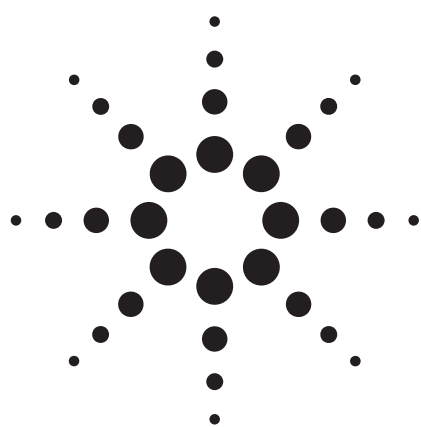




以氮气作载气, 在单台 Agilent 6890N 气相色谱仪上运行 ASTM D4815 和 ASTM D5580 方法应用

石化行业

作者

James D. McCurry
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Rd.
Wilmington DE 19808
USA

摘要

描述了 Agilent 6890N 气相色谱系统, 在同一硬件配置情况下, 能实现方法 ASTM D4815 和 D5580 的运行, 以分析汽油中的氧化物和芳烃。此外, 本方法使用氮气为载气, 以替代氦气。由于在某些场所易于得到色谱级氮气, 且价格便宜, 有时宁愿选择氮气为载气。6890N 气相色谱系统使实验室效率明显提高, 实验室操作费用降低。本应用概括了气相色谱硬件的详细配置, 包括用于分析的柱子和仪器条件。详细描述了配置和方法的优化。本系统用若干个汽油样品验证, 显示了保留时间和检测器响应的良好分析精密度。

前言

采用一根毛细管色谱柱, 很难实现汽油中氧化物和芳烃化合物与复杂基质的色谱分离; 因此, ASTM D4815 和 ASTM D5580 方法使用两根色谱柱配备一个十通

柱切换阀^[1, 2]。样品进样时, 阀处于“OFF”位, 样品进入到极性 TCEP 预柱, 氧化物, 芳烃和重的烃类化合物被保留, 而轻烃被洗脱至热导检测器上(图 1)。轻烃洗脱后, 阀切换到“ON”位, 氧化物, 芳烃和重的烃类化合物被反吹至甲基硅烷毛细管柱上, 按沸点分离(图 2), 当被关注的化合物从毛细管柱洗脱后, 阀重新切到“OFF”位, 保留在毛细管柱内较重的化合物被反吹至氢火焰离子化检测器上(图 3)。反吹时, 采用 6890N 气相色谱仪的电子压力控制自动增加毛细管柱的压力。柱子流速的增加将加速较重化合物的洗脱, 这样可减少方法的运行时间。

运行 ASTM D4815 和 ASTM D5580 方法, 一般需两台独立的气相色谱仪以分析汽油中的氧化物和芳烃。尽管这两个方法使用相同的气相色谱硬件配置, 但柱子配置略有不同。方法均使用系统的 TCEP [1,2,3-三(2-氰乙氧基柱) 丙烷] 微填充柱, 以消除基质的干扰, 然而, 方法的分析毛细管柱不同。D4815 使用 30 米长, 530 μm 内径, 2.650 μm 液膜厚度的甲基硅氧烷柱 (HP-1 或 DB-1)。D5580 使用相同规格的甲基硅氧烷柱, 但液膜厚度为 5 μm 。



Agilent Technologies

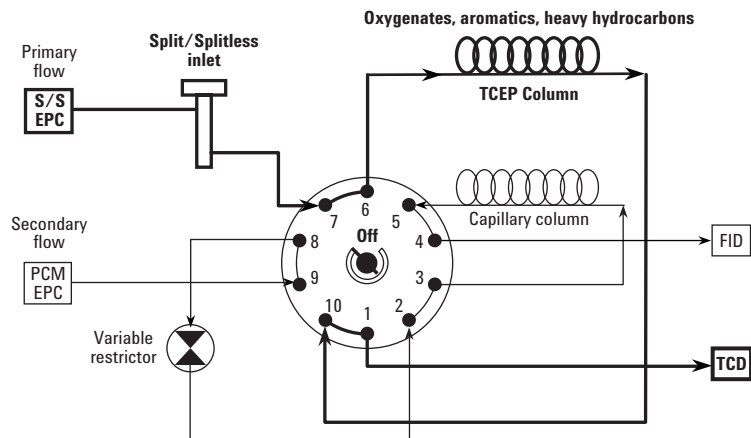


图 1. 进样时，阀处于“OFF”位。样品流路用粗体表示。极性 TCEP 预柱保留氧化物，芳烃和重的烃类化合物。轻烃不被保留，流至“vent” (TCD)

