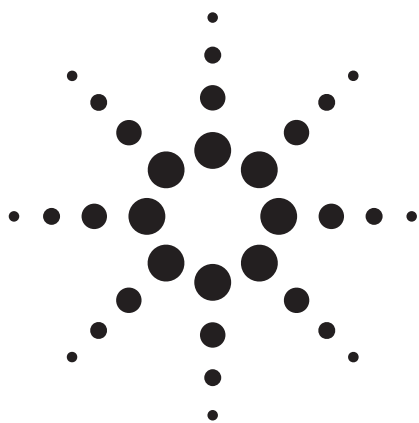




采用安捷伦惰性 5973 GC/MS 系统对汽油中芳烃的精确测定根据方法 ASTM D5769 应用

作者

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

摘要

依照美国材料与试验协会方法 D5769, 新型 Agilent 惰性 5973 气相色谱/质谱系统可以用于汽油中高浓度芳烃化合物的测定。当配备了可选扩展线性离子源组件之后, 该系统可以提供更宽的线性校正范围。采用该系统易于快速建立 D5769 标准方法并获得更可靠的结果。带有扩展线性离子源的 Agilent 惰性 5973 系统也被证实能快速容易地通过 D5769 标准方法中关于分离度、灵敏度和光谱强度等性能测试。

引言

炼油企业通过提高或降低汽油中芳烃含量的方法来满足环保法规的要求和改善成品汽油的产品性质和使用性能。由于烃类的复杂性, 难于采用色谱法将所有芳烃从非芳烃化合物中分离出来。美国材料与试验协会 (ASTM) 为此提出了 D5769 标准方法, 采用气相色谱/质谱方法快速分离、识别、定量分析汽油中苯、甲

苯、其它指定芳烃和总芳烃含量^[1]。该方法中这些化合物浓度测定范围为 0.1 wt% ~ 42 wt%。

采用 D5769 标准方法遇到的难题在于如何在浓度高于 10 wt% 时得到化合物的线性校正曲线。虽然现代设计的 GC/MS 系统的可提供极低的检测限 (ppm 到 ppb), 同时具有几个数量级范围的线性响应; 然而, 当化合物含量为百分数级水平时, 质谱仪的电子电离 (EI) 源可能会被样品饱和, 从而导致在较窄浓度范围内出现非线性响应。

针对这一问题提出了大量的补救措施, 其中包括采用自定的质谱仪调谐、时间程序分离、更小的进样量 (1 μ L)、更大的分流比 (>1500:1)、非线性曲线拟合和特殊的进样口压力程序等^[2]。为了满足 ASTM 标准方法要求, 上述方法被单独或合并使用。成功地建立和运行 ASTM 标准方法本身就很复杂, 而采用上述方法则大大增加了方法的复杂性。解决检测器响应问题最好的办法采用特定的 EI 源用以改善线性。

新型 Agilent 惰性 5973 GC/MS 系统配备由固体惰性材料制造的 EI 源, 对含有杀虫剂、硝基酚和活性硫化物等较难分析的样品具有较高的灵敏度。乍看起



来，具有该灵敏度水平的仪器不具备采用 D5769 方法测定汽油中芳烃所要求的线性动态范围。但是，Agilent 惰性 5973 GC/MS 系统提供了一套可选的扩展线性源，为大部分化合物的分析提供了较宽的线性动态范围。本应用研究证明了在该系统上应用 D5769 标准方法时可以得到更精确的分析结果。

实验

用于本研究的 Agilent 惰性 5973 GC/MS 系统组成见表 1。如表 2 所示，按 D5769 标准方法设定分析参数。用工作站自动调谐程序调谐 Agilent 惰性 5973，自动调谐所得的电子倍增器电压不进行人为调整。

D5769 方法的校正标准样来自 Accustandard 公司 (125 Market street, New Haven, CT, USA)。这些标准样中含有 ASTM 标准方法规定的所有 23 种芳烃化合物以及四种氘代内标物：苯-d6、甲苯-d9、乙苯-d10 和萘-d8。采用 ASTM 标准方法定量分析每一种

