

多维色谱技术应用于汽油中甲缩醛、酯类、 苯胺类非常规添加剂的测定

贾瑞¹, 李莹¹, 王斌², 段斌², 董志强², 何剑威³, 刘义国³

(1.北京中科合成油技术有限公司, 北京 怀柔 100085; 2.内蒙古自治区产品质量检验研究院, 内蒙古呼和浩特市 010010; 3.浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

摘要: 采用微板流路控制技术, 以 Deans Switch 及 Quick Swap 组件组成的多维色谱, 通过串联预分离色谱柱(非极性色谱柱: RB-1) 分别与分析色谱柱(强极性色谱柱: RB-OxyPLOT、极性色谱柱: RB-INNOWax)串联以中心切割及反吹技术, 实现一次进样快速准确地对汽油中甲缩醛、酯类及苯胺类非常规添加剂进行定性和定量测定; 其特点是无需进行样品前处理, 避免萃取转移损失造成误差, 从而提高了方法的准确度及检测效率。实验结果表明: 通过内标法定量所建立的甲基叔丁基醚、二异丙醚、甲基叔戊基醚、甲醇、甲缩醛、乙醇、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、正丙醇、异丙醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正丁醇、乙酸仲丁酯、叔戊醇 16 种含氧化合物的校正曲线, 相关性良好, 线性范围为 $0.1 \sim 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数均在 0.999 以上, 16 种含氧类添加剂的检出限为 $0.0341 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 0.0483 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同时, N,N-二甲基苯胺、N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺和苯胺等 6 种苯胺类化合物的校正曲线, 相关性良好, 线性范围为 $0.1 \sim 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数均在 0.99 以上, 6 种苯胺类添加剂的检出限为 $0.0392 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 0.0948 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此方法适用于汽油中甲缩醛、酯类及苯胺类非常规添加剂组分含量的测定, 检测范围为 0.01% ~ 10% 质量分数。

关键词: 非常规添加剂; 多维色谱法; Deans Switch、Quick Swap 模块; 中心切割

随着国民经济的飞速发展, 汽车的保有量逐年递增, 车用汽油的需求量也逐渐增长, 给石油行业带来极大的压力^[1]。受国内石油能源及炼油工艺技术的限制, 正规炼油厂生产的油品满足不了市场需求, 这就使得大量调合汽油进入市场, 引起油品市场的剧烈波动。为提高汽油辛烷值及抗爆^[2]、抗氧化能力^[3], 以次充好, 一些不法商家在汽油中添加甲缩醛^[4-5]、酯类^[6-7]、苯胺类化合物^[8-9]等非常规添加剂, 给消费者的身心健康、人身安全带来极大危害, 也对我国环境造成了严重污染^[10]。

目前国家汽油产品标准中对甲缩醛、酯类、苯胺类非法添加剂的检测方法没

有明确的规定，也没有出台相应的限量标准进行限制。甲缩醛、酯类、苯胺类的检测方法大致可分为分光光度法^[11]、中红外光谱法^[12]、高效液相色谱法^[13]、气质联用法^[14]，但这些方法都有局限性，而且前处理复杂，操作步骤繁琐。本研究采用多维色谱法，一次进样测定汽油中的甲缩醛、酯类及苯胺类非常规添加剂。在典型的实验条件下，汽油样品加入内标物后，可直接注入气相色谱仪测定，此方法操作简便，准确度高，重复性好，检测范围宽。

1 实验部分

1.1 原理概述

将待测样品加入内标物乙二醇二甲基醚、苯乙酮，由自动进样器注入毛细管进样口中，组分首先进入串联预柱--非极性毛细管色谱柱（色谱柱 1、色谱柱 2：RB-1）并在柱内分离。通过正辛烷、乙基环己烷确定切割时间，控制中心切割组件（Deans Switch）电磁阀的切换使沸点小于正辛烷的组分从非极性色谱柱流出后进入与之相连的强极性色谱柱（RB-OxyPLOT），其余苯胺类、高沸点烃类组分进入极性色谱柱（RB-INNOWax）。为了避免高沸点烃类化合物对苯胺类化合物检测造成干扰，通过 C₁₁ 烷确定反吹时间，控制 Quick Swap 组件将高沸点组分反吹出分离系统，气路流程示意图见图 1。

