

文章编号: 1000-5862(2014)03-0308-03

气相色谱外标法测定低浓度汽油抗爆剂 MMT 的含量

林春花, 刘德永, 许招会, 廖维林*

(江西师范大学化工研究开发中心 江西 南昌 330027)

摘要: 建立气相色谱外标法测定低浓度汽油抗爆剂甲基环戊二烯三羰基锰(MMT)的含量。采用 OV-401 毛细管柱(30 m×0.25 mm φ, 25 μm); 载气: 氮气; FID 检测器; 检测器温度 350 °C, 进样口温度 250 °C, 分流比 50:1, 程序升温。采用外标法测定低浓度汽油抗爆剂 MMT 的含量, 在 1.029~40.192 mg·mL⁻¹ 范围内, 浓度与峰面积呈良好的线性关系($r=0.99944$), 平均回收率为 99.78%, 检出限为 0.001 mg·mL⁻¹, 相对标准偏差小于 2.0%。所建立的外标法简便可行、重现性好, 可用于低质量浓度 MMT 含量的测定, 能满足科学研究和工业生产的需要。

关键词: 气相色谱; 外标法; 汽油抗爆剂; 低质量浓度 MMT; 含量测定

中图分类号: TE 626

文献标志码: A

0 引言

MMT 是一种品质优异的抗爆剂, 分子式为 $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$, 中文名为甲基环戊二烯三羰基锰。在汽油中合理添加 MMT 抗爆剂, 可以提高汽油的辛烷值, 使车用汽油的指标完全达到国家标准要求^[1-2]。锰作为重金属元素, 或多或少地会对环境造成负面影响^[3]。GB 17930—2006《车用汽油》标准规定: 存在形式为甲基环戊二烯三羰基锰(MMT), 限量“不大于 0.016 g Mn/L 汽油”^[4]。因此, MMT 质量百分比含量的直接测定或是添加了 MMT 后的汽油中 Mn 含量的间接测定, 都具有非常重要的指导意义和现实意义。

目前, 添加 MMT 后汽油中 Mn 含量的检测方法, 国内检测依据是 SH/T 0711—2002《汽油中锰含量测定法(原子吸收光谱法)》^[5], 与美国的检测标准差异不大^[6]。此法一般被炼油厂等石油加工企业采用, 测定值经换算后可以推断 MMT 的质量百分比含量是否与生产厂家标识的相吻合。生产厂家检测 MMT 的含量方法主要有化学滴定法和气相色谱法。化学滴定法检测依据主要是参考美国乙基公司的企业标准 AAM 5271—2001《用滴定法确定锰的有机化合物中的锰的含量》。而气相色谱法没有建立统一的检测依据, 见诸报道的有气相色谱质谱联用(GC-MS)技术^[7-8], 主要分析汽油中所有添加剂的组分和含量, 也并不是单一地分析 MMT 含量。对于 MMT 含量高于 96% 的检测方法, 可以采取直接进

样, 用面积归一法定量, 准确度较高; 而对于 MMT 含量低于 80% 的汽油抗爆剂来说, 没有统一的较为精确的检测方法^[9]。其中有 1 篇国家专利^[9]使用 GC 内标法(二茂铁为内标)测定 MMT 的含量。比较而言, 滴定法耗时, 前处理程序复杂, 所用试剂有溴和氯仿等, 对分析人员有较大的危害; 气相色谱内标法的溶液制备过程较为繁琐, 分析时间较长。由于使用自动进样器, 笔者尝试外标法, 并建立了简便快速的 GC 外标法对 MMT 进行了含量测定, 方法专属性强、重复性好、准确度高、耗时短, 可满足科学研究和工业生产的需要。

1 仪器和试剂

GC2010 型气相色谱仪(日本岛津公司); AOC-20i 型自动进样(日本岛津公司); Sepu3010 工作站(美国惠普公司); SGH-500 氢气发生器和 SGK-5LB 型低噪音空气泵(北京精华苑科技有限公司); MMT 对照品(批号 M-99, 含量 ≥ 99.5%) 和供试品(批号为 M-10、M-20、M-60、M-80) 均由江西西林科技股份有限公司提供; 特制助剂壬烷(工业级)。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱: OV-401 石英毛细管柱(30 m ×

收稿日期: 2013-12-20

基金项目: 江西科技国际合作课题(kj082563)和江西省研究生创新专项基金(YC10A051)资助项目。

通信作者: 廖维林(1963-), 男, 江西抚州人, 教授, 博士生导师, 主要从事精细化学品及糖化学的研究。

0.25 mm × 0.25 μm); 程序升温: 柱温起始温度 100 °C, 以 5 °C · min⁻¹ 速率升到 250 °C 保持 20 min; 检测器温度 350 °C; 汽化室温度 250 °C; 进样量 1 μL; 载气为高纯氮, 流速为 1 mL · min⁻¹; 分流比 50:1; 衰减 11.