表 2. 采用 ASTM D5768 标准方法测定汽油中芳烃的 GC/MS 分析条件

GC 条件	
载气	氮气 恒压 28.5 psig, 50 °C 下的平均线速度为 35 cm/s
进样口	毛细柱 250 °C 分流比为 250:1
柱箱温度	60 °C (0 min) 3 °C/min 至 120 °C (0 min) 10 °C/min 至 250 °C (0 min)
进样量	采用 10 µL 注射器进样 0.2 µL
MS 条件	
GC/MS 接口	直连毛细管 280 °C
离子源温度	250 °C
四极杆温度	150 °C
溶剂延迟	3 min.
电子能	70 eV
发射电流	35 amps
扫描范围	45 ~ 300 Daltons
采样速率	2 ³ A/D
扫描次数	2.89 循环/s
自动调谐	标准

表 1. 适用于 ASTM D5769 标准方法的 Agilent 惰性 5973 硬件配置

Agilent 惰性 5973 GC/MS 硬件	
G1778A	带有标准涡轮泵和化学工作站的情性 5973 系统
G2589-20045	用于扩展线性源的超大孔径拉出透镜
G1942N	带有毛细柱进样口和质谱仪与毛细管直连接口的 6890N GC
G2613A	带有毫微升适配器的 Agilent 7683 自动进样器 (ALS)
G2614A	用于 ALS、容纳 100 个样品的样品盘
色谱柱	
毛细管色谱柱	1 µm 膜厚 HP-1, 内径 60 m × 0.25 mm 内径 (Agilent 部件号 19091Z-236)
耗材	
注射器	10 µL 固定针头 (Agilent 部件号 5181-1267)
进样口衬管	最优化分流, 低压降衬管 (Agilent 部件号 5183-4647)

化合物的指定离子，对标准样作出 5 点校正曲线图。采用 Accustandard 公司的标准样，在满足 ASTM D5769 标准方法要求的条件下，对系统的色谱分离度、光谱强度和灵敏度等性能进行测试。

结果与讨论

由于 ASTM D5769 标准方法是一个复杂的应用过程，在校正和分析样品之前需进行一系列系统的测试。首先，采用质量分数均为 3% 的 1-甲基-2-乙苯和 1,3,5-三甲基苯，在标准操作条件下测试色谱分离度。D5769 规定两个峰之间的分辨率要大于 2。如图 1 所示，采用 Agilent 惰性 5973 系统得到两峰之间的分辨率为 6.5，大于标准方法规定的最小值。

根据 ASTM D5769 标准方法的要求，对于质量分数为 0.01% 的 1,4-二乙苯在质量数 134 下的信噪比至少为 5。Agilent 惰性 5973 系统测试该样品得到的信噪比（峰-对-峰）为 21。

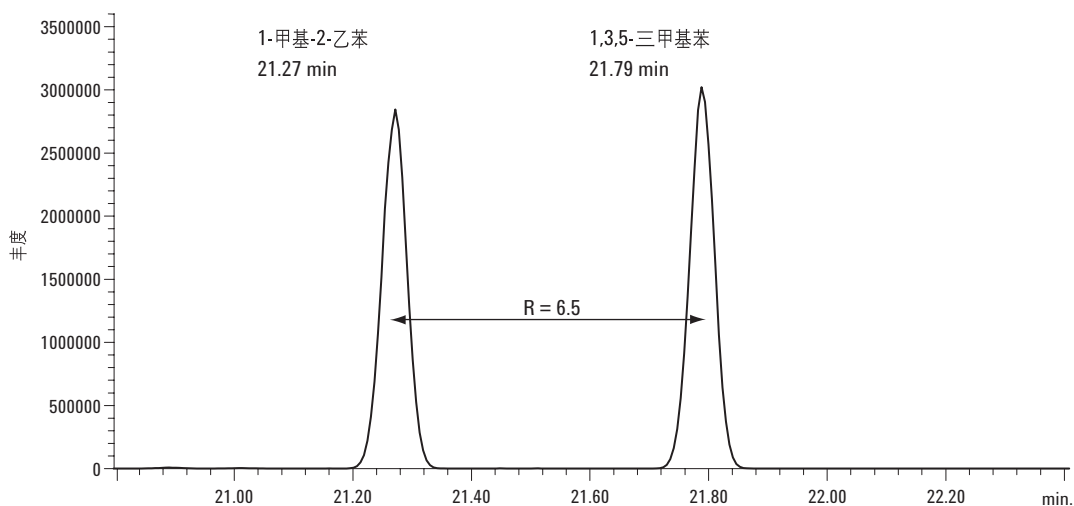


图 1. 1-甲基-2-乙苯和 1,3,5-三甲基苯之间的色谱分离度超过 ASTM D5769 标准方法规定的最小值 2.0

采用质量分数为 3% 的 1,2,3-三甲基苯对光谱强度进行了测试。该化合物光谱要满足一定的质量和相对丰度标准，以保证仪器已正确调谐和正常运行。图 2 表明采用改善线性源的 Agilent 惰性 5973 系统可以成功通过测试。

