

「申请须知」

根据ASTM D4815通过ChroZen GC分析 汽油中的 MTBE、ETBE、TAME、DIPE、叔戊醇 和C1-C4醇

• GC 应用程序



摘要

辛烷值是衡量汽油抗爆性的指标。辛烷值越高，抗爆性越低。因此，高辛烷值汽油被作为优质汽油销售。通常，8-15%的酒精或醚形式的燃料添加剂被添加到汽油中以增加辛烷值。

与烯烃等会产生甲醛和乙醛等有毒污染物的添加剂不同，含氧化合物有助于燃料更有效地燃烧，减少空气污染物的排放。

通常，醇类和醚类，如甲基叔丁基醚

(MTBE)、乙基叔丁基醚 (ETBE) 和乙醇用于含氧化物。在这些含氧化合物中，最常用的甲基叔丁基醚 (MTBE) 产生氮氧化物和醛类，造成空气污染，需要通过ASTM D4815进行调节，以确定%浓度。

在本研究中，参考ASTM D4815，通过带有10端口开关阀的ChroZen GC分析汽油中的醚、醇和其他含氧化合物。

仪器和软件

· ChroZen GC 系统

项目	描述	零件编号
柱温箱	ChroZen GC主机组件带UPC检测板单元	6701012502
UPC	用于ChroZen GC的UPC填料歧管块组件	6701012660
进样口	ChroZen GC毛细管入口组件	6701012550
检测器	ChroZen GC的FID组件	6701012590
	ChroZen GC的TCD组件 (可选)	6701012570
液体自动采样器	用于液体注射的ChroZen PAL LSI系统	6501011590
	ChroZen GC安装套件	PAL3-Kit-YI6700
阀门	自动气阀, 2-Pos/10端口, 250 μ L样品回路, E型	6501011140
CDS	YCM GC单台仪器YL Clarity软件	5301011020
	YL Clarity的自动进样器控制	5301011040
柱子	20%TCEP为80/100 Chromosorb PAW	19040
	Rxi-1 (30 m, 0.53 mm, 5 μ m)	10179



表1. ChroZen GC

柱子

柱1: 80/100 Chromosorb PAW (0.56 m, 750 mm, 1/16 “) 上的

20%TCEP

柱2: Rxi-1 (30 m, 0.53 mm, 5 μ m)

标准

ASTM®D4815定量校准套件①D4815气门正时

混合 (零件号47212)

-甲基叔丁基醚

-二异丙基醚

-甲基环戊烷

-乙基叔丁基醚

-正己烷

② D4815定量校准混合物1-5 (零件号
47205、47206、47207、47208、47209)

--叔丁醇

-甲基叔丁基醚

-二甲醚 (1,2-二甲氧基乙烷) -ISTD

-叔氨醇 (2-甲基-2-丁醇)

-乙醇

-异辛烷: 二甲苯 (65:35)

③ D4815定性ID混合物 (零件号47213)

--甲醇

-乙醇

-异丙醇

-叔丁醇

-正丙醇

-甲基叔丁基醚

-仲丁醇

-二异丙基醚

-异丁醇

-乙基叔丁基醚

-叔氨醇 (2-甲基-2-丁醇)

-二甲醚 (1,2-二甲氧基乙烷)

-正丁醇

-苯

-叔戊基甲基醚

样品制备

取0.5mL二甲醚 (内标) 于10mL容量瓶中, 用汽油稀释至刻度。

仪器条件

GC conditions	
色谱柱	Column 1 : 20% TCEP on 80/100 Chromosorb PAW (0.56 m, 750 mm, 1/16") /N ₂ : 3.5 mL/min, 26.533 psi Column 2 : Rxi-1 (30 m, 0.53 mm, 5 μm) / Split 1:5 / N ₂ : 3 mL/min, 2.156 psi
进样口	200 °C
柱温	Oven temperature program : 60°C (7 min) → 5°C/min → 120°C (0 min) → 20°C/min → 150°C (6.5 min)
检测器	FID : 300 °C
	Air : 300mL/min
	H ₂ : 30mL/min
	Make up (N ₂) : 20mL/min
阀门 (GSV/10port /250μL)	60°C / Switching time (On) : 0.44 min / Reset time (Off) : 17.5 min

Table 1. GC Conditions

液体自动取样器条件	
预洗	Wash Solvent – 4μL
	Wash Cycle – 3
等待进样	Air Gap Volume – 0μL
	Sample Rinse Cycles – 3
	Filling Strokes Count / Volume – 5 / 3μL
进样	Injection Mode – Normal
	Injection Flow Rate – 100μL/s
	Injector Penetration Speed – 100mm/s
后清洗	Wash Solvent – 4μL
	Wash Cycle – 3

