

中华人民共和国国家标准

GB/T 33646—2017

车用汽油中酯类化合物的测定 气相色谱法

Determination of the ester 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

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。

本标准起草单位:深圳市计量质量检测研究院、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中海石油炼化有限责任公司、国家石油产品质量监督检验中心(沈阳)。

本标准主要起草人:赵彦、林浩学、王琳、徐董育、季明、张世元、黄伟林、欧阳克川、吕焕明、李冬。

引 言

酯类化合物可能会对汽车的运行安全或排放带来潜在的危害。本标准提供了一种采用气相色谱法测定车用汽油中酯类化合物的方法,可有效甄别车用汽油中酯类化合物的添加,方法具有检测限低、测定结果准确度高的特点。

车用汽油中酯类化合物的测定 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

本标准规定了车用汽油中酯类化合物(包括乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、碳酸二甲酯)的测定方法。

本标准适用于车用汽油,酯类化合物测定浓度为 50 mg/L~2 000 mg/L,超过此含量范围用本方法也可测定,但精密度未做考察。

本标准不适用于含醇汽油,某些醇类化合物(如甲醇、乙醇、叔戊醇和仲丁醇)和酮类化合物(如丙酮和丁酮)可能会对酯类化合物的测定产生干扰。

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 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)

GB/T 1885 石油计量表

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

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

酯类化合物 ester compounds

本标准中酯类化合物是指乙酸乙酯、乙酸仲丁酯和碳酸二甲酯。

4 方法概要

试样直接进入配置有串联双柱的气相色谱仪中进行测定。试样首先通过一个非极性固定相的色谱柱,组分依沸点顺序分离。待正辛烷流出后,反吹非极性柱,将沸点大于正辛烷的组分反吹出去。正辛烷、酯类化合物及轻组分随后通过一个强极性固定相的色谱柱对酯类化合物进行分离。流出的组分用热导检测器或氢离子火焰检测器检测,并用记录仪记录,测量峰面积,并采用外标法计算各组分的浓度。

5 试剂和材料

5.1 乙酸乙酯:纯度 99%以上。

5.2 乙酸仲丁酯:纯度 99%以上。

5.3 碳酸二甲酯:纯度 99%以上。

5.4 标准储备溶液的配制:分别称取 2.0 g(精确到 0.1 mg)乙酸乙酯(5.1)、乙酸仲丁酯(5.2)、碳酸二甲酯(5.3),置于 100 mL 容量瓶中,用异辛烷-二甲苯(体积比为 5:1)溶液定容,摇匀,备用。

5.5 标准工作溶液的配制:移取适量体积标准储备溶液(5.4),用异辛烷-二甲苯(体积比为 5:1)逐级稀释,配制成浓度范围为 50 mg/L~2 000 mg/L 的标准工作溶液,摇匀。标准工作溶液浓度应包含被测样品中酯类化合物的浓度,标准工作溶液系列应至少包含 5 个浓度等级。

5.6 正壬烷:分析纯。

5.7 正辛烷:分析纯。

5.8 异辛烷:分析纯。

5.9 二甲苯:分析纯。

5.10 压缩空气:提供阀动力,压力应满足阀切换动力要求(若装置有其他方式为阀提供动力此材料可不配置)。

注:如装置的检测器为其他类型,需按照仪器要求配制相应材料。例如,检测器为氢火焰检测器,需配制空气、氮气、氢气。

5.11 质量控制(QC)样品:用于监测方法的可靠性,通过对质量控制样品的分析,验证结果精度是否在方法的范围之内。质量控制样品可选取能代表被测样品特性的稳定的样品作为 QC 样品,可以由与被测化合物基体相近的车用汽油样品配置或购买得到,QC 样品要密封封装后低温下储存,并在储存期间保持不变,QC 样品按照第 10 章所描述的方法检查测试过程的有效性。

