

气相色谱法检测汽油中醇类和醚类含氧化合物

王春燕², 王晓¹, 周加才¹, 刘宇翔¹, 张柳鑫¹

(1.北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司 北京市物质成分分析仪器工程技术研究中心 北京市企业技术中心, 北京 100095; 2.中国石油石油化工研究院, 北京 102206)

摘要: 本实验旨在使用双柱切换-反吹技术-气相色谱法, 对汽油中的醇类和醚类含氧化合物进行高效分析检测。通过对不同沸点的复杂组分进行分离和定量, 实现了醇醚类含氧化合物的高效检测。本文采用北分瑞利 SP-5220 气相色谱仪, 搭配高灵敏度的检测器进行定量分析, 并对该方法的定量重复性进行了验证, 实验结果表明, 一阀两柱体系在液化石油气的组分分析中具有显著优势, 尤其在醇醚类化合物的定量重复性方面表现优越。本研究为石油中含氧化合物的快速、精确检测提供了新的技术手段。

关键词: 气相色谱法; 双柱切换; 汽油; 含氧化合物; 定量重复性

Gas Chromatography Measures the Amount of Alcohols and Ethers in Gasoline

Wang Chunyan², Wang Xiao¹, Zhou Jiakai¹, Liu Yuxiang¹, Zhang Liuxin¹

(1.Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co., LTD, Beijing Engineering Research Center of Material Composition Analytical Instrument, Beijing Enterprise Technology Center, Beijing 100095, China; 2.Petrochemical Research Institute of PetroChina Company Limited, Beijing 100095, China)

Abstract: This experiment aims to efficiently analyze and detect alcohols and ethers containing oxygenated compounds in gasoline using a dual-column switching-backflushing technique coupled with gas chromatography. The method employs a one-valve two-column system to separate and quantify complex components with different boiling points, achieving high-efficiency detection of oxygenated compounds such as alcohols and ethers. In this study, a Beifen-Ruili SP-5220 gas chromatograph with a highly sensitive detector was used for quantitative analysis, and the quantitative repeatability of the method was validated. Experimental results indicate that the one-valve two-column system has significant advantages in the analysis of liquefied petroleum gas components, particularly exhibiting superior quantitative repeatability for

alcohol and ether compounds. This research provides a new technical approach for the rapid and accurate detection of oxygen-containing compounds in petroleum.

Keywords: Gas chromatography; Double column switching; Gasoline; Containing oxide compounds; Quantitative repeatability

1 前言

1.1 汽油中醇醚氧化物的背景介绍

随着全球经济的快速发展和汽车保有量的不断增加,汽油作为最主要的交通工具燃料之一,其品质控制已成为确保能源安全、环境保护以及公共健康的关键因素。醇醚氧化物,如甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)等,是汽油中常用的添加剂,主要用于提高辛烷值、改善燃烧效率并减少尾气排放中的有害物质^[1]。这些化合物能够显著提升燃油性能,降低一氧化碳和未燃烃类的排放,因此在多个国家和地区得到了广泛应用。

然而,尽管醇醚氧化物在提高汽油质量方面表现出色,但它们也带来了环境与健康方面的挑战。研究表明,MTBE等化合物具有较高的水溶性,一旦泄露到环境中,特别是地下水系统中,将难以通过自然过程降解,从而导致长期污染问题^[2]。此外,MTBE被怀疑具有致癌性和潜在的生殖毒性,对人体健康构成威胁^[3]。因此,各国政府及国际组织开始加强对这类添加剂使用的监管,并逐步探索更环保的替代品。

在中国,国家环保部门已对MTBE等含氧添加剂的使用进行了严格限制,同时鼓励研发新型清洁燃料技术^[4]。为确保市场上流通的汽油符合相关标准,快速准确地检测其中的醇醚氧化物含量变得尤为重要。传统的分析方法存在耗时长、操作复杂等问题,而现代分析技术如气相色谱法(GC)则以其高灵敏度、良好重现性和较短的分析时间受到青睐^[5]。特别是结合了阀切换技术的气相色谱法,能够在一次运行中实现多种目标化合物的同时测定,极大地提高了分析效率和准确性^[6]。