进入强极性色谱柱(RB-OxyPLOT)的组分在该色谱柱上实现烃类组分和含氧化合物（含甲缩醛、酯类）的分离，并通过氢火焰离子化检测器 2 检测，采用内标法定量。可以定量检测汽油馏分中甲缩醛、乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、碳酸二甲酯的含量，也可以同时检测试样中所含 C1 ~ C5 醇、甲基叔丁基醚（MTBE）、二异丙醚（DIPE）和甲基叔戊基醚（TAME）的含量，气路流程示意图见图 2。

其余苯胺类组分与烃类组分一起进入极性色谱柱(RB-INNOWax)，在分析柱上苯胺类化合物与烃类化合物组分实现分离，并通过氢火焰离子化检测器 1 检测，采用内标法定量。可以实现苯胺、N,N-二甲基苯胺、N-甲基苯胺、邻-甲基苯胺、间-甲基苯胺和对甲基苯胺的测定，气路流程示意图见图 3。

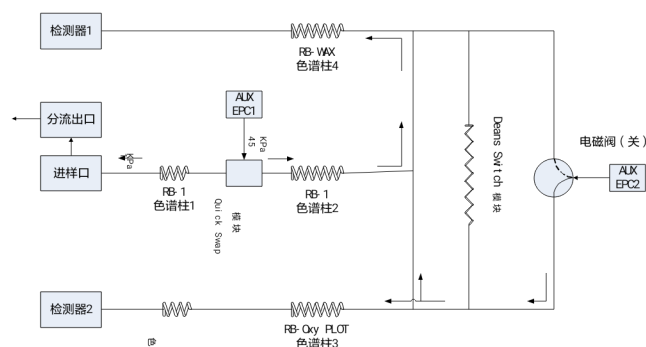


图 1—Quick Swap（排除重烃干扰）反吹气路流程示意图

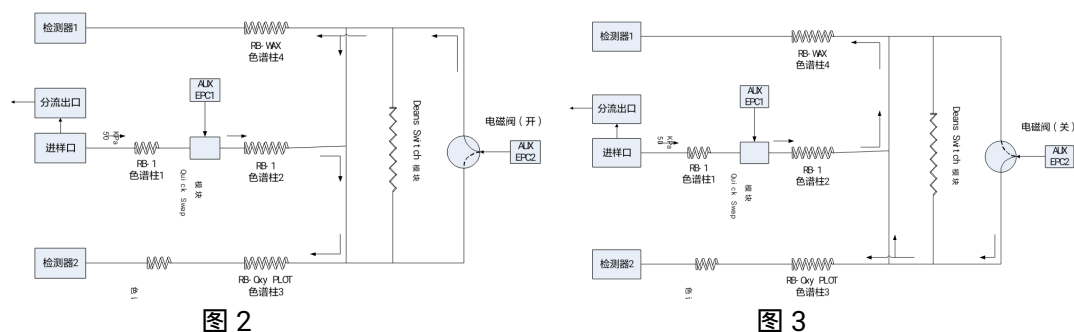


图 2---Deans Switch (甲缩醛、醚类、醇类、酯类检测) 气路流程示意图

图 3--- Deans Switch 中心切割 (苯胺类检测) 气路流程示意图

1.2 仪器与试剂

1.2.1 气相色谱仪：GC9720 浙江福立分析仪器股份有限公司出品，带有分流/不分流进样口、双氢火焰离子化检测器（FID）、Deans Switch 中心切割组件、Quick Swap 反吹组件、150 位液体自动进样器。

1.2.2 色谱柱：

毛细管色谱柱 1：RB-1 (10m×320μm×0.5μm)

毛细管色谱柱 2：RB-1 (10m×320μm×0.5μm)

毛细管色谱柱 3：RB-0xyPLOT (10m×530μm×10μm)

毛细管色谱柱 4：RB-INNOWAX (30m×320μm×0.5μm)

毛细管色谱柱 5：阻尼柱 (0.5m×100μm)

1.2.3 微量注射器：容量 5ul 或 1ul

1.2.4 天平：精确到 0.0001g

1.2.5 试剂：

甲基叔丁基醚、二异丙醚、甲基叔戊基醚、甲醇、甲缩醛、乙醇、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、正丙醇、异丙醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正丁醇、乙酸仲丁酯、叔戊醇、N,N-二甲基苯胺、N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺和苯胺标准物质均为色谱纯，由兰州东立龙信息技术有限公司提供；

