



使用 Agilent 1200 系列液相色谱系统满足 EN12916:2006 (IP391/07) 方法的要求

应用简报

石化

作者

Michael Woodman
Agilent Technologies, Inc.
Chemical Analysis Solutions
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
美国

Malgorzata Sierocinska
Agilent Technologies
European Field Support Centre
Waldbronn
德国

重要提示：为了保证色谱柱的可靠性，请务必阅读并遵循安捷伦出版物 5990-9202CHCN 操作步骤。

摘要

柴油燃料的性能主要取决于它的自燃性，这个参数就是十六烷值。十六烷值表示十六烷和 1-甲基萘混合物中十六烷（正十六烷）的百分含量。通常，为了使发动机发挥最优的性能并获得最长的寿命，柴油中的芳香族化合物应尽可能地少。为了分析柴油燃料和沸点 150°C 到 400°C 的石油馏出物中的非芳香烃和芳香烃，所遵循的 IP 方法（391/07）采用了配备示差折光检测器的 HPLC 法。采用对非芳香烃几乎无亲和力但对芳香烃选择性强的色谱柱和正相 HPLC 法分离这两类化合物（非芳香烃和芳香烃）。近年来随着生物柴油产量的提高，对矿物柴油和矿物柴油/生物柴油混合物的分析需求也日益迫切。在修订的 IP391/07 方法中，生物柴油中的脂肪酸甲酯（FAME）必须在四环芳烃标记物蒽的峰后流出，这可以保证 FAME 不干扰测定，从而改善大分子 PAH 分析的准确度。采用示差折光检测器是由于它对非芳香烃和芳香烃均有响应。



Agilent Technologies

关于标准方法 IP391/07

这项欧洲标准详细说明了一种定量分析柴油燃料中单环芳烃、双环芳烃和三环及三环以上芳烃浓度的方法，这些柴油燃料中可能含高达 5% (v/v) 脂肪酸甲酯 (FAME) 和沸点 150°C 到 400°C 的石油馏出物。多环芳烃的含量是双环芳香烃和三环及三环以上芳香烃的总量，芳香化合物的总含量是各类芳香烃量的总和。含有硫、氮和氧的化合物可能会干扰定量测定；单烯类组分不干扰测定，但存在双烯和多烯共轭的化合物可能对测定有干扰。

目前已确定了柴油燃料（无论是否含有 FAME）分析方法的精确度，其中含单环芳烃 6%-30% (m/m)，双环芳烃 1%-10% (m/m)，三环及三环以上芳烃 0%-2% (m/m)，多环芳烃 1%-12% (m/m)，含总芳香烃 7%-42% (m/m) [2]。

本方法（也称为 EN12916:2006）是能源研究所（英国，www.energyinst.org.uk）的官方方法，其保留了石油研究所（IP）的现行标准。早期的 IP391 方法与 ASTM D-6591-06 方法类似，采用具有柱反吹功能的仪器配置和分析方案。现行的 IP391/07 方法不再需要这项功能，因为如果样品中存在 FAME，将会使三环及三环以上芳烃的测定出现错误。与早期分析方法相比，IP391 最主要的差别在于不使用反吹阀，这样能使生物柴油/矿物柴油混合燃料兼容体积百分比高达 5% 的 FAME，同时修正校准物以提高数据的准确性。

表 1 列出了分析中间馏分燃料的各种方法。

表 1. 燃料中段馏出物的分析方法

IP 方法及其修订版	方法概述	特设参数	ASTM 方法	注释
IP391/07	150-400 °C 馏程的矿物/生物柴油混合燃料，至 B-5 标号	无反吹，氨基和/或氰基色谱柱	当前无相应匹配	同方法 EN12916:2006 报告 *MAH、DAH 和 Tri+AH
IP436/01	50-300 °C 馏程的航空燃料，煤油	无反吹，氨基和/或氰基色谱柱	D-6379-04	报告不含 Tri+AH 的样品中的 MAH 和 DAH
IP548/06	150-400 °C 柴油燃料	要求反吹，氨基和/或氰基色谱柱	D-6591-06	存在 FAME 干扰的 MAH、DAH 和 Tri+AH 结果

*MAH – 单环芳烃，DAH – 双环芳烃，Tri+AH – 三环及三环以上芳烃

设备与条件

LC:	Agilent 1200 系列液相色谱系统，包括
G1312B:	二元泵，等度洗脱模式，采用正相色谱专用泵头密封圈，安捷伦部件号 0905-1420
G1367C:	带针冲洗功能的自动进样器
G1316C:	柱温箱
G1362A:	示差折光检测器
软件:	Agilent ChemStation (B.04.01 版)
色谱柱:	采用 0.12 × 70 mm 不锈钢管线（安捷伦部件号 G1316-87303）串联的 ZORBAX NH ₂ 4.6 mm × 150 mm, 5 μm（部件号 883952-708）和 ZORBAX SB-CN 4.6 mm × 150 mm, 5 μm（部件号 883975-905）。
流动相:	正庚烷，HPLC 级
流速:	1 mL/min
进样体积:	10 μL
柱温:	25 °C
检测:	示差折光

