

气相色谱法测定二甲醚的纯度及微量杂质含量

SYS-GC-035

摘要： 本文采用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪建立了二甲醚纯度及微量杂质的测定方法，样品通过闪蒸气化并用气体阀直接进样，使用 PLOT-Q 毛细管色谱柱对二甲醚中二氧化碳、水分等无机杂质与甲醇、甲烷、乙烷、乙烯等有机杂质完全分离，用热导检测器（TCD）检测，结果使用校正面积归一化法进行定量计算。该方法稳定可靠，各组分峰面积重复性 RSD% 均小于 < 1.5%，定量精准易操作，可应用于二甲醚产品纯度分析及中间过程控制二甲醚样品的含量精准分析。

关键词： 气相色谱仪 二甲醚 纯度 热导检测器

技术特点：

- ❖ 采用校正面积归一法定量，准确测定了各杂质的相对质量校正因子，并使用 LabSolutions 软件快捷处理和计算结果。
- ❖ 采用 PLOT-Q 毛细管色谱柱，可实现 CO₂、水、甲醇和烃类多种杂质的完全分离。

二甲醚（DME）主要以天然气、煤炭为原料，经催化转化制备而成，甲醇气相脱水法为当前主流生产工艺，该工艺易导致产品中残留甲醇、水分、低碳烃类等杂质，因此精准检测此类杂质含量是保障二甲醚产品质量的关键技术环节。

我国现行二甲醚标准 HG/T 3934-2007《二甲醚》将产品划分为 I 型与 II 型，明确界定各类型产品的差异化杂质限量指标，并指定气相色谱法为该产品纯度及杂质检测的首选技术方法。在二甲醚气相色谱检测中，氢火焰离子化检测器（FID）对水分、CO₂ 等无机杂质无响应，需使用其他检测手段方可实现全杂质覆

盖；常规的热导检测器（TCD）虽为通用型检测器，可一次性同步检测各类杂质，但存在检出灵敏度偏低、杂质分离效果欠佳等短板，直接限制检测精度，难以满足更严苛的杂质检测要求。

本文采用岛津气相色谱搭配毛细柱热导检测器（TCD）测定了工业用二甲醚的纯度及杂质含量。通过优化色谱分离条件与检测器关键参数，有效解决二甲醚主峰掩盖杂质峰、微量杂质分离检测难度大等问题，弥补了常规 TCD 检出灵敏度不足的缺陷，建立了精准、稳定、高效的分析方法，为二甲醚质量管控和下游工艺生产提供准确可靠的技术支撑。

实验部分

1.1 仪器

Nexis GC-2030 气相色谱仪

1.2 分析条件

色 谱 柱： PLOT-Q 30 m × 0.53 mm × 40 μm

柱 箱 温 度： 40°C (3.5 min) → 5°C /min → 80°C → 20°C /min → 150°C (3 min)

载 气： He

控 制 方 式： 恒定线速度

流 量： 7.15 mL/min

线 速 度： 60 cm/s

进 样 口 温 度： 250°C

进 样 方 式： 分流进样

进样量：	1 mL	分流比：	2:1
TCD 温度：	170°C	电流：	80 mA
尾吹气量：	8 mL/min	闪蒸器气化温度：	100°C

■ 样品前处理

2.1 标准品的制备

由大连大特气体有限公司生产的高压液体标气，其组成与浓度列于表 1。

表 1 标气组分浓度

No.	中文名称	浓度 (% , mol/mol)
1	甲烷	0.0501
2	二氧化碳	0.0499
3	乙烯	0.0498
4	乙炔	0.0199
5	乙烷	0.0506
6	水	0.0480
7	丙烯	0.0506
8	丙烷	0.0501
9	二甲醚	本底平衡
10	甲醇	0.0479
11	正丁烯	0.0505
12	氮气	加压 2 MPa

按照 1.2 中的分析条件和标准 HG/T 3934-2007 的规定，计算各杂质组分相对于二甲醚的质量校正因子，未知物的校正因子参考二甲醚，取 4 次测定的峰面积平均值进行计算，采用校正面积归一化法进行结果定量。

2.2 样品制备

使用液化气钢瓶，依照 HG/T 3934-2007 的规定方式采样并直立静置后，打开采样钢瓶的底部阀门，使其与闪蒸器进口连通，将闪蒸器出口与气相色谱六通阀进样口相接，依照 1.2 设定的温度气化并对定量环充分置换，按程序进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 标准气体的色谱图