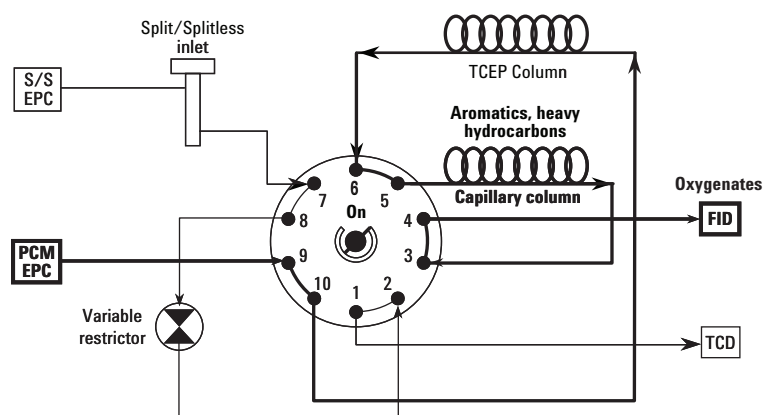


图 2. 轻烃从 TCEP 柱流出后，阀切换至“ON”位。通过 TCEP 柱与载气相反的气流由压力控制模块提供。从 TCEP 柱反吹的氧化物，芳烃和重的烃类化合物至甲基硅烷毛细管柱上，按沸点分离，在 FID 上检测

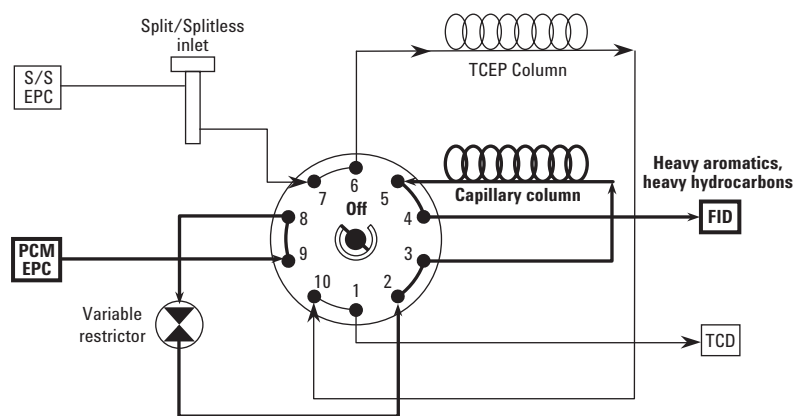


图 3. 氧化物检测之后，阀处于“OFF”位。样品流路用粗体表示。毛细管柱流向转向，较重的化合物被反吹至氢火焰离子化检测器上。同时，使用电子压力控制，增加毛细管柱压力。当被关注的化合物从毛细管柱洗脱后，阀重新切在“OFF”位，增加的柱流速加快这些化合物的流出

本应用描述了在 6890N 气相色谱仪上优化方法，以允许在一台仪器，一组色谱柱上分析汽油中的氧化物和芳烃化合物，此外，本方法不用氦气而用氮气作为载气。在一些地区，很难得到可用作载气的色谱级氮气，且价格昂贵，而氮气作为载气，容易得多，且价格便宜。

实验部分

工作中所用的气相色谱硬件配置见表 1。系统中所用的毛细管柱为 5 μm 的 HP-1 柱，因为该柱可满足汽油中发现的所用氧化物以及芳烃的分离。

表 1. D 4815/ D5580 组合方法的 Agilent 6890N 硬件配置

6890 GC 标准硬件

G1540N	6890N 气相色谱仪
Opt 112	EPC 控制的毛细管分流/不分流进样口
Opt 210	EPC 控制的氢火焰离子化检测器
Opt 220	EPC 控制的热导检测器
Opt 309	EPC 控制的 PCM 模块
Opt 751	一个阀的温控阀箱
Opt 800	十通阀
Opt 872	零死体积接头
G2613A	Agilent 7683 自动进样器

柱

极性微填充预柱	(不锈钢 560 mm x 0.38 mm id, 20% TCEP on chromosorb PAW 80/100)
甲基聚硅氧烷石英毛细管柱	(HP-1 30 m x 530 mm id, 5 μm)

数据系统

G2070A	安捷伦化学工作站
--------	----------

消耗品

5181-8809	10 μL 自动进样针
5183-4647	用于分流操作的进样衬管

标准物和样品

D-4815-VT*	标准调节阀时间混合物
D-4815/IS-SET*	标准定量校正混合物
M-GRO-EPA-CC/IS-5ML*	标准定量核对标准物
SRM 2294**	含 11% 甲基叔丁基醚的重整汽油

*Available from Accustandard, 125 Market St., New Haven, CT 06513, USA

**Available from NIST Standard Reference Material Program

100 Bureau Dr., Room 204, Build. 202, Gaithersburg, MD 20899-2322, USA

D4815-氧化物 TCEP 柱反吹时间的设定

表 2 列出了用于汽油中氧化物分析的方法条件。由于本工作中使用的毛细管柱的液膜比 D4815 标准的柱子厚，炉温设定为 80℃，而不是 60℃。较高的炉温所给出的运行时间与 D4815 原方法的运行时间基本一致。表 2 为分析中压力和流速设定的典型值，但对每一台仪器必须核对和调整。准备阀切换时间的混合物样品以优化系统的反吹时间。混合物为在己烷中含 10% w/w 的甲基叔丁基醚，乙基叔丁基醚，二异丙醚和甲基环戊烷。甲基环戊烷作为标记，表明轻烃从 TCEP 预柱中完全流出。反吹时间在 0.16 min 至

