

中华人民共和国国家标准

GB/T 33649—2017

车用汽油中含氧化合物和苯胺类化合物的 测定 气相色谱法

Determination of oxygenates and aniline compounds in motor gasoline—
Gas chromatography

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
引言	Ⅳ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法概要	1
4 试剂和材料	2
5 仪器设备	2
6 取样	3
7 仪器准备	3
8 校正	4
9 试验步骤	9
10 结果计算	9
11 精密度	9
12 质量保证和控制	10
13 试验报告	10
附录 A (资料性附录) 中心切割法用于组分的定性和干扰的消除	11

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本标准负责起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准参加起草单位:深圳市计量质量检测研究院、国家石油石化产品质量监督检验中心(广东)、中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院和中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司。

本标准主要起草人:李长秀、赵彦、徐董育、闻环、吴梅、高枝荣、郭星。

引 言

车用汽油中的二甲氧基甲烷、乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、苯胺、*N*-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺等非常规的添加组分,会对车用汽油质量和使用性能造成影响,测定这些组分的含量有利于对车用汽油产品的质量控制和监督。

车用汽油中含氧化合物和苯胺类化合物的 测定 气相色谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准的使用可能涉及某些有危险的材料、设备和操作,本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了采用气相色谱法测定车用汽油中含氧化合物及苯胺类化合物组分含量的方法。

本标准适用于测定车用汽油(包括乙醇汽油)中二甲氧基甲烷(又名甲缩醛)、乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、苯胺、*N*-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺的含量;本标准也可用于测定车用汽油中的甲基叔丁基醚、甲醇等含氧化合物组分的含量。添加组分测定的质量分数范围分别为,甲基叔丁基醚:0.05%~15%;甲醇、乙酸仲丁酯、二甲氧基甲烷、乙酸乙酯和苯胺:0.05%~10%;*N*-甲基苯胺、邻甲基苯胺、对甲基苯胺和间甲基苯胺:0.01%~10%。

注:本标准可以定性检测到碳酸二甲酯,但未包含定量测定的内容。

需要时,本标准也可以用于测定 C₂~C₄ 醇、乙基叔丁基醚、叔戊基甲基醚等含氧化合物的含量,但本标准并未提供有关这些组分的精密度数据。这些含氧化合物的含量可按照 NB/SH/T 0663 方法测定。

车用汽油中有可能含有的微量丙酮、丁酮等酮类化合物不干扰测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法

GB/T 27867 石油液体管线自动取样法

NB/SH/T 0663 汽油中醇类和醚类含量的测定 气相色谱法

3 方法概要

3.1 将待测试样与内标物乙二醇二甲基醚(或 2-己酮)一起导入一个带有微板流路控制的中心切割(Deans switch)组件和两根毛细管色谱柱的色谱系统。组分首先进入非极性色谱柱并按照沸点顺序分离,通过中心切割组件电磁阀的切换仅使沸点小于 2-己酮的组分从非极性柱流出后进入与之相连的强极性色谱柱,其余组分直接通过检测器检测。进入强极性色谱柱的组分在该色谱柱上实现烃类组分和含氧化合物的分离,并通过氢火焰离子化检测器检测,采用内标法定量。可以定量检测汽油馏分中二甲氧基甲烷、乙酸乙酯、乙酸仲丁酯的含量,也可以同时检测试样中所含甲基叔丁基醚(MTBE)、甲醇等含氧化合物的含量。

3.2 进行第二次进样分析,调整中心切割组件的电磁阀切换时间,使苯胺类组分与烃类组分一起进入强极性分析柱,在分析柱上苯胺类化合物与烃类组分实现分离,并通过氢火焰离子化检测器检测,内标法定量,可以定量测定苯胺、*N*-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺的含量。

4 试剂和材料

4.1 除非另有规定,本方法使用的试剂均为分析纯,允许使用其他更高纯度的试剂。

4.2 载气:氮气,纯度不小于 99.99%。

警告——高压压缩气体。

4.3 燃气:氢气,纯度不小于 99.99%。

警告——高压压缩气体。

4.4 空气:干燥空气,不含有机化合物。

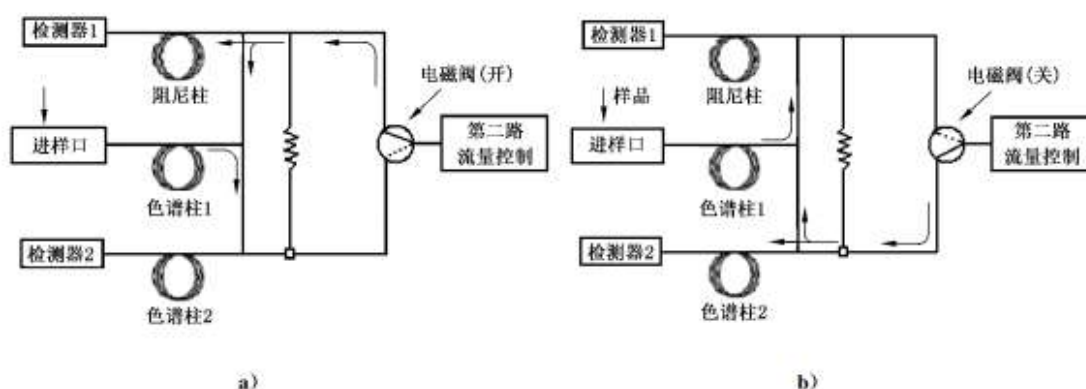
4.5 载气净化器:用于净化载气。

4.6 用于定性和定量的试剂,包括:甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、甲基叔丁基醚(MTBE)、乙基叔丁基醚(ETBE)、二异丙醚(DIPE)、甲基叔戊基醚(TAME)、二甲氧基甲烷、乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、苯胺、*N*-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2-己酮、正庚烷、异辛烷、二甲苯。

4.7 质量控制检查样品:用于常规监测色谱系统可靠性的样品,含有质量分数分别为 1%的二甲氧基甲烷、乙酸仲丁酯和苯胺的汽油试样,由向不含有这些组分的汽油试样中定量加入上述组分配制而成或购买得到。质量控制检查样品要采用安瓿瓶封装后在 0℃~4℃ 保存,并在储存期间保持组成不变。

