

# 汽油中 MTBE 的傅里叶红外光谱分析方法研究

冯书香 魏秀丽 高闽光\* 焦洋 金岭 程巳阳 陈芬芬

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室,安徽合肥 230031)

**摘要:** 傅里叶红外光谱技术由于检测限低、灵敏度高、快速测定、选择性好等优点,被广泛应用于油品质量检测中。本文利用该方法研究了 MTBE 的红外光谱特性,在校正集浓度范围(0.6%~20%)内,浓度与吸光度呈现较好的线性关系,其线性相关系数为 0.999 27,检测限为 0.12%,并结合经典最小二乘法预测了汽油样品中 MTBE 的含量,结果显示,该方法准确、方便,能够满足汽油中 MTBE 含量快速检测的要求。

**关键词:** MTBE; 红外光谱; 汽油

中图分类号: O433.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2013)06-0143-03

## Determination of MTBE in gasoline by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

FENG Shu-xiang, WEI Xiu-li, GAO Min-guan\*, JIAO Yang, JIN Ling, CHENG Si-yang, CHEN Fen-fen

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Due to the low limit of detection, high sensitivity, rapid determination and good selectivity, Fourier Transform Infrared Spectroscopy technology is widely used in the detection of oil quality. The characteristics of infrared spectrum of MTBE are investigated by this method. The intensity of the spectrum has a good linear relationship with the concentration when the solution concentration is between 0.6% and 20% in the calibration set. The linear correlation coefficient is 0.999 27 and the detection limit is 0.12%. The content of MTBE in the gasoline is calculated using the established calibration curve and the classic method of least squares. The result shows that this method is accurate, convenient and applicable to the rapid determination of MTBE in the gasoline.

**Key words:** MTBE; Infrared spectrum; gasoline

汽车工业发展状况已成为衡量一个国家发展程度的标志。随着汽车产量和保有量的逐年增长,能源和环境问题也越来越突出。随着汽油市场的开放,汽油的进货渠道不同,由于添加剂剂量控制不准确造成不同厂家、不同批次成品油性能上的质量有所不同<sup>[1]</sup>,不符合国家标准的汽油不仅影响消费者的利益,也会对环境造成负面影响<sup>[2]</sup>。

出于环保和改善汽油品质的要求,油品添加剂分析对于加强质量管理,了解产品的性质及新产品的研制开发都具有重要意义。目前国内外对汽油燃料油生产和销售中添加的醇类、醚类化合物的含量也做了严格的限制,为此国外建立了 ASTM D4815 气相色谱法检测汽油中的甲基叔丁基醚(MTBE)等的含量,我国也建立了行业标准 SH/T0663《汽油中某些醇类和醚类测定法——气相色谱法》。然而气相色谱法在样品分析前需要对样品进行预处理(先用水或者乙二醇提取),还需要复杂的柱切换及反吹系统<sup>[3]</sup>,而且仪器价格昂贵,维护成本高,检测分析单个样品所用的时间长,不能满足质检领域现场快速性的要求<sup>[4]</sup>。

傅里叶红外光谱法由于其无需样品预处理,测量速度快、精度高、分辨率高、测定波段宽等特点,在预防医学<sup>[5]</sup>、环保<sup>[6]</sup>等领域得到了广泛应用。傅里叶红外法快速检测石油产品性能也是近年来新兴的一种检测技术<sup>[7]</sup>,其可以快速有效的实现汽油中单组份含氧添加剂 MTBE 的定性、定量分析,从而实现汽油中 MTBE 含量的精确、快速测量和质量监控。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及参数设置

BRUKER TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪,液体样品池,液氮制冷 MCT 探测器,分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$ ,探测波段为  $500\sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$ ,光阑为 0.5 mm,扫描次数为 32 次。

### 1.2 样品制备

试剂: MTBE、甲醇、乙醇、正己烷均为市售色谱纯;汽油样品。

校正集标准样品的配置:以正己烷为溶剂,分别配置 MTBE 质量分数为 0.6%、2%、5%、8%、10%、12%、15%、18%、20% 的标准样品。

收稿日期: 2013-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(2012BAJ24B02-5)

作者简介: 冯书香(1986-),女,硕士生, sxfg@ aiofm. ac. cn; 高闽光(1962-),男,博士,研究员,研究方向为红外光谱探测与解析, mggao@ aiofm. ac. cn; 魏秀丽(1978-),女,硕士,助理研究员,通讯联系人, xlwei@ aiofm. ac. cn。

预测集样品:用正己烷配置一定质量分数的甲醇、乙醇和异丙醇溶液;用正己烷稀释汽油样品,稀释比例分别为 10%、20%、30%;用天津汽油调整不同浓度的样品 6 个。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MTBE 的吸收截面图