不含非常规添加剂测试用汽油样品：北京中科合成油技术有限公司提供；

化学试剂:乙二醇二甲醚、苯乙酮、正辛烷、正庚烷、乙基环己烷、正十一烷均为分析纯，由国药集团化学试剂有限公司提供

车用汽油样品：由内蒙古自治区产品质量检验研究院提供。(内蒙古自治区市场上选择不同的炼油工艺及不同标号的成品油随机抽取)。

1.3 操作条件

表 1 典型气相色谱操作条件

汽化室温度/°C	270
检测器温度/°C	270
载气压力/Kpa	50
AUX-EPC1 压力/Kpa	45
AUX-EPC2 压力/Kpa	50
色谱室温度/°C	60°C (3min)-5°C/min-220°C (1min)-20°C/min-240°C (20min)
氢气流量/(mL/min)	35
空气流量/(mL/min)	300
尾吹气流量/(mL/min)	30
进样量/μL	0.4
分流比	100 : 1

表 2 典型时间控制程序条件

事件	PCM1 (min)	状态	PCM2 (min)	状态
1	0.00	关	0.00	开
2	2.10	开	4.30	关
3	50.00	复位	50.00	复位

1.4 标样的制备

为保证标准试样与实际汽油试样的一致性,并排除其他组分的干扰,本研究选取不含含氧化合物及苯胺类化合物的车用汽油作为空白样品,加入一定量的含氧类化合物、苯胺类化合物及内标物,配置成不同浓度的标样。标准样品的浓度配置见表 3,表 4。

表 3 含氧类标准样品配制数据

含氧化合物(g·L ⁻¹)	S1	S2	S3	S4	S5
甲基叔丁基醚	0.1147	0.2294	0.9175	1.835	3.67
二异丙醚	0.1066	0.2131	0.8525	1.705	3.41
甲基叔戊基醚	0.1319	0.2638	1.055	2.11	4.22
甲醇	0.1509	0.3019	1.2075	2.415	4.83
甲缩醛	0.1297	0.2594	1.0375	2.075	4.15
乙醇	0.1381	0.2763	1.105	2.21	4.42

乙酸乙酯	0.1206	0.2413	0.965	1.93	3.86
碳酸二甲酯	0.1456	0.2913	1.165	2.33	4.66
正丙醇	0.1253	0.2506	1.0025	2.005	4.01
异丙醇	0.1359	0.2719	1.0875	2.175	4.35
异丁醇	0.1309	0.2619	1.0475	2.095	4.19
仲丁醇	0.1091	0.2181	0.8725	1.745	3.49
叔丁醇	0.1291	0.2581	1.0325	2.065	4.13
正丁醇	0.1313	0.2625	1.05	2.1	4.2
乙酸仲丁酯	0.1234	0.2469	0.9875	1.975	3.95
叔戊醇	0.1291	0.2581	1.0325	2.065	4.13
乙二醇二甲醚	1	1	1	1	1

表 4 苯胺类标准样品配制数据

苯胺化合物 (g·L ⁻¹)	S1	S2	S3	S4	S5
N,N-二甲基苯胺	0.1284	0.2569	1.0275	2.055	4.11
N-甲基苯胺	0.1288	0.2575	1.03	2.06	4.12
苯胺	0.1366	0.2731	1.0925	2.185	4.37
邻甲基苯胺	0.15	0.3	1.2	2.4	4.8
对甲基苯胺	0.2963	0.5925	2.37	4.74	9.48
间甲基苯胺	0.1225	0.245	0.98	1.96	3.92
苯乙酮	1	1	1	1	1

1.5 试样的制备

在 20mL 比色管中加入一定量被测汽油试样，再加入相应内标溶液，配置成内标含量为 1g·L⁻¹ 的测试样，摇匀。

2 结果与讨论

2.1 样品的定性

将配制含有甲基叔丁基醚；二异丙醚；甲基叔戊基醚；甲醇；甲缩醛；乙醇；乙酸乙酯；碳酸二甲酯；正丙醇；异丙醇；异丁醇；仲丁醇；叔丁醇；正丁醇；乙酸仲丁酯；叔戊醇；N,N 二甲基苯胺；N-甲基苯胺；苯胺；邻甲基苯胺；对甲基苯胺；间甲基苯胺各约 1.0%（质量分量）的正庚烷混合标样，在表 1 及表 2 的典型色谱条件下进行测试。根据各组分峰的保留时间对组分进行定性。进样后同时得到含氧类化合物在色谱柱 3 上的色谱图见图 3，苯胺类化合物在色谱柱 4 上的色谱图见图 4。