5 仪器设备

5.1 气相色谱仪:带有分流/不分流进样口、双氢火焰离子化检测器(FID)和中心切割(Deans Switch)组件,可以在表 1 给出的条件下操作的色谱仪均可使用,图 1 为系统连接示意图。



说明:

a) 电磁阀开,组分从色谱柱 1 进入色谱柱 2;

b) 电磁阀关,组分从色谱柱 1 进入阻尼柱。

图 1 系统连接示意图

表 1 典型仪器条件

设备	分析条件				
柱箱	柱箱程序:100℃保持5 min,然后以5℃/min速率升温至210℃,保持8 min,运行时间:35 min				
前进样口	模式:分流;分流比:80:1~100:1 汽化室温度:250℃ 载气(N ₂):恒压,68.95 kPa 总流量:33 mL/min;分流流量:30 mL/min				
色谱柱	色谱柱1:非极性柱,DB-1,柱长30 m,内径0.32 mm,液膜厚度1.0 μm;色谱柱2:强极性柱,OxyPLOT或Lowox,柱长10 m,内径0.53 mm,液膜厚度10 μm				
压力控制模块(PCM)	恒定压力:29.51 kPa				
前/后检测器(FID)	温度:280℃;氢气流量:30 mL/min 空气流量:350 mL/min;尾吹流量:25 mL/min				
运行时间表*	时间/min	名称	位置	设定值	第8章对应时间
第一次进样	0.1	电磁阀	1	打开	
	4.0	电磁阀	1	关闭	T ₁
第二次进样	采用OxyPLOT色谱柱				
	0.1	电磁阀	1	打开	
	11.0	电磁阀	1	关闭	T ₂
	采用Lowox色谱柱				
	3.2	电磁阀	1	打开	
	11.0	电磁阀	1	关闭	T ₂
进样量	0.2 μL				
* 表中给出了典型的运行时间表,合适的运行时间表按照7.3的要求确定。					

5.2 色谱柱:色谱柱1为非极性柱,固定相为交联100%甲基聚硅氧烷,柱长30 m,内径0.32 mm,液膜厚度1.0 μm;色谱柱2为强极性柱,类型为DB-OxyPLOT或CP-Lowox(见注),柱长10 m,内径0.53 mm,液膜厚度10 μm。能获得如8.1中所示分离效果的其他色谱柱也可使用。

5.3 记录仪:电子积分仪或可记录色谱图的计算机。电子积分仪或计算机能测定质量分数为0.01%的组分,并有满意的信噪比。

5.4 微量注射器:容量为5 μL或10 μL。

5.5 天平:精确到0.000 1 g。

5.6 容量瓶或具塞小瓶:10 mL、100 mL。

5.7 刻度移液管:1 mL、10 mL。

6 取样

取样应确保所取样品具有代表性。从贮藏罐或生产管线中取样时,按照GB/T 4756或GB/T 27867推荐的方法取样。样品应在0℃~4℃条件下储存。

7 仪器准备

7.1 仪器配置及条件的建立

色谱系统的连接如图1所示。采用微板流路控制的中心切割(Deans switch)系统,可以实现组分

在两根不同类型的色谱柱间的切换。色谱柱 1 入口与分流进样口相连,出口通过 Deans switch 连接组件与色谱柱 2 相连,色谱柱 2 出口与检测器相连接,阻尼柱为一段空石英毛细管柱,其阻力与色谱柱 2 相匹配。通过改变电磁阀的开关位置,可以改变流出色谱柱 1 的载气流动方向,使流出色谱柱 1 的组分选择进入色谱柱 2 进一步分离或直接通过阻尼柱进入检测器检测。色谱柱 1 为非极性的毛细管色谱柱,色谱柱 2 为对含氧化合物有特殊保留能力的强极性色谱柱。进样开始时,电磁阀设定“打开”的状态,车用汽油试样通过进样口注入色谱系统后,试样中组分在色谱柱 1 上首先按照沸点顺序分离,并顺次进入色谱柱 2[图 1a)]。当沸点小于 2-己酮的烃类和非烃组分进入色谱柱 2 后,关闭电磁阀,改变载气流向,使沸点大于 2-己酮的组分通过阻尼柱进入检测器 1 检测[图 1b)],从而消除重烃组分对含氧化合物的影响。轻烃组分和含氧化合物进入色谱柱 2 分离,经检测器 2 检测。

7.2 色谱柱老化

由于方法所使用的分析柱为一种特殊的强极性毛细管柱,低温下会吸附环境中的水及其他杂质,影响色谱柱的分离效果,因此色谱柱在使用前应充分老化。对于新色谱柱,应在 300 ℃ 下老化 10 h 以上,对于较长时间未开机运行的色谱柱,分析前应在 210 ℃ 老化 4 h 以上,需要时将老化温度提高至 300 ℃。

7.3 切阀时间的确定

7.3.1 配制一个含 2-己酮和间甲基苯胺各约 5% 的正己烷溶液,将阀置于关闭状态,向色谱系统注入 0.2 μL 该溶液,并同时启动色谱仪,记录色谱图。此时所有组分流经色谱柱 1 后,通过阻尼柱进入检测器 1(FID1)被检测,观察得到的色谱图。在色谱图上,2-己酮出峰结束的时间加 0.1 min 为切阀时间 T_1 ,间甲基苯胺出峰结束的时间加 0.1 min 为切阀时间 T_2 。

7.3.2 第一次进样时,设定 0.1 min 电磁阀开, T_1 时间电磁阀关,使在色谱柱 1 上保留时间不大于 T_1 的所有组分都进入色谱柱 2,使含氧化合物和烃类组分获得分离,并进入检测器 2 进行检测,所有保留时间大于 T_1 的组分流出色谱柱 1 后通过阻尼柱进入检测器 1 检测;第二次进样时,设定 0.1 min 电磁阀开, T_2 时间电磁阀关,使在色谱柱 1 上保留时间不大于 T_2 的所有组分都进入色谱柱 2,使苯胺类化合物和烃类组分获得分离,并进入检测器 2 进行检测,所有保留时间大于 T_2 的组分流出色谱柱 1 后通过阻尼柱进入检测器 1 检测。