Table 2. 液体自动取样器条件

试验方法概述

采用带柱切换阀和两种柱的ChroZen GC/FID分析汽油中的醇和醚；微填料TCEP作为预柱和PDMS

(二甲基聚硅氧烷)非极性柱，符合ASTM D4815标准。在TCEP（三（2-羧乙基）膦）塔中，较轻的烃被排出，但较重的烃被保留。通过切换阀门进行分离，将剩余的重组质烃从TCEP反冲洗到Rxi-1柱，以便FID（火焰离子化检测器）可以检测到含氧化合物。阀门切换过程分为三个步骤，由阀门位置描述如下。

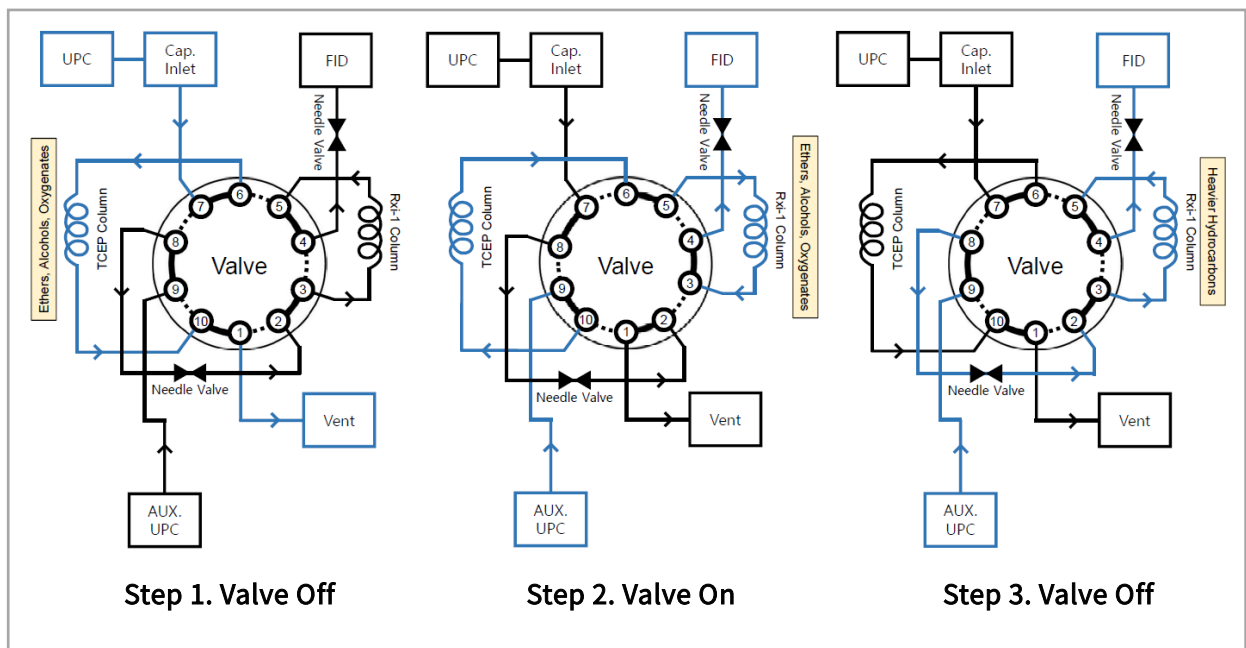


Fig 2. switching time setting of 10-port valve

步骤1。阀门关闭

将包含DME（内标）的D4815气门正时混合标准液（47212）注入GC并移至TCEP柱。轻质烃排出，但重组质烃和含氧化合物仍保留在TCEP柱中。

步骤2。阀门开启（0.44分钟）

当甲基环戊烷（MCP）洗脱但MTBE和DIPE仍留在TCEP柱中时，阀门位置从关闭变为打开。包括MTBE、DIPE在内的醚和醇被反冲洗

进入Rxi-1柱，并根据沸点进行分离。然后被FID检测到。（色谱图如图4所示）

步骤3。阀门关闭（17.5分钟）

一旦阀门切换时间设置完成，就可以分析D4815定性ID混合标准（47213）。TAME从Rxi-1柱中排出后，阀门位置再次变为关闭。然后，Rxi-1柱中的较重烃被反冲洗以洗脱为复合峰。