样品制备

样品和标准品溶液制备按照标准方法 IP391/07 规定步骤进行，庚烷作为稀释剂。采用 Agilent IP391/07 混标（部件号为 5190-0485 的系统校准标准品 SCS1 和 SCS2，以及部件号为 5190-0484 的定量校准标准品 A-D）报告最终的定量结果。

结果与讨论

执行 IP391/07 方法的第一步是分析校准物，实现理想的总体分离选择性和分离度，以及确认校准物各组分的洗脱顺序（IP391/07 方法第 8.6、8.7、8.9 节）。图 1 展示了这些校准物在安捷伦系统上的分析结果。

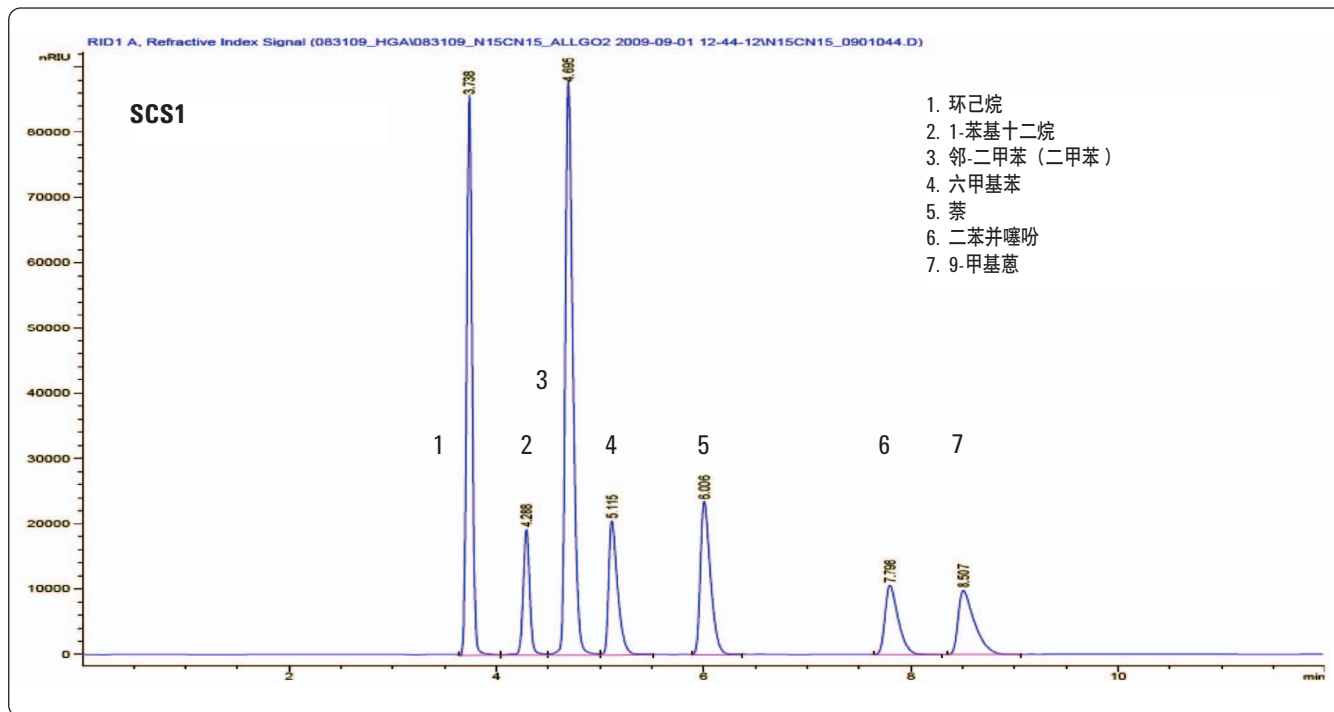


图 1. SCS1 标准色谱图

系统校准标准品 1 (SCS1) 用来确证满足方法要求的饱和芳烃类标记物的选择性和保留数据。SCS1 也确定了样品报告中保留时间的分组聚集范围。环己烷和邻-二甲苯 (1,2-二甲苯) 的分离度是方法特别规定的一部分，必须介于最大值和最小值之间。

