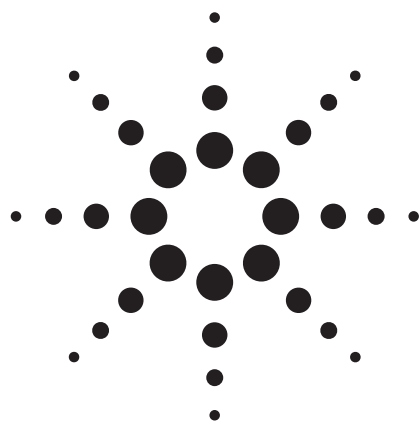




测定汽油中含氧化合物的 ASTM D4815 分析仪操作性能和精确度的改进 应用

石化行业，运输燃料

作者

James D. McCurry
Dave Townsend
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1644
USA

摘要

美国材料与试验协会 (ASTM) D4815 标准方法被广泛应用于汽油中含氧化合物的测定。该方法为一种二维气相色谱法，即在毛细柱分析分离之前，先采用微填充预柱将烃类从含氧化合物中分离以消除其干扰。本应用研究描述了对预柱系统所做的改进，这些改进使分析方法更易于使用、操作更精确；展示了基于 Agilent 6890 系列气相色谱平台并采用新型色谱柱所开发的分析仪，该分析仪可以满足或优于美国材料与试验协会关于 D4815 标准方法的性能指标。

前言

新配方汽油 (RFG) 规划的提出是为了满足 1990 年清洁空气法案的要求、减少可挥发性有机化合物和燃烧过程中其它有毒物质的释放。为了达到减少臭氧前身

物和 CO 排放的目标，新配方汽油中氧含量应至少为 2 wt%。为了达到该要求，炼油企业将易燃的含氧化合物，如醇类或醚类添加到汽油中。新配方汽油中添加的含氧化合物见表 1。炼油企业可选择这些化合物的任一种与汽油混合，但 RFG 中最常用的含氧化合物添加剂是甲基叔丁基醚 (MTBE) 和乙醇。

表 1. ASTM D4815 方法测定的汽油中含氧化合物的范围

醇类	范围/wt%	醚类	范围/wt%
甲醇	0.1 ~ 12.0	甲基叔丁基醚 (MTBE)	0.1 ~ 20.0
乙醇	0.1 ~ 12.0	二异丙醚 (DIPE)	0.1 ~ 20.0
异丙醇	0.1 ~ 12.0	乙基叔丁基醚 (ETBE)	0.1 ~ 20.0
正丙醇	0.1 ~ 12.0	甲基叔戊基醚 (TAME)	0.1 ~ 20.0
异丁醇	0.1 ~ 12.0		
叔丁醇	0.1 ~ 12.0		
仲丁醇	0.1 ~ 12.0		
正丁醇	0.1 ~ 12.0		
叔戊醇	0.1 ~ 12.0		



随着新配方汽油规划的实现，要求分析方法要符合法规并进行质量监测。在这种形势之下，美国材料与试验协会提出了 D4815 标准方法，该方法是一种测定汽油中可挥发性含氧化合物的二维气相色谱法^[1]。图 1 所示是符合该方法的 Agilent 6890 系列气相色谱 (GC) 配置图。

使用单一的毛细管柱很难将汽油中含氧化合物与复杂的烃类混合物进行色谱分离，因此，D4815 标准方法使用带有 10 通切换阀的两柱结构。进样时，阀处于 OFF 位置，样品首先进入极性 TCEP（1,2,3-三（2-氰乙氧基）丙烷）预柱；在该预柱上，氧化物和较重烃类被保留，而轻质烃类则流出并被放空（见图 1）。

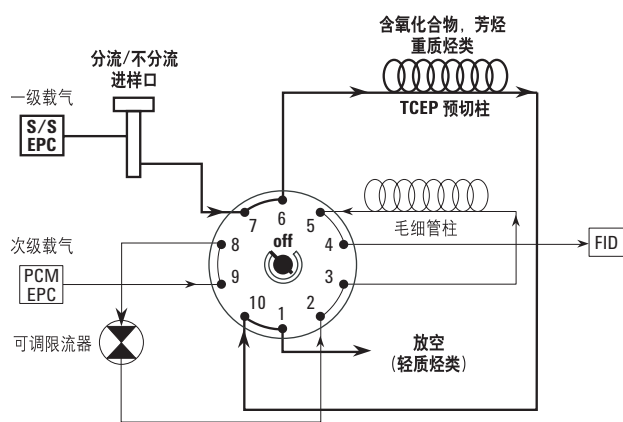


图 1. 进样时，阀处于 OFF 位置
极性 TCEP 预柱保留含氧化合物、芳烃和重质烃类，轻质烃类则流出放空

轻烃流出之后，将阀切换至 ON 位置，含氧化合物和重烃被反吹进入甲基硅氧烷毛细管柱，按沸点分离（图 2）。

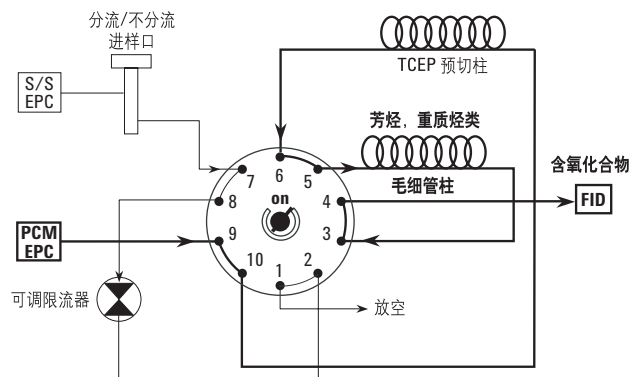


图 2. 反吹后阀处于 ON 位置
载气（由气路控制模块供给）转向后将含氧化合物、芳烃和重质烃类由 TCEP 预柱反吹至毛细管柱进行沸点分离并由火焰离子化检测器 (FID) 检测