对于采用 Lowox 色谱柱的情形,第二次进样时,电磁阀开的时间也可以选择乙酸仲丁酯从色谱柱 1 流出前的时间,时间的确定可参考附录 A 的相关内容。

7.4 色谱柱分离度确认

配制一含乙酸仲丁酯和异丁醇各 1% 的正己烷溶液,在确定的色谱条件下分析该混合溶液,采用确定的第一次进样的阀切换时间切换阀,记录色谱图。按照式(1)计算乙酸仲丁酯和异丁醇色谱峰的分离度(Res),应不小于 1.5。否则需重新老化或更换分析柱。

$$\text{Res} = \frac{2(t_{R(A)} - t_{R(B)})}{1.699(W_{h(A)} + W_{h(B)})} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$t_{R(A)}$ ——乙酸仲丁酯的保留时间,单位为分(min);

$t_{R(B)}$ ——异丁醇的保留时间,单位为分(min);

$W_{h(A)}$ ——乙酸仲丁酯的半峰宽,单位为分(min);

$W_{h(B)}$ ——异丁醇的半峰宽,单位为分(min)。

8 校正

8.1 定性

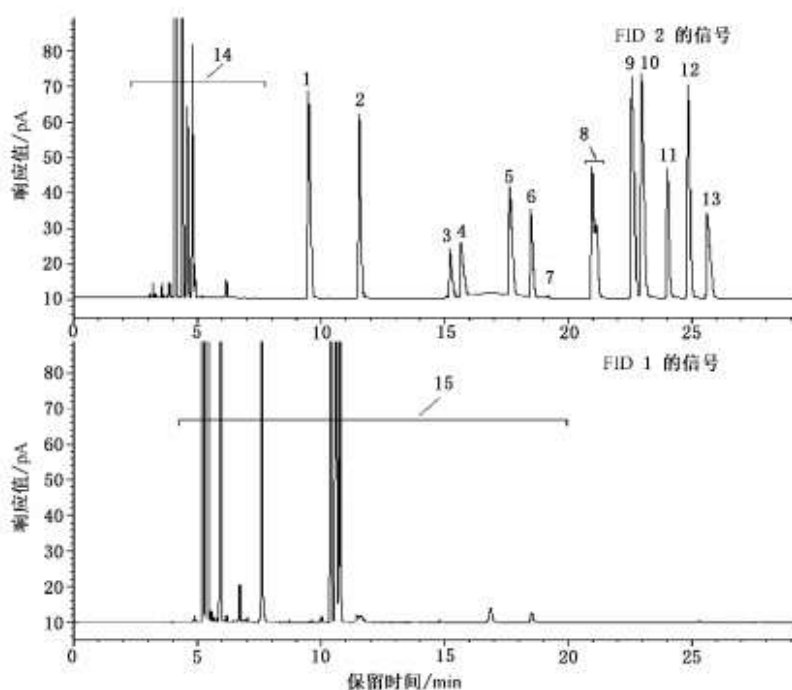
配制含有 C1~C4 醇、MTBE、ETBE、TAME、DIPE、二甲氧基甲烷、乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、乙二醇

二甲基醚(或2-己酮)、苯胺、N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和对甲基苯胺各约1%的正庚烷混合标样,在表1的条件下进样分析测定,并按照表1中的条件或7.3中确定的时间打开或关闭电磁阀。根据各组分峰的保留时间对组分进行定性。

采用 OxyPLOT 色谱柱作分析柱时,第一次进样得到的色谱图见图2,第二次进样得到的苯胺类化合物在色谱柱2上的色谱图见图3。

采用 Lowox 色谱柱作分析柱时,第一次进样得到的色谱柱2上的色谱图见图4,第二次进样得到的苯胺类化合物在色谱柱2上的色谱图见图5。第二次进样选择的电磁阀打开时间为乙酸仲丁酯出峰前的时间(3.2 min)。

由于使用的强极性色谱柱的极性可能存在微小差别,同时色谱柱极易吸收水分造成分离情况的变化,因此在对组分定性时要根据所采用的色谱柱的实际分离情况确定。需要时,可以运用中心切割的方式,通过设定不同的电磁阀开关时间,将目标组分切割至分析柱上进行定性定量,或使某些干扰组分不进入分析柱从而消除其对定性定量的干扰。详细的说明参见附录A。

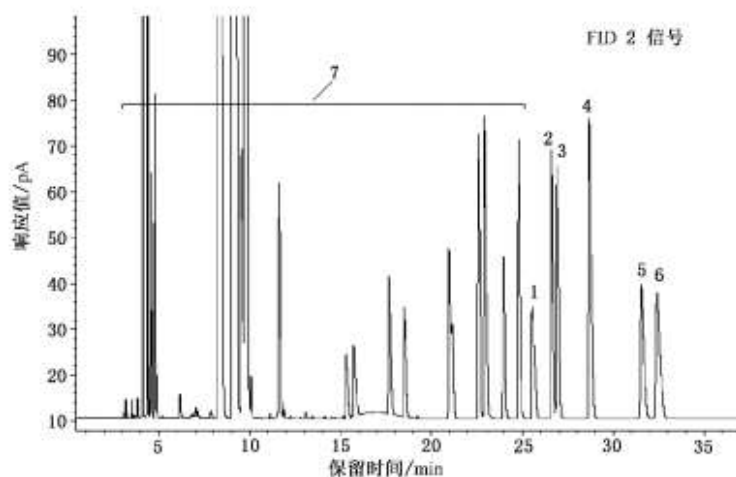


说明:

- 1 —— 甲基叔丁基醚+二异丙醚;
- 2 —— 甲基叔戊基醚;
- 3 —— 甲醇;
- 4 —— 二甲氧基甲烷;
- 5 —— 乙酸乙酯;
- 6 —— 乙醇;
- 7 —— 碳酸二甲酯;
- 8 —— 正/异丙醇;

- 9 —— 乙酸仲丁酯;
- 10 —— 异/仲/叔丁醇;
- 11 —— 正丁醇;
- 12 —— 叔戊醇;
- 13 —— 乙二醇二甲醚(内标物);
- 14 —— 轻烃组分;
- 15 —— 重烃组分。

图2 采用 OxyPLOT 柱第一次进样含氧化合物分离色谱图



说明:

1——乙二醇二甲醚(内标物);

2——N-甲基苯胺;

3——苯胺;