系统校准标准品 2 (SCS2) 用于确定矿物/生物柴油混合物中各组分的选择性，以保证 FAME 不干扰 tri+AH 的测定。矿物/生物柴油燃料混合物在下一次分析开始前需要较长的时间洗脱出全部 FAME 色谱峰。无论是否需要 FAME 进行定量都应这么

做。当样品中存在 FAME 成分但又不需要定量，这时我们就可以通过提高流速来减少分析时间，使 FAME 成分快速洗脱出色谱柱。

根据方法要求，四环芳烃标记物蒽的峰，必须与第一个 FAME 成分峰同时或在其之前流出。如图 2 所示，按照选择的操作条件分析，蒽与第一个 FAME 成分峰有足够大的分离度 (C16:0 和 C18:0 仅部分分离)。

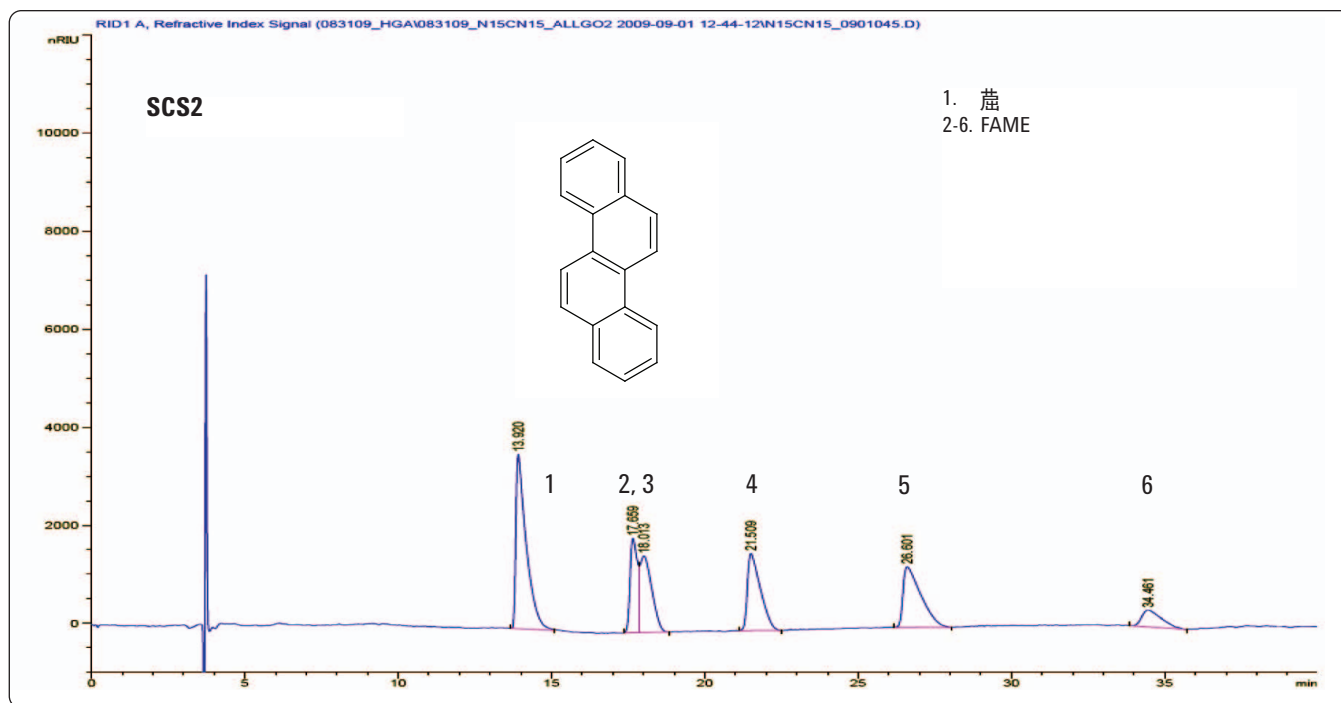


图2. SCS2 标准色谱图

对于一个实际燃料样品，即一种高品质的矿物柴油，我们会看到很复杂的、重叠的各种化合物组峰区段（图3）。方法定义了一些特殊的“切割”点，在定量报告中用来界定成分分组信息。这通过对 SCS1 色谱图中相应成分的保留时间和峰宽计算得出。