0.30 min 时，调节阀时间的混合物的运行时间间隔为 0.02 min。评估每一个间隔的数据以决定系统的最佳反吹时间。

D5580-芳烃 TCEP 柱反吹时间的设定

表 3 列出了用于汽油中芳烃分析的方法条件。表 3 是本方法分析压力和流速的典型设定，但对每一台仪器必须核对和调整。对完整的芳烃分析，ASTM D 5580 方法，采用两个不同的 TCEP 柱反吹时间运行两次。第一个反吹时间，T1，用于分析苯和甲苯。第二个反吹时间，T2，用于分析 C8 和 C9 以上的重芳

表 2. D4815 氧化物分析的仪器条件

分流/不分流进样口	
温度	200 °C
压力	9 psi (常压模式)
分流流量	70 mL/min
分流比	15:1
TCEP 预柱流量	5 mL/min
压力控制模	13 psi 氮气 (脉冲压力模式)
压力程序	13 psi 14 min 99 psi/min 至 40 psi
HP-1 毛细管柱流速	3 mL/min
FID 温度	250 °C
阀箱温度	60 °C
炉温	80 °C, 恒温

表 3. D5580 芳烃分析的仪器条件

分流/不分流进样口	
温度	200 °C
压力	25 psi (常压模式)
分流流量	100 mL/min
分流比	100:1
TCEP 预柱流量	10 mL/min
压力控制模块	23 psi 氮气 (脉冲压力模式)
压力程序 (苯/甲苯)	23 psi 12.1 min 99 psi/min 至 40 psi
压力程序 (C8 和 C9 以上的重芳烃)	23 psi 22 min 99 psi/min 至 40 psi
HP-1 毛细管柱流速	10 mL/min
FID 温度	250 °C
阀箱温度	60 °C
炉温	60 °C, 保持 6 min, 2 °C/min 至 115 °C, 保持 1.5 min

烃。这些时间通过运行调节阀时间的混合物测定。混合物为异辛烷中含 5% w/w 的苯，甲苯，乙苯及邻二甲苯和 2-己酮。将 1 μ L 的混合物进入气相色谱，在整个运行中将阀设在“OFF”，以便在 TCEP 柱分离，在 TCD 上检测，用于选择反吹时间的色谱图。

运行序列的氧化物和芳烃，评价系统的精密度

测定 D4815 和 D5580 方法的反吹和重新设定时间后，运行两个独立的汽油样品，对系统进行评价。这些样品为泵汽油和 RFA 汽油，均含有甲基叔丁基醚。序列运行这些样品，以便 6890N 气相色谱仪分析氧化物之后，继续完成芳烃的分析。这个序列连续运行 5

次，以评价在每个方法所需的不同的设定点（流速，压力，温度，阀时间）之间切换的系统的精密度。

结果与讨论

D4815-氧化物 TCEP 柱反吹时间的设定

从反吹时间设定实验得到的数据见图 4。从这些数据知：烃类（用甲基环戊烷代表）在 0.2 min 之后，完全从 TCEP 柱洗脱。这些数据以图的形式见图 5。在本系统中，采用 0.22 min 的反吹时间分析甲基叔丁基醚和乙醇。这个反吹时间只适用于本工作中的系统，对每一个气相色谱系统必须优化。这个方法

