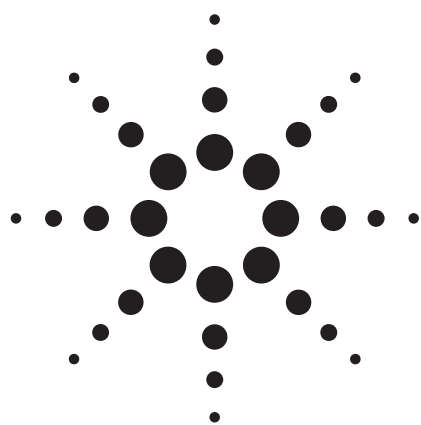




二维气相色谱采用中心切割技术分析汽油中的氧化物和芳烃

应用

石化行业，产品-质量评价/质量控制

作者

James D. McCurry
Bruce D. Quimby
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

本文描述了二维气相色谱方法分析汽油中氧化物添加剂和芳烃。本方法采用的 **Agilent 6890N** 气相色谱系统，配备了 **Deans switch** 设备动态地进行中心切割将汽油基体切入到第二根色谱柱。这一技术增强了分离度，使得氧化物和芳烃化合物与烃类基质完全地分开。独特设计的中心切割装置，可快速简便地设定切割时间。**Agilent 6890N** 电子流量控制 (EPC) 使得系统具有更好的保留时间的精密度，就保证了更窄的切割时间从而获得更好的分离度和定量的精密度。这一设计也大大改善了系统的过载和峰形不好的情况。因此提高了极性低含量添加剂分析结果的可信度。多种常用的氧化物添加剂和芳烃化合物的测定证实了系统卓越的校正和定量性能。**Agilent 6890N GC EPC** 采用反吹技术可以大大的减少分析时间，提高了分析效率。

前言

汽油是复杂化学混合物，是由含有低沸点的芳烃化合物和可改善性能和减少排放的极性添加剂如醇、醚组成的。气相色谱法定量测定这些添加剂是困难的，因为没有一根柱子能够完全快速地将目标化合物从复杂的烃类基质中分离出来。二维气相色谱通过采用二根不同选择性的 GC 色谱柱提高了方法的整体分离能力从而解决了这个问题。

两根柱子的连接是采用一个切换设备，将在第一根色谱柱上没有完全解决的部分输送到第二根色谱柱，得到完全的分离。

美国测试与材料协会 (ASTM) 以二维色谱为基础建立了一系列分析汽油中氧化物和芳烃的方法。[1, 2]. 这些方法使用一个气体切换阀。这些使用广泛的方法要保持好的色谱峰形就需要一个昂贵的，高质量的阀。同时这些阀需要日常维护，最终还需要关闭系统进行维修或更换。



Agilent Technologies

要替代这种阀设备是选用一个流控开关，可以选择性地从检测器出来的第一根分析柱气流切换到另一根分析柱，避免样品与切换硬件的接触。这种类型的设备叫做微板流路控制中心切割技术，是欧洲标准委员会 (CEN) 公开的两个测定汽油中含氧化合物和苯的方法 [3, 4] 的基础平台。这些方法涵盖的范围为苯的浓度 0.05% (v/v) 到 6% (v/v)，有机含氧化合物浓度从 0.17% (m/m) 到 15% (m/m)。

实验部分

系统设计

图 1 为 Agilent 6890N GC 系统配置中心切割技术硬件。汽油样品由分流/不分流进样口进样，首先在 TCEP 色谱柱上分离。流控开关位于 off 位置，流量

控制模块 (PCM) 给出氦气流量为 4 mL/min，通过 DB-1 柱的氦气流量为 3 mL/min。剩下的 1 mL/min 流量流向 TCEP 分析柱，以致 TCEP 流出物直接进入 FID A。

图 2 为采用微板流控技术进行中心切割的流路示意图。在目标峰流出 TCEP 色谱柱时，流控开关转换至“on”位置。PCM 中出来的氦气不直接流经上层的流路，其中 3 mL/min 流经阻尼器，1 mL/min 流量氦气带着在 TCEP 柱中未分离好的峰进入 DB-1 柱继续分离，然后在 FID B 上检测。然后流控开关恢复到“off”位置，留在 TCEP 柱上所有的峰都流入 FID A 进行检测。这一开关过程在运行中可重复多次，直到其它的未分离峰都由 TCEP 柱流到 DB-1 柱。所有的流控切换次数都可以由 Agilent 6890N 时间事件表进行自动控制。

