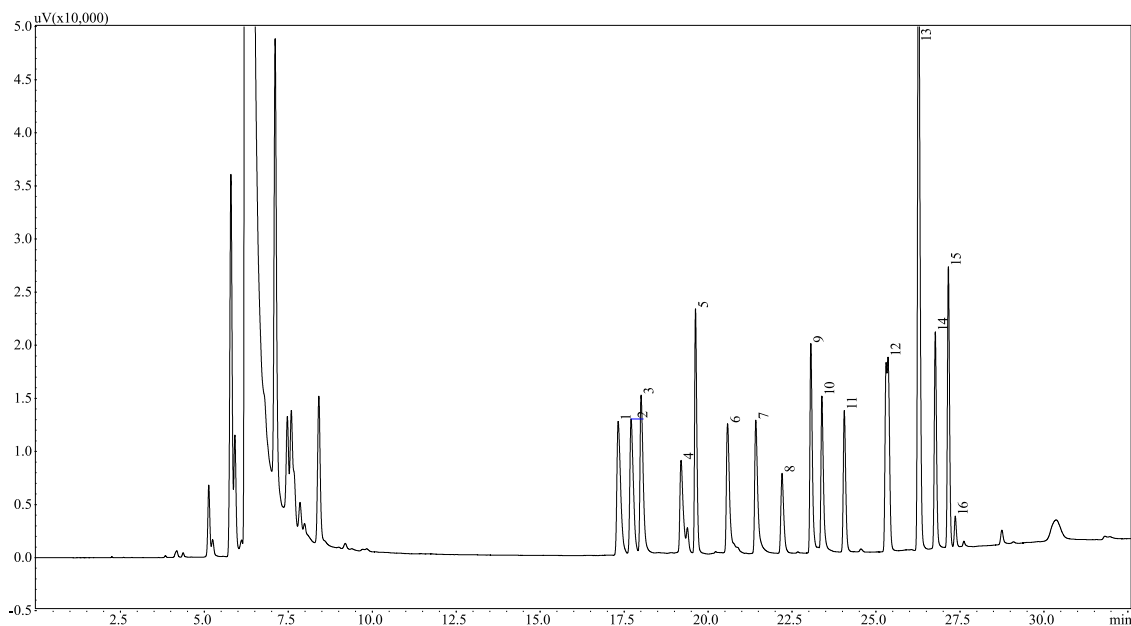


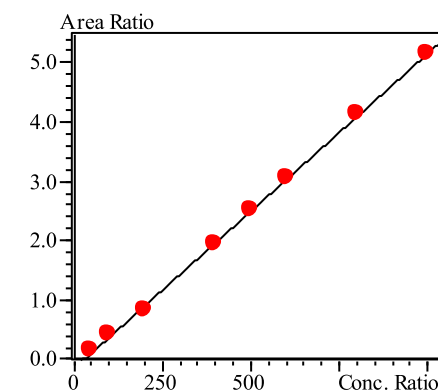
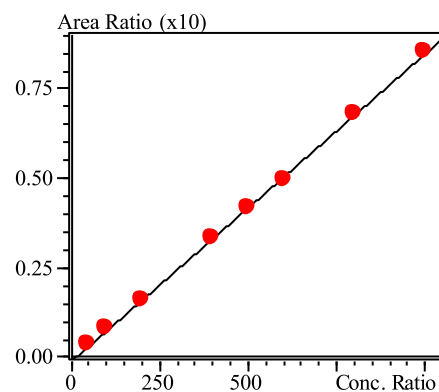
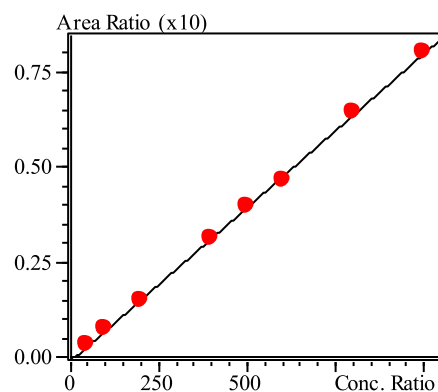
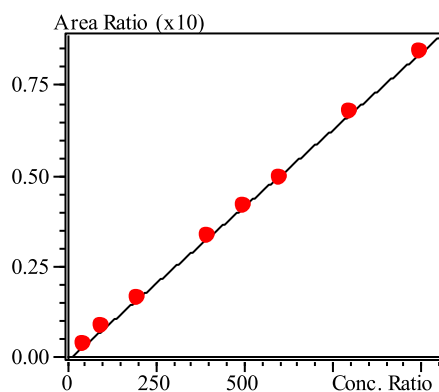
图3 氧化物色谱图(不反吹)