综上所述,通过对汽油中醇醚氧化物的有效监控不仅可以保障燃油质量,还能促进环境保护和公众健康。未来的研究应继续关注如何进一步优化现有检测方法,开发更加高效、环保的替代添加剂,并加强相关政策法规建设,以应对不断变化的能源需求和环境保护要求。

1.2 醇醚类氧化物的检测方式

传统的检测方法包括气相色谱法、液相色谱法(LC)以及质谱联用技术等。其中,气相色谱法因其操作简便、灵敏度高、分离效果好而被广泛应用于醇醚氧化物的测定^[7]。近年

来，为了进一步提高分析效率和准确性，研究者们开发了多种改进技术，例如气相色谱-质谱联用（GC-MS）、气相色谱-火焰离子化检测器（GC-FID）结合阀切换技术等^[8]。特别是阀切换技术的应用，可以在一次运行中实现多组分的同时分离与检测，大大缩短了分析时间并提高了样品处理能力^[9]。

综上所述，随着分析技术的进步，针对汽油中醇醚氧化物的检测方法不断优化升级，为实现更加精准高效的监测提供了有力支持。未来的研究将继续探索新的技术和方法，以应对日益复杂的燃料成分分析需求，并更好地服务于环境保护和能源安全的目标^[10]。

本研究通过将气相色谱与阀切换技术相结合，建立了一种针对汽油中多组分醇醚氧化物的同时分离和检测，该方法有着良好的定性定量重复性。研究表明，阀切换技术的应用不仅简化了操作流程，还显著提高了分析效率和准确性，使得在复杂基质中的微量醇醚氧化物能够得到快速且可靠的测定。这种方法对于成品油的质量控制以及环境监测具有重要意义。

2 适用标准

参考标准《汽油中醇类和醚类含量的测定气相色谱法》（NB/SH/T 0663-2014），采用装配双 FID 的气相色谱仪进行检测。

3 测试原理

系统配有十通切换阀和双氢火焰离子化检测器的双柱气相色谱系统，样品首先进入极性 TCEP 柱，微填充 TCEP 柱将轻烃组分分离，进入到前 FID 检测器，保留含氧化合物醇类、醚类及较重的组分。在甲基环戊烷烃从极性柱流出，且 DIPE 和 MTBE 未流出之前，切阀，反吹含氧化合物进入非极性 DB-1 毛细管柱，在重烃类物质流出之前醇类和醚类按照沸点顺序流出。待苯和 TAME 从 DB-1 柱流出之后，将阀复位，用于反吹重烃组分。记录检测器响应值（与组分浓度成正比），测量峰面积，并对照内标物计算出每个组分的浓度。

4 仪器设备

4.1 仪器配置

气相色谱仪：SP-5220，配双 FID（氢火焰离子化检测器）（北分瑞利）；

色谱柱 1：0.56m*1.6mm TCEP

色谱柱 2：30m*0.53mm*2.65 μ m DB-1

阀：加热进口自动加长十通阀 1 个

4.2 分析流路

实验时样品首先流入预切柱，TCEP 柱是强极性，可以分离相同沸点范围的挥发性烃类和含氧化合物。轻烃组分先进入前 FID 检测，醇醚类含氧化合物和重烃类组分保留在 TCEP 柱内，切换十通阀后进入 DB-1 进行分离到达后 FID 检测。TAME 峰出现后，将十通阀复位，将重烃类物质排空。