2.2 阀切割时间的确定

配制一个含正辛烷和乙基环己烷各约为 1% 的环己烷溶液，将电磁阀置于关闭状态，用自动进样器吸取 0.4 μ L 该溶液进样，记录色谱图。再将电磁阀置于关闭状态，用自动进样器吸取 0.4 μ L 该溶液进样，记录色谱图。切割时间过早，含氧化合物会进入苯胺分析柱，影响测定准确性；切割时间太迟，汽油中的一些烃类物质会进入含氧化物分析柱，对分析造成干扰。实验表明，阀切割时间为 2.1min 时，如图 4 含氧化物可以很好的分离，同时，苯胺类化合物也有很好的出峰效果，见图 5。

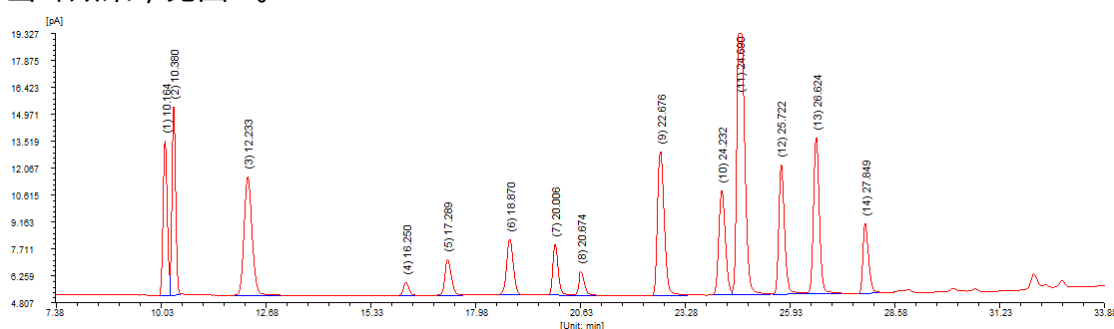


图4 汽油中含氧化物色谱分析图

甲基叔丁基醚（峰1）、二异丙醚（峰2）、甲基叔戊基醚（峰3）、甲醇（峰4）、甲缩醛（峰5）、乙醇（峰6）、乙酸乙酯（峰7）、碳酸二甲酯（峰8）、正/异丙醇（峰9）、异丁醇（峰10）、仲/叔/正丁醇（峰11）、乙酸仲丁酯（峰12）、叔戊醇（峰13）、乙二醇二甲醚（峰14）。

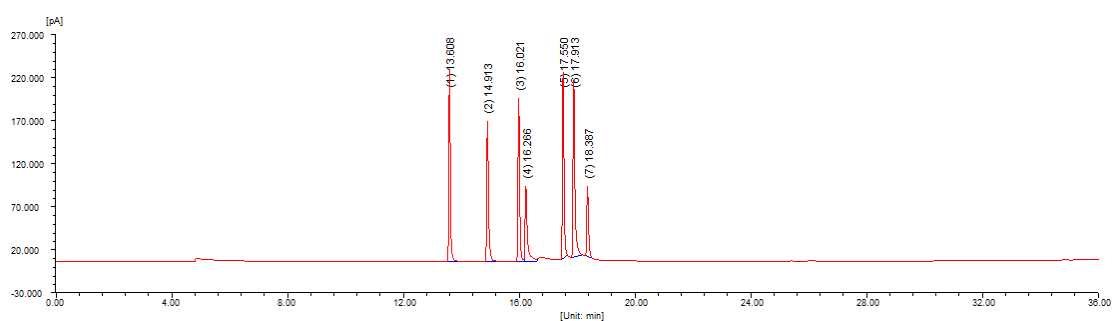


图5 汽油中苯胺类化合物色谱分析图

N,N-二甲基苯胺（峰1）、苯乙酮（峰2）、N-甲基苯胺（峰3）、苯胺（峰4）、邻甲基苯胺（峰5）、对甲基苯胺（峰6）和间甲基苯胺（峰7）。

2.3方法的线性范围、检出限

取混合标准溶液配制成质量浓度为 0.1 ~ 10g·L⁻¹ 的系列标准溶液，分别加入 1g·L⁻¹ 的内标物，进行分析。以待测物与内标物的峰面积比为纵坐标，待测物和

内标物的质量浓度比为横坐标，绘制标准工作曲线。结果表明，16种含氧化合物在线性范围为 $0.1 \sim 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，相关系数均在0.999以上（见表5），检出限为 $0.0341 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 0.0483 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；6种苯胺类化合物在线性范围为 $0.1 \sim 10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，相关系数均在0.99以上（见表6），检出限为 $0.0392 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 0.0948 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表5 含氧化合物的线性范围和检出限