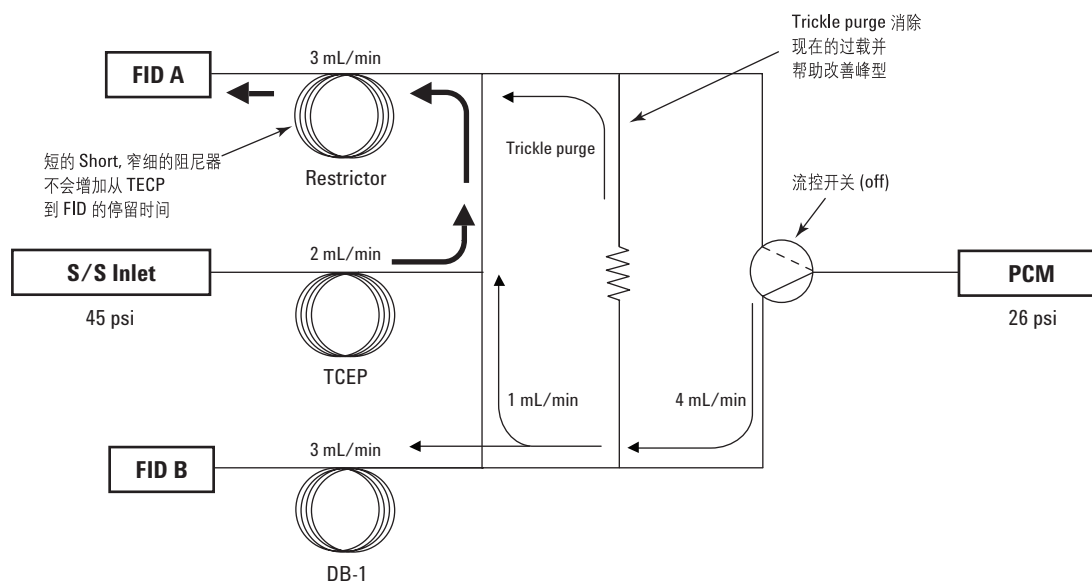


图 1. Agilent 6890N 气相色谱配有微板流路中心切割技术装置，用于分析汽油中氧化物添加剂，符合 CEN 方法 EN12177 和 EN13132。在这种模式下，流控开关位于 off 的位置，没有进行中心切割。粗体箭头是表明样品的流路方向

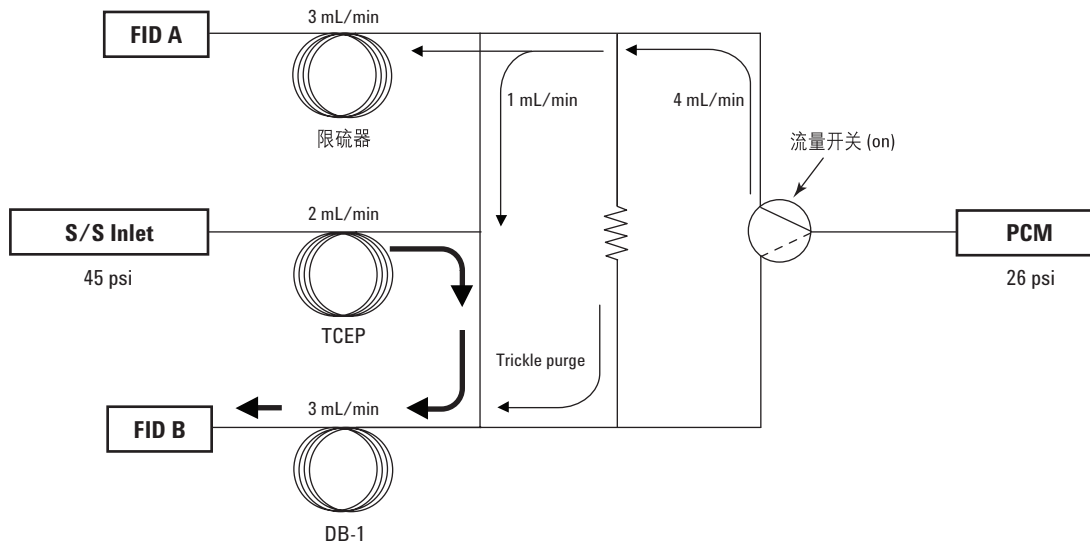


图 2. 在这种模式下，流控开关位于 on 的位置，从 PCM 流出的载气将流经 TCEP 的流路方向逆转流向 DB-1 分析柱。
粗体箭头是表明样品的流路方向

汽油中氧化物和芳烃

本分析用到的系统硬件详单见表 1，仪器条件见表 2。各氧化物和芳烃在 TCEP 柱上的保留时间以及切割时间由 Supelco D4815 定性峰 ID 的混合物样品来确定，整个运行过程中流控开关位于 off 位置。表 3 列出了未切割时各峰在 TCEP 柱上的保留时间；每个峰

切割到 DB-1 柱以及切割开始和停止时间。当设定切割时间时，还需要采用一个标准样品，其中含有样品中可能会有的浓度最高的目标化合物，检查色谱柱是否过载。如果色谱柱过载，就应该调整分流比，进样量或两者同时调整以保持好的峰形。这可以保证切割时间适合可能遇到的最大的峰宽。