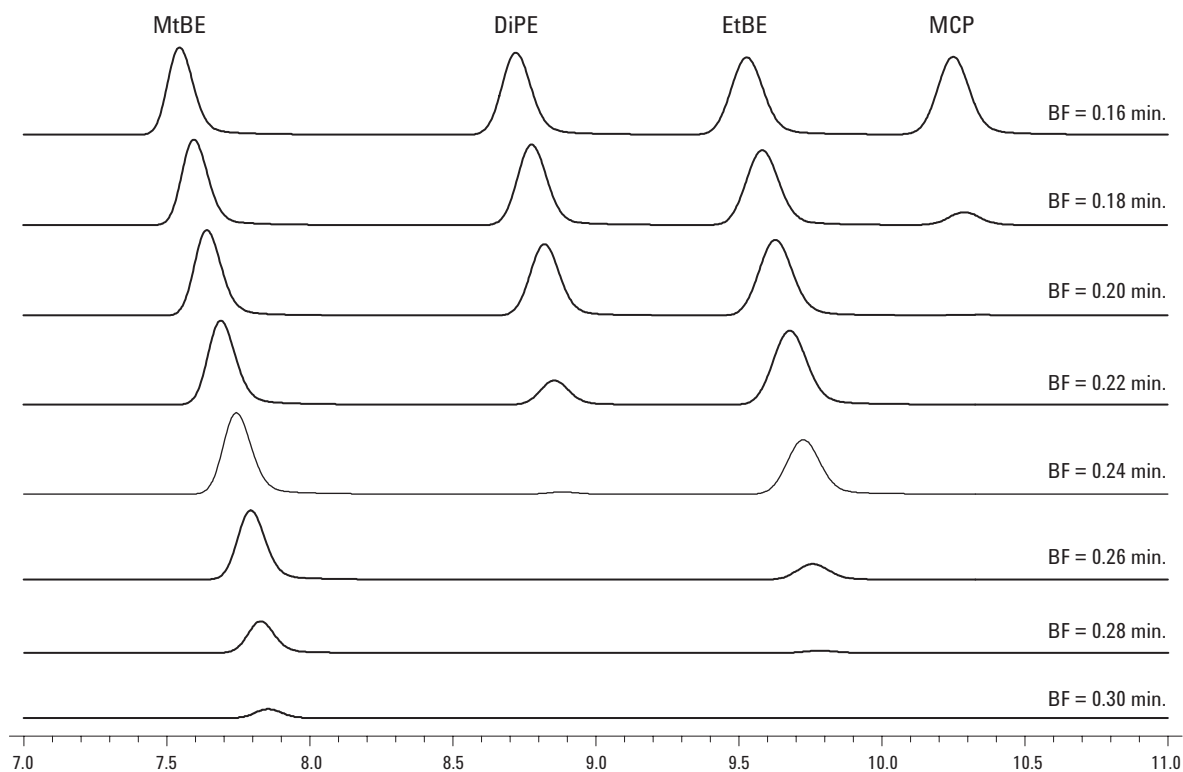


图 4. D 4815 分析氧化物的反吹时间优化实验的色谱数据。在这个实验例子中，反吹 0.2 min 后，从 TCEP 柱中流出的甲基环戊烷全部放空

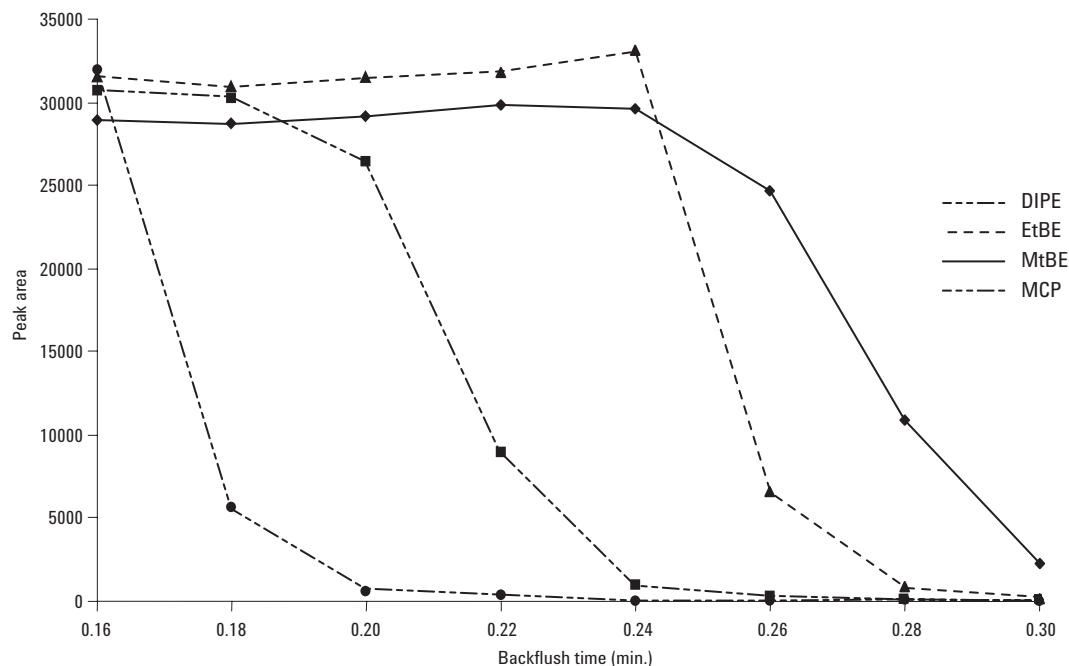


图 5. 图 4 实验数据的图注。0.2 min 之后，从 TCEP 柱中流出的以甲基环戊烷代表的烃类放空，而甲基叔丁基醚和乙基叔丁基醚完全保留。二异丙醚响应降低表明柱子部分损失

在化学工作站中以“D4815”名字保存。用表 2 的气相色谱条件和 0.22 min 的反吹时间，在该系统中运行含 11 wt% 甲基叔丁基醚和 8 wt% 乙醇的汽油样品，以