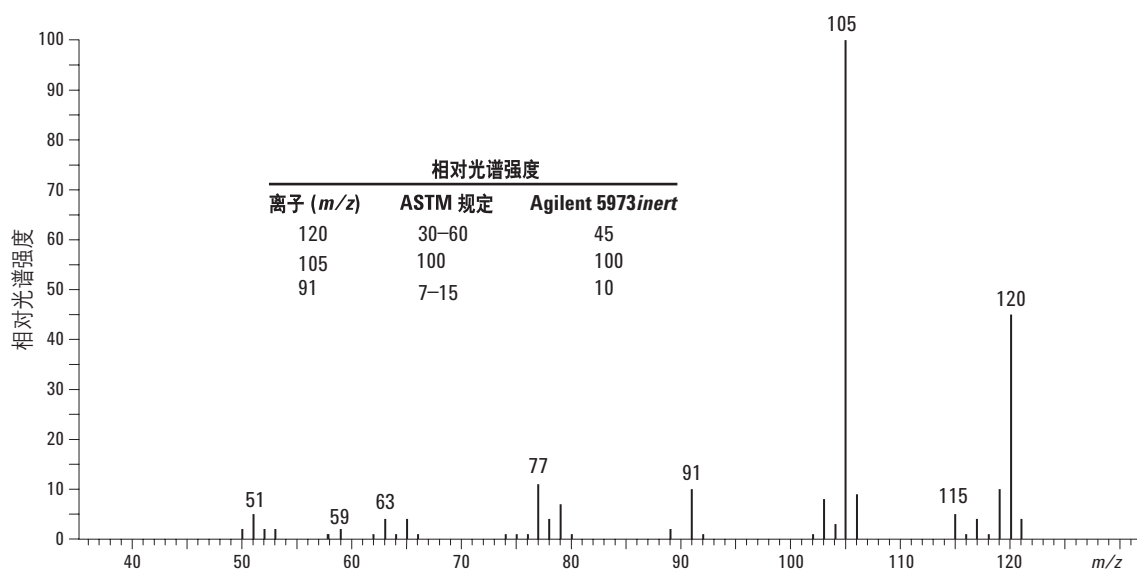


图 2. 对于质量分数为 3% 1,2,3-三甲基苯，采用改善线性源的 Agilent 5973inert 可以满足 ASTM D5769 标准方法的光谱强度要求

采用含用 23 种化合物和 4 种氘代内标物的标准样品对系统进行了校正。校正得到了每种芳烃化合物的 5 点校正曲线，该曲线的浓度跨度为 0.1 wt% ~ 42 wt%。图 3 所示是标准混合物中每一种化合物的总离子色谱图 (TIC)。