反冲洗时间的确定

确定合适的反冲时间取决于MCP的完全洗脱时间，而不改变MTBE、DIPE、ETBE的峰面积。阀门切换时间范围为0.38-0.52分钟的结果如图3所示。当阀门切换时间为0.38分钟时，检测到D4815阀门正时混合标准中的所有化合物（MTBE、DIPE、ETBE和MCP），这意味着MCP尚未全部去除。阀门切换时间越晚，洗脱的MCP越多，MCP的峰面积越小。MCP在0.44分钟的阀门切换时间内完全洗脱。如果阀门切换时间晚于0.44分钟，由于乙醚检测不正确，很难获得准确的结果。因此，在本研究中，反冲洗的阀门切换时间设置为0.44分钟。

拼音

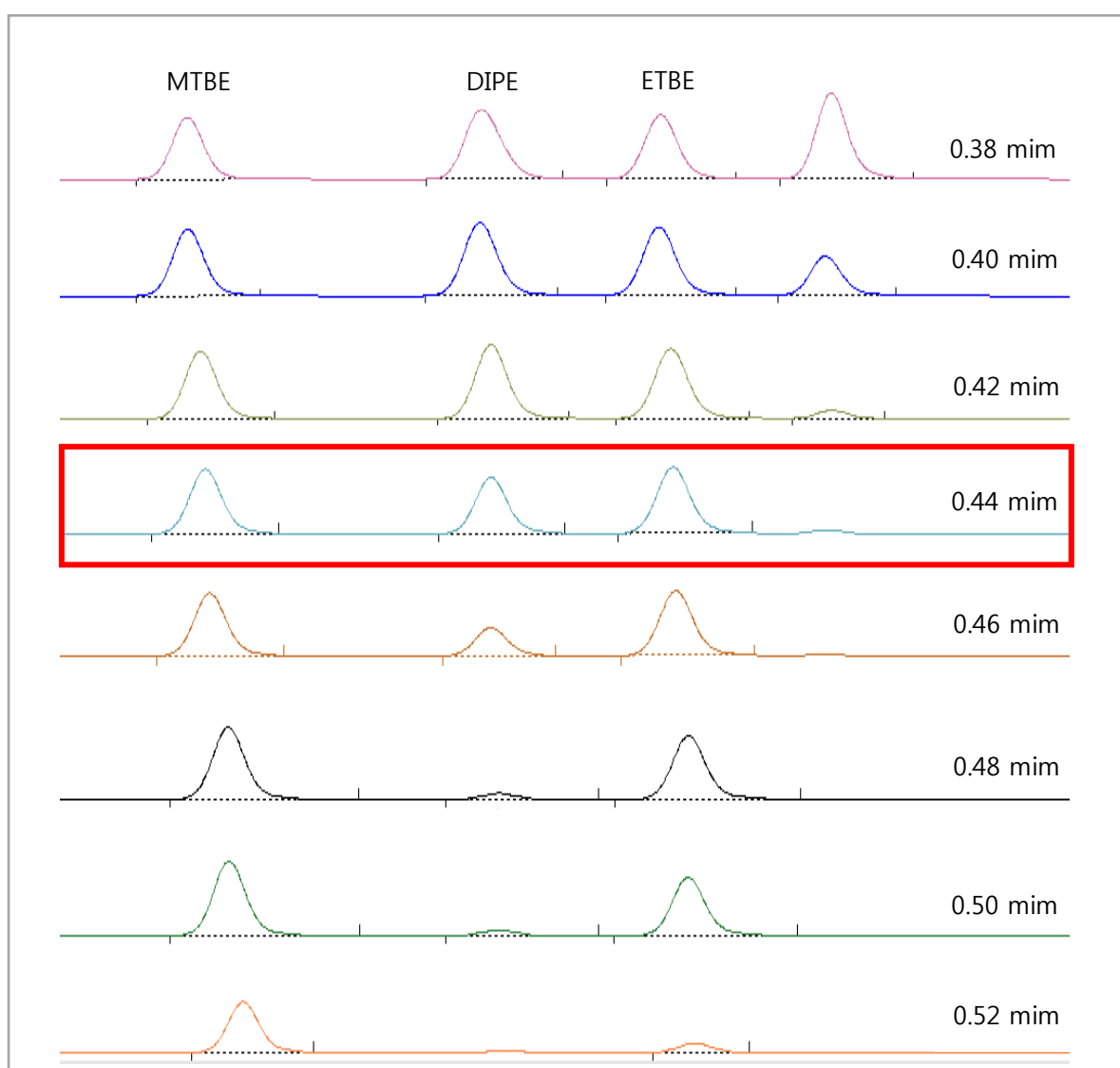


Fig 3. 用D4815气门正时混合标准检测气门切换时间(47212)