评价色谱系统。图 6 显示了分析结果。在苯从毛细管柱流出后，阀重新切到“OFF”位，PCM 压力增至 40 psi，使芳烃和重非芳烃从毛细管柱中快速流出。

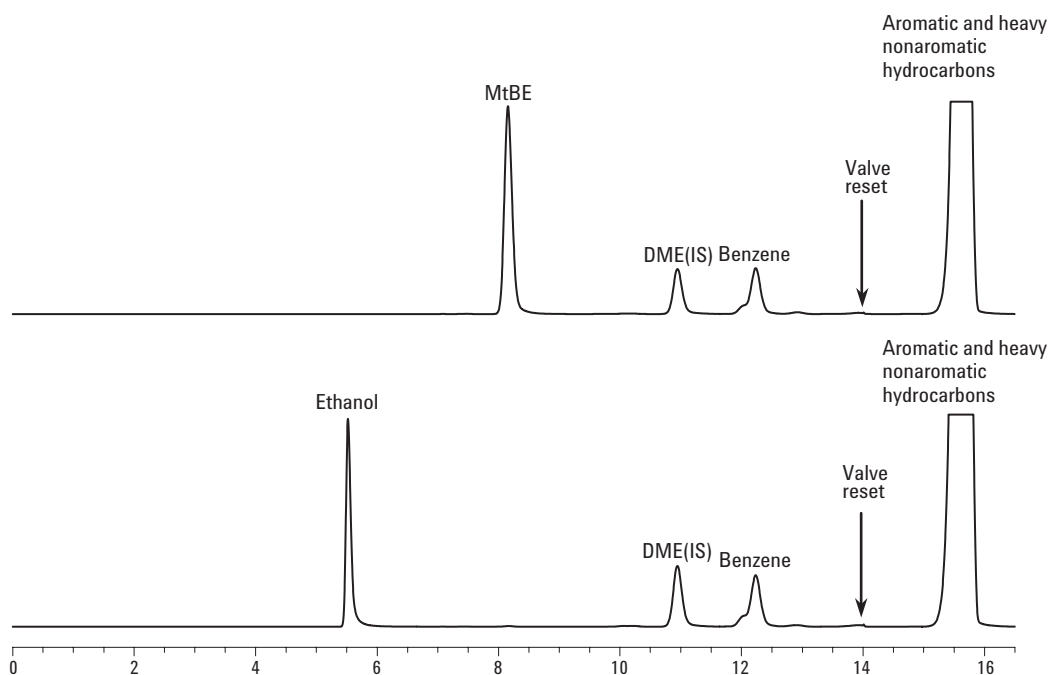


图 6. 采用 0.22 min 的反吹时间，分析两个含 11 wt% 甲基叔丁基醚（上图）和 8 wt% 乙醇（下图）的汽油样品。每个样品含 5 wt% 的二甲氧基乙醇内标物。14 时，阀重新设定在“OFF”位，PCM 压力增至使芳烃和重非芳烃从毛细管柱中快速流出

D5580-芳烃 TCEP 柱反吹时间的设定

由于 D5580 需要两个不同的时间完成芳烃分析，因此芳烃分析的正确反吹时间的设定比较复杂。图 7 为 D5580 调节阀时间混合物在 TCEP 柱上分离，在 TCD 上检测的色谱图。从色谱图知：苯/甲苯反吹时间为苯峰的开始端减去 6 秒。本系统中，T1 的时间为 0.58 min。第二个反吹时间，C8 和 C9 以上的重芳烃的反吹时间为乙苯峰的开始端减去 6 秒。本系统中，T2 的时间为 1.68 min。苯/甲苯方法在化学工作站中以“D5580A”名字保存，C8 和 C9 以上的重芳烃方法在化学工作站中以“D5580B”名字保存。

这两个反吹时间和气相色谱仪器条件列于表 3。运行含 10 wt% 内标物 2-己酮的泵汽油样品（辛烷值 89），评价色谱系统。图 8 给出了这个方法的两色谱图。这个数据也用于测定阀复位时间，在关心的最后一个组分流出色后，反吹毛细管柱。对苯/甲苯的分析，阀重新设定时间 T3 为 12.1 min。对 C8 和 C9 以上的重芳烃，阀重新设定时间 T4 为 22 min。每次重新设定时间之后，PCM 压力增至 40 psi，使芳烃和重非芳烃从毛细管柱中快速流出至 FID 检测。