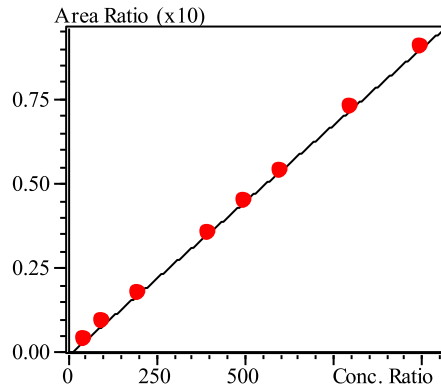
表2 各组分保留时间

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	17.313	9	异戊醛	23.070
2	甲基叔丁基醚	17.697	10	正戊醛	23.396
3	二异丙醚	17.995	11	乙醇	24.064
4	正丙醛	19.128	12	正/异丙醇	25.334
5	甲基叔戊基醚	19.608	13	异/仲/叔丁醇	26.306
6	异丁醛	20.571	14	正丁醇	26.789
7	正丁醛	21.427	15	叔戊醇	27.177
8	甲醇	22.212	16	乙二醇二甲醚	27.372

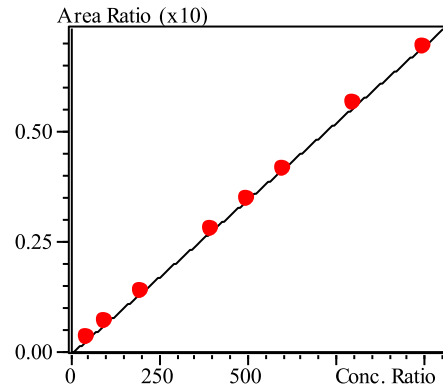
2.3 标准曲线

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。