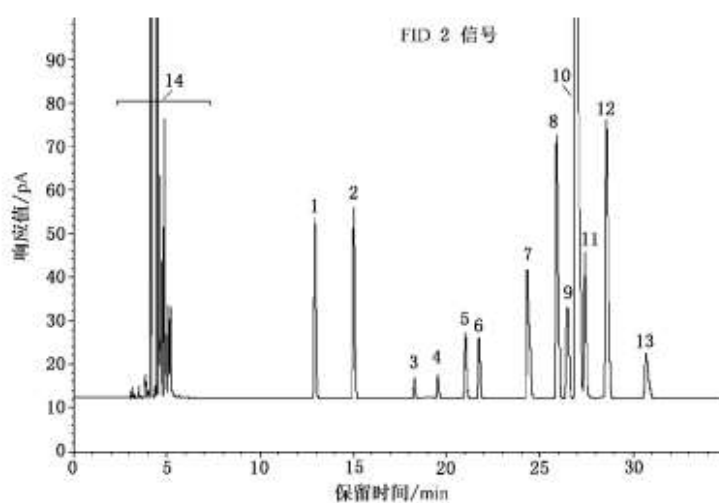
4——邻甲基苯胺;

5——间甲基苯胺;

6——对甲基苯胺;

7——烃类和含氧化合物。

图3 采用 OxyPLOT 柱第二次进样苯胺类化合物分离色谱图



说明:

1——甲基叔丁基醚+二异丙醚;

2——甲基叔戊基醚;

3——甲醇;

4——二甲氧基甲烷;

5——乙酸乙酯;

6——乙醇;

7——正/异丙醇;

8——乙酸仲丁酯;

9——异/仲/叔丁醇;

10——2-己酮(内标物);

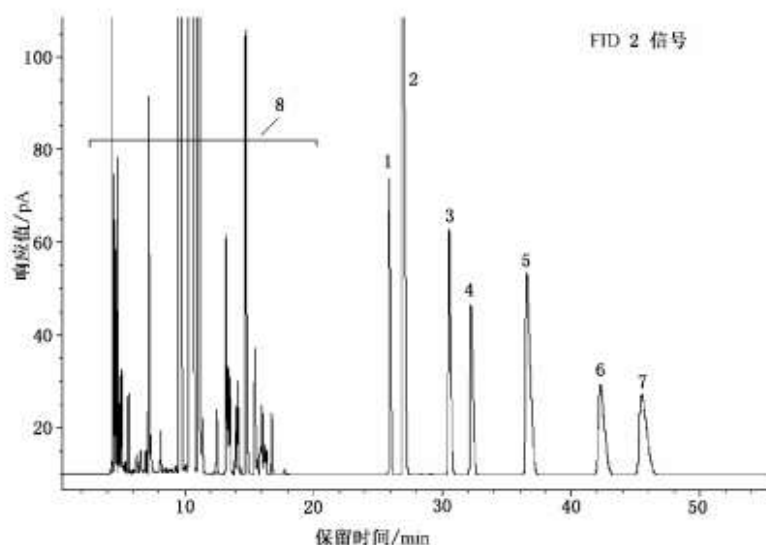
11——正丁醇;

12——叔戊醇;

13——乙二醇二甲醚;

14——重烃组分。

图4 采用 Lowox 柱第一次进样含氧化合物分离色谱图



说明:

- 1——乙酸仲丁酯;
- 2——2-己酮(内标物);
- 3——N-甲基苯胺;
- 4——苯胺;
- 5——邻甲基苯胺;
- 6——间甲基苯胺;
- 7——对甲基苯胺;
- 8——烃类和含氧化合物。

图5 采用 Lowox 柱第二次进样苯胺类化合物分离色谱图

8.2 校正标样的制备

8.2.1 按照纯物质的挥发性由低到高的次序精确称量和混合各组分,配制含多组分的所需浓度的标样,组分包括二甲氧基甲烷、乙酸仲丁酯、乙酸乙酯、苯胺、N-甲基苯胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺和乙二醇二甲基醚。采用 Lowox 色谱柱时,用 2-己酮代替乙二醇二甲基醚。称量的顺序依次为甲基苯胺、苯胺、乙酸仲丁酯、乙酸乙酯和二甲氧基甲烷。对于每一个待测组分,至少采用 5 个校正点,并且确保每一组分浓度位于校正范围之内。为尽量避免组分之间的相互干扰,也可以单独配制或分组配制所需的组分标样。需要时,也可配制含 C1~C4 醇、MTBE、TAME 等组分不同浓度的标样,用于对这些组分进行定量分析。标样中组分的质量分数范围为 0.01%~10%。对于不同的待测组分,可以根据试样中实际的加入含量范围选择不同浓度的校正标样。

注:当苯胺和 N-甲基苯胺质量分数高于 5% 时,两者色谱峰会有明显的重叠,单独配制两组分的标样可以消除组分含量高导致的相互间的干扰。

8.2.2 在制备标样之前,采用毛细管气相色谱法测定各组分的纯度,并对试剂纯度进行校正。应采用纯度不低于 99.5% 的试剂。

8.2.3 按如下步骤采用移液管、滴管或注射器将一定体积的待测组分转移至 100 mL 容量瓶或 100 mL 具塞小瓶中用以制备标样。盖上瓶盖并记录空容量瓶或小瓶的质量,精确至 0.1 mg。打开瓶盖并小心地从最不易挥发的组分开始向瓶中加入待测组分。盖上瓶盖并记录加入的待测组分的净质量(W_i),精确至 0.1 mg。对每个待测组分重复此加样和称重步骤。所有加入的待测组分体积分数不要超过 50%。类似地,加入 5 mL 内标物(乙二醇二甲基醚或 2-己酮),记录它的净质量(W_s),精确至 0.1 mg。用异辛

烷-二甲苯混合溶液(体积比 1:1)稀释每一个标样至刻度。当不用时,将加盖的校正标样在 0℃~4℃ 下密封保存。

8.3 校正过程

8.3.1 按照表 1 的条件分析每一个校正标样。对于第一次分析,在 0.1 min 和时间 T_1 进行电磁阀的开关操作。对于第二次分析,在 0.1 min 和时间 T_2 进行电磁阀开关操作。

8.3.2 按照 8.3.1 的步骤分析校正标样。从第一次分析中测得含氧化合物和内标峰的面积。从第二次分析中测得内标物和苯胺类化合物的峰面积。按照式(2)和式(3)确定每一标样中每一组分的响应比(rsp_i)和质量比(amt_i)。

$$rsp_i = A_i / A_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_i ——待测组分的峰面积;