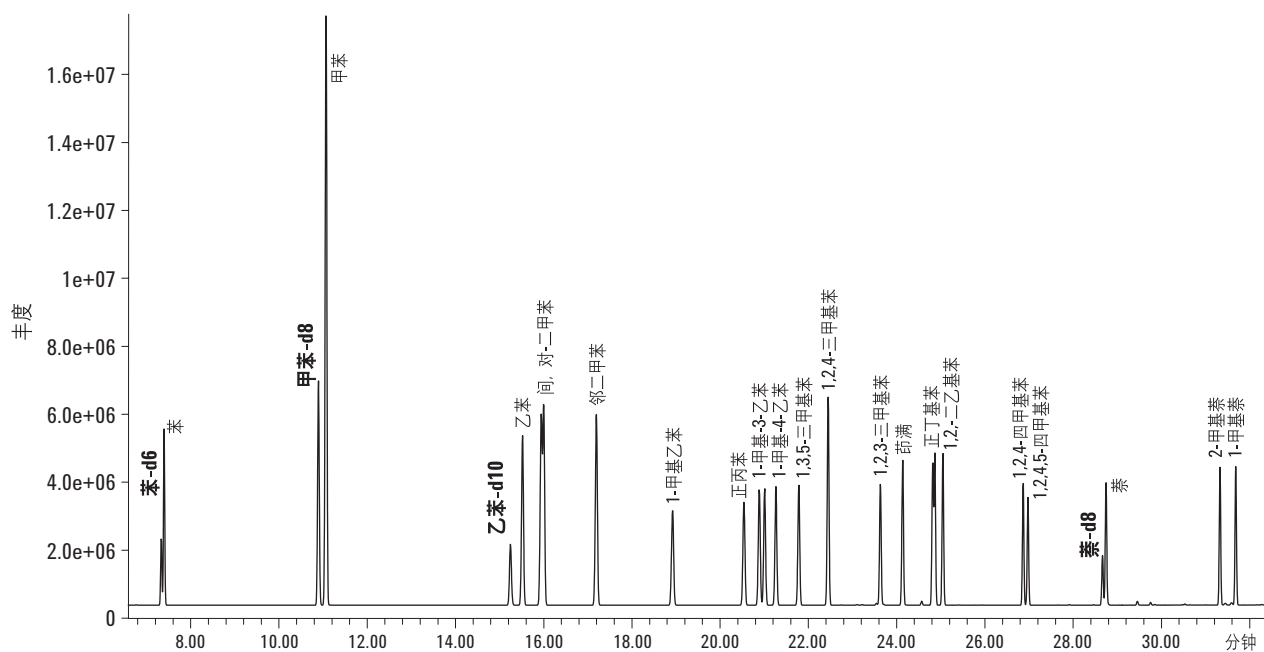


图 3. 用于汽油中芳烃分析、含有所有 23 种化合物和 4 种氘代内标物的校正标准样的 TIC

根据每一种校正化合物的特征离子得到了重构离子色谱图 (RIC)。合并这些 RIC 并根据响应绘制了每一种化合物的校正曲线。当使用常规高灵敏度离子源时, 高浓度的标准样可能使离子源饱和, 从而导致该化合物产生“平顶”或非线性响应。图 4 展示了 10 wt% 的甲苯标准样所产生的这种影响。在图4上部的谱图中, 甲苯的 RIC 峰 (m/z 91) 出现了“平顶”, 这表明离子源中含有过多的甲苯。然而, 仅需改用 Agilent 惰性 5973 的扩展线性源, 相同的甲苯标准样就会具有所期望的峰形和响应; 该结果展示于图 4 下部的谱图之中。

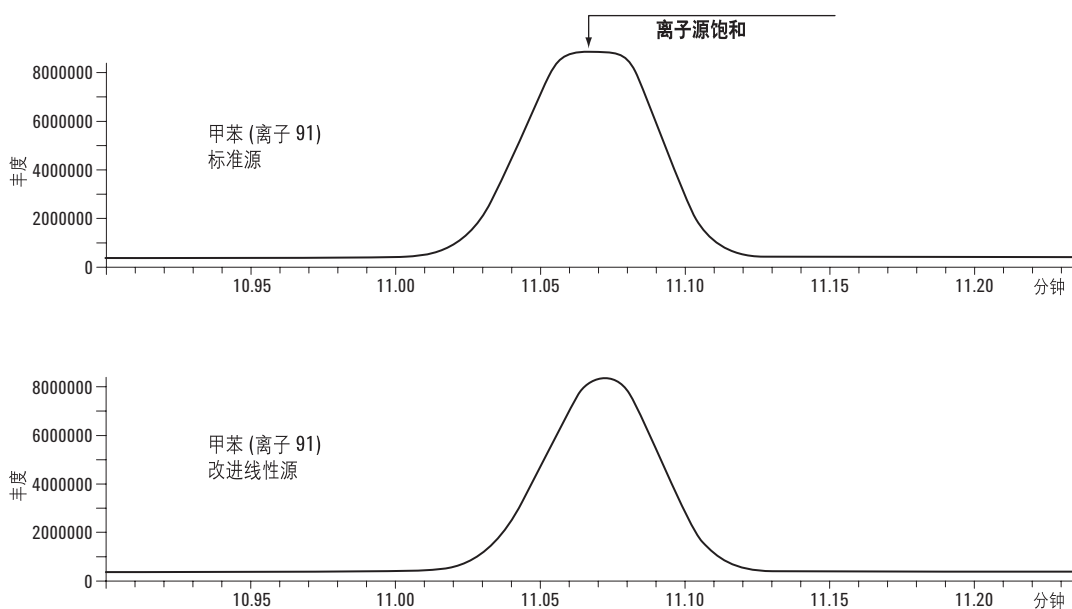
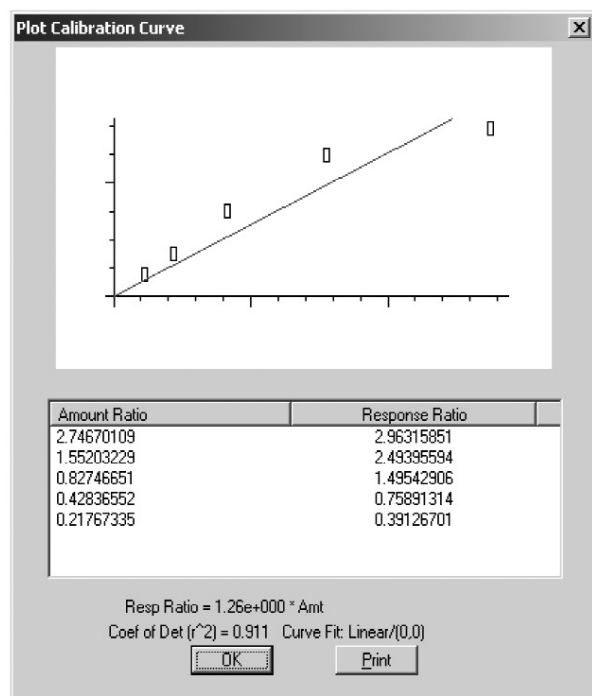