表 1. Agilent 6890 硬件配置

标准 6890 GC 硬件

G1540N	Agilent 6890N 系列 GC
Option 112	毛细柱分流/不分流进样口, 带 EPC 控制
Option 210 (two of each)	FID 带 EPC 控制
Option 309	压力控制系统模块 (PCM) 带 EPC 控制
SP1 2310-0098	专用产品配置包括: 第一分析柱 (see below) 第二分析柱 (see below) 预安装的特制管线和硬件 分析仪手册 方法 验收测试混合样
G2613A	Agilent 7683 自动进样器
色谱柱	
第一色谱柱	TCEP 毛细柱, 0.4 µm 膜厚, 60 m x 0.25 mm id
第二色谱柱	DB-1 毛细柱, 0.5 µm 膜厚, 30 m x 0.25 mm id
数据系统	
G2070A	Agilent 多技术 ChemStation rev. A.08.01
可选消耗品	
5182-3442	Merlin 密封高压进样垫
5182-0875	5 µL 固定型直针头自动注射器 for Merlin Microseal
5183-4647	用于分流操作的进样口衬管
标准和样品	
47213 [#]	D4815 定性峰 ID 混合物
4815-OXYCAL [*]	一套 4815 含氧化物校正样品
DCK-2-(10) [*]	基准汽油 (RFA) 中甲基叔丁基醚检验样品
DCK-3-(10) [*]	RFA 中乙醇的检验样品
5580CAL [*]	5580 芳烃校正样品
5580DCK [*]	5580 芳烃验收样品

[#]可由 Supelco, Supelco Park, Bellefonte, PA 16823-0048, USA 购买

^{*}可由 Spectrum Quality Standards Inc., P.O. Box 2346, Sugarland, TX 77487-2346, USA 购买

表 2. 仪器条件

分流/不分流进样口	
温度	225 °C
压力	45 psi 氦气
分流比	300:1
TCEP 分析柱流量	2.0 mL/min, 恒压模式
压力控制模块 (PCM)	26 psi 氦气, 恒压模式
HP-1 柱流量	3.0 mL/min
FID 温度	250 °C
炉箱升温程序	40 °C 保持 6 min, 5 °C/min 至 120 °C, 120 °C 保持 20 min

测定一个分析物时，保留时间和切割时间一旦确定，就先用这些切割时间运行空白基质。这可以确定基质是否存在潜在的干扰，这种干扰无法在第二根柱上解决。采用 RFA 汽油作为含氧化物和芳烃的基质进行上述分析。表 3 列出的是在各切割时间运行不含氧化物的汽油样品得到的结果。

RFA 汽油中氧化物和芳烃的定量分析，要先运行表 2 中列出的商品化校正标样。对于氧化物的分析，5 wt% 的二甲醚 (DME) 作为内标加入到样品中。芳烃分析用到的内标是 10 wt% 的 2- 己酮。采用商品化含有 MTBE，乙醇，苯，甲苯，乙苯，和邻二甲苯浓度已知的 RFA 汽油检验标样考察了方法的定量情况。

表 3. 汽油中氧化物和芳烃的保留时间和中心切割时间

化合物	TCEP RT(min)	切割开始 (min)	切割结束 (min)	DB-1 RT(min)
二异丙醚	5.209	5.15	5.44	7.117
乙基叔丁基醚	5.388	5.35	5.61	7.448
甲基叔丁基醚	5.533	5.48	5.76	7.158
甲基叔戊基醚	6.436	6.37	6.72	8.896
甲醇	9.295	9.21	9.72	10.339
叔丁醇	9.358	9.26	9.64	10.592
丙酮	9.698	9.57	10.10	10.850
异丙醇	9.986	9.89	10.34	11.147
苯	10.251	10.14	10.60	11.996
乙醇	10.302	10.22	10.58	11.400
叔戊基醇	12.676	12.55	13.17	14.128
仲丁醇	12.873	12.77	13.28	14.191
二甲醚(Int Std)	13.393	13.31	13.62	14.937
正丙醇	13.414	13.30	13.75	14.635
甲苯	13.521	13.41	13.90	15.587
异丁醇	14.740	14.63	15.05	16.076
甲基异丁基酮	14.946	14.82	15.32	16.636
正丁醇	16.964	16.86	17.30	18.309

结果和讨论

此研究所用到的微板流路控制中心切割技术的管路设计在方法开发和仪器性能方面具备一些优势。首先在 TCEP 分析柱和 FID A 之间设计了阻尼，保证了到 TCEP 柱和到 DB-1 柱的压力一致。这就保证了流控开关在 off 和 on 的位置时，组分在 TCEP 分析柱上保留时间的一致。这有助于保证在中心切割的开始和结束时间上的重复性。阻尼对物质从 TCEP 柱到 FID A 的所造成的停留时间可忽略不计。这可更加容易地确定切割时间。只需要在流控开关位于 off 位置时（不进行中心切割），在 TCEP 柱上简单地运行一个含有分析物的测试混合样。在 TCEP 柱上各物质流出的开始和结束时间就可以作为中心切割的开始和结束时间。图 3 是一个将 MTBE 从 TCEP 柱中心切割到 DB-1 柱上的典型结果图。