2.2 溶液的制备

2.2.1 对照品溶液 称取 MMT 对照品 1.004 8 g, 置于 10 mL 棕色容量瓶中, 加正壬烷溶解并稀释至刻度, 摇匀, 制成每 1 mL 约含 100 mg 的对照品储备液.

2.2.2 供试品溶液 称取 MMT 供试品 (4 个批号), 分别置于棕色容量瓶中, 加正壬烷稀释至刻度, 摇匀, 制成每 1 mL 约含 20 mg 的溶液, 每个批号样品平行制备 2 份供试品溶液.

2.2.3 空白对照 4 个批号的 MMT 均由高浓度的 MMT 加入特制助剂正壬烷调配而成. 取特制助剂作为溶剂空白对照. 自动进样器分别取上述 3 种溶液各 1 μL, 按本文 2.1 节的色谱条件测定, 记录色谱图, 如图 1 所示.

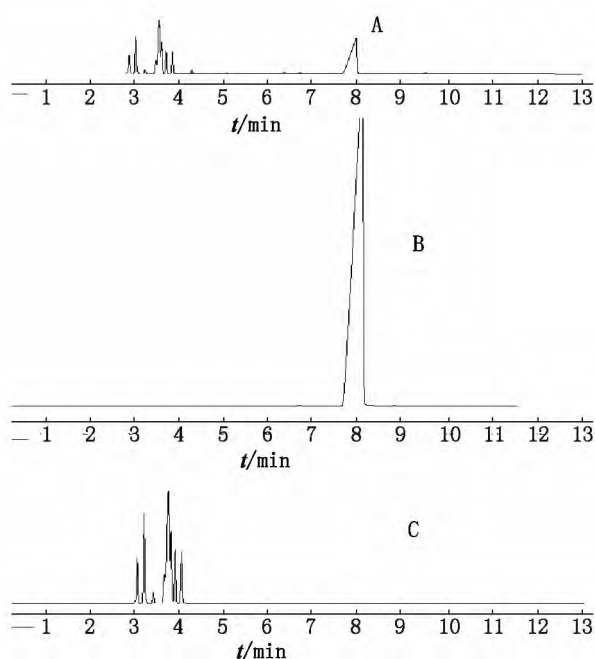


图1 MMT 供试品 (A)、MMT 对照品 (B) 和空白对照 (C) 的气相色谱图

2.3 线性试验

量取本文 2.2.1 节对照品储备液适量, 倍比稀释, 依次制成 40.192 0, 16.077 0, 6.431 0, 2.572 3, 1.028 9 mg · mL⁻¹ 的溶液, 在上述色谱条件进行试验, 以峰面积对质量浓度进行线性回归, 得到线性回归方程为 $y = 3.077 \times 10^4 x + 197.5$, 相关系数 $r = 0.999 44$. 检测限按信噪比为 3 计算, 可达 0.001 mg ·

mL⁻¹.

2.4 精密度试验

2.4.1 系统精密度试验 取 MMT 的对照品溶液和供试品溶液各 1 份, 连续进样 5 次, 计算相对标准偏差. 2 份溶液的峰面积的相对标准偏差分别为 0.45% 和 0.35%, 说明仪器的精密度良好.

2.4.2 方法精密度试验 取批号 M-80 的 MMT 样品用正壬烷溶解后配成 5 份供试品溶液, 按上述方法进行试验, 测定含量并计算相对标准偏差, 其平均值为 0.58%. 结果表明本方法的精密度良好.

2.5 溶液的稳定性试验

取 MMT 的对照品溶液和供试品溶液, 分别在 1/2, 1, 5, 12 和 24 h 分别进样, 计算其峰面积的相对标准偏差, 分别为 0.85% 和 0.80%, 结果表明溶液在 24 h 内稳定, 稳定性较好.