当需要检测的含氧化合物从毛细管柱流出后，将阀复位至 OFF 位置并将重质烃类反吹至检测器（图 3）。

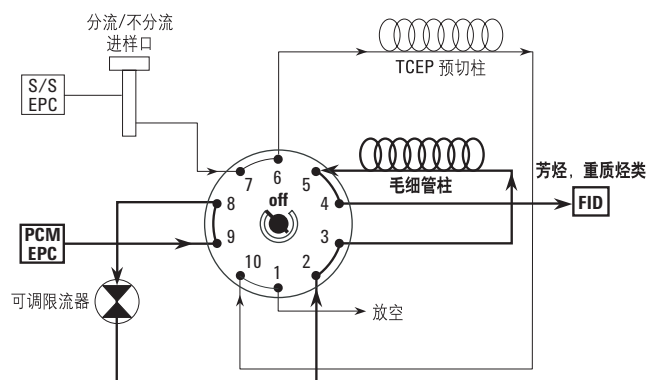


图 3. 检测含氧化合物后将阀复位至 OFF 位置
载气转向后将芳烃和重质烃类由毛细管柱反吹至 FID，并提高载气流速以加快分析过程

当反吹重质烃类时，利用 6890 GC 的电子气路控制特性，毛细管色谱柱压力自动升高，以提高柱内载气流速、加快重质烃类的反吹，从而减少方法运行时间。

成功实现本方法的关键是确定合理的反吹时间，以使所有轻烃被放空而含氧化合物被全部保留在 TCEP 预柱上。如果时间太短，轻烃将被反吹至毛细管柱上，对含氧化合物产生色谱干扰。反吹时间过长，将导致含氧化合物在 TCEP 预柱上流失，相应地降低了灵敏度和定量精确度。本应用研究论述了对 TCEP 预柱的改进以及对 Agilent 6890 硬件的改进，以便更易于、更准确地设定反吹时间。

实验

仪器与材料

五台不同配置的 Agilent 6890 Plus 系列 GC 用于实现 ASTM D4815 标准方法。表 2 列出了这些系统的硬件组成。微填充 TCEP 预柱安装于带加热部件的阀箱内。

仪器条件

表 2 列出了每台 GC 的设定条件。按照 ASTM D4815 标准方法中 11.3 部分所描述的方法，设置了两个 EPC 通道的流速并进行了流量分配。首先将反吹时间设为 0.23 min，并注入 1 mL 的 AccStandard 保留时间混合标准物测试 GC 条件。

表 2. 用于 D4815 含氧化合物分析的 Agilent 6890 硬件配置

标准 6890 GC 硬件	
G1540N	6890 系列 GC
Option 112	带有 EPC 控制的毛细柱分流/不分流进样口
Option 210	带有 EPC 控制的 FID
Option 309	带有 EPC 控制的气路控制模块
Option 751	带有温度控制的阀箱中安装一个阀
Option 800	10 通阀
Option 872 (每件 2 个)	零死体积接头
SP1 2310-0049	特定产品配置包括： 极性预柱（见下面） 毛细柱（见下面） 分析仪器手册 汽油中醇类混合物 (部件号：18900-60640)
G2613A	Agilent 7683 自动进样器
色谱柱	
极性预柱	微填充 20% TCEP, Chromosorb PAW 80/100 不锈钢柱 560 mm x 0.38 mm
毛细柱	2.65 μm 膜厚 HP-1, 30 mm x 0.53 mm 内径 (Agilent 部件号 19095Z-123)
数据系统	
G2070A	Agilent 多功能化学工作站 Rev. A.08.01
可选耗材	
5182-342	Merlin 微密封进样隔垫
5181-8809	适用于 Merlin 微密封垫的 10 mL 固定 直型针头自动进样器注射器
5183-4647	优化分流性能的进样口衬管
标准样	
D-4815-RT ^a	AccuStandard 定量保留时间混合物标样
D-4815-VT ^a	AccuStandard 阀切换时间混合物标样
D-4815/IS-SET ^a	AccuStandard 定量校正混合物标样
M-GRO-EPA-CC/IS-5ML ^a	AccuStandard 定量检验标准样
SRM 2294 ^b	含有 11% (w/w)MTBE 的新配方汽油

^a来自 AccuStandard 公司, 125 Market St., new Haven, CT 06513, USA

^b来自 NIST 标准参考物质计划 100 Bureau Dr., Room 204, Gaithersburg, MD20899-2322, USA

反吹时间优化

采用 AccuStandard 公司的调阀时间混合物标准样优化每台仪器的反吹时间。这种混合物是含有 MTBE、ETBE、DIPE 和甲基环戊烷 (MCP) 的己烷，这几种化合物的浓度均为 10 % (w/w)。其中，MCP 作为轻烃从 TCEP 预柱完全流出的标记物。在 0.20 ~ 0.38 min 反吹时间内每隔 0.02 min 运行一次混合物的进样操作。对每一次时间间隔的数据进行评价，从而确定该系统的最佳反吹时间。反吹时间确定后，采用含有数种含氧化合物和内标物 (1,2-二甲氧乙烷) 的 RFG 样品测试系统，若有必要，还可对反吹时间进行微调。