从上面的谱图可看到 MTBE 从 TCEP 柱流出时间为 5.48 到 5.76 分钟，然后快速通过阻尼到达 FID A。采用这一流出时间作为中心切割时间，中间的谱图显示出所有的 MTBE 都转向流入 DB-1 柱，下面的谱图是在 DB-1 上最后完整的谱图。

另一个管线设计的优势是在管路设计中在 PCM 上层和下层支架间加入了“吹扫气流”。低流量氮气消除了会影响到分析的死体积。对于极性化合物，如甲醇和乙醇，系统的活性和死体积会造成色谱峰严重的拖尾，从而造成定量的误差，特别是对低含量的物质。实验还考察了汽油中最常用到的氧化物添加剂，如甲醇、乙醇和 MTBE 的峰形。图 4 是上述浓度为 0.1 wt% 的三种化合物的峰形。这个浓度为方法检测的最低定量检测限。甲醇和乙醇在该浓度峰形有一些拖尾，但不会对定量造成任何问题。在甲基硅氧烷色谱柱上，甲醇和乙醇的峰型会更好一些，只有轻微的拖尾。

MTBE 峰不会出现任何明显的拖尾现象，呈现出非常好的高斯曲线。从这些结果可以看出，对于欧洲标准所规定的浓度范围内的样品，本研究可以很容易保证定量分析的重复性。

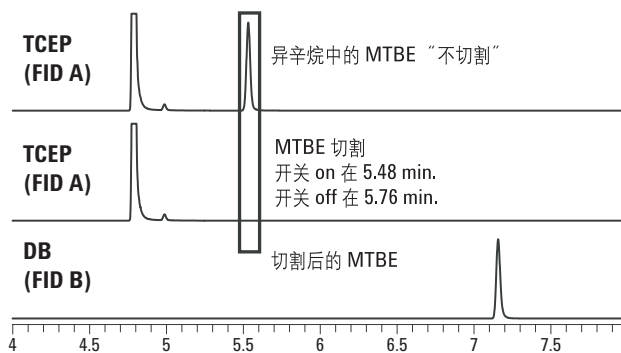


图 3. 从第一根分析柱 TCEP 柱上中心切割 MTBE 到 DB-1 第二根分析柱的效果图流控开关在 5.48 到 5.76 分钟动作，在这个时间段中，含有 MTBE 峰的流出物被转入 DB-1 分析柱

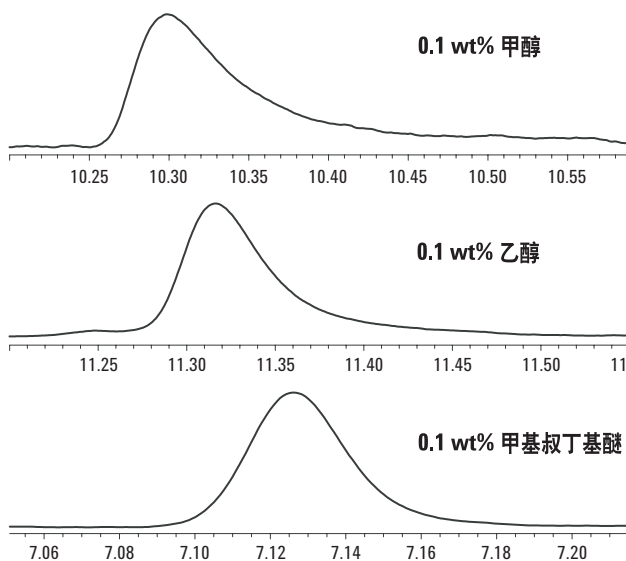


图 4. 低浓度的常用氧化物添加剂的峰形

在采用切割时间时，没有发现 RFA 汽油基质对全部氧化物和芳烃分析的干扰。表 3 列出了所有氧化物和芳烃的切割时间。图 5 是考察基质干扰的结果谱图。在这个分析案例中，ETBE 的切割时间为 5.35 到 5.61 分钟。TCEP 柱上与 ETBE 共流出的烃类，切割后在 DB-1 柱上与 ETBE 上得到了很好的分离。