氧氧化物混合物分析

这是含氧化合物测定的结果。D4815定性ID混合标准（47213）中的所有含氧化合物，如MTBE、TAME、DIPE、ETBE和C1-C4醇，都得到了很好的分离。ChroZen GC是根据ASTM D4815分析汽油中含氧化合物的优化系统。

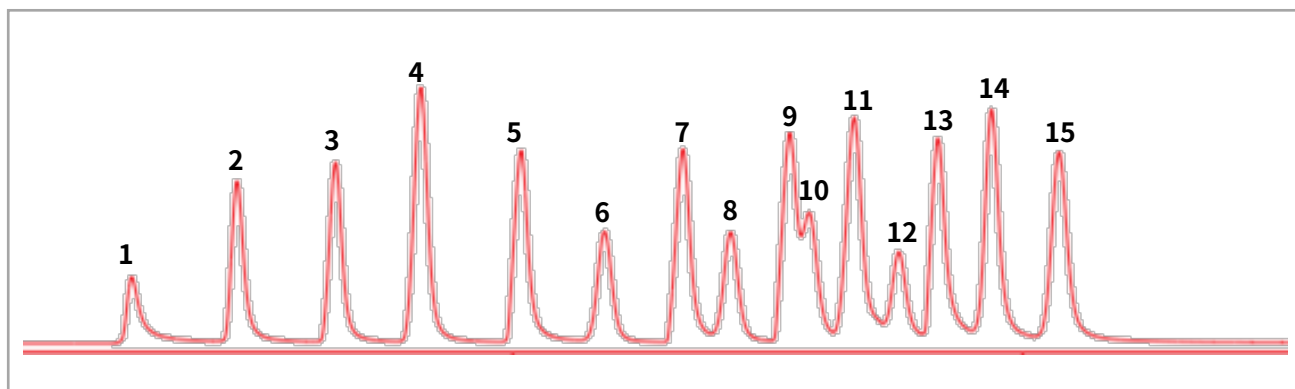


Fig 4.使用D4815定性ID混合标准的含氧化合物色谱图 (47213)

1. Methnaol, 2. Ethanol, 3. iso-Propanol, 4. tert-Butanol, 5. n-Propanol, 6. MTBE, 7. sec-Butanol, 8. DIPE, 9. iso-Butanol, 10. ETBE, 11. tert-Amylalcohol, 12. DME, 13. n-Butanol, 14. Benzene, 15. TAME

化合物	平均值 (mass %)	重复性	ASTM D4815规范的重复性
Ethanol	6.293	0.062	$0.06(X^{0.61}) = 0.184$
tert-Butanol	6.468	0.090	$0.04(X^{0.56}) = 0.114$
MTBE	3.401	0.063	$0.05(X^{0.56}) = 0.099$
tert-Amylalcohol	6.867	0.110	$0.04(X^{0.61}) = 0.130$

*重复性：最大和最小质量%之间的差值X=组件的质量%

Table 3. 十次运行的可重复性

校准曲线

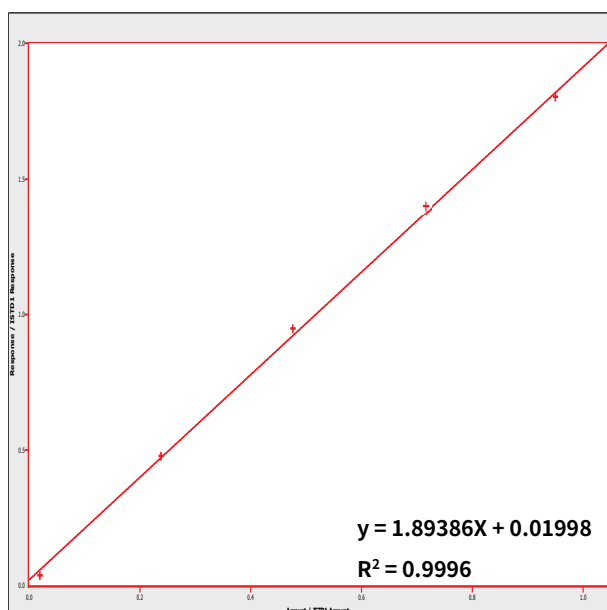


Fig 5. 叔戊醇的校准曲线

以叔戊醇（1.19、4.75、2.38、3.56、0.095重量%）为例，建立了每种含氧化合物的五点校准曲线。当相关系数超过0.999时，它显示出很好的线性关系。

根据ASTM D4815，为了达到最佳校准，y截距的绝对值必须最小，含氧化合物的质量百分比必须小于或等于0.1质量百分比。

<含氧物质质量百分比的计算>

$$W_i = (b_i/m_i) * (W_s/W_g) * 100$$

W_i : 含氧物 i 的质量 (%)

W_s : 内标质量 (g)

W_g : 汽油样品质量 (g)

b_i : y截距的绝对值

以下计算是图5中叔戊醇的一个例子 ($b_i=0.01998$, $m_i=1.89386$).