分析仪器性能

采用 AccuStandard 公司的定量校正混合物校正分析仪器。校正后，采用两种样品测试分析仪器的定量准

确度，这两种样品是：AccuStandard 公司定量检验标准样和国家标准技术研究院 (NIST) 标准参考物质 #2294。采用 D4815 标准方法所提出的 ASTM 重复性和再现性测试方法评估系统的定量精确度。

结果与讨论

初始设定

图 4 所示是在表 3 所列的仪器条件和 0.23 min 的反吹时间下，AccuStandard 定性保留时间标准混合物的色谱图。运行该测试混合物有助于获得大约的保留时间和各种含氧化合物的流出顺序。通过观察色谱图中的峰形也可以评估系统对某种特定含氧化合物的惰性。在这个例子中，具有较高极性的化合物如甲醇和乙醇显示出极好的峰形。

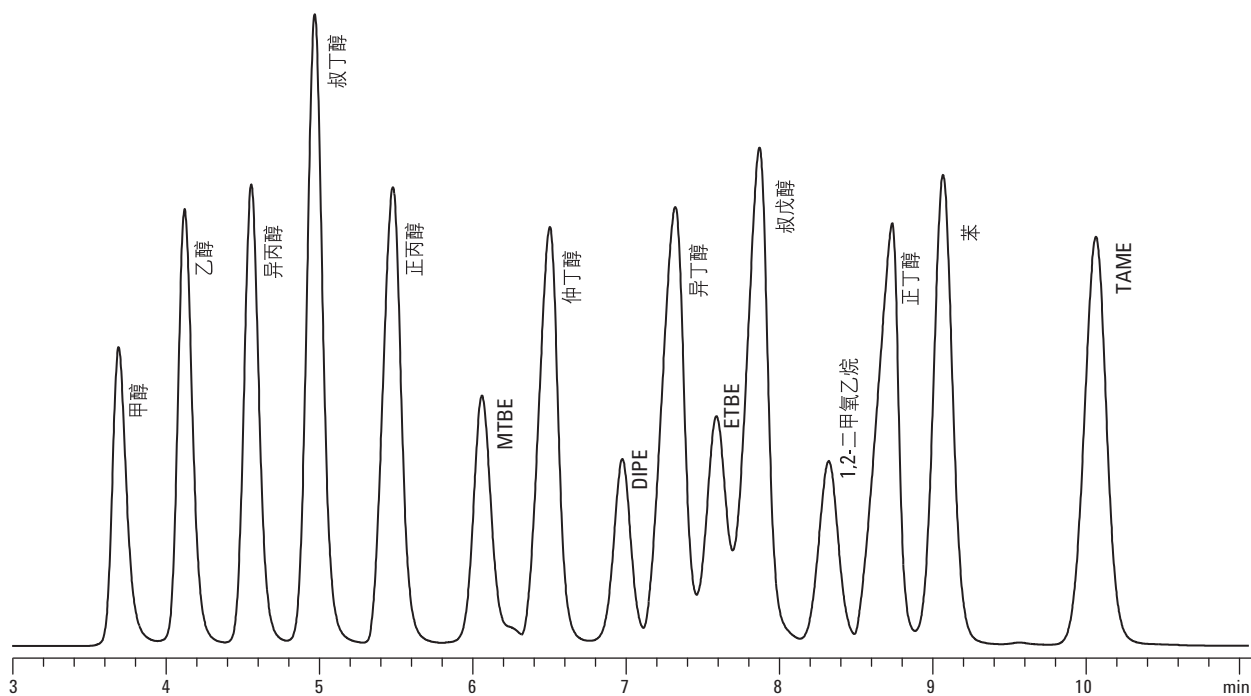


图 4. 反吹时间为 0.23 min 时保留时间标准混合物的运行结果

表 3. D4815 含氧化合物分析方法的仪器条件

分流/不分流进样口	
温度	200 °C
压力	14 psi 氦气
分流出口流速	70 mL/min
分流比	14:1
TCEP 预柱流量	5 mL/min
气路控制模块的升压程序	氦气 9 psi 下保持 12 min; 40 psi 下保持 3 min
HP-1 毛细管柱流量	3.1 mL/min
FID 温度	250 °C
阀箱温度	60 °C
炉箱温度	60 °C

反吹时间优化

首先，对 5 台 6890 气相色谱仪进行了反吹时间优化。图 5 所示是在反吹时间优化过程中从其中一台仪器中采集的数据。化合物按极性下降的顺序流出；MTBE 是混合物中极性最大的化合物；MCP 是极性最小的化合物；因此，MCP 可以作为轻烃从 TCEP 预柱中完全流出的标记物。

从这些色谱图可以看出，反吹 0.24 min 后 MCP 标记物就已从 TCEP 柱流出。检验该数据的可取方法是将每一个峰的检测器响应值对反吹时间作图，如图 6 所