6 仪器设备

6.1 气相色谱仪:至少包括气化室、控温柱箱、阀切换装置、热导检测器(或氢离子火焰检测器)和色谱工作站,阀切换反吹系统见附录 A。

6.2 色谱柱包括以下两种类型:

a) 非极性固定相色谱柱:0.8 m×3.2 mm,内填有 Chromosorb W[含质量分数为 10%的二甲基聚硅氧烷(如 OV-101),180 μm~250 μm];

b) 强极性色谱柱:4.6 m×3.2 mm,内填有 Chromosorb P[含质量分数为 20%的 1,2,3-三(2-氰基乙氧基)丙烷(TCEP),150 μm~180 μm]。

6.3 进样装置:配 10 μL 进样针的自动或手动进样装置均可,建议采用自动进样装置。

6.4 电子天平:精确到 0.000 1 g。

6.5 容量瓶:100 mL。

6.6 样品瓶:使用上面有压盖或螺纹扣盖,且盖中有外层为聚四氟乙烯面的橡胶密封垫的玻璃小瓶。

6.7 移液管:0.5 mL,1.0 mL,2.0 mL,5.0 mL。

7 取样

7.1 应按照 GB/T 4756 或其他相当方法采样。

7.2 自实验室收到样品起,在完成任何子样品采样前,应将原始容器冷却到 0℃~5℃下保存。

7.3 如果必要,则转移冷却样品到压力密封容器中,并在 0℃~5℃ 储存,直到需要分析时。

8 试验步骤

8.1 气相色谱条件

使用的仪器不同,最佳分析条件也可能不同,因此不可能给出气相色谱分析的通用参数。设定的参数应保证被测组分得到有效分离和测定。附录 A 中给出的参数经证明是可行的。

8.2 进样

直接取约 1.5 mL 样品于 2.0 mL 样品瓶(6.6)中,手动或者采用自动进样器进 1.0 μ L 试样于气相色谱仪中(6.1),按照优化的方法条件进行色谱分析。

若样品中酯类化合物含量超过第 1 章所规定的测试范围,需对样品进行适量稀释(如体积比为 5:1 的异辛烷-二甲苯溶液)。

8.3 定性分析

在相同仪器分析条件下测定标准工作溶液(5.5)和试样,根据酯类化合物色谱峰的保留时间进行定性。三种酯类化合物的参考保留时间参见附录 B。

8.4 定量分析

用系列标准工作溶液分别进样仪器测定,以标准工作溶液的浓度为横坐标,峰面积为纵坐标做图,得到标准工作曲线回归方程,线性相关系数 r 不小于 0.995。将试样中酯类化合物的峰面积代入标准工作曲线,计算出试样中酯类化合物的浓度。

9 结果计算

9.1 根据标准工作曲线计算出各酯类化合物的浓度 c_i ,并将其代入式(1),即得到试样中各酯类化合物的浓度 c 。

$$c = c_i \times K \quad \text{.....(1)}$$

式中:

c ——试样中各酯类化合物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c_i ——标准工作曲线中读出的酯类化合物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

K ——试样稀释倍数;通常 $K=1$ (见 8.2),若试样经稀释(见 8.2),则 K 为稀释的体积倍数。

9.2 如果结果要求以质量分数为单位,按式(2)进行换算:

$$w = \frac{c}{10 \times \rho} \quad \text{.....(2)}$$

式中:

w ——试样中各种酯类化合物的质量分数,%;

c ——试样中各种酯类化合物的浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ ——按 GB/T 1884、GB/T 1885 或 SH/T 0604 测定得到的试样密度,单位为千克每立方米(kg/m^3)。

9.3 报告酯类化合物的浓度 c ,结果精确至 1 mg/L。报告酯类化合物的质量百分浓度 $w(\%)$,结果精确至 0.000 1%(质量分数)。

10 精密度

10.1 概述

根据 GB/T 6683 统计方法,本标准的精密度是根据 5 家协作实验室,10 个不同汽油样品,酯类化合物浓度在 50 mg/L~2 000 mg/L 范围内的测试结果统计给出的,表 1 中列举了公式计算的精密度值。

10.2 重复性(95%置信水平)

同一操作者,使用同一台仪器,在相同的测试条件下,正确的按照标准操作,对同一试样两次测定结果的差值不应超过表 1 中重复性限(r)。

10.3 再现性(95%置信水平)