含氧化物	保留时间 (min)	相关系数	线性范围($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
MTBE	10.123	0.9995	0.1 ~ 10	0.0367
二异丙醚	10.366	0.999	0.1 ~ 10	0.0341
TAME	12.115	0.9996	0.1 ~ 10	0.0422
甲醇	15.984	0.9955	0.1 ~ 10	0.0483
甲缩醛	17.025	0.9995	0.1 ~ 10	0.0415
乙醇	18.673	0.9993	0.1 ~ 10	0.0442
乙酸乙酯	19.778	0.9976	0.1 ~ 10	0.0386
DMC	20.436	0.9982	0.1 ~ 10	0.0466
正异丙醇	22.435	0.9993	0.1 ~ 10	0.0418
异丁醇	24.021	0.9998	0.1 ~ 10	0.0419
仲叔正丁醇	24.439	0.9995	0.1 ~ 10	0.0394
乙酸仲丁酯	25.584	0.9995	0.1 ~ 10	0.0395
叔戊醇	26.515	0.9997	0.1 ~ 10	0.0413

表6 苯胺类化合物的线性范围和检出限

苯胺类化合物	保留时间 (min)	相关系数	线性范围($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出限($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
N,N-二甲基苯胺	13.594	0.9996	0.1 ~ 10	0.0411
N-甲基苯胺	16.044	0.999	0.1 ~ 10	0.0412
苯胺	16.34	0.9925	0.1 ~ 10	0.0437
邻甲基苯胺	17.569	0.9994	0.1 ~ 10	0.048
对甲基苯胺	17.973	0.9874	0.1 ~ 10	0.0948
间甲基苯胺	18.433	0.995	0.1 ~ 10	0.0392

2.4 重复性试验

通过对含氧化合物标准溶液及苯胺化合物标准溶液进行测定，来考察方法的重复性。每种样品进行重复检测，取连续6次测得的数据，结果如表7、8所示。可知含氧化合物的RSD范围是0.48% ~ 1.59%，苯胺化合物的RSD范围是0.65% ~ 1.93%，表明本试验方法具有很好的精密度。

表7 含氧化合物混合标样的重复性(n=6)

项目	1	2	3	4	5	6	RSD%
MTBE	8.88	8.94	8.98	9.03	8.96	9.12	0.93
二异丙醚	10.36	10.4	10.44	10.48	10.4	10.62	0.87
TAME	8.18	8.18	8.23	8.23	8.19	8.33	0.68
甲醇	9.22	9.23	9.14	9.34	9.06	9.15	1.05
甲缩醛	9.83	9.89	9.89	10	9.93	9.96	0.61
乙醇	10.58	10.46	10.48	10.5	10.68	10.74	1.08
乙酸乙酯	9.13	9.12	9.1	9.24	9.27	9.39	1.23
DMC	9.8	9.56	9.6	9.67	9.85	9.96	1.59
正异丙醇	10.7	10.84	10.83	10.97	10.88	11.04	1.06
异丁醇	11.06	11.03	11.01	11.04	11.01	11.15	0.48
仲叔正丁醇	10.35	10.43	10.47	10.54	10.48	10.63	0.93
乙酸仲丁酯	9.48	9.51	9.54	9.58	9.55	9.67	0.69
叔戊醇	10.05	10.05	10.09	10.12	10.1	10.24	0.69

表8 苯胺类化合物混合标样的重复性(n=6)

项目	1	2	3	4	5	6	RSD%
N,N-二甲基苯胺	4.12	4.09	4.13	4.18	4.11	4.08	0.97
N-甲基苯胺	4.83	4.81	4.84	4.89	4.85	4.84	0.89
苯胺	4.05	4.01	4.04	4.2	4.09	4.07	0.65
邻甲基苯胺	9.52	9.44	9.49	9.67	9.51	9.45	1.84
对甲基苯胺	4.17	4.19	4.16	4.35	4.3	4.28	0.98
间甲基苯胺	4.08	4.06	4.13	4.24	4.2	4.19	1.93

2.5 回收率试验

配制一组含氧化合物标准溶液及苯胺化合物标准溶液,按照最佳试验条件进行测定,并进行加标回收,结果见表9、10。结果表明,各含氧化合物及苯胺化合物的实测量与加入量基本吻合,含氧化合物的加标回收率为87.34%~116.28%,苯胺类化合物的加标回收率为96.44%~114.04%,说明本方法具有较高的准确度。