图 4. 甲苯分析中 m/z 91 处的离子色谱图 (上部的谱图为采用 Agilent 惰性 5973 高灵敏度离子源的结果; 下面的谱图为采用带有改进线性源的 Agilent 惰性 5973 系统测试相同的标准样的结果)

可见，被饱和的离子源所产生的校正曲线无法满足 ASTM D5769 标准方法的线性要求。图 5 为采用 Agilent 惰性 5973 系统中两种不同离子源所得到的甲苯校正曲线对比。

A. 标准 Agilent 5973 *inert* 源



B. 改进线性 Agilent 5973 *inert* 源

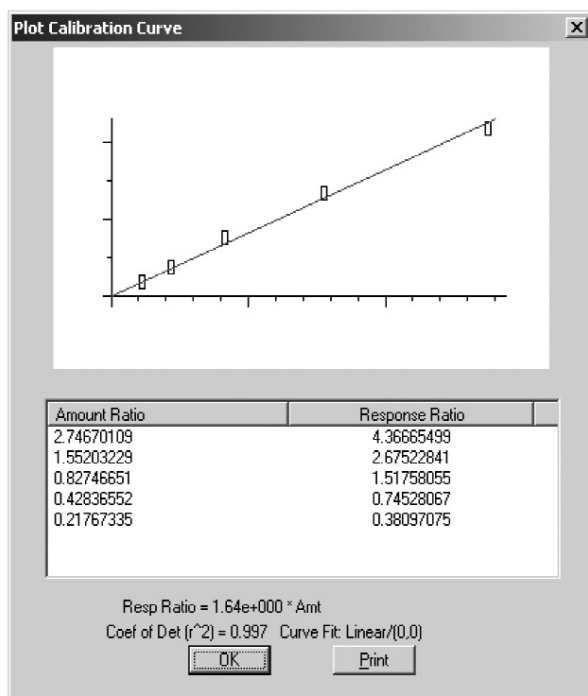


图 5. 用于 ASTM D5769 方法的两种甲苯校正曲线

A) 标准离子源无法满足 ASTM 标准方法对线性的要求；B) 采用改进的线性源易于达到对甲苯的要求

结论

在进行汽油中芳烃的分析时，配备可选扩展线性离子源的新型 Agilent 惰性 5973 系统满足或优于 ASTM D5769 标准方法中的所有指标。当化合物浓度为百分数水平时，分析人员采用此方法且无需再使用其它的校正方法，如特殊的调谐、时间程序分离、更小的进样量 (1 μ L)、更大的分流比 (>1500:1)、非线性曲线拟合和特殊的进样口压力程序等，就能快速、容易地得到线性校正曲线，从而可以将更多的时间用于分析样品和处理分析结果。

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. Leibrand, Roger J., “Latest Enhancements
to the GC/MS Analysis of Gasoline by ASTM
Method D-5769”, Agilent Technologies
publication 5966-2798E, December 1999.
www.agilent.com/chem

更多信息

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。

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 10 月 13 日中国印刷
出版号: 5989-0093CHCN



Agilent Technologies