由不同的操作者,使用不同仪器,在不同的实验室,正确的按照标准操作,对同一试样得到的两个单一和独立的测定结果的差值不应超过表 1 中再现性限(R)。

表 1 重复性限和再现性限

组分	重复性限(r)/(mg/L)	再现性限(R)/(mg/L)
乙酸乙酯	$1.753X^{0.394}$	$3.514X^{0.389}$
乙酸仲丁酯	$6.440X^{0.187}$	$18.038X^{0.137}$
碳酸二甲酯	$5.828X^{0.229}$	$9.836X^{0.237}$
注: X 为两个结果的算术平均值。		

11 质量保证和控制

通过分析 QC 样品以确保仪器状态正常或检测过程无误,每次开机应新建标准工作曲线,且运行 20 个样品后验证一次标准工作曲线或分析 QC 样品。取中间校正浓度重新校正标准工作曲线,线性相关系数满足要求,则标准工作曲线验证通过,否则应确定误差来源,并对方法操作和仪器状态进行必要检查。测定结果与 QC 样品的参比值之差应小于方法再现性要求,否则应确定误差源,并对方法操作和仪器状态进行必要检查。如果实验室已经建立 QC 或质量保证(QA)协议,则在确认测试结果可靠性时可以使用。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 试样描述;
- b) 使用的标准;
- c) 试验结果(见 9.3);
- d) 与规定的分析步骤的差异;
- e) 在试验中观察到的异常现象;
- f) 试验日期。

附录 A

(规范性附录)

阀反吹系统的建立及仪器参数

A.1 阀反吹柱系统的建立

A.1.1 将阀调整到正吹位置(图 A.1 中 1),调节流量控制阀 A 使流量达到表 A.1 流量设定值。测量检测器出口样品侧的流量。

A.1.2 将阀调整到反吹位置(图 A.1 中 2),测量检测器出口样品侧的流量。如果和表 A.1 比较流量发生了变化,调节流量控制阀 B,使流量变化在 $\pm 1 \text{ mL/min}$ 以内。

A.1.3 将阀从正吹到反吹位置切换几次,并观察基线,阀切换最初带来的压力的变化,应不会产生基线的变动和漂移。如果基线变动,轻微调节流量控制阀 B,使基线平稳。

A.2 反吹时间的确定

准备含正辛烷体积比为 5%的正壬烷溶液。在正吹状态下向系统注入 $1 \mu\text{L}$ 的此溶液。记录色谱图直到正壬烷流出,记录笔回到基线。测量从进样直到记录笔回到正辛烷和正壬烷峰之间的基线的时间,以秒为单位。此时,正辛烷已全部流出,而正壬烷没有。此测定时间的一半可近似作为“反吹时间”,并应在 $30 \text{ s} \sim 60 \text{ s}$ 之间微调。重复包括进样在内的上述操作,按以上确定的“反吹时间”切换至反吹状态。如此得到的正辛烷的色谱图中正壬烷峰应很小或看不到。如果有必要,可做进一步实验,调节“反吹时间”,直到全部正辛烷出峰,只有很少或没有正壬烷的峰。这样得到的实际阀操作的“反吹时间”,要求应用于后续所有的校准和分析中。

A.3 仪器条件参数

使用的仪器不同,最佳分析条件也可能不同,因此不可能给出气相色谱分析的通用参数。设定的参数应保证被测组分得到有效分离和测定。表 A.1 中的仪器参数经证明是可行的。

表 A.1 仪器操作条件

项目	条件
载气(氮气,纯度 $>99.999\%$)流量	20 mL/min
进样口温度	$250 \text{ }^{\circ}\text{C}$
色谱柱温度	$110 \text{ }^{\circ}\text{C}$
阀切换时间(打开时间)	2.5 min
阀切换时间(关闭时间)	20 min
进样体积	$1 \mu\text{L}$
检测器温度(TCD 检测器)	$200 \text{ }^{\circ}\text{C}$
非极性色谱柱	见 6.2
极性色谱柱	见 6.2