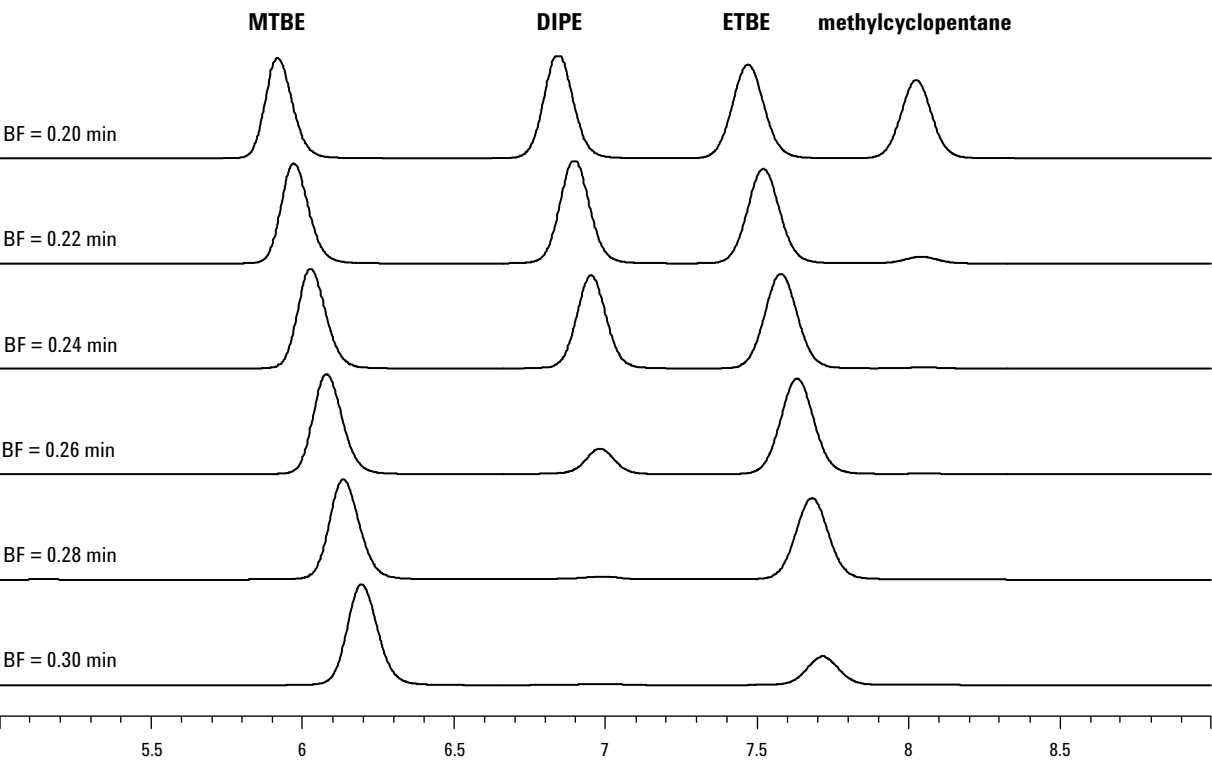


图 5. 反吹时间优化实验。反吹 0.24 min 后，MCP 从 TCEP 柱中完全流出

示。该图证实了 0.24 min 后 MCP 流出 TCEP 柱同时 MTBE 和 ETBE 被完全保留，而极性较小的 DIPE 响应开始降低。因此，对于这个例子来说，除了 DIPE 外，0.24 min 的反吹时间对于其它含氧化合物已经足够。若对 DIPE 进行定量分析，需对该化合物的反吹时间进行进一步优化。

在对反吹时间进行初步的优化后，分析含有已知浓度含氧化合物的新配方汽油测试样品以测试系统。图 7

所示是采用表 2 所列的 AccuStandard 定量检验标准样进行系统检测的结果。图 7 中上部的谱图为反吹时间为 0.24 min 时检验标准样的分析结果，从图中可以观测到共流出现象干扰了样品中的内标物，这将人为地导致较差的分析结果。图 6 中曲线显示，将反吹时间提高至 0.26 min，不会造成 TCEP 柱内含氧化合物的流失。图 7 中下部的色谱图显示，0.26 min 的反吹时间可以排除上述干扰而保持含氧化合物的响应。

