

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/T 2652—2015

车用汽油中酯类化合物的测定 气相色谱法

2015-03-27 发布

2015-03-30 实施

山东省质量技术监督局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省质量技术监督局提出。

本标准起草单位：山东省产品质量检验研究院、东营市产品质量监督检验所、中国石化销售有限公司山东石油分公司。

本标准主要起草人：杜伯会、郑金凤、宋志龙、魏衍斌、王萌、董海龙。

车用汽油中酯类化合物的测定 气相色谱法

警告：本标准可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备，但是并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此，使用者在应用本标准前应建立适当的安全和防护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了采用气相色谱法测定车用汽油中的酯类化合物的方法。所测定的特殊组分是：乙酸乙酯、乙酸仲丁酯及碳酸二甲酯。

本标准适用于车用汽油中酯类化合物的测定。单一酯类化合物的检出限为0.05 %（质量分数）。

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，仅所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

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

乙酸乙酯（分子式： $C_4H_8O_2$ ）、乙酸仲丁酯（分子式： $C_8H_{16}O_2$ ）和碳酸二甲酯（分子式： $C_3H_6O_3$ ）三种化合物。

3.2

1, 2, 3-三-(2-氰基乙氧基)丙烷

一种气相色谱固定液。

4 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

TCEP：1, 2, 3-三-(2-氰基乙氧基)丙烷

5 方法概要

试样直接进入配置有串联双柱及一个柱切换阀的气相色谱仪中进行测定。试样首先通过一个装填有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色谱柱对酯类化合物进行分离。流出的组分用火焰离子化检测器（FID）检测，并采用外标法计算各组分的浓度。

6 试剂

- 6.1 乙酸乙酯：纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 6.2 乙酸仲丁酯：纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 6.3 碳酸二甲酯：纯度 $\geq 99.0\%$ 。
- 6.4 正壬烷，分析纯。
- 6.5 正辛烷，分析纯。
- 6.6 异辛烷，分析纯。

7 仪器

- 7.1 气相色谱仪，配有火焰离子化检测器（FID），分流/不分流进样口，阀切换装置，阀切换反吹系统见附录 A。
- 7.2 电子天平：精度 0.1 mg。

8 取样

- 8.1 按照 GB/T 4756 进行。
- 8.2 自实验室收到样品起，在完成任何子样品取样前，应将盛装原始样品的容器冷却到 0℃~5℃下保存。
- 8.3 如果必要，转移冷却样品到压力密封容器中，并在 0℃~5℃储藏，直到需要进行分析时。

9 准备工作

9.1 气相色谱条件

凡是能分离乙酸乙酯、乙酸仲丁酯、碳酸二甲酯的任何气相色谱系统均可用于此分析。下列给出的参数证明是可行的。

- 非极性固定相色谱柱（预柱）：1.0 m \times 3.2 mm，内填有 Chromosorb W（含 10%（质量分数）的二甲基聚硅氧烷（如 OV-101），60 目~80 目）或相当者；
- 强极性色谱柱（分析柱）：5 m \times 3.0 mm，内填有 Chromosorb P（含 20%（质量分数）TCEP，80 目~100 目）或相当者；
- 色谱柱温度：100℃，阀切换时间：2.7 min，打开；20 min，关闭；
- 进样口温度：200℃，检测器温度：200℃，进样体积：1 μ L。

9.2 校正标样的制备

按照试剂挥发性，由低到高的次序精确称量（精确至0.1 mg）和混合的原则配制多组分的酯类化合物标样。每个酯类化合物于10 mL容量瓶中，用异辛烷（5.6）定容至刻度，配制不同浓度范围的标样。对于每个酯类化合物，至少配制5种校正标样来覆盖样品中酯类化合物的浓度范围。

10 试验步骤

10.1 定量分析

运行校正标样并建立各个酯类化合物的校正曲线，以峰面积为因变量，以标样的浓度为自变量，做图，得到标准曲线回归方程。

10.2 测定

直接取约1.5 mL样品于2.0 mL色谱瓶中，手动或者采用自动进样器进1.0 μL样品于气相色谱仪中，按照优化的方法条件进行色谱分析。将样品中每个酯类化合物的峰面积代入标准曲线，计算出酯类化合物的浓度。

注：若样品中酯类化合物含量超过本标准测试范围，需对样品进行适量稀释。

11 结果计算

11.1 每个酯类化合物的质量分数

11.1.1 根据标准曲线计算出各酯类化合物的浓度 C_i （质量分数），并将其代入式（1），即得到每个酯类化合物的质量分数 ω_i ：

$$\omega_i = C_i \times K \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω_i ——样品中每个酯类化合物的质量分数，%；