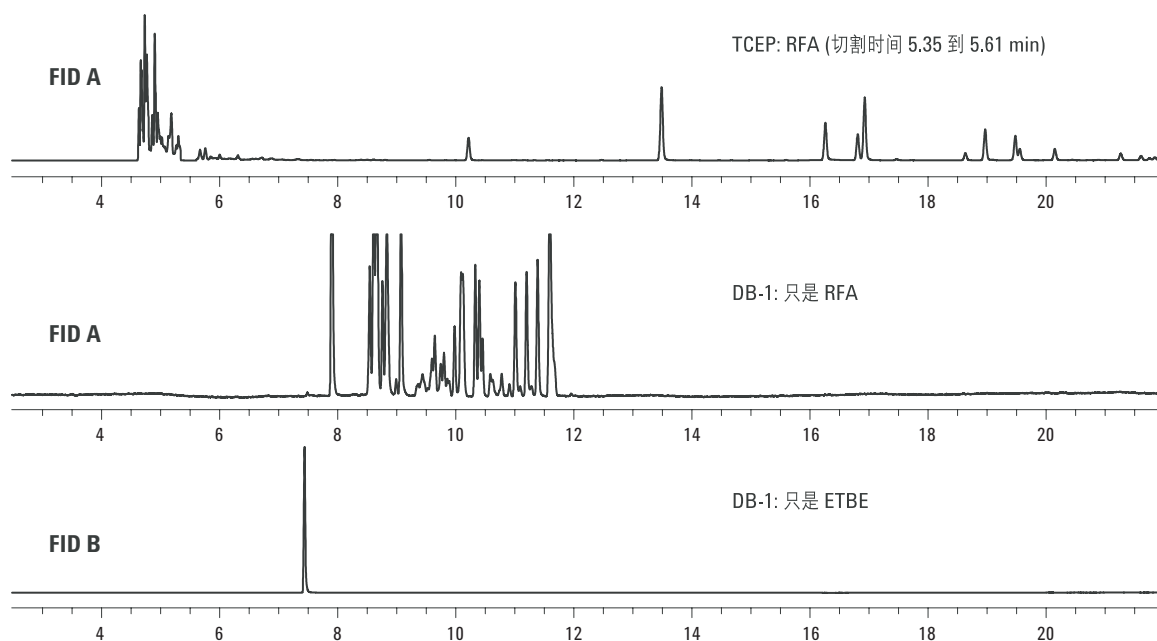


图 5. 最上面的色谱图，采用了 ETBE 切割时间运行了 RFA 汽油样品。中间的谱图显示了从基质中切割出来的烃类在 DB-1 上的分离。下面的色谱图是从标样中切割出的 ETBE。这表明采用 ETBE 切割时间切割出的烃类都很好的与 ETBE 峰分离完全

可采用商品化的由 RFA 汽油制备的标准样对各氧化物和芳烃制作 5 点线性校正曲线。图 6 和 7 为校正曲线和回归统计数据，可用来计算各化合物的浓度。采用含有已知浓度的氧化物和芳烃的汽油样品对系统的定量情况进行了考察。