按照 1.2 方法条件分析标准样品，其色谱图如图 1 所示，各组分保留时间列于表 2 中。

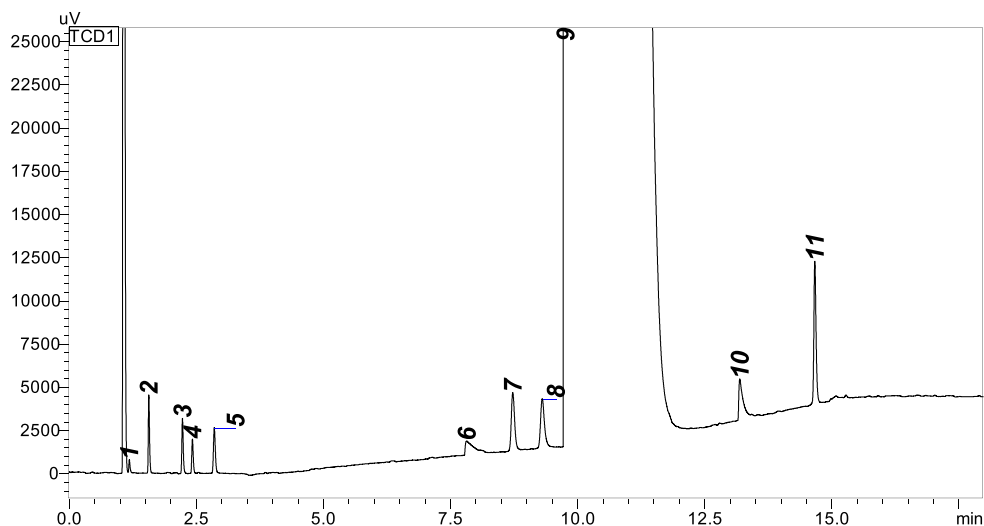


图1 标准样品色谱图

表2 标准样品中各组分名称、CAS号以及保留时间

No.	中文名称	英文名称	CAS号	保留时间
1	甲烷	Methane	74-82-8	1.189
2	二氧化碳	Carbon dioxide	124-38-9	1.571
3	乙烯	Ethylene	74-85-1	2.231
4	乙炔	Acetylene	74-86-2	2.426
5	乙烷	Ethane	74-84-0	2.855
6	水	Water	7732-18-5	7.704
7	丙烯	Propene	115-07-1	8.723
8	丙烷	Propane	74-98-6	9.304
9	二甲醚	Dimethyl ether	115-10-6	9.790
10	甲醇	Methanol	67-56-1	13.197
11	正丁烯	1-Butene	106-98-9	14.676

3.2 重复性和检出限

使用 2.1 标样连续进样 4 次，考察仪器的重复性，并取峰面积平均值和质量浓度计算各组分相对于二甲醚的质量校正因子，空气的质量校正因子参考二甲醚按 1 计算。峰面积重复性结果列于表 3 中，从表中可以看出，各组分的重复性良好，RSD 均小于 1.5%，计算仪器检出限 ($S/N=3$) 列于表 3，除水分外，其他组分均小于 0.002%。

表3 标准样品中各组分的峰面积重复性 RSD% (n=4) 及检出限

No.	中文名称	面积 RSD%	检出限 (%)
1	甲烷	1.15	0.0070
2	二氧化碳	0.71	0.0011
3	乙烯	0.65	0.0015
4	乙炔	0.77	0.0010
5	乙烷	0.54	0.0018
6	水	1.08	0.0059
7	丙烯	0.16	0.0015
8	丙烷	0.27	0.0017
9	二甲醚	0.17	0.0014
10	甲醇	0.36	0.0019
11	正丁烯	0.66	0.0006

3.3 实际样品测定结果

按标样相同方式和分析条件测定 2.2 中制备的二甲醚实际样品，其色谱图如图 2。对所有色谱峰积分后进行校正面积归一化计算。重复测定两次，含量结果如表 4 所示，从表中可以看出，本方法两次测定二甲醚样品的纯度结果差值优于 HG/T 3934-2007 中规定的重复性限 0.1%。

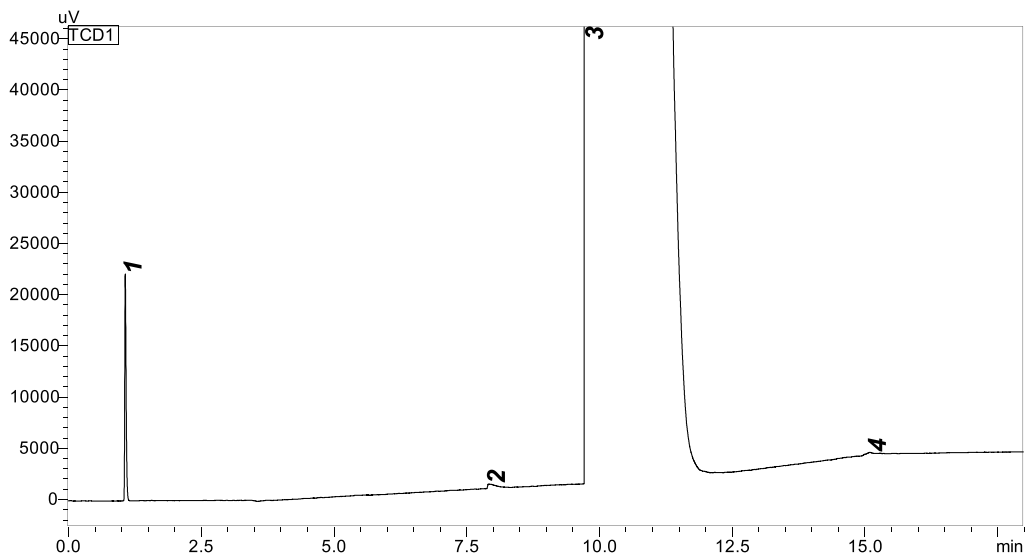


图 2 二甲醚样品色谱图

表 4 二甲醚样品中各组分测定的重复性结果

No.	组分名称	含量 (%)		两次结果差值 (%)
		平行 1	平行 2	
1	空气	0.1089	0.1106	0.0017
2	水	0.0253	0.0250	0.0003
3	二甲醚	99.8629	99.8621	0.0008
4	正丁烯	0.0029	0.0023	0.0006

■ 结论

本文利用岛津 Nexis GC-2030 气相色谱仪、PLOT-Q 毛细管色谱柱和岛津毛细柱 TCD 检测器，建立校正面积归一化法测定二甲醚纯度及杂质含量的方法。连续四次测定各组分峰面积重复性 RSD% 均小于 < 1.5%，除水分外的其他杂质检出限 < 0.002%，方法稳定可靠，定量精准易操作，可适用于二甲醚产品纯度分析和生产质量控制。

岛津应用云