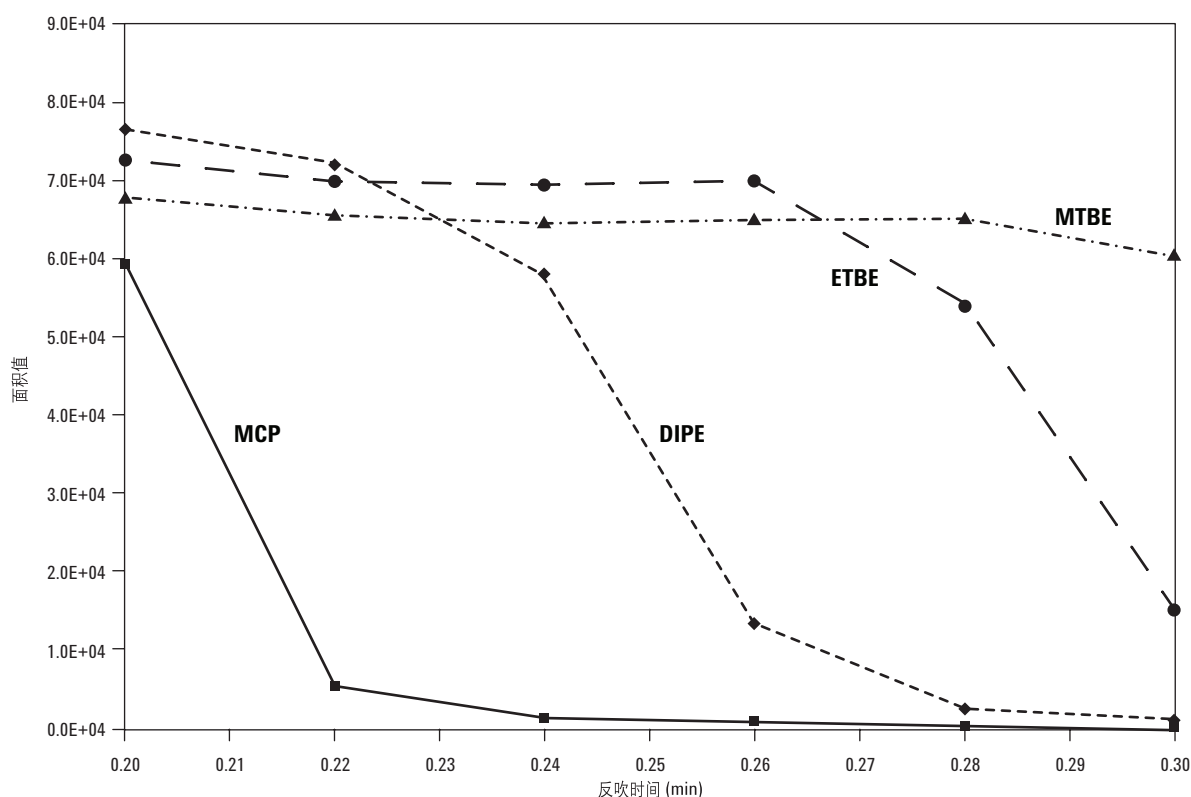


图 6. 采自图 5 的数据。0.24 min 后，MCP 和轻烃从 TCEP 柱流出，而 MTBE 和 ETBE 则被完全保留，DIPE 响应的降低表明部分该化合物的流失

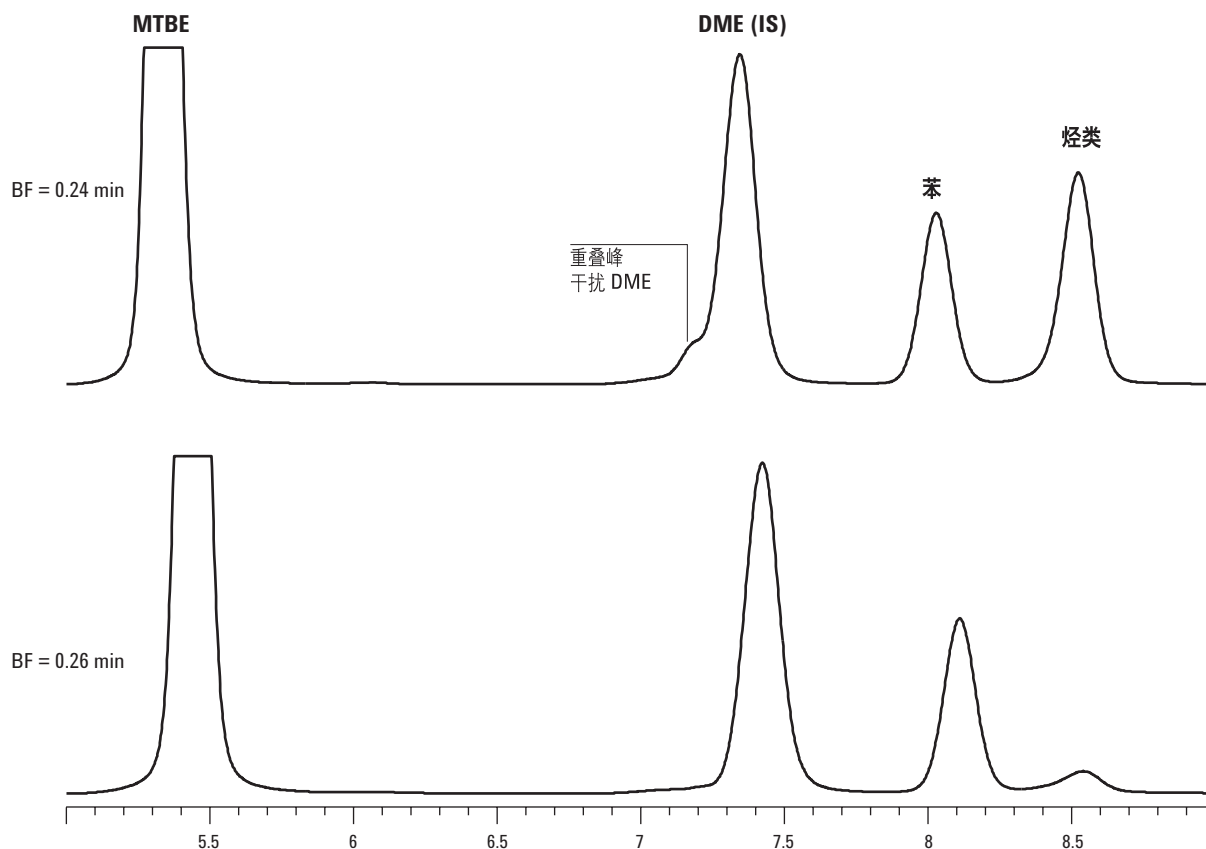


图 7. 反吹时间为 0.24 min 时系统测试结果。上部谱图显示出重叠峰对内标物的干扰，下部谱图显示将反吹时间提高至 0.26 min 后可消除干扰而保留含氧化合物响应