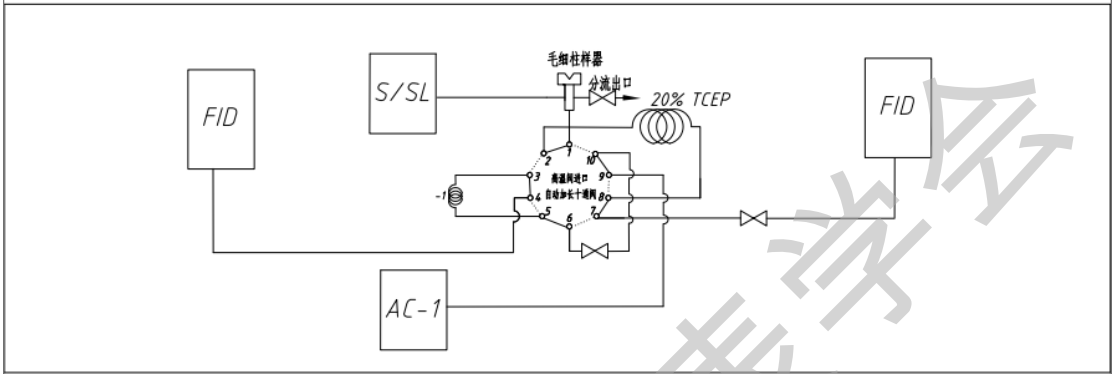


图 1 色谱分析流程图

4.3 试剂耗材

B10420 YJ-2 汽油中 12 组分醇醚校正标样

5 测试条件

5.1 测试条件

5.1.1 气相色谱仪测试条件

表 1 气相色谱仪测试条件

色谱柱	TCEP 0.56 m×0.38 mm、DB-1 30 m×0.53 mm×2.65 μm
载气	氮气，恒压模式，80KPa
进样方式	自动进样器进样
进样口温度	200℃
柱温	恒温 50℃，保持 30min
检测器	双 FID，250℃
检测器气体	氢气：40 mL/min 氮气：30 mL/min 空气：300 mL/min
PCM	12.5 psi 保持 17 min，40 psi 保持 10 min