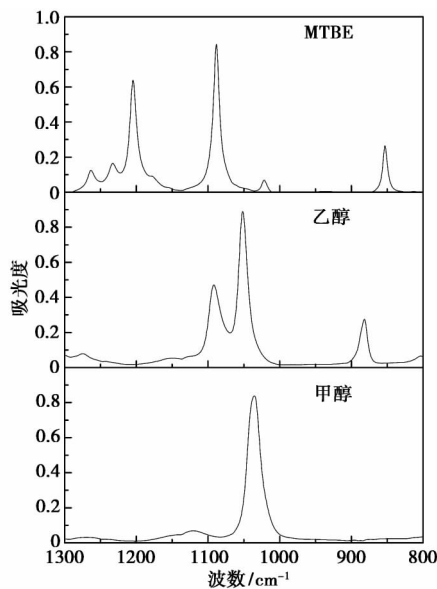


图 1 MTBE、甲醇、乙醇的标准吸收截面图

汽油中常用的含氧添加剂 MTBE、甲醇、乙醇的吸收截面图如图 1 所示。由红外光谱知识可知,醚类化合物的 C—O 伸缩振动位于  $1\ 087\ \text{cm}^{-1}$  处,可以作为分析峰,另外由于 MTBE 的分子中含 2 个 C—O—C 基团,由于振动耦合,从而出现了  $1\ 204\ \text{cm}^{-1}$  和  $852\ \text{cm}^{-1}$  的吸收谱带。然而,  $1\ 091\ \text{cm}^{-1}$  处乙醇的吸收谱带可能会干扰  $1\ 087\ \text{cm}^{-1}$  处 MTBE 的定量计算,MTBE  $1\ 204\ \text{cm}^{-1}$  也可以选择作为分析的谱带,笔者选择  $1\ 204\ \text{cm}^{-1}$  的吸收带作为分析谱带。

### 2.2 标准曲线及检测限

选择 MTBE 标准溶液的质量分数范围为 0 ~ 20%, 满足朗伯比尔定律低质量分数的条件,选取该物质红外吸收峰的吸光度对 9 个标准样品浓度进行线性最小二乘拟合,拟合的基线范围为  $1\ 223\ \sim$

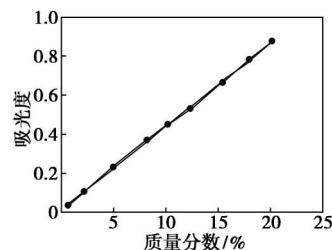


图 2 MTBE  $1\ 204\ \text{cm}^{-1}$  处特征峰建立的校正曲线

(上接第 142 页)

[11] Mühlen C V, Eniz C, Oliveira D *et al.* Characterization of nitrogen-containing compounds in heavy gas oil petroleum fractions using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24: 3572 – 3580.

[12] Oliveira E C, Campos M C V, Lopes A S *et al.* Ion-exchange resins in the isolation of nitrogen compounds from petroleum residues [J]. *J Chromatogr A* 2004, 1027: 171 – 176.

[13] Shi Q, Zhao S, Xu Z *et al.* Distribution of acids and neutral nitrogen compounds in a chinese crude oil and its fractions: characterized by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 4 (7): 4005 – 4011.

[14] Fafet A, Kergall F, Da Silva M *et al.* Characterization of acidic compounds in biodegraded oils [J]. *Org Geochem*, 2008, 39: 1235 – 1242.

[15] Barrow M P, Witt M, Headley J V *et al.* Athabasca oil sands process water: characterization by atmospheric pressure photoionization and electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Anal Chem* 2010, 82: 3727 – 3735.

[16] Qian K, Edwards K E, Dechert G J *et al.* Measurement of total acid number (TAN) and TAN boiling point distribution in petroleum products by electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry* 2008, 80(3): 849 – 855.

[17] Smith D F, Schaub T M, Kim S *et al.* Characterization of acidic

species in athabasca bitumen and bitumen heavy vacuum gas oil by negative-ion ESI FT-ICR MS with and without acid-ion exchange resin prefractionation [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(4): 2372 – 2378.

[18] Maryutina T A, Soin A V. Novel approach to the elemental analysis of crude and diesel oil [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(14): 896 – 5901.

[19] Qian K, Mennito A S, Edwards K E *et al.* Rapid commu [J]. *Mass Spectrom* 2008, 22: 2153 – 2160.

[20] Qian K, Edwards K E, Mennito A S *et al.* Enrichment, resolution, and identification of nickel porphyrins in petroleum asphaltene by cyclograph separation and atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry* 2009, 82(1): 413 – 419.

[21] Mckenna A M, Purcell J M, Rodgers R P *et al.* Identification of vanadyl porphyrins in a heavy crude oil and raw asphaltene by atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(4): 2122 – 2128.

[22] Smith D F, Klein G C, Yen A T *et al.* Crude oil polar chemical composition derived from FT-ICR mass spectrometry accounts for asphaltene inhibitor specificity [J]. *Energy & Fuels* 2008, 22(5): 3112 – 3117.