在 5 个 GC 系统中测试了来自两个不同制造商生产的 9 种 TCEP 预柱，以考察反吹时间的差异。表 4 为这些测试的结果。其中三个柱子由于采用钢丝作为堵头堵塞了柱流，使柱前压超过 60 psi 并且检测不到载气流量，因此不能使用。其余 6 根柱子的反吹时间范围为 0.10 min ~ 0.34 min，并存在 0.09 min 的标准偏差。有两个原因导致存在如此大的变化范围，一是由于色谱柱尺寸小、填充容量小很难制备出相同的 TCEP 柱，这就使色谱柱分离含氧化合物和烃类的能力有较大的差异；二是色谱柱虽然安装于阀箱内部但并没有与加热块直接接触，这就造成柱温的变化从而导致分离结果的不同。

表 4. 9 种 TCEP 预柱优化反吹时间的差异

色谱柱	柱前压 ^a /psi	反吹时间/min
Mfg A #1	5.3	0.10
Mfg A #2	15.6	0.28
Mfg A #3	9.9	0.18
Mfg B #1	16.3	0.30
Mfg B #2	11.0	0.24
Mfg B #3	>60.0	na
Mfg B #4	>60.0	na
Mfg B #5	18.6	0.34
Mfg B #6	>60.0	na

^a达到要求的 5 mL/min 柱流量时所需的柱前压

用装有 2 μm 微孔陶瓷材料的接头代替钢或银丝作为柱堵头，并将它安装在柱端以堵住填料（图 8），就可以非常容易地解决这个问题。

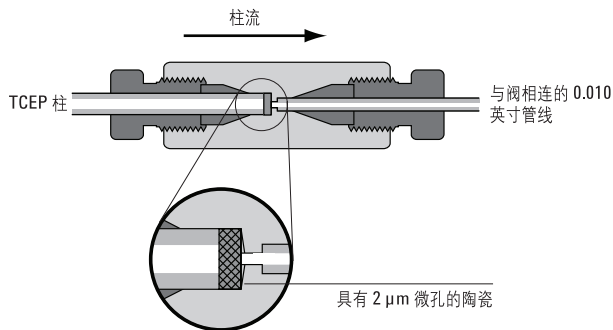


图 8. 采用 2 μm 微孔陶瓷作为端塞的 TCEP 柱接头

这种更均匀结构的优点是使色谱柱的制备易于重复，从而使产生所规定的 5 mL/min 柱流量需要的柱前压始终维持在一个值。将柱子缠绕在直接连接于阀加热块的圆柱形金属轴上，可以实现对色谱柱的直接加热。该组件示于如图 9。

将五个 GC 系统安装上这种改进的 TCEP 柱组件，并优化了每个系统的反吹时间，结果列于表 5。由表 5 可知，应用了改进的 TCEP 柱之后，各个系统的柱前压更加一致，同时反吹时间的差异也有所减小。目前反吹时间范围为 0.28 min 到 0.30 min，标准偏差为

0.01 min。相对于列于表 4 的原始结果来讲，该结果的改进非常显著。接下来，使用带有改进 TCEP 预柱的 GC 系统对分析仪器的性能进行了测试。

表 5. 五种改进 TCEP 柱组件的优化反吹时间变化值

色谱柱	柱前压 ^a /psi	反吹时间/min
GC1	14.4	0.28
GC2	14.0	0.28
GC3	17.0	0.30
GC4	13.9	0.28
GC5	15.8	0.30

^a达到要求的 5 mL/min 柱流量时所需的柱前压

仪器性能

ASTM D4815 标准方法采用相关系数和 y 轴截距作为分析仪器校正性能的指标^[1]。图 10 所示是乙醇和 MTBE 的校正曲线和校正性能测试结果。乙醇的 5 点校正范围在 0.1 wt% ~ 11.4 wt% 之间。MTBE 的 5 点校正范围在 0.1 wt% ~ 19.0 wt% 之间。对于这两个在 Agilent 6890 分析仪获得的校正曲线，其相关系数和 y 轴截距都满足或优于 ASTM 标准方法的要求。对于其它含氧化合物也可以观察到类似的结果。

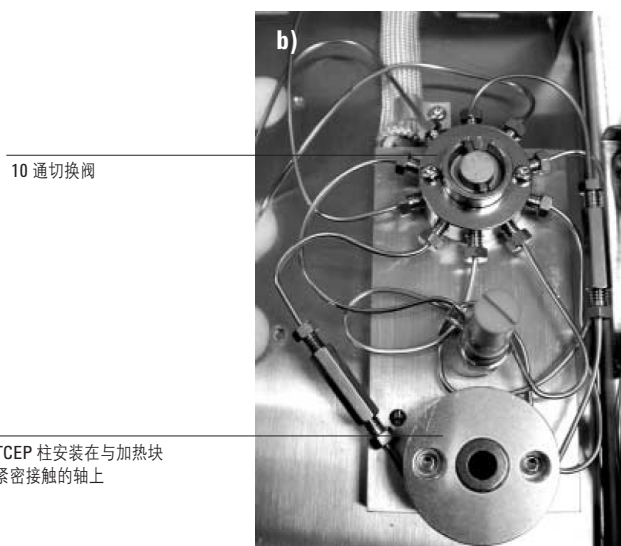
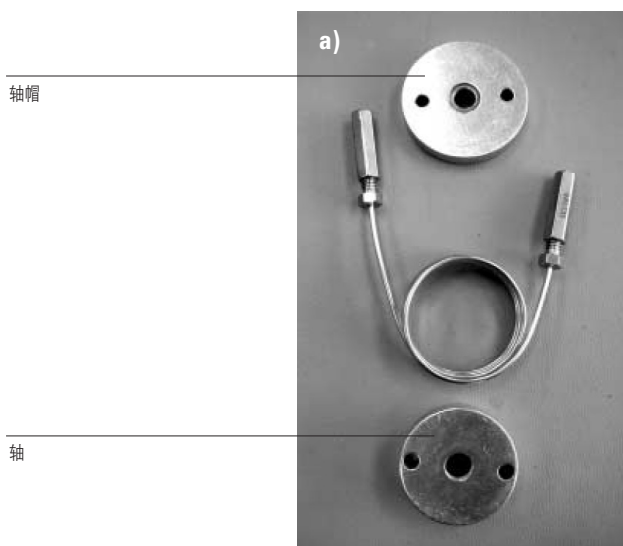