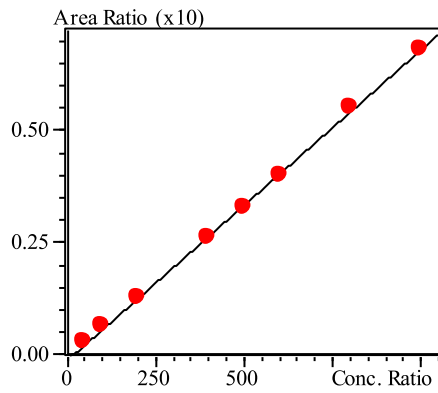




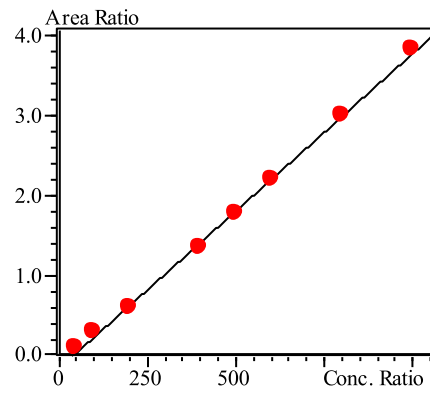
甲基叔戊基醚 $R^2=0.9998$



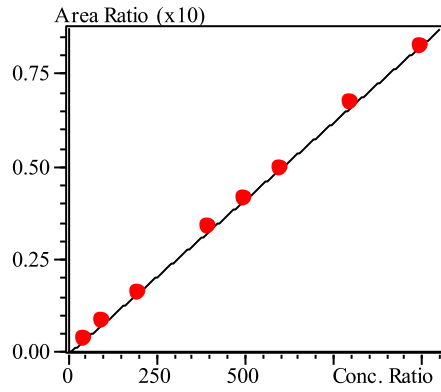
异丁醛 $R^2=0.9997$



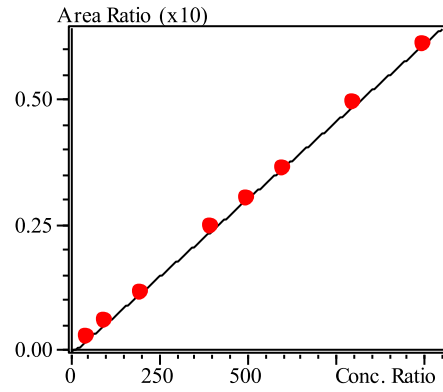
正丁醛 $R^2=0.9994$



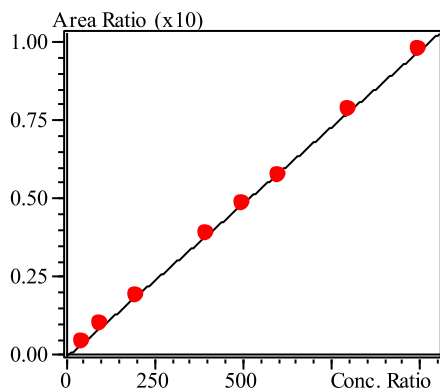
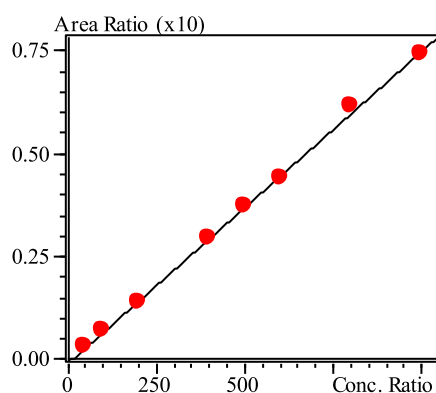
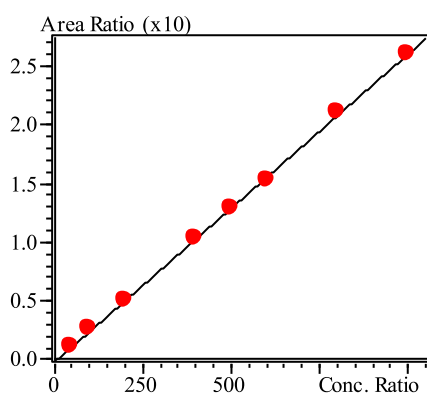
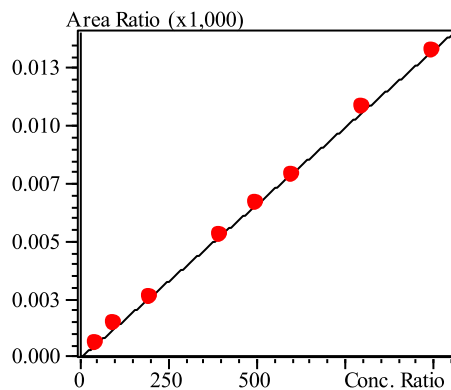
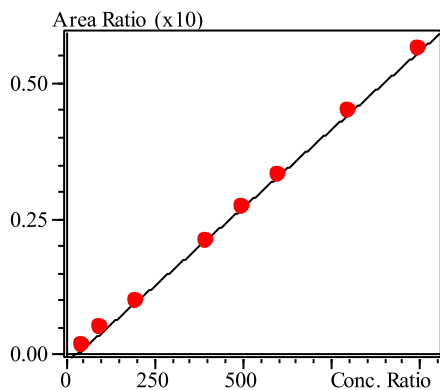
甲醇 $R^2=0.9986$