阀温度	50°C
分流比	5: 1
进样量	1 μ L
外部事件	初始状态 阀关闭
	0.3 min 阀打开
	17 min 阀关闭

5.2 测试过程

5.2.1 色谱图

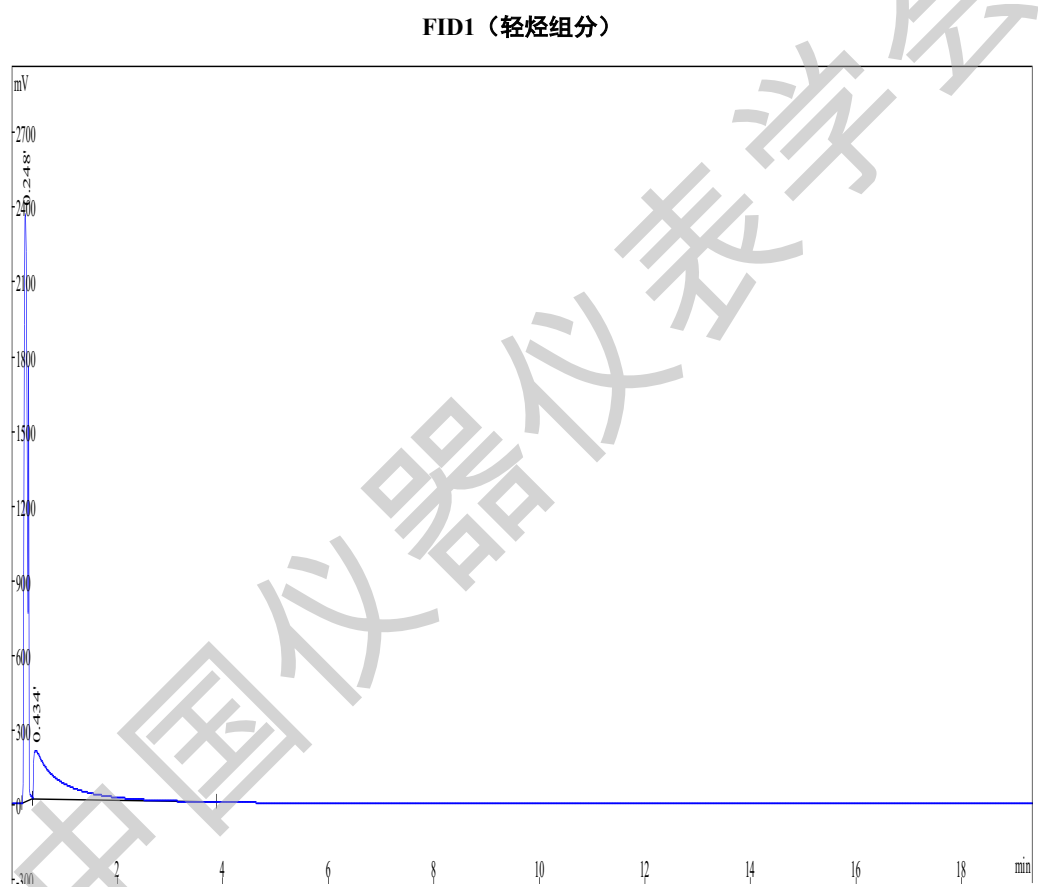


图 2 FID1 通道色谱图

FID2 (醇类和醚类氧化物组分)

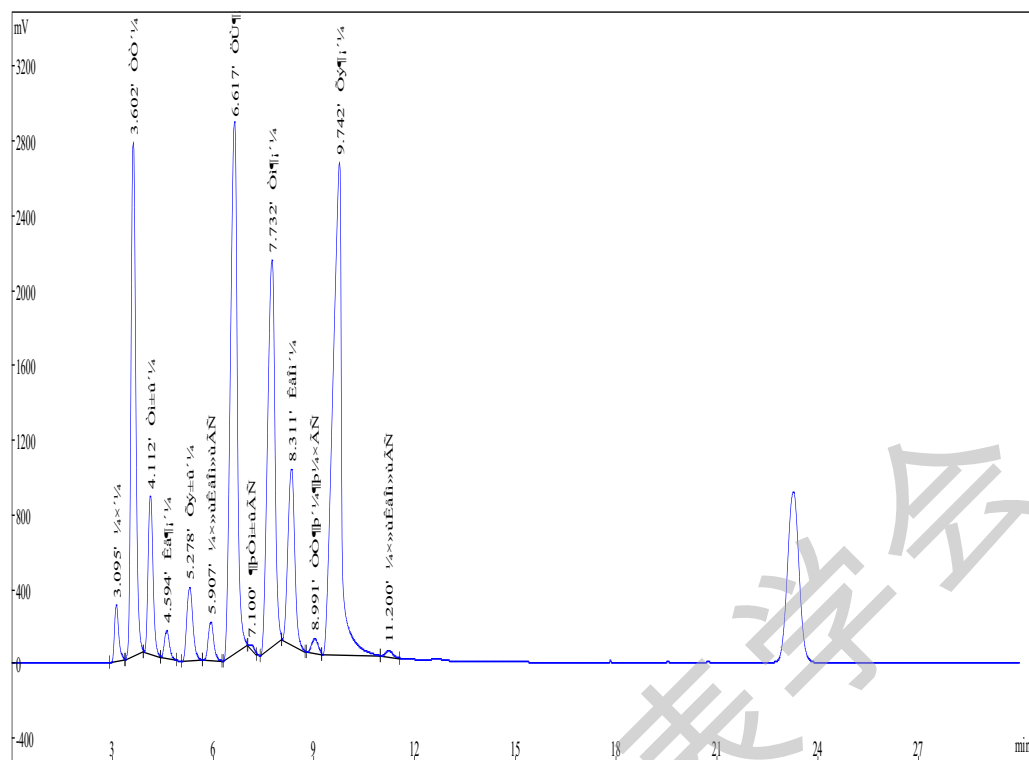


图 3 FID2 通道色谱图

表 2 组分名称、保留时间及峰面积

序号	保留时间 (min)	名称	浓度 (ppm)	峰面积 ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$)	峰高 (μV)
1	3.092	甲醇	0.426	2300058	296053
2	3.597	乙醇	1.557	23940862	2720330
3	4.107	异丙醇	0.426	7574038	835707
4	4.589	叔丁醇	0.046	1365103	145426
5	5.270	正丙醇	0.191	4545873	390621
6	5.899	甲基叔戊基醚	1.589	2098081	205240
7	6.608	仲丁醇	1.541	36619120	2821644
8	7.092	二异丙醚二异丙醚	0.414	165855	18525
9	7.724	异丁醇	0.990	28823728	2047193
10	8.303	叔戊醇	0.407	12193185	929583
11	8.984	乙二醇二甲醚	1.555	1003111	79771
12	9.731	正丁醇	0.187	45112787	2601619
13	11.187	甲基叔戊基醚	1	420204	31032