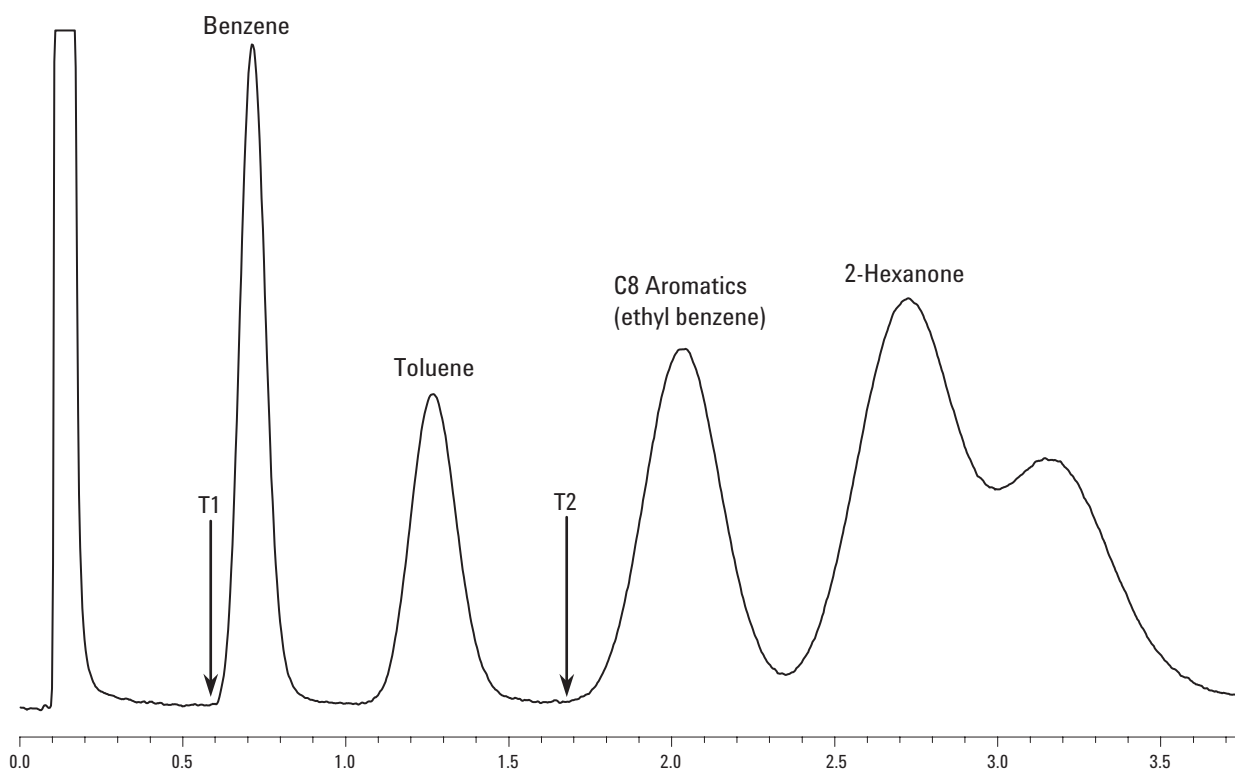


图 7. D5580 调节阀时间混合物给出系统的反吹时间。设置的反吹时间 T1 (0.58 min) 恰在从 TCEP 柱洗脱的苯之前。这个时间用于分析苯和甲苯。设置的反吹时间 T2 (1.68 min) 恰在乙苯的洗脱之前。这个时间用于分析 C8 和 C9 以上的重芳烃

运行序列的氧化物和芳烃，评价系统的精密度

尽管本应用描述了分析氧化物和芳烃的 6890N 气相色谱仪相同配置，但满足这些测定的三个分析方法使用不同的仪器条件，如炉温，柱压力，柱流速和阀切换时间。使用该系统的分析家在进行下一个样品分析之前，想对汽油样品进行完全分析（氧化物，苯/甲苯，C8 和 C9 以上）。这意味着这三个分析方法需连续运行，气相色谱系统必须足够稳定，以保证分析方法改变时，方法保留时间和定量精密度。为了测试这个系统，建立化学工作站序列以变样品按 D4815、D5580A（苯/甲苯）、D5580B（C8 和 C9 以上的重芳烃）的方法顺序运行。这三个分析的序列，每个样品重复 5 次。

操作条件（如电子压力稳定性，炉温稳定性和阀时间调节）会影响这个系统的总保留时间的精密度，尤其是在样品运行中，方法改变时。表 4 和表 5 给出了系统中泵汽油和 RFA 汽油样品（均含甲基叔丁基醚）保留时间的精密度。从这个数据可看出：即使改变每一个样品的气相色谱条件，所有化合物的精密度高。

表 6 和表 7 给出了随三个方法改变的两个样品的响应因子的精密度。本系统可给出按这些方法分析的所有化合物极好的检测器精密度。

表 4. 序列分析 pump 汽油样品保留时间的精密度

运行次数	方法	保留时间 (min)					
		甲基叔丁基醚	苯	甲苯	乙苯	m,p-二甲苯	o-二甲苯
1	D4815	8.119					
2	D5580A		6.527	11.147			
3	D5580B				18.251	18.794	20.285
4	D4815	8.148					
5	D5580A		6.528	11.145			
6	D5580B				18.242	18.787	20.277
7	D4815	8.155					
8	D5580A		6.534	11.153			
9	D5580B				18.235	18.776	20.272
10	D4815	8.157					
11	D5580A		6.539	11.156			
12	D5580B				18.230	18.771	20.269
13	D4815	8.156					
14	D5580A		6.539	11.158			
15	D5580B				18.235	18.772	20.270
	Average	8.147	6.533	11.152	18.238	18.780	20.275
	Std Dev	0.016	0.005	0.006	0.008	0.010	0.007
	%RSD	0.195	0.083	0.050	0.045	0.053	0.033