[23] Doua J, Alvarez R, Navarrete Bolaños J. Characterization of maya asphaltene and maltene by means of pyrolysis application [J]. *Energy & Fuels* 2008, 22: 2619 – 2628. ■

1 185  $\text{cm}^{-1}$ ,得到的拟合图如图2所示,相关系数为0.999 27。试验中测量的空白样为正己烷,检测限为0.12%。

### 2.3 讨论溶剂正己烷的影响

用溶剂正己烷将汽油稀释,稀释比例分别为10%、20%、30%,测试3个稀释样品及汽油样品的透过率光谱,结合正己烷的背景谱进行定量分析求出吸光度谱,根据经典最小二乘法反演出每个样品中所含MTBE的质量分数。

4种样品稀释后红外光谱分析反演得到的原样品质量分数和色谱分析的结果如表1所示。2种方法分析得到的结果具有很好的一致性。然而气相色谱法分析这些样品需要用已知量的乙二醇提取汽油中的MTBE,然后分析提取物。表1中的结果显示,未经稀释的汽油与稀释过的汽油相比,预测值跟真实值之间的误差均比较小,未稀释的预测值与色谱值的相对误差仅为1.68%,可以计算得到回收率明显高于95%,因此,使用红外光谱法预测无需样品前处理即可进行测试。

表1 预测指标评价结果

样品	稀释比例/ %	真实质量 分数/%	预测质量 分数/%	绝对误差/ %	相对误差/ %
1	10	5.97	5.989	0.02	0.32
2	20	5.97	6.170	0.20	3.27
3	30	5.97	6.200	0.23	3.84
4	0	5.97	5.870	0.10	1.68

### 2.4 单组份MTBE定量分析实验验证

将配置好的不同质量分数的汽油样品依次进行测试得到透过率谱,以色谱纯正己烷为背景谱,计算得到透过率谱,根据式(1)得到每种样品的吸光度谱,利用经典最小二乘法反演得到每种样品中MTBE的质量分数,真实质量分数与预测质量分数、预测的绝对误差、相对误差和回收率见表2。

由表2可以看出,预测质量分数与真实质量分数之间的误差很小,预测标准偏差为0.887%,预测均方根误差为0.396%,回收率高,介于95%~

105%之间,因此,红外光谱法结合经典最小二乘法适用于单组份MTBE的定量分析。

表2 预测浓度与真实浓度的对比分析

样品	真实质量 分数/%	预测质量 分数/%	绝对误差/ %	相对误差/ %	回收率/ %
1	16.25	16.41	0.16	0.97	100.97
2	11.17	11.68	0.51	4.59	104.59
3	18.42	18.38	0.04	0.22	99.78
4	20.81	20.66	0.15	0.74	99.27
5	14.02	14.45	0.43	3.05	103.05
6	8.48	9.02	0.54	5.36	105.36

## 3 结论

通过对MTBE的红外光谱分析,确定了MTBE的红外光谱峰位置,并建立了校准曲线,在0.6%~20%范围内,标准样品质量分数与吸光度之间有很好的线性关系,相关系数为0.999 27,检测限为0.12%;分析了溶剂正己烷对单组份定量分析的影响,预测误差为1.68%,证明了红外光谱测量无需样品预处理。对预测集汽油样品进行分析,实验结果显示,预测标准偏差为0.887%,预测均方根误差为0.396%,回收率较高,介于95%~105%之间。

### 参考文献

- [1] 中国机械工程学会摩擦分会. 2010年全国油液监测技术会议论文集[C]. 青岛, 2010.
- [2] 林慧斌, 蔡锐彬, 梁精明. 汽油添加剂对提高汽车排放净化与节能效果的研究[J]. 润滑与密封, 2004(1): 38-40.
- [3] Asfaha lob, Rick Buenafe, Nurredin M. Abbas. Determination of oxygenates in gasoline by FTIR[J]. Fuel, 1998, 77(15): 1861-1864.
- [4] 谈爱玲, 毕卫红. 基于近红外光谱法的多组分复杂溢油源定量建模分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(12): 3202-3207.
- [5] 杨姣兰, 罗添. 傅里叶变换红外光谱分析技术在预防医学领域的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(4): 610-614.
- [6] 边归国. 傅里叶变换红外光谱法在环境监测中的应用进展[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 10-12.
- [7] 李子存, 冯新沪, 熊刚. 红外光谱评价内燃机油抗氧化性能的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(3): 444-447. ■

## 工业和信息化部下达19个工业行业淘汰落后产能目标任务

为落实好“十二五”期间工业领域重点行业淘汰落后产能目标任务,经淘汰落后产能工作部际协调小组第四次会议审议确定,近日,工业和信息化部向各省、自治区、直辖市人民政府下达了2013年19个工业行业淘汰落后产能目标任务,具体为:炼铁263万t,炼钢781万t,焦炭1405万t,铁合金172.5万t,电石113.3万t,电解铝27.3

万t,铜冶炼66.5万t,铅冶炼87.9万t,锌冶炼14.3万t,水泥(熟料及磨机)7345万t,平板玻璃2250万重量箱,造纸455万t,酒精30.3万t,味精28.5万t,柠檬酸7万t,制革690万标张,印染236150万m,化纤31.4万t,铅蓄电池极板1420万千伏安时,组装1067万千伏安时。(工信部网站)