表 3 定量重复性及检出限

组分 名称	1	2	3	4	5	6	AVG	SD	RSD
甲醇	2300058	2374986	2397777	2405332	2410204	2420137	2300058	40335.133	1.69137856
乙醇	23940862	24311533	24506554	24481709	24538405	24548046	23940862	214807	0.88079508
异丙醇	7574038	7664547	7724362	7700702	7726068	7722606	7574038	54201.327	0.70525174
叔丁醇	1365103	1376936	1383894	1382441	1386788	1385734	1365103	7430.2571	0.53836617
正丙醇	4545873	4552154	4570481	4587958	4583202	4590760	4545873	17370.759	0.37995962
甲基叔戊基醚	2098081	2117379	2115354	2119189	2104847	2097361	2098081	8998.1623	0.42671572
仲丁醇	36619120	37123843	37259277	37383386	37377850	37486720	36619120	286875.32	0.77099682
二异丙醚	165855	161691	165206	166272	162575	158990	165855	2600.6569	1.59128252
异丁醇	28823728	29207578	29385158	29400544	29426048	29621082	28823728	248674.47	0.84840881
叔戊醇	12193185	12302900	12379905	12389058	12428998	12450132	12193185	86766.938	0.70214769
乙二醇二甲醚	1003111	1012835	1011003	1009455	1009823	1002372	1003111	3944.458	0.39127652
正丁醇	45112787	45778150	45880058	45962358	46186650	46103699	45112787	350927.2	0.76559336
甲基叔戊基醚	420204	419718	419247	420795	417394	416796	420204	1453.7924	0.3469459

分析结果表明，所有组分定量结果的 RSD 均优于 3%，除甲醇和二异丙醚之外，其他组分的定量结果均由于 1%，重复性较好，可以满足实际应用需求。

6 结论

本文利用北分瑞利 SP-5220 气相色谱仪建立了一种快速、准确分析成品汽油中醇类和醚类氧化物的检测方法，结合阀切换技术可以有效地对汽油中的醇醚氧化物进行精准检测。定量精度符合 NB/SH/T 0663-2014 标准要求，该方法在提高分析效率、准确度和定量重复性方面表现突出，能够满足工业中对汽油中醇醚氧化物成分分析的应用需求。由于其在复杂混合物分离、分析中的显著优势，这一技术具有广泛的推广潜力，特别适合用于石油化工、能源生产及环境监测等领域。未来，该方法有望为更多行业的气体分析提供可靠、快速的技术支持。

参考文献：

[1]魏述俊. 新配方汽油对我国炼油工业的影响及对策[J].中国激光, 1994, 25(7):37-43.
[2]章炜. GC-AED法和多维GC法测定汽油中含氧化合物的比较[J].石油化工, 1996, 5(1):44-48.

- [3]李伟, 张强, 王小刚. 汽油中醇醚氧化物分析方法研究[J].燃料化学学报, 2020, 48(3): 315-321.
- [4]陈建华, 刘明. 醇醚氧化物对汽油性能的影响[J].汽车工程, 2021, 43(5): 653-658.
- [5]王磊, 赵俊. 汽油中醇醚氧化物的形成机制及控制[J].化学与生物工程, 2019, 36(2): 98-104.
- [6]周杰, 孙瑞. 基于醇醚氧化物的汽油燃烧性能研究[J].内燃机工程, 2022, 43(1): 45-50.
- [7]刘洋, 陈涛. 醇醚氧化物对汽油挥发性的影响[J].石油与化工, 2021, 50(6): 782-787.
- [8]刘晨, 王敏. 气相色谱-质谱联用技术在挥发性有机物分析中的应用[J]. 现代化学, 2022, 44(7): 1123-1130.
- [9]陈伟, 张三. 不同色谱技术在有机化合物分析中的比较[J]. 化学分析, 2021, 39(5): 478-485.
- [10]李四光, 王小红. 气相色谱法在醇醚类化合物分析中的应用[J]. 分析化学, 2020, 48(3): 325-332.