A_s ——内标物的峰面积。

$$amt_i = W_i / W_s \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

W_i ——待测组分的质量,单位为克(g);

W_s ——内标物的质量,单位为克(g)。

8.3.3 以响应比(rsp_i)作 Y 轴,质量比(amt_i)作 X 轴,根据最小二乘法作出每个待测组分的校正曲线。示例见图 6。组分的校正曲线可以按照式(4)来表示:

$$rsp_i = (a_i)(amt_i) + b_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

rsp_i ——待测化合物 i 的响应比(y 轴);

a_i ——待测化合物 i 的线性方程式的斜率;

amt_i ——待测化合物 i 的质量比(x 轴);

b_i ——y 轴截距。

8.3.4 根据最小二乘法计算每一组分的校正曲线的相关系数 r^2 值。 r^2 值应不低于 0.990。如果 r^2 没有获得应有的值,重新运行校正过程或检查仪器参数和硬件设备。

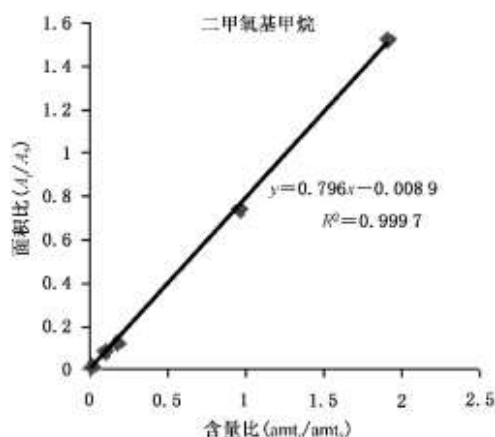


图 6 校正曲线绘制示例

9 试验步骤

9.1 试样溶液制备:取 0.5 mL 内标物转移至 10 mL 容量瓶或具塞小瓶中。记录加内标物的净质量(W_s),精确至 0.1 mg。重新称量容量瓶或具塞小瓶,向容量瓶或小瓶中加入 9.5 mL 冷却过的车用汽油试样,加盖,并记录所加试样的净质量(W_g)。完全混合均匀。如果使用自动进样器,那么转移一部分溶液到气相色谱用玻璃小瓶中。用有聚四氟乙烯衬垫片的铝帽密封气相色谱用玻璃小瓶。如果不立即分析此试样溶液,应将其在 0℃~5℃ 下密封保存。

9.2 色谱分析:按校正分析所用相同进样技术和进样量,将 0.2 μ L 有代表性的试样溶液(9.1)导入色谱仪。对试样溶液进行两次色谱分析,并按 7.3 确定的时间进行电磁阀的开关操作。第一次分析采用时间 0.1 min 和 T_1 打开和关闭电磁阀。第二次分析采用时间 0.1 min 和 T_2 打开和关闭电磁阀。

10 结果计算

10.1 组分的质量分数:对峰定性以后,从第一次分析中测量含氧化合物和内标物的峰面积。从第二次分析中测量苯胺类化合物和内标物的峰面积。按照式(4)已求出的方程的斜率和 y 轴截距,采用待测组分对内标物的响应比(rsp_i)来计算车用汽油试样中每个待测组分的质量(W_i),计算式(5)如下:

$$W_i = \frac{(A_i/A_s) - b_i}{a_i} \times W_s \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

W_i ——待测组分 i 的质量,单位为克(g);

A_i ——待测组分 i 的峰面积;

A_s ——内标物的峰面积;

W_s ——加入内标物的质量,单位为克(g);

a_i, b_i ——按照式(4)求出的方程的斜率和截距。

10.2 按式(6)计算每个待测组分的质量分数 $w_i, \%$:

$$w_i = \frac{W_i}{W_g} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

W_g ——车用汽油试样的质量,单位为克(g)。

10.3 报告待测组分的质量分数 w_i ,结果精确至 0.01%。

11 精密度

11.1 概述

本标准的精密度是通过 6 个实验室对 22 个含不同添加组分的汽油试样的测试结果,按照 GB/T 6683 方法的要求,经统计计算确定的(95%的置信水平)。

11.2 重复性(r)

同一操作人员利用相同设备,在稳定的操作条件下,对同一试样,重复测定所得两个结果之差,不应超过表 2 中的重复性限。

11.3 再现性(R)

不同操作人员在不同实验室,对相同的试样所得两个单一、独立测试结果之差,不应超过表 2 中的

再现性限。

表 2 重复性限和再现性限

%(质量分数)

组分	重复性限(r)	再现性限(R)	含量范围
甲醇	$0.055\ 9X^{0.268}$	$0.240X^{0.393}$	0.05~10
甲基叔丁基醚	$0.037\ 3X^{0.701}$	$0.189X^{0.670}$	0.05~15
乙酸仲丁酯	$0.035\ 8X^{0.653}$	$0.157X^{0.468}$	0.05~10
二甲氧基甲烷	$0.036\ 3X^{0.511}$	$0.245X^{0.725}$	0.05~10
乙酸乙酯	$0.028\ 2X^{0.654}$	$0.136X^{0.571}$	0.05~10
苯胺	$0.056\ 0X^{0.624}$	$0.218X^{0.559}$	0.05~10
N-甲基苯胺	$0.039\ 1X^{0.793}$	$0.131X^{0.663}$	0.01~10
邻甲基苯胺	$0.037\ 5X^{0.807}$	$0.144X^{0.628}$	0.01~10
对/间甲基苯胺	$0.047\ 5X^{0.623}$	$0.184X^{0.541}$	0.01~10
注: X 为两次测定结果的平均值。			

11.4 偏差

由于没有合适的标准物质,因此本方法的偏差未确定。

12 质量保证和控制

为确认分析系统的可靠性,在仪器运行一段时间后,可以分析两次质量控制检查样品。质量控制检查样品的分析步骤应与汽油样品分析步骤一致。质量控制检查样品两次测定结果的差值应符合方法规定的重复性要求,并且两次测定结果的平均值应符合质量控制规范对测定准确度的要求。如测定结果超出要求,应确定误差源,并进行必要的修正。

13 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容:

- 试验对象;
- 所使用的标准(包括发布或出版年号);
- 试验结果;
- 观察到的异常现象;
- 试验日期。

附录 A

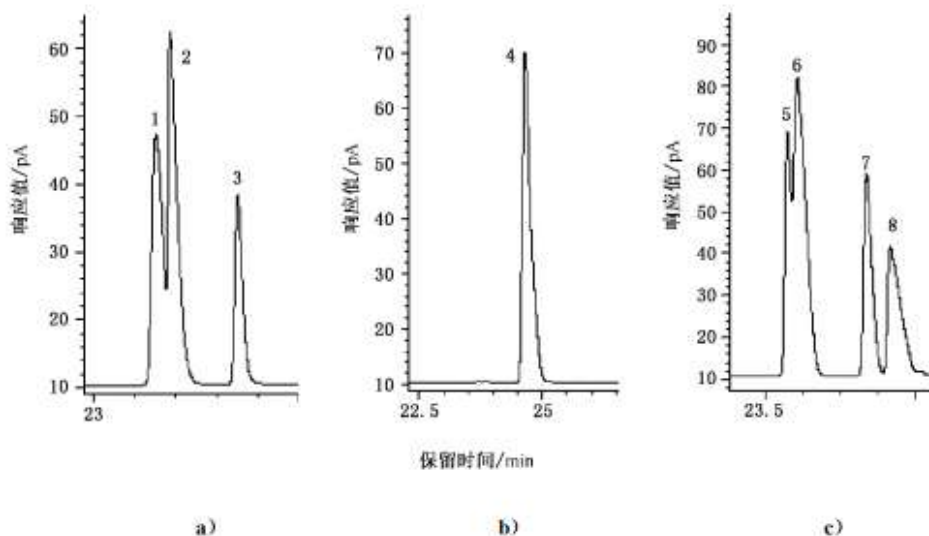
(资料性附录)

中心切割法用于组分的定性和干扰的消除

A.1 酯类化合物的不同分离情况

由于 OxyPLOT 对含氧化合物有特殊的保留,而酯类化合物中含有两个氧原子,因此在色谱柱上表现出较强的保留,同时酯类的保留情况随色谱柱的老化情况会发生一定的改变。通常情况下,色谱柱经 300 ℃ 老化后,可以获得如标准中图 2~图 5 的分离效果,但不同的 OxyPLOT 和 Lowox 色谱柱、不同的老化情况下,色谱柱也可能存在极性的微小差异,使酯类组分的保留情况发生变化。图 A.1 为乙酸仲丁酯与 C4 醇在不同的色谱柱上分离的几种不同情况。图 A.2 为两根 OxyPLOT 色谱柱上乙醇和乙酸乙酯的分离情况。在两根不同的色谱柱上,乙醇和乙酸乙酯的出峰顺序发生了改变。其中图 A.2a) 和图 A.2b) 为同一根色谱柱不同的老化时间后的分离情况。为确保定性的准确,组分定性应采用酯类化合物的标样确定峰的定性归属。

碳酸二甲酯($\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_3$)由于其独特的分子结构,含有 3 个氧原子,表现出与本标准采用的分析柱较强的相互作用力,使得在本标准采用的强极性分析柱上色谱峰明显变形(见图 A.3),给定量带来困难,因此本标准没有包含对碳酸二甲酯进行定量测定的内容。当碳酸二甲酯含量较高(大于 1%)时,会使得甲醇和二甲氧基甲烷出峰区间的色谱基线抬高,有可能影响低含量甲醇和二甲氧基甲烷测定的灵敏度。



说明:

1——仲/叔丁醇;

2——乙酸仲丁酯;

3——正丁醇;

4——乙酸仲丁酯+正丁醇;

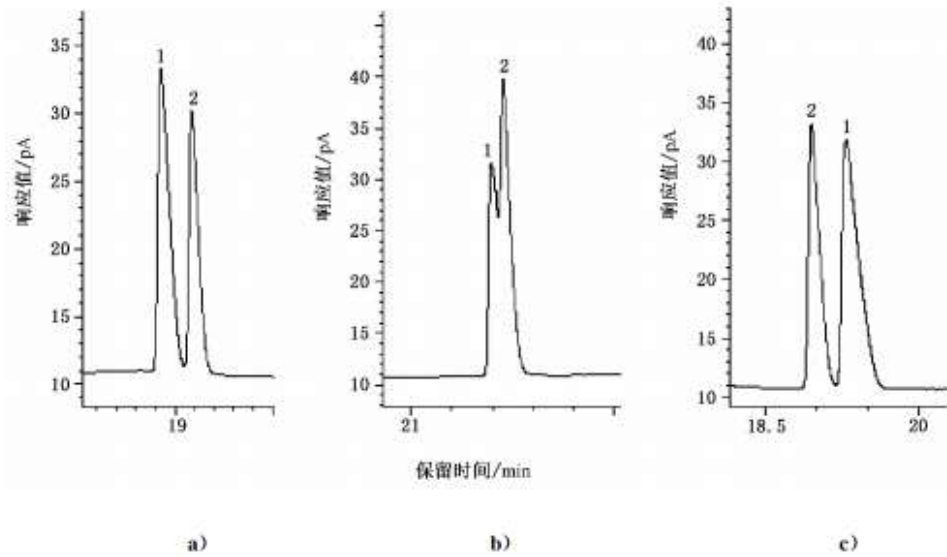
5——异丁醇;

6——仲/叔丁醇;

7——正丁醇;