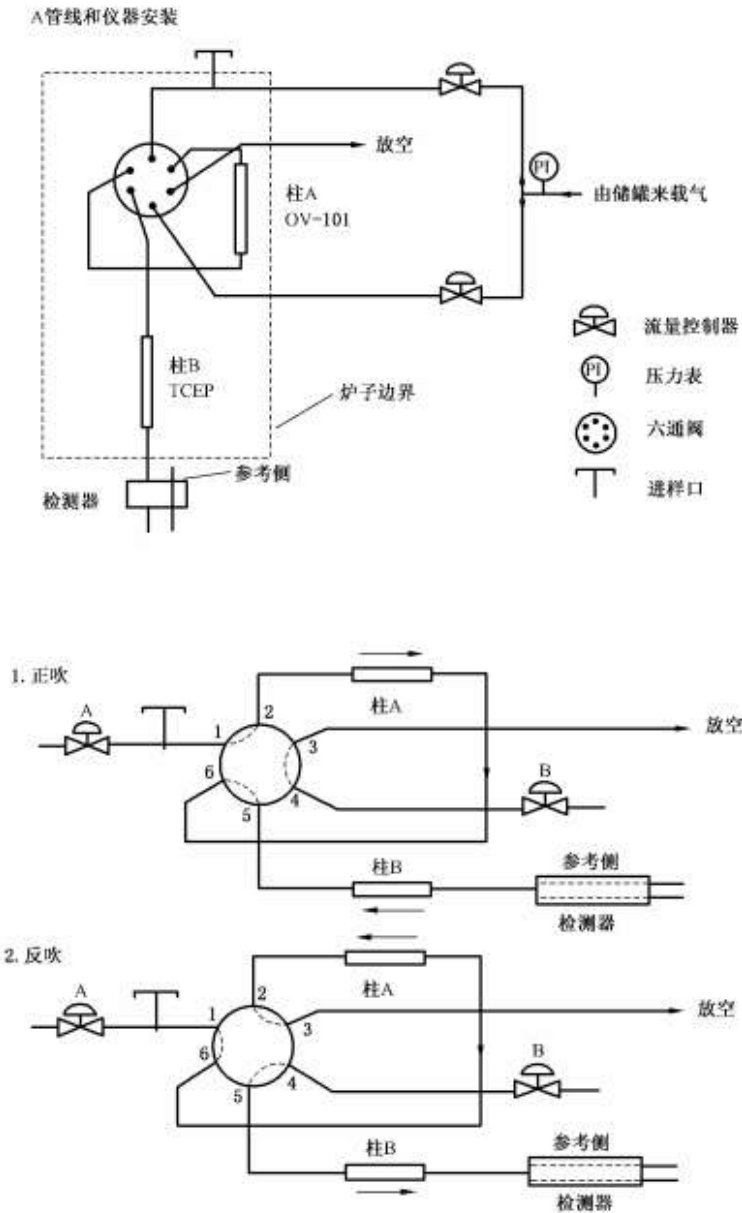


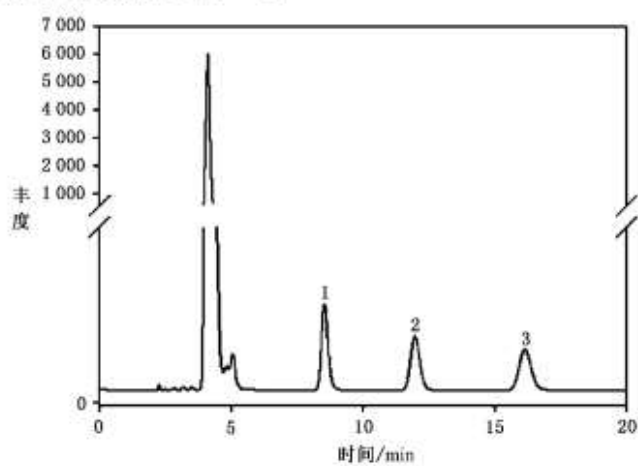
图 A.1 色谱仪阀切换系统

附录 B

(资料性附录)

车用汽油中酯类化合物的色谱图

车用汽油中酯类化合物的色谱图见图 B.1。



说明:

1——乙酸乙酯:8.527 min;

2——乙酸仲丁酯:11.977 min;

3——碳酸二甲酯:16.147 min。

图 B.1 车用汽油中酯类化合物的色谱图