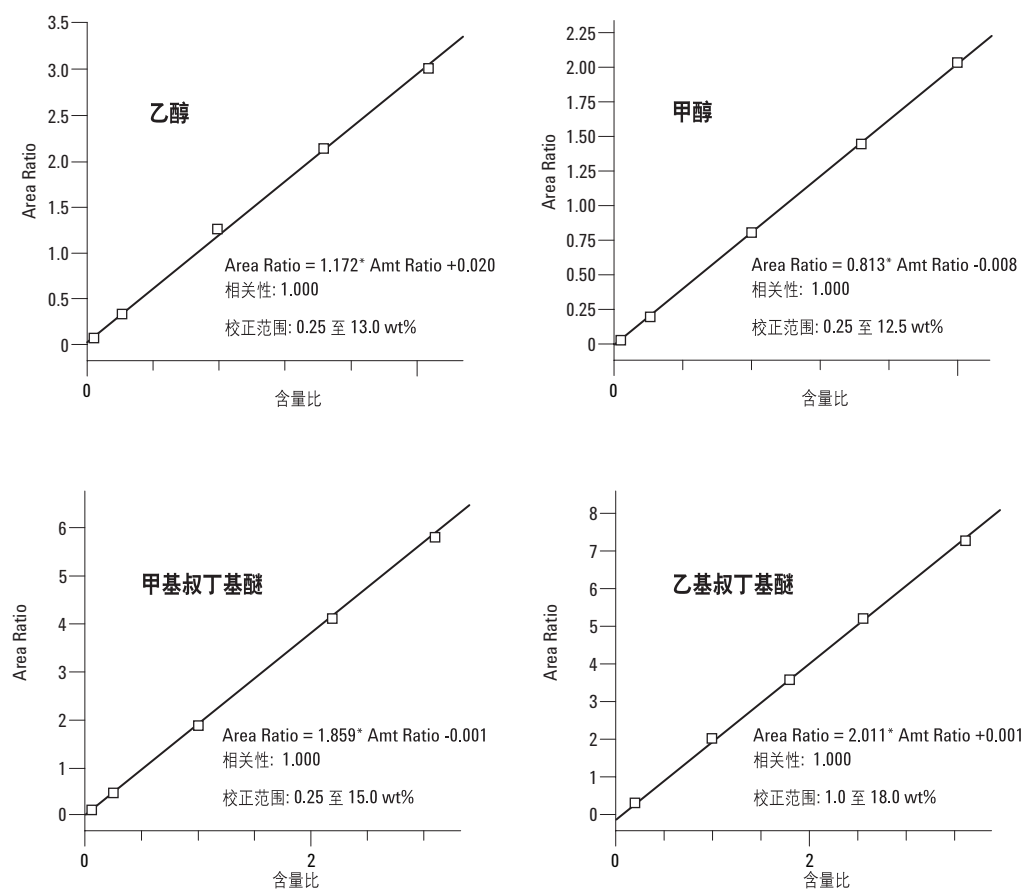


图 6. 采用中心切割技术，对汽油中常用的氧化物添加剂进行内标法 5 点校正曲线

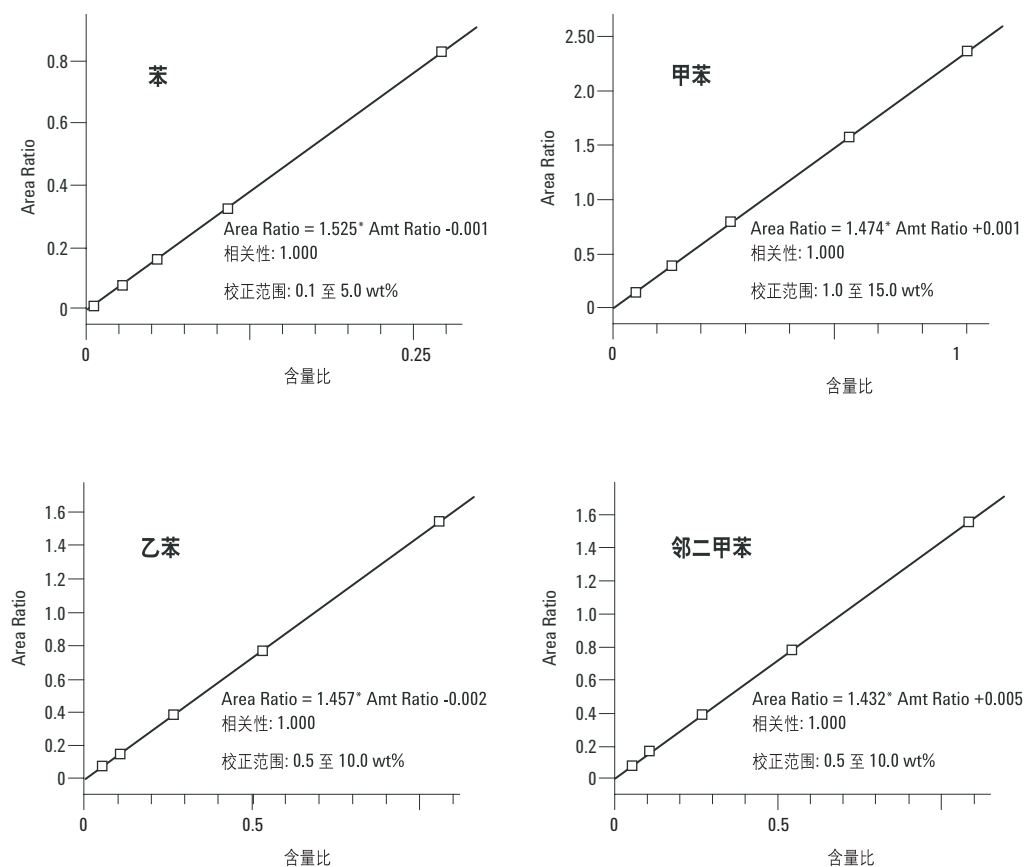


图 7. 采用中心切割技术，对汽油中经常检测的芳烃进行内标法 5 点校正的曲线

图 8 和 9 为采用此方法分析 MTBE 和乙醇的结果谱图。在新配方汽油的典型浓度范围内，两个化合物的定量分析都有很好的准确性。

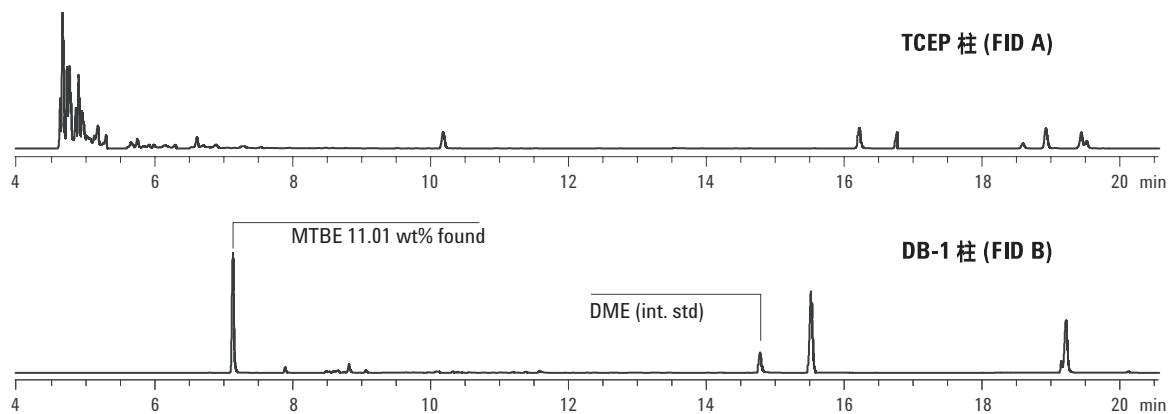


图 8. 含 11.10 wt% MTBE 汽油样品的分析谱图. 采用中心切割技术测定 MTBE 结果为 11.01 wt%

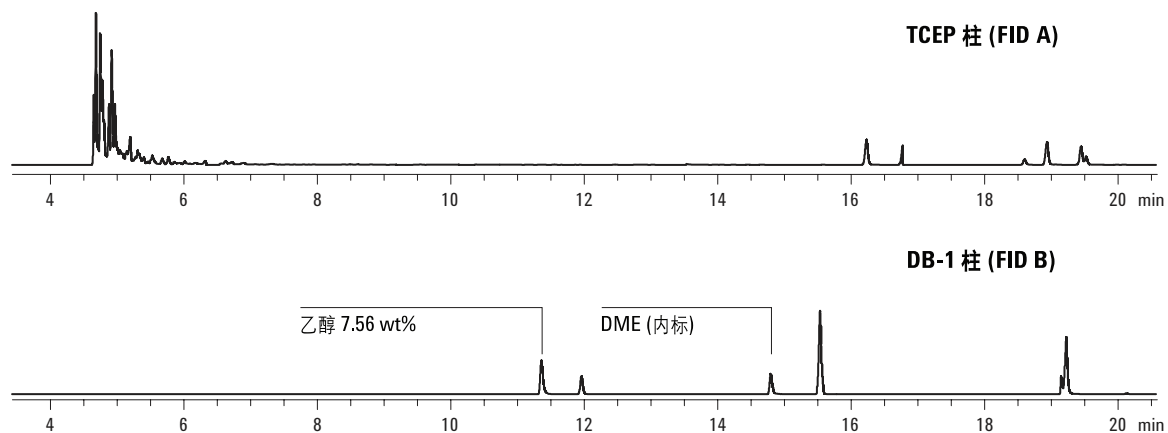