表9 含氧化合物的加标回收率

含氧化合物	加标量 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 (%)
MTBE	0.9175	0.9313	101.5
二异丙醚	0.8525	0.8812	103.37
TAME	1.055	0.9214	87.34
甲醇	1.2075	1.2246	101.42
甲缩醛	1.0375	1.2064	116.28
乙醇	1.105	1.0327	93.46
乙酸乙酯	0.965	1.0635	110.21
DMC	1.165	1.3325	114.38
正异丙醇	1.0025	0.9845	98.2
异丁醇	1.0875	1.0954	100.73
仲叔正丁醇	1.0475	1.1535	110.12
乙酸仲丁酯	0.8725	0.9254	106.06
叔戊醇	1.0325	1.1447	110.87

表 10 苯胺类化合物的加标回收率

苯胺化合物	加标量 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 (%)
N,N-二甲基苯胺	1.0275	1.1259	109.58
N-甲基苯胺	1.03	1.1746	114.04
苯胺	1.0925	1.0536	96.44
邻甲基苯胺	1.2	1.2267	102.23
对甲基苯胺	2.37	2.4735	104.37
间甲基苯胺	0.98	1.0168	103.76

3 结论

通过本研究表明,采用多维色谱法测定汽油中非常规添加剂甲缩醛、酯类、苯胺类化合物,相对标准偏差小于 2%,在 $0.1 \sim 10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内线性良好。含氧化合物的加标回收率为 87.34%~116.28%,检出限为 $0.0341\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \sim 0.0483\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 苯胺类化合物的加标回收率为 96.44%~114.04%,检出限为 $0.0392\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \sim 0.0948\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。试验表明本方法操作简便,内标法定量数据准确可靠,线性范围与检出限满足车用汽油检测的要求,可以作为一种快速检测手段对我国成品油市场进行有效的监管,具有很好的应用前景和推广意义。

参考文献

- [1]陈先银.浅谈调和油品中的苯胺物质等非常规汽油添加剂[J].中国石油和化工标准与质量,2013,(12):261-263
- [2]叶涛,徐少丹,廖上富,盛华栋.车用汽油抗爆剂及其检测研究综述[J].精细与专用化学品, 2016, 24 (10) :1-7
- [3]邓雪丽.汽油中非常规添加剂及元素对油品质量和车辆使用性能影响的研究[J].化工管理, 2014 ,(26) : 224-225
- [4]高枝荣,李继文,王川.GC-MS 法检测车用汽油中的甲缩醛、碳酸二甲酯和 N-甲基苯胺[J].石油化工,2013,42(2):230-235
- [5]王守城,李楠楠,王翔翀,王福江,含甲缩醛车用汽油氧含量分析方法的探讨[J].石油库与加油站,2013,22(3):31-34
- [6]赵彦,徐董育,林浩学,陈晓燕,陈泽勇.二维气相色谱技术分析汽油中的 3 种酯类化合物[J].色谱,2014,32(6):662-665
- [7]张忠在,杨晓宏,王春梅.碳酸二甲酯在汽油调和中的应用[J].山东化工,2009,38(17):37-39
- [8]刘玲.N-甲基苯胺汽油抗爆剂综述[J].石油库与加油站,2011,20(3):32-34
- [9]张莉,王朝,王守城,王福江.车用汽油中苯胺类化合物的分析[J].石油库与加油站,2014,23(5):26-30
- [10]姚海军,杨永青,常新林,钱辉,杨兵.汽油抗爆剂的研究现状和发展方向[J].材料导报,2009,23(14):442-445
- [11]鹿毅,周睿霞,张玲,姚海军,张涛.分光光度法测定车用甲醇汽油中的甲醇[J].光谱实验室,2012,29(1):544-546
- [12]王丽君,程仲芊,齐邦峰.中红外光谱法测定汽油中含氧化物含量[J].当代化工,2005,34(5):359-361
- [13]宋昌盛,蔡红兵,张圆星,王宸,唐亚丹.高效液相色谱法测定汽油中苯胺和 N-甲基苯胺的含量[J].理化检验-化学分册,2016,52(5):555-557
- [14]章虎,陈关喜,冯建跃.93 号汽油样品组分的 GC-MS 分析[J].分析测试学报,2003,22(5):56-59

(本文文献格式 : 贾瑞 , 王斌 , 刘义国 , 等. 多维色谱技术应用于汽油中甲缩醛、酯类、苯胺类非常规添加剂的测定)

通讯作者 : 王斌