异戊醛 $R^2=0.9997$



正戊醛 $R^2=0.9997$



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，依据上述条件，3 倍信噪比计算检出限，重复进样 6 次，面积重复性良好，RSD 小于 1.5%。

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

No.	组分	50	100	200	400	500	600	800	1000
1	乙基叔丁基醚	1.2254	0.9874	0.7519	0.9921	0.7045	0.7793	0.8788	0.7101
2	甲基叔丁基醚	1.2522	1.0262	0.8120	1.0076	0.7224	0.8249	0.6873	0.6927
3	二异丙醚	1.0350	1.1017	1.0389	1.0466	0.6470	0.9399	0.7672	0.8711
4	正丙醛	1.2754	0.9221	0.8631	0.9489	0.9032	0.8258	0.5919	0.8139
5	甲基叔戊基醚	1.4466	1.2022	0.9113	0.8863	1.0811	0.7385	0.7588	0.8354
6	异丁醛	0.5723	0.6421	0.6631	0.9244	0.9059	0.6170	0.4871	0.7366
7	正丁醛	1.0921	1.0260	1.0351	0.8517	0.8676	0.6295	0.9931	0.8271
8	甲醇	1.2119	1.0457	0.9978	1.0440	0.9183	0.9870	0.8426	0.8393
9	异戊醛	1.3526	0.8562	1.0776	0.6559	0.9011	0.7729	0.7090	0.6095
10	正戊醛	1.4457	1.1235	0.8573	0.8080	0.9181	0.9338	0.8698	0.7783
11	乙醇	1.4231	1.1111	1.0032	0.7328	0.8968	0.7982	0.6371	0.7670
12	正/异丙醇	1.0782	1.0643	0.6073	0.9690	0.9348	0.7584	0.4758	0.6743
13	异/仲/叔丁醇	1.4758	1.2242	0.6421	0.9104	0.6551	0.7334	0.6192	0.6836
14	正丁醇	1.1770	0.6633	0.7083	0.7993	1.0104	0.7128	0.5326	0.7169
15	叔戊醇	1.2794	1.1966	0.6444	0.8651	0.9123	0.5378	0.6734	0.7152
16	乙二醇二甲醚	1.1450	1.1739	0.8397	1.0423	0.8410	0.7002	0.5480	0.8984

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

No.	组分	50	100	200	400	500	600	800	1000
1	乙基叔丁基醚	0.7228	0.9531	1.0951	1.0952	0.4472	0.6584	0.5566	0.7083
2	甲基叔丁基醚	1.1530	0.8566	0.8676	1.0262	0.7528	0.4538	0.5886	0.6326
3	二异丙醚	1.1879	0.9228	1.0571	1.0783	0.8244	0.7418	0.8368	0.5708
4	正丙醛	1.0654	0.8658	0.8698	0.5910	0.8810	0.8980	0.2109	0.3738
5	甲基叔戊基醚	1.3184	1.0976	1.0947	0.8027	0.3083	0.8611	0.2097	0.5629
6	异丁醛	1.3044	1.0907	1.1207	0.8182	0.6073	0.9697	0.2761	0.4713
7	正丁醛	1.1923	1.1403	1.0316	0.6655	1.0087	1.0934	0.5169	0.4693
8	甲醇	1.4519	0.6742	0.9414	1.0562	1.0495	0.8661	0.7974	0.3439
9	异戊醛	0.7912	1.1608	0.7932	0.8350	0.3643	0.8664	0.4663	0.5236
10	正戊醛	1.2021	0.9198	0.9068	0.8393	0.3824	0.7031	0.8654	0.6176
11	乙醇	1.1380	1.2201	0.7601	0.9633	0.8297	1.0439	0.7261	0.4059
12	正/异丙醇	1.3762	1.1311	1.1502	1.0238	0.8199	1.0666	0.5562	0.4270
13	异/仲/叔丁醇	1.0352	1.0443	1.1697	0.9871	0.5685	1.1055	0.4246	0.5484
14	正丁醇	1.4443	1.0962	0.8573	0.8317	0.7207	0.8965	0.5650	0.8879
15	叔戊醇	0.9578	1.0126	1.0574	0.8573	0.5003	0.9047	0.3823	0.7807
16	乙二醇二甲醚	0.9013	1.0031	0.9405	0.8974	0.8491	1.1155	0.7011	0.7261