图 9. a) 带有 2 μm 微孔陶瓷堵头的 TCEP 预柱、轴和轴帽；
b) 缠绕在轴上并直接连接在加热块上的 TCEP 预柱

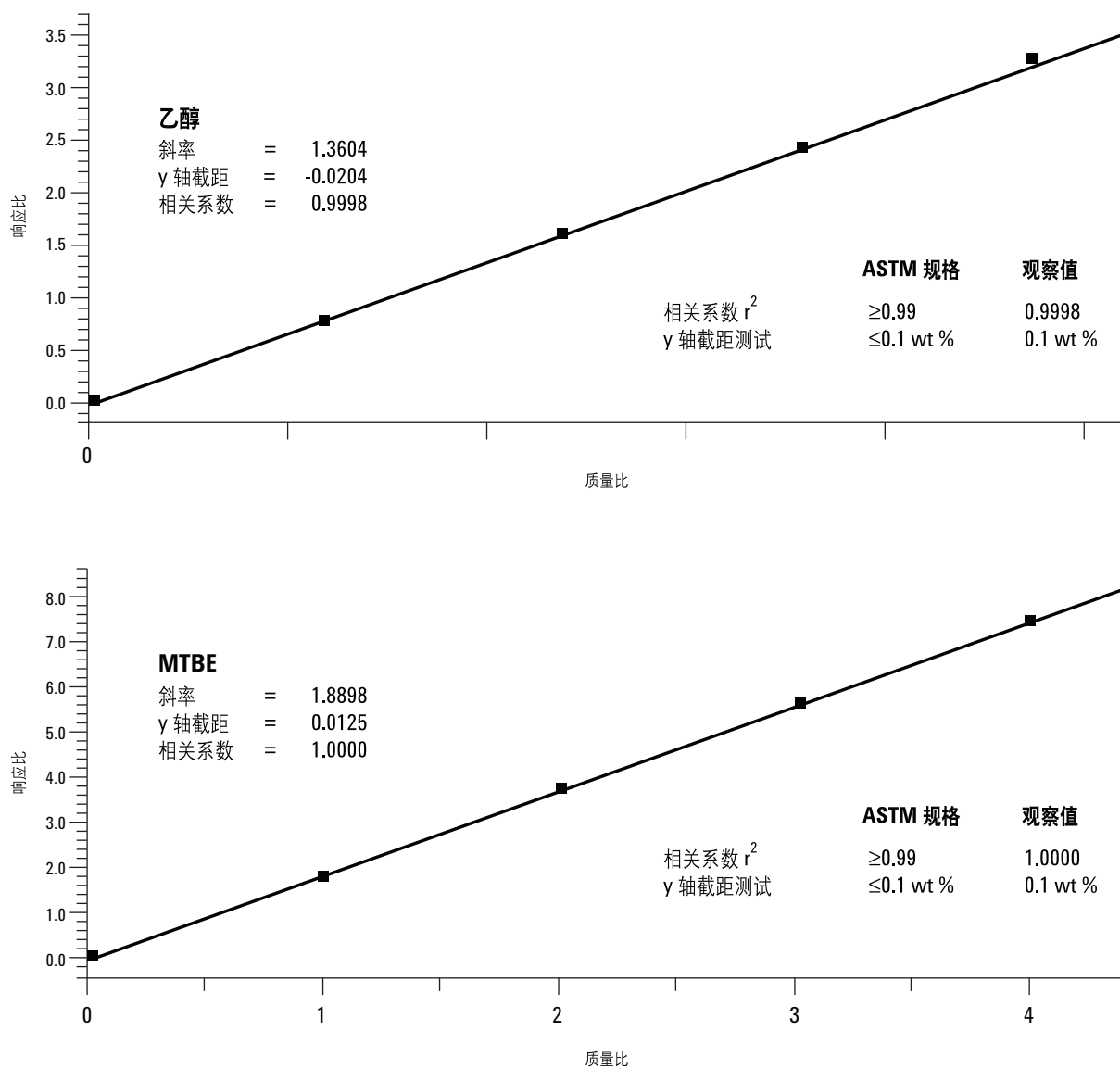


图 10. 采用改进 TCEP 柱组件的 Agilent 6890 GC 的校正性能。对于乙醇和 MTBE，系统均满足或优于 ASTM 的校正性能要求

采用 ASTM 重复性和再现性测试方法评估了 D4815 标准方法的定量精密度。将低浓度或高浓度的标准乙醇或 MTBE 样品添加到汽油中制备了四个样品；在对这四个样品分析的同时，也进行了空白汽油样品的分