表 5. 序列分析 RFA 汽油样品保留时间的精密度

运行次数	方法	保留时间 (min)					
		甲基叔丁基醚	苯	甲苯	乙苯	m,p-二甲苯	o-二甲苯
16	D4815	8.156					
17	D5580A		6.539	11.160			
18	D5580B				18.241	18.786	20.281
19	D4815	8.154					
20	D5580A		6.540	11.160			
21	D5580B				18.243	18.791	20.281
22	D4815	8.154					
23	D5580A		6.542	11.162			
24	D5580B				18.242	18.788	20.280
25	D4815	8.153					
26	D5580A		6.541	11.162			
27	D5580B				18.242	18.788	20.283
28	D4815	8.151					
29	D5580A		6.539	11.160			
30	D5580B				18.244	18.790	20.282
	Average	8.154	6.540	11.161	18.242	18.788	20.281
	Std Dev	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
	%RSD	0.025	0.017	0.010	0.006	0.010	0.005

表 6. 序列分析 pump 汽油样品检测器响应的精密度

运行次数	方法	保留时间 (min)					
		甲基叔丁基醚	苯	甲苯	乙苯	m,p-二甲苯	o-二甲苯
1	D4815	24077					
2	D5580A		3306	19427			
3	D5580B				5402	21825	8069
4	D4815	23384					
5	D5580A		3244	19436			
6	D5580B				5402	21956	8105
7	D4815	22807					
8	D5580A		3178	19580			
9	D5580B				5422	22342	8232
10	D4815	22915					
11	D5580A		3048	19344			
12	D5580B				5432	22263	8201
13	D4815	23053					
14	D5580A		3099	19529			
15	D5580B				5422	22253	8199
	Average	23247	3175	19463	5416	22128	8161
	Std Dev	512	105	92	14	224	70
	%RSD	2.2	3.3	0.5	0.2	1.0	0.9

表 7. 序列分析 RFA 汽油样品品检测器响应的精密度

运行次数	方法	保留时间 (min)					
		甲基叔丁基醚	苯	甲苯	乙苯	m,p-二甲苯	o-二甲苯
16	D4815	32456					
17	D5580A		8384	39783			
18	D5580B				11860	35424	12723
19	D4815	32762					
20	D5580A		8393	40300			
21	D5580B				11925	35583	35583
22	D4815	32998					
23	D5580A		8383	40107			
24	D5580B				11833	35272	35272
25	D4815	32715					
26	D5580A		8464	40387			
27	D5580B				11780	35205	35205
28	D4815	33339					
29	D5580A		8566	40068			
30	D5580B				11998	35841	35841
	Average	32854	8438	40129	11879	35465	12738
	Std Dev	332	79	234	84	256	93
	%RSD	1.0	0.9	0.6	0.7	0.7	0.7

优化乙苯和 m,p-二甲苯的色谱分离度

图 8 中，乙苯峰和 m,p-二甲苯峰不能基线分离，但对得到好的定量分析结果，仍可接受。这是由于毛细管柱中氮气的线速度比最佳载气速度高。使用的高线速

度可给出与以氦气为载气的原始 ASTM 方法相同的运行时间。由于制备 TCEP 柱的差异，一些 TCEP 预柱和 HP-1 毛细管柱的组合用氮气载气，有时会出现差的保留。

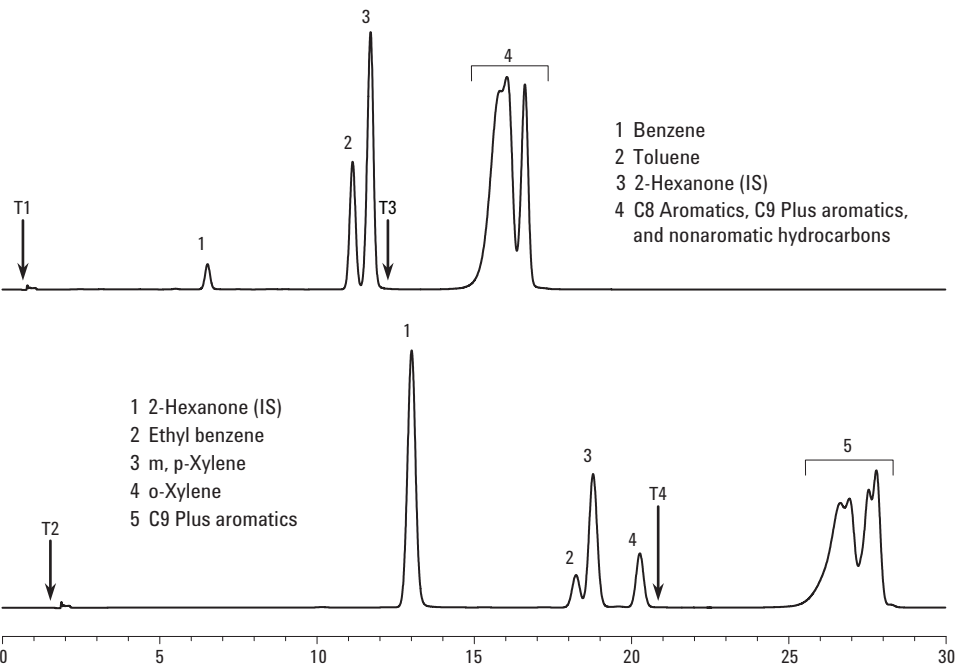


图 8. D5580 阀切换时间混合物样品谱图显示汽油中芳烃化合物的分析。上图使用反吹时间 (0.58 min) 分析苯和甲苯。2-己酮流出后，阀重新设定为 12.1 min，以从毛细管中快速洗脱 C8 和 C9 芳烃和重烃。下图使用反吹时间 T1 (1.68 min) 测定 C8 和 C9 以上的重芳烃。阀重新设定为 22 min (T4)，以洗脱 C9 以上的芳烃