表5 配制浓度及最低检测限

组分名	浓度1	浓度2	浓度3	浓度4	浓度5	浓度6	浓度7	浓度8	LOD ($\mu\text{g/mL}$)
乙基叔丁基醚	49.8	99.6	199.2	398.4	498.0	597.6	796.8	996.0	0.4623
甲基叔丁基醚	50.6	101.2	202.4	404.8	506.0	607.2	809.6	1012.0	0.4724
二异丙醚	50.6	101.2	202.4	404.8	506.0	607.2	809.6	1012.0	0.3982
正丙醛	51.0	102.0	204.0	408.0	510.0	612.0	816.0	1020.0	0.6256
甲基叔戊基醚	52.4	104.8	209.6	419.2	524.0	628.8	838.4	1048.0	0.3421
异丁醛	51.4	102.8	205.6	411.2	514.0	616.8	822.4	1028.0	0.3319
正丁醛	51.2	102.4	204.8	409.6	512.0	614.4	819.2	1024.0	0.4497
甲醇	57.6	115.2	230.4	460.8	576.0	691.2	921.6	1152.0	1.0099
异戊醛	54.4	108.8	217.6	435.2	544.0	652.8	870.4	1088.0	0.3397
正戊醛	51.4	102.8	205.6	411.2	514.0	616.8	822.4	1028.0	0.4682
乙醇	53.2	106.4	212.8	425.6	532.0	638.4	851.2	1064.0	0.5365
异丙醇	51.4	102.8	205.6	411.2	514.0	616.8	822.4	1028.0	0.1825
正丙醇	50.0	100.0	200.0	400.0	500.0	600.0	800.0	1000.0	0.1825
仲丁醇	53.0	106.0	212.0	424.0	530.0	636.0	848.0	1060.0	0.1248
叔丁醇	54.0	108.0	216.0	432.0	540.0	648.0	864.0	1080.0	0.1248
异丁醇	51.6	103.2	206.4	412.8	516.0	619.2	825.6	1032.0	0.1248
正丁醇	51.6	103.2	206.4	412.8	516.0	619.2	825.6	1032.0	0.3599
叔戊醇	54.8	109.6	219.2	438.4	548.0	657.6	876.8	1096.0	0.3048
乙二醇二甲醚	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	0.0182

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 0.04 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。