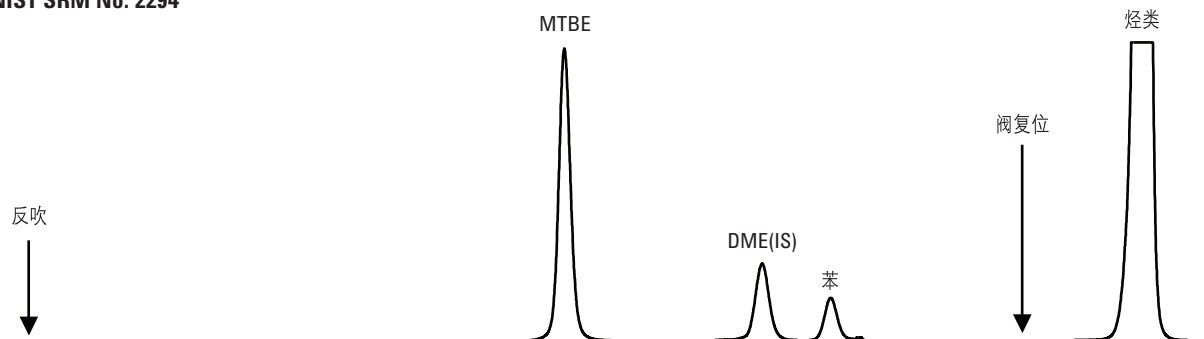
析。表 6 所示是这些分析结果的精密度。对于所有四个样品来说，Agilent 6890 D4815 分析仪器的精密度优于 ASTM 对方法精确度的规格要求。

表 6. 使用 ASTM 重复性和再现性测试方法获得的 Agilent 6890 分析仪器的精密度数据

化合物	Wt%	重复性/wt%		再现性/wt%	
		ASTM 规格	实验值	ASTM 规格	实验值
乙醇	0.99	<0.06	0.01	<0.23	0.01
乙醇	6.63	<0.19	0.03	<0.68	0.04
MTBE	2.10	<0.08	0.01	<0.2	0.01
MTBE	11.29	<0.19	0.05	<0.61	0.08

采用 AccuStandard 检验标准样和 NIST 标准参考物质 #2294 评估了该仪器的定量准确度（见图 11）。AccuStandard 样品是一种含有已知浓度的甲醇、乙醇、叔丁醇和 MTBE 的新配方汽油。NIST 样品是一种含有已知浓度 MTBE 的新配方汽油。将二甲醚 (DME) 添加到这两种样品中作为内标物。

NIST SRM No. 2294



AccuStandard 定量检验标准样

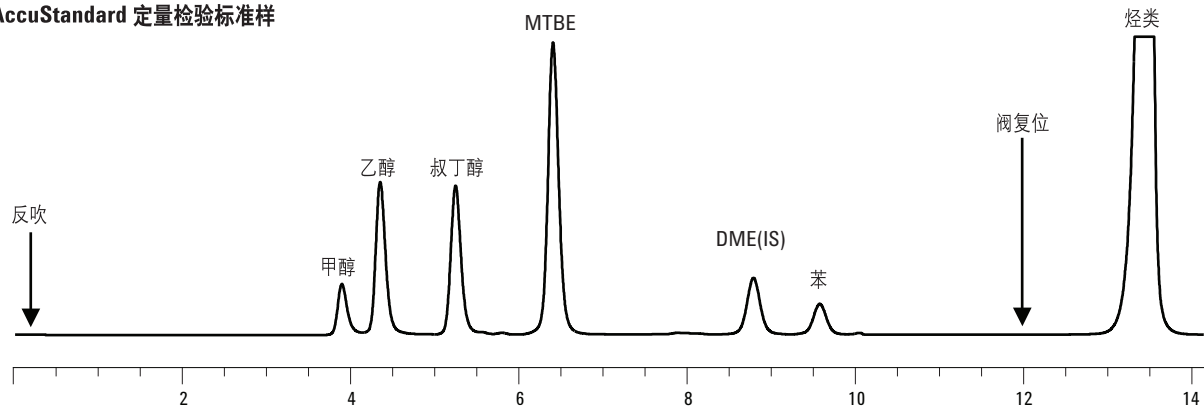


图 11. 含有 NIST 标准参考物质和 AccuStandard 检验标准样的汽油中含氧化合物分析 (DME 为内标物)

表 7 列出了该测试的结果。对于每一种化合物来说，该分析仪器对样品中含氧化合物的回收率几乎为 100%。但是，每种化合物的测试结果仍略低于已知量。由于在样品处理和内标物添加过程中的蒸发损失，采用本方法常常会观察这种现象。

结论

将改进的 TCEP 预柱用于 D4815 标准方法被证实可以提供更高的精确度，同时可以使载气流量和柱加热更加均匀一致，从而更易于设定反吹时间。采用 Agilent 6890 分析仪实现 D4815 标准方法的分析性能可以满足或优于 ASTM 对校正和定量精密度的要求指标。

目前这些改进措施已与 SP1 标准方法一体化，并应用于 Agilent 6890 系列气相色谱的 D4815 分析仪。

参考文献

1. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03 *Petroleum Products and Lubricants (III)*, D 4928 - D 5950, ASTM, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.

其它信息

如需得到有关产品与技术服务信息，请访问公司网站 www.agilent.com/chem/cn。

表 7. D4815 标准分析方法准确度评估结果

样品	甲醇/wt%		乙醇/wt%		叔丁醇/wt%		甲基叔丁基醚/wt%	
	已知值	实验值	已知值	实验值	已知值	实验值	已知值	实验值
AccuStand 检验标准样	3.8	3.6	7.6	7.5	4.8	4.6	11.8	11.4
NIST SRM2294	na	na	na	na	na	na	10.9	10.6

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有[®], 2001

2001 年 11 月 29 日中国印刷
出版号: 5988-4475CHCN



Agilent Technologies