图 9（上图），由于色谱柱条件原因，气相色谱系统呈现差的峰保留和分离度。也发现总保留时间快 25%。这个问题可能的解决方案包括：更换 TCEP 柱，降低柱流速，或用氦气为载气。然而，最快和最容易地解决方案是略改变气相色谱炉温。图 9，初始温度低至 50℃，峰的保留和分离度恢复到图 8 的水平。

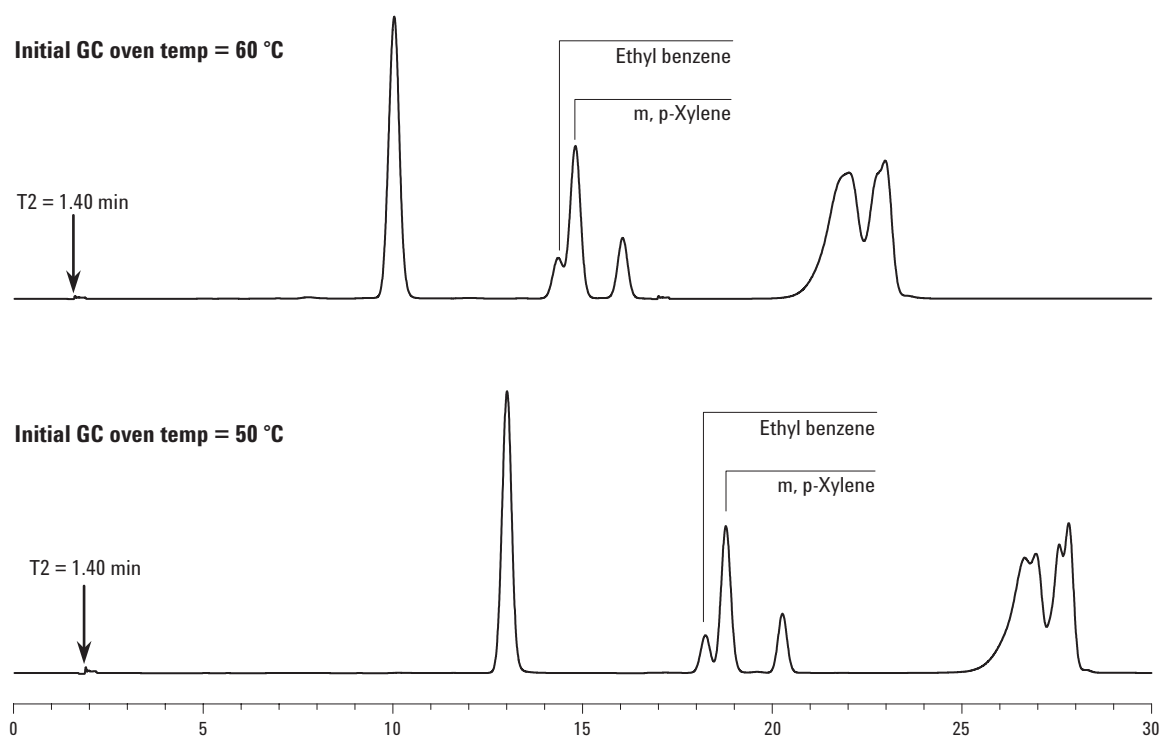


图 9. 上图分析汽油中 C8 和 C9 以上的重芳烃，峰保留变快，乙苯峰和 m,p-二甲苯峰分离度降低。这是由于 TCEP 微填充柱的变化。这可通过只降低气相色谱初始温度校正至得到的期望的保留和分离度（下图）

结论

开发了一种气相色谱硬件配置，在一台仪器上，运行 ASTM D4815 和 D5580，以分析汽油中的氧化物和芳烃。这些方法使用氮气作为载气（不是氦气），不改变柱流速设置，色谱分离度损失最小。使用一台仪器和氮气为载气，实验室效率提高，实验室操作费用降低。运行的实际样品表明：这个系统对现代燃料重要组分的分析也可提供相当好的性能。

参考文献

1. ASTM 标准的年卷，Vol.5.02，“石油产品和润滑剂（III），D2597-D4629”
2. ASTM 标准的年卷，Vol.5.03，“石油产品和润滑剂（III），D4928-D5950”

更多的信息

要得到我们产品和服务的更多信息，浏览我们的网页 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©, 2003

2003 年 3 月 17 日中国印刷
出版号：5988-9153CHCN



Agilent Technologies