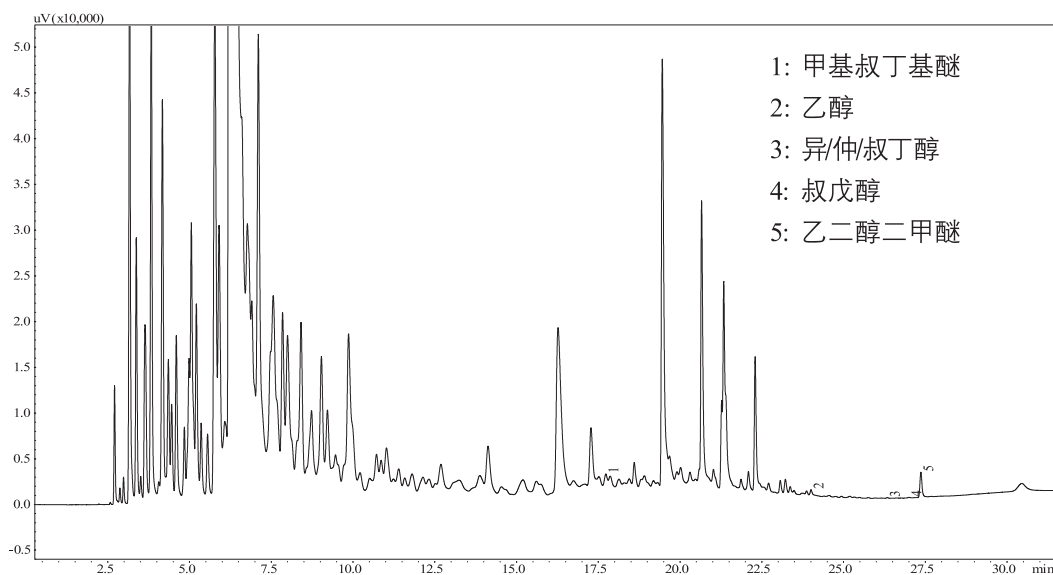


图4 汽油空白色谱图(不反吹)

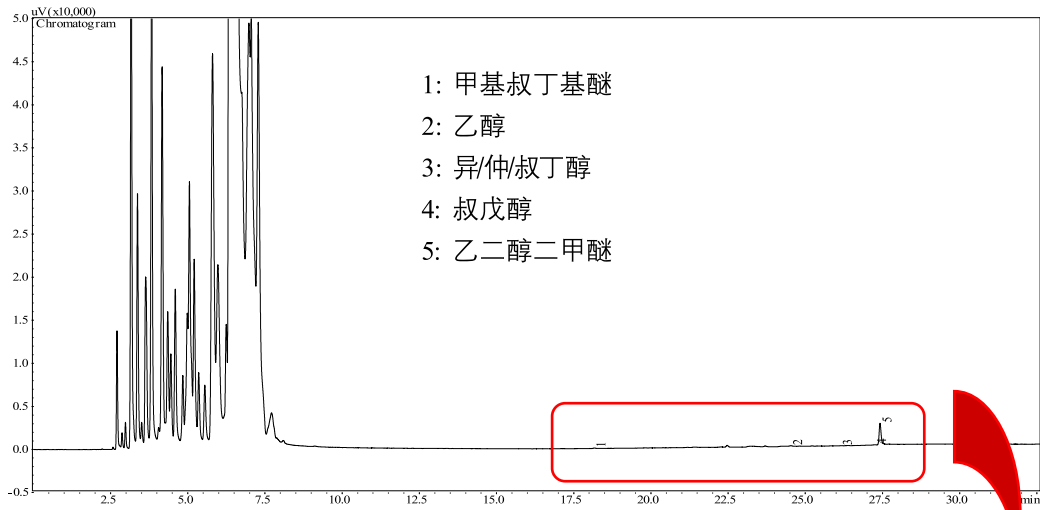


图5 汽油空白色谱图(5.4min 反吹)