C_i ——标准曲线中读出的每个酯类化合物的质量分数，%；

K ——样品稀释因子。

11.1.2 取平行测定结果的算术平均值为测定结果。结果保留至小数点后2位。

11.2 酯类化合物的总质量分数

酯类化合物的总质量分数 ω ，按式（2）计算：

$$\omega = \sum \omega_i \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ω ——样品中酯类化合物的总质量分数，%；

ω_i ——样品中每个酯类化合物的质量分数，%。

12 结果报告

报告车用汽油中酯类化合物的质量分数，精确至0.01%；每个酯类化合物的质量分数不大于0.05%时，可不计入酯类化合物的总质量分数。

13 精密度

13.1 重复性

由同一操作者，用相同的仪器对同一试验材料，在恒定的操作条件下，按照规定的正确方法操作，所得两次重复试验结果的相对标准偏差不得超过10%。

13.2 再现性

由不同操作者在不同的实验室，对同一试验材料进行试验，所得两个独立的试验结果的相对标准偏差不得超过20%。

附录 A

(资料性附录)

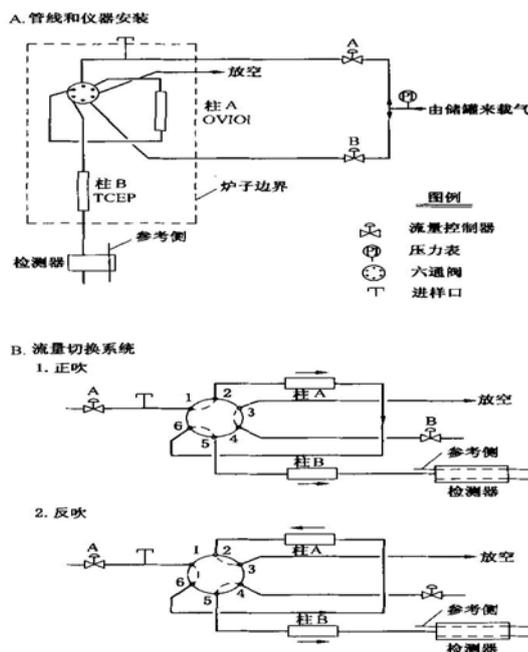
仪器配置及条件的建立

A.1 阀反吹柱系统的建立(见图A.1)

A.1.1 将阀调整到正吹位置(图A.1中B1),调节流量控制阀A使流量达到节流量设定值。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B2),测量检测器出口样品侧的流量。如果流量发生了变化,调节流量控制阀B,以获得正确值(流量变化应在 ± 1 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,应该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(连续漂移表明系统内某些地方存在泄漏)。



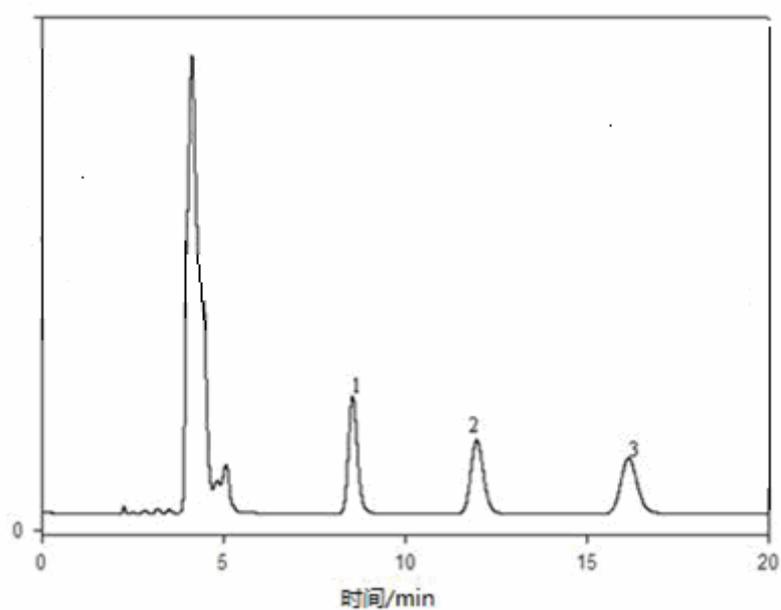
图A.1 色谱仪阀切换系统

A.2 反吹时间的确定

每个柱系统的反吹时间是不同的,因此必须按以下方法确定适当的值。准备含5%(体积分数)正辛烷的正壬烷溶液。在正吹状态下向系统注入1 μ 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 s~60 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”，必须用于后续所有的校准和分析中。

附录 B
(资料性附录)
车用汽油中酯类化合物的典型色谱图



- 1-乙酸乙酯相对保留时间：8.214 min；
2-乙酸仲丁酯相对保留时间：11.758 min；
3-碳酸二甲酯相对保留时间：16.015 min。

图A.2 车用汽油中酯类化合物的色谱图