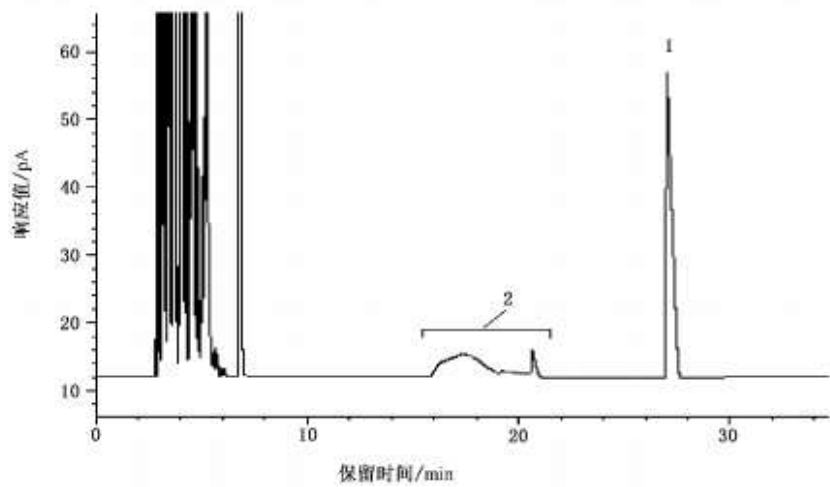
8——乙酸仲丁酯。

图 A.1 乙酸仲丁酯与 C4 醇的几种不同分离情况



说明：
1——乙酸乙酯；
2——乙醇。

图 A.2 乙酸乙酯与乙醇的几种不同分离情况



说明：
1——乙二醇二甲醚(内标物)；
2——碳酸二甲酯。

图 A.3 碳酸二甲酯的分离情况

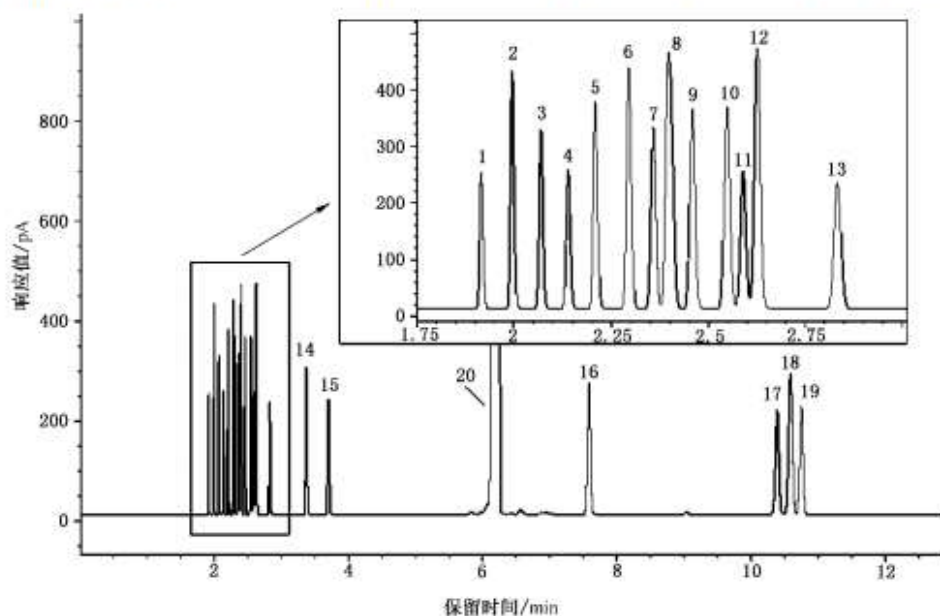
A.2 干扰及消除

A.2.1 组分在非极性柱上的分离情况

本方法采用了中心切割(Dean Switch)色谱系统,可以实现对某个色谱峰的切割,因此,可以根据组

分在非极性柱 1 上的分离情况,选择对目标化合物进行准确切割,来消除其他组分可能对定量带来的干扰。

图 A.4 为质量分数分别为 2% 的各种化合物在色谱柱 1(DB-1)上的分离情况,可以根据组分在色谱柱 1 的保留时间来确定合适的切阀时间,以实现某个组分的切割,可以消除组分间的干扰。



说明:

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1 —— 甲醇; | 11 —— 乙二醇二甲醚; |
| 2 —— 乙醇; | 12 —— 正丁醇; |
| 3 —— 异丙醇; | 13 —— 甲基叔戊基醚; |
| 4 —— 甲缩醛+叔丁醇; | 14 —— 乙酸仲丁酯; |
| 5 —— 正丙醇; | 15 —— 2-己酮; |
| 6 —— 甲基叔丁基醚; | 16 —— 苯胺; |
| 7 —— 仲丁醇; | 17 —— N-甲基苯胺; |
| 8 —— 乙酸乙酯+二异丙醚+碳酸二甲酯; | 18 —— 邻甲基苯胺+对甲基苯胺; |
| 9 —— 异丁醇; | 19 —— 间甲基苯胺; |
| 10 —— 叔戊醇; | 20 —— 正壬烷(溶剂)。 |

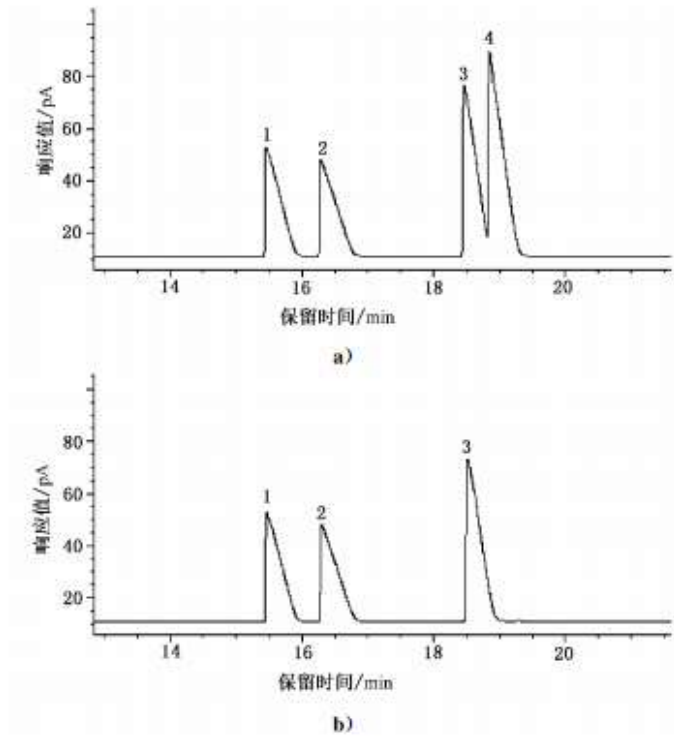
图 A.4 组分在色谱柱 1(DB-1)上的分离色谱图

A.2.2 乙酸乙酯和乙醇

由于在 OxyPLOT 或 Lowox 色谱柱上,乙醇和乙酸乙酯色谱峰出峰时间比较接近,当乙醇含量很高时,会使分离变差,因此,对于含乙醇体积分数为 10% 的乙醇汽油,有可能会影响乙酸乙酯的定量。从色谱图 A.4 可知,在色谱柱 1 上流出的时间有明显间隔,为使乙醇组分不进入色谱柱 2 影响乙酸乙酯的测定,可以增加一组阀切换操作,在乙醇色谱峰流出柱 1 之前的时间点,将电磁阀置于“关”状态,乙醇色谱峰完全流出色谱柱 1 的时间点,将电磁阀设定为“开”状态,这样可以使乙醇组分全部通过阻尼柱进入检测器 1,而不进入色谱柱 2,从而消除了对乙酸乙酯测定的干扰。图 A.5 为乙醇和乙酸乙酯的分离情况。其中图 A.5a) 为 5% 的乙醇和 5% 的乙酸乙酯的分离情况,图 A.5b) 为在 1.96 min 和 2.06 min 设定阀“关”和“开”,将 1.96 min~2.06 min 之间从色谱柱 1 流出的乙醇组分切割至阻尼柱时色谱柱 2 上