图 9. 含 7.77 wt% 乙醇的汽油样品的分析图. 采用中心切割技术测定乙醇含量为 7.56 wt%

图 10 为芳烃化合物的分析结果图。同样，在分离和定量分析复杂基质中的芳烃化合物方面，中心切割技术也表现出卓越的性能。

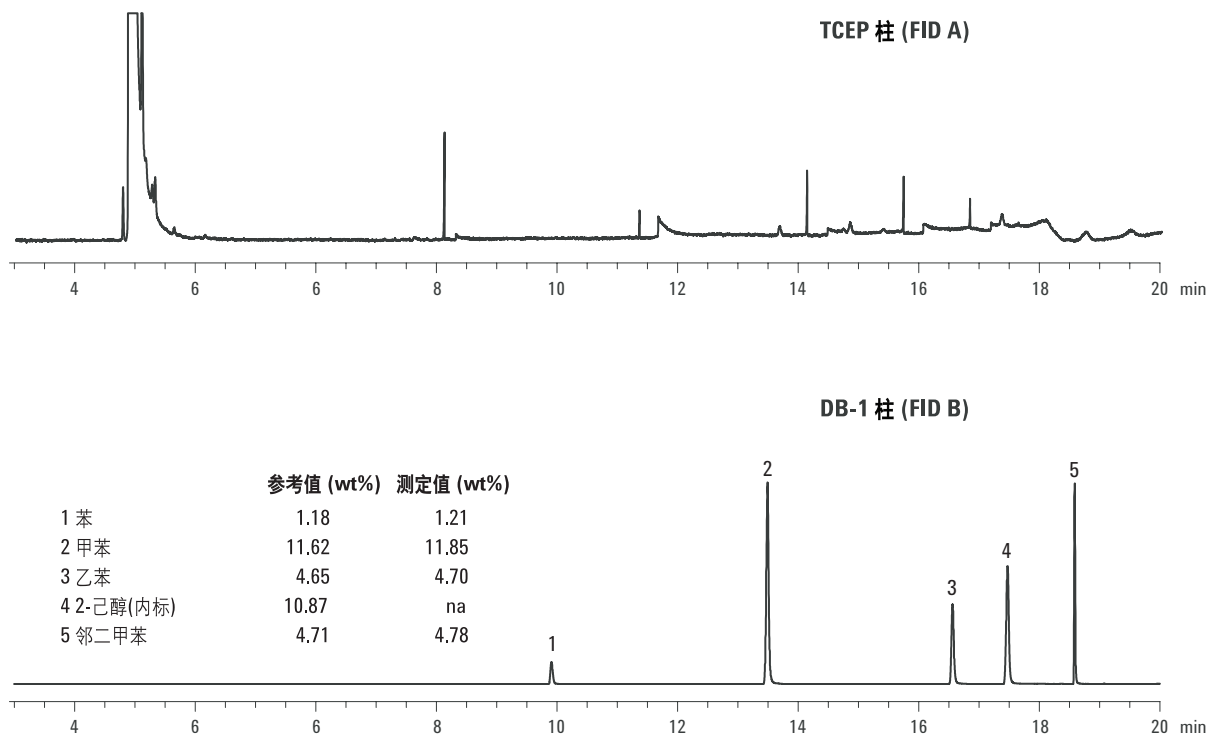


图 10. 采用 GC 中心切割技术分析 RFA 汽油样品，其中含有 4 种已知浓度的芳烃化合物

原来方法的缺点之一是分析时间过长，对某些汽油样品分析时间长达 70 分钟。根据表 3 中列出的保留时间，分析可以在 20 分钟内完成。延长的运行时间大多是用来等待高沸点烃类组分从 TCEP 柱上流出。由于 TCEP 柱的温度使用上限为 120℃，无法用提高炉箱温度来减少运行时间。然而，系统在分流/不分流进样口和 PCM 均采用了 EPC 控制，第一根色谱柱 (TCEP) 可以在最后的分析物流出后采用大流量载气