2.6 回收率试验

称取批号 M-99 的 MMT 标样 3 份, 加入到正壬烷溶剂中并计重, 依次配成 90%, 50% 和 10% 的高中低 3 个质量浓度, 按本文 2.1 节色谱条件进行测定, 每个添加水平做 6 个平行试验, 计算出 MMT 的平均回收率为 99.78% ($n = 6$), $RSD = 0.6\%$. 结果表明本方法回收率较好、准确度较高.

2.7 样品测定

取本文 2.2.2 节中的供试品溶液, 共 4 批样品, 每批平行制备 2 份, 按本文 2.1 节方法试验, 以外标法计算含量. 结果批号为 M-10、M-20、M-60、M-80 中的 MMT 含量百分比 ($n = 2$) 分别为 10.11%、20.10%、59.98% 和 79.89%.

3 讨论

3.1 外标物的选择

MMT 为清亮浅黄色液体, 但遇光易发生降解反应^[4], 容易变黑. 因此, 高纯 MMT 作为外标物试验时, 一定要用棕色瓶避光保存, 否则颜色变黑后就不能作为外标物进行测定.

3.2 方法的改进

目前已知的 MMT 含量测定方法多为气相色谱法, 已公布的国家专利^[3]采用气相色谱内标法 (以二茂铁为内标) 进行试验, 该过程中溶液配制较为繁琐. 而本方法采用外标法, 简化了试验过程, 经对

2 种试验方法进行对比,检测结果基本一致,说明本方法是可行的。

3.3 样品含量

用本方法测定 MMT 含量,同出厂标示的含量——配位滴定法测定的 Mn 含量^[10],经换算基本吻合。本试验建立的方法操作简便、重复性好、结果准确,减少了人为注样过程引起的误差,适用于低质量浓度 MMT 的含量检测。

4 参考文献

- [1] 袁晓东. 羧酸铜作为汽油抗爆剂的研究 [J]. 炼油设计, 2001, 31(2): 44-45.
- [2] 王炳根. 羰基物代替四乙基铅提高汽油辛烷值 [J]. 四川有色金属, 1999(4): 40-46.
- [3] 章文. MMT 用作汽油抗爆剂的是与非 [J]. 石油商计, 2005, 23(4): 78-79.
- [4] 杜学春. 汽油中锰添加剂的研究进展 [J]. 科学与财富, 2010(1): 189.
- [5] 王海青. 车用汽油锰检测技术研究 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2011(7): 118-119.
- [6] Ethyl Corp. Standard test method for managanese in gasoline by atomic absorption spectroscopy [S]. ASTM D3831-01. 2006-6.
- [7] 刘丽云, 秦梅. 气相色谱/质谱法剖析抗爆剂组分 [J]. 曲靖师范大学学报: 自然科学版, 2003, 29(1): 76-78.
- [8] 潘虹, 郑永杰. 汽油辛烷值促进剂的有效成分研究 [J]. 高师理科学刊, 2009, 29(6): 57-59.
- [9] 胡计华, 胡幼元. 气相色谱内标法测定低浓度甲基环戊二烯三羰基锰的方法. 中国, 101581708A [P]. 2009-11-18.
- [10] 林春花, 刘德永, 廖维林. 配位滴定法测定汽油抗爆剂 MMT 中的 Mn 含量 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(5): 539-541.

GC with External Standard Method Determination of Low Concentration MMT Used for Gasoline Anti-Detonator

LIN Chun-hua, LIU De-yong, XU Zhao-hui, LIAO Wei-lin*

(Chemical Research and Development Center, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China)

Abstract: To establish HPLC with external standard method for determination of low concentration MMT used for anti-detonator. OV-101(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) capillary column was used with nitrogen as carrier gas and FID as detector. The column temperature rise programming with split ratio of 50:1. The detector temperature was 350 °C, and the sample injection temperature was 250 °C. The linear range method was 1.029-40.192 mg·mL⁻¹ ($r=0.99944$), which showed good linearity and the average recovery was 99.78% with the relative standard deviation(RSD) lower than 2.0%. This method is convenient, reliable and reproducible so that it can be used to determine the low concentration MMT and to meet the needs of scientific research and industrial production.

Key words: GC; external standard method; low concentration MMT; assay

(责任编辑: 刘显亮)