的分离情况,色谱柱 2 上乙酸乙酯出峰而乙醇不出峰,同时其他组分的测定不受干扰。

对于某些需要测定乙醇含量的情形,如果存在高含量乙酸乙酯的干扰,可以在乙酸乙酯在 DB-1 色谱柱流出的时间前和流出结束后的时间,增加一组电磁阀切换操作,消除乙酸乙酯对乙醇测定的干扰。



说明:

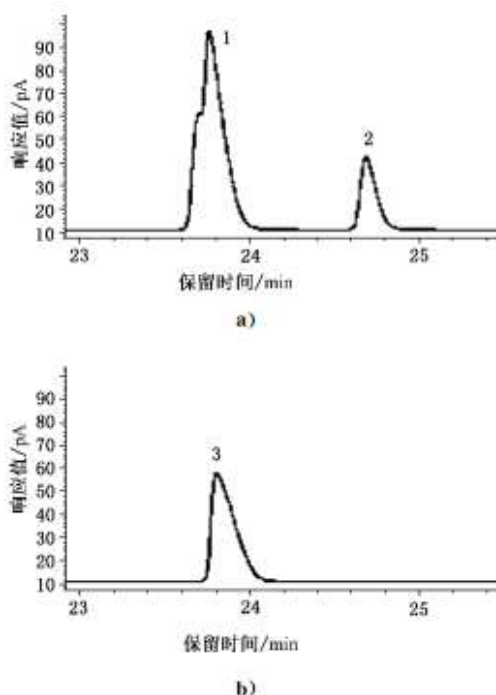
- 1——甲醇;
- 2——甲缩醛;
- 3——乙酸乙酯;
- 4——乙醇。

注: a); 0.1 min 阀开, 4.0 min 阀关; b); 0.1 min 阀开, 1.96 min 阀关, 2.06 min 阀开, 4.0 min 阀关。

图 A.5 乙酸乙酯测定干扰的消除

A.2.3 乙酸仲丁酯

在 OxyPLOT 或 Lowox 色谱柱上, 乙酸仲丁酯和 C4 醇出峰时间比较接近, 当 C4 醇含量很高时, 会使分离变差, 有可能造成乙酸仲丁酯与 C4 醇分离不完全, 影响定量, 如图 A.6a) 中所示。通过中心切割的方式, 进样后根据乙酸仲丁酯在柱 1 的出峰时间, 在乙酸仲丁酯从柱 1 流出前 (3.2 min) 将阀置于“开”状态, 在乙酸仲丁酯全部从柱 1 流出进入柱 2 后 (3.5 min), 将阀置于“关”状态, 使仅有乙酸仲丁酯进入色谱柱 2, 从而可以消除 C4 醇的干扰, 得到乙酸仲丁酯的实际色谱峰面积用于定量计算。分离谱图如图 A.6b) 所示。



说明:

1——乙酸仲丁酯+叔丁醇;

2——正丁醇;

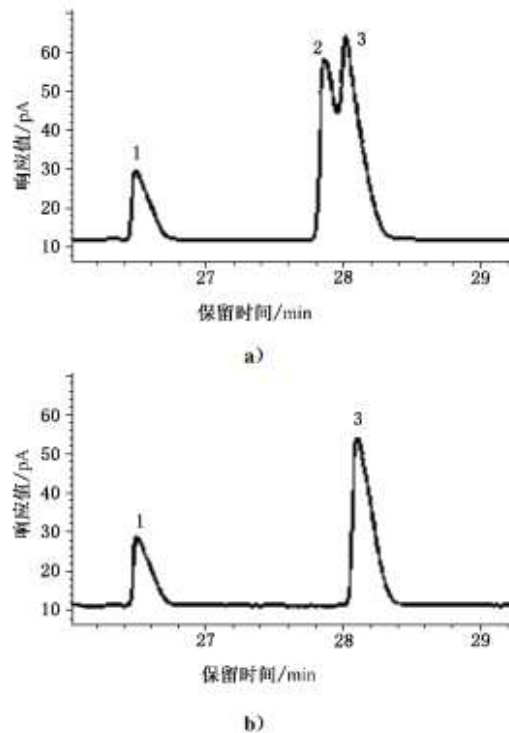
3——乙酸仲丁酯。

注: a): 0.1 min 阀开, 4.0 min 阀关; b): 3.1 min 阀开, 3.5 min 阀关。

图 A.6 乙酸仲丁酯测定干扰的消除

A.2.4 苯胺和 N-甲基苯胺

有些情况下, 苯胺和 N-甲基苯胺在色谱柱 2 上未达基线分离。需要确定峰的准确归属或精确的色谱峰面积时, 可以通过设定不同的切阀时间获得两者的精确的色谱峰面积。图 A.7 为不同切阀时间苯胺和 N-甲基苯胺的出峰情况。图 A.7a) 为 0.1 min 电磁阀置于“开”、11.0 min 电磁阀置于“关”时苯胺和 N-甲基苯胺在色谱柱 2 上的分离情况, 图 A.7b) 为 0.1 min 电磁阀置于“开”、8.0 min 电磁阀置于“关”时的情况, 此时苯胺进入色谱柱 2 出峰而 N-甲基苯胺未进入色谱柱 2, 可以得到苯胺的准确的色谱峰面积。



说明：
1——乙二醇二甲醚；
2——*N*-甲基苯胺；
3——苯胺。
注：a)：0.1 min 阀开，11.0 min 阀关；b)：0.1 min 阀开，8.0 min 阀关。

图 A.7 苯胺和 *N*-甲基苯胺不同的切阀时间在色谱柱 2 的出峰情况