进行反吹。图 11 展示了利用 Agilent 6890 GC 上的这项设计如何简便地实现反吹。在最后的关注物流出后，流控开关回复到 off 位置，分流/不分流进样口压力自动降到 0.5 psi，PCM 压力升到 60 psi。所有的保留在 TCEP 柱上的高沸点化合物被反吹到分流出口，DB-1 柱上的物质会在大流量载气的带动下快速流到 FID B。本文中讨论的标样和样品的分析都用到了这个反吹技术。

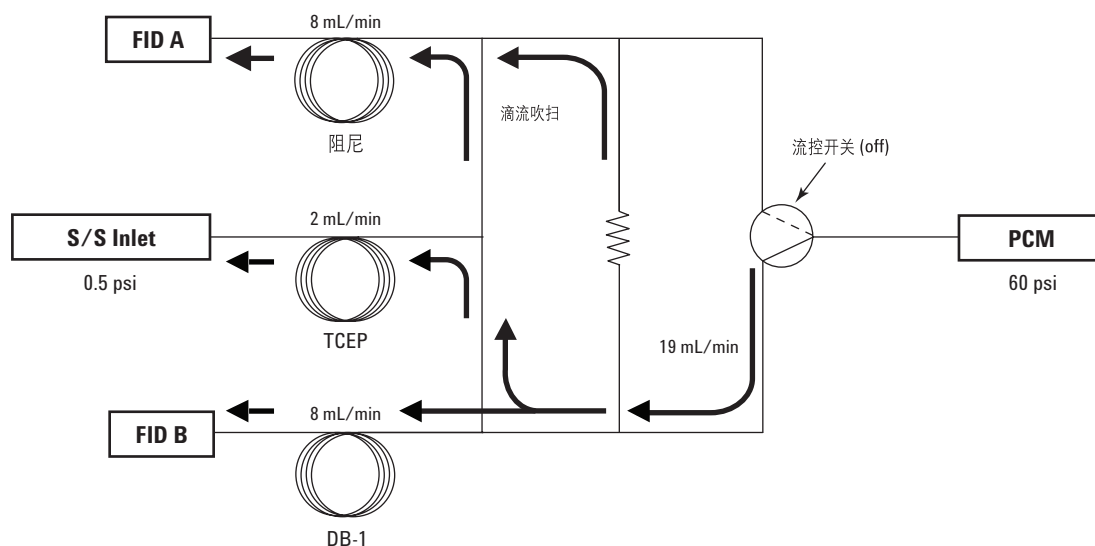


图 11. 在目标物从 DB-1 柱上流出后，对系统进行反吹可显著减少分析时间。反吹实现的前提是 Agilent 6890 分流/不分流进样口和 PCM 均配置电子压力控制系统 (EPC)

结论

综上所述，二维气相色谱方法完全符合分析汽油中氧化物添加剂的欧洲标准 EN 13132 和分析汽油中苯含量的 EN 12177。采用微板流路控制设备将一根柱上未分离的分析物中心切割到另一根色谱柱，实现所有目标化合物都与烃基质完全分离。Agilent 6890N 气相色谱系统采用的这一独一无二的管路设计消除了极性强的化合物过载和峰拖尾的情况 使得方法的设定更加简单，系统性能更加可靠。采用真实的汽油样品对系统进行校正和定量，结果表明系统性能非常好。此外，采用 6890N EPC 模块增强了系统的效率，运用反吹技术可以实现更快的分析。

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.

2. J.D. McCurry and D. Townsend, "Enhancements in the Operation and Precision of an ASTM D4815 Analyzer for the Determination of Oxygenates in Gasoline," Agilent Technologies Application Note, Publication 5988-4745EN, November 2001.
3. "Liquid petroleum products - Unleaded petrol - Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using column switching," Ref No. EN 13131:2000 E, European Committee for Standardization, rue de Stassart 36, B-1050 Brussels.
4. "Liquid petroleum products - Unleaded petrol - Determination of benzene content by gas chromatography," Ref No. EN 12177:1998 E, European Committee for Standardization, rue de Stassart 36, B-1050 Brussels.

更多信息

对于我们产品和服务的更多信息请登录我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、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©, 2002

2002 年 5 月 15 日中国印刷
出版号: 5988-6696CHCN



Agilent Technologies