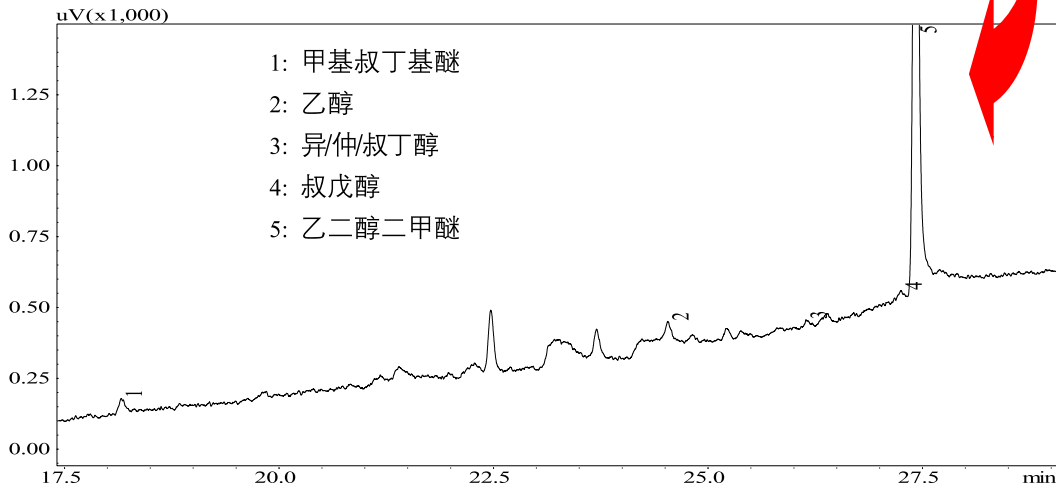


图6 局部放大图

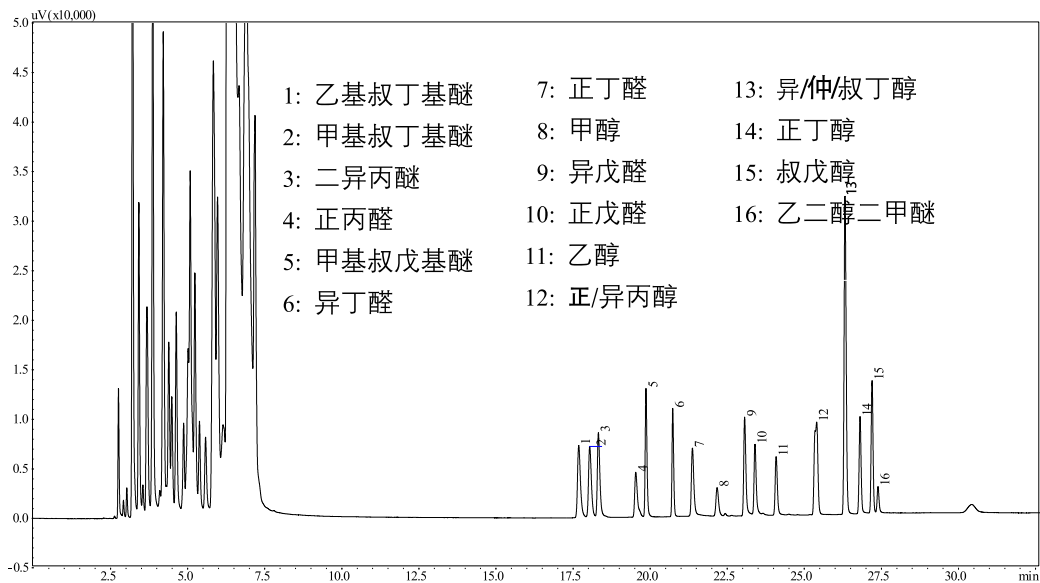


图7 汽油加标(500µg/mL)色谱图 (5.4min 反吹)

表6 样品检出结果 (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	309.74	329.32
3	二异丙醚	ND.	ND.
4	正丙醛	ND.	ND.
5	甲基叔戊基醚	ND.	ND.
6	异丁醛	ND.	ND.
7	正丁醛	ND.	ND.
8	甲醇	ND.	ND.
9	异戊醛	ND.	ND.
10	正戊醛	ND.	ND.
11	乙醇	795.98	772.03
12	正/异丙醇	ND.	ND.
13	异/仲/叔丁醇	197.24	192.21
14	正丁醇	ND.	ND.
15	叔戊醇	154.5	137.22
16	乙二醇二甲醚	200	200

■ 结论

使用岛津公司的 GC-2010 Plus 气相色谱仪器, 具有灵敏度高、速度快、重复性好, 回收率高等特点, 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。