内标质量 (W_s) =0.4克 (0.5毫升)

汽油样品质量 (W_g) =7 g (9.5 mL)

$$W_i = (0.01998/1.89386) * (0.4/7) * 100 = 0.06 \text{ 质量\%}$$

$W_i < 0.1$ 质量%

结果，叔戊醇 (W_i) 的质量%为0.06，小于0.1质量%。所有其他含氧化合物的质量百分比均低于0.1质量百分比。（MTBE:0.091质量%，叔丁醇:0.056质量%，乙醇:0.085质量%）

结论

根据ASTM D4815，为了达到最佳校准，y截距的绝对值必须最小，含氧化合物的质量百分比必须小于或等于0.1质量百分比。我们通过满足ASTM D4815的标准，验证了校准标准中所有成分（乙醇、叔丁醇、MTBE和叔戊醇）的优化校准曲线。

为了测定MTBE的浓度，我们根据 $R^2=0.999$ 和质量%=0.07%的结果确认了校准曲线的线性，并使用校准方程计算了浓度。汽油样品中MTBE的浓度为7.87 wt%。

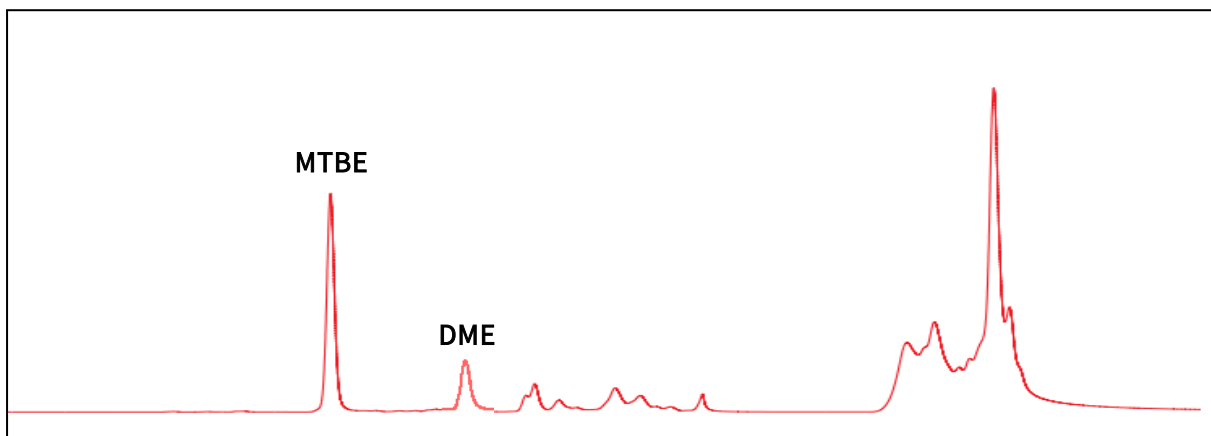


Fig 6. 汽油样品色谱图

结论

通过配备10端口切换阀的ChroZen GC对汽油中的含氧化合物进行分析，满足ASTM D4815的规范，保证了良好的重复性和线性。校准标准中所有化合物的校准曲线的相关系数均大于0.999，所有成分的质量百分比均低于0.1质量百分比。因此，ChroZen GC是分析汽油中含氧化合物的优化系统，具有卓越的数据可靠性。

参考

- ASTM D4815气相色谱法测定汽油中MTBE、ETBE、TAME、DIPE、叔戊醇和C1至C4醇的标准试验方法
- 韩国环境部
<http://me.go.kr/mamo>
- Young In Chromass的应用说明
[ASTM方法D4815汽油中的含氧物分析]



60, Anyangcheondong-ro, Dongan-gu,
Anyang-si, Gyeonggi-do, 14042, Korea

TEL: +82-31-428-8700

FAX: +82-31-428-8787

E-mail: export@youngincm.com

Homepage: www.youngincm.com