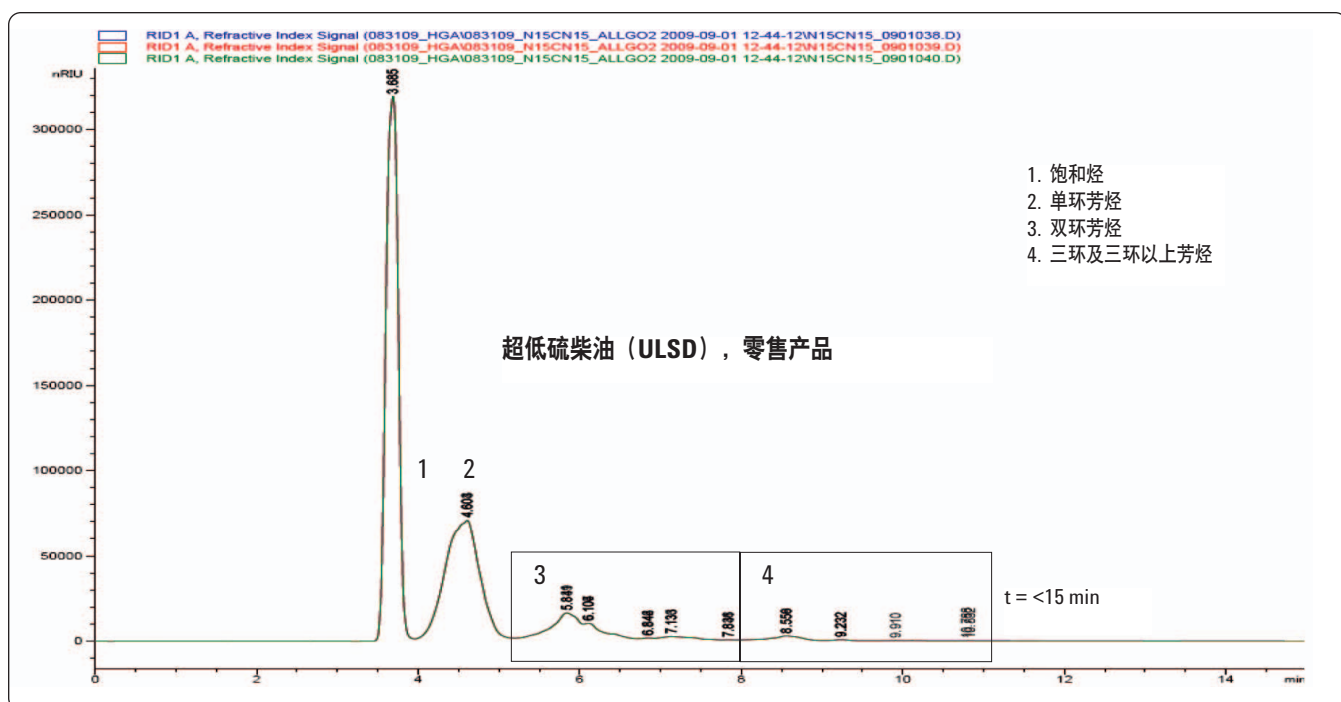


图3. 矿物柴油样品色谱图显示了在这些样品中典型存在的各种化合物峰分组的切割点

结果与讨论

方法性能

大多数官方方法对分析系统都有特定的性能标准，要求能够分析柴油燃料并报告定量结果。

- 6.4 填充了商品化 3 μm、5 μm 或 10 μm 氨基键合（或氨基/氰基键合）硅胶固定相的不锈钢 HPLC 柱系统，满足方法 8.6、8.7 和 8.9 节中关于分离度的要求
- 8.6 确保 SCS1 中的成分按照如下顺序流出：环己烷、苯基十二烷、1,2-二甲基苯、六甲基苯、萘、二苯并噻吩和 9-甲基蒽
- 8.7 确保 SCS1 中的成分均达到基线分离
- 8.9 确保环己烷和 1,2-二甲基苯的分离度在 5.7-10 之间。（按照 11.2 节内容计算）
- 11.2 柱分离度

使用下列公式计算环己烷和 1,2-二甲基苯的分离度 R。

$$R = \frac{2(t_3 - t_1)}{1.699(y_1 + y_3)}$$

(保留时间的差异)
(峰宽的平均值)

名称	保留时间 [min]	分离度	峰宽 [min]	Cut ref
1. 环己烷	3.738	—	0.0558	t1
2. 1-苯基十二烷	4.288	—	0.0648	t2
3. 1,2-二甲苯	4.695	8.57	0.0756	t3

- 8.11 确保蒽峰的保留时间长于…9-甲基蒽峰…并核对蒽峰是否与第一个 FAME 成分峰一起或恰在其之前流出

从图 4 中可看到，方法 8.11 节规定使用的标记物之间实现了显著的分离。获得了这个信息后，我们接下来就可以对校准标准溶液进行分析评价。

- 9.4 $R = >0.999$ ，截距 <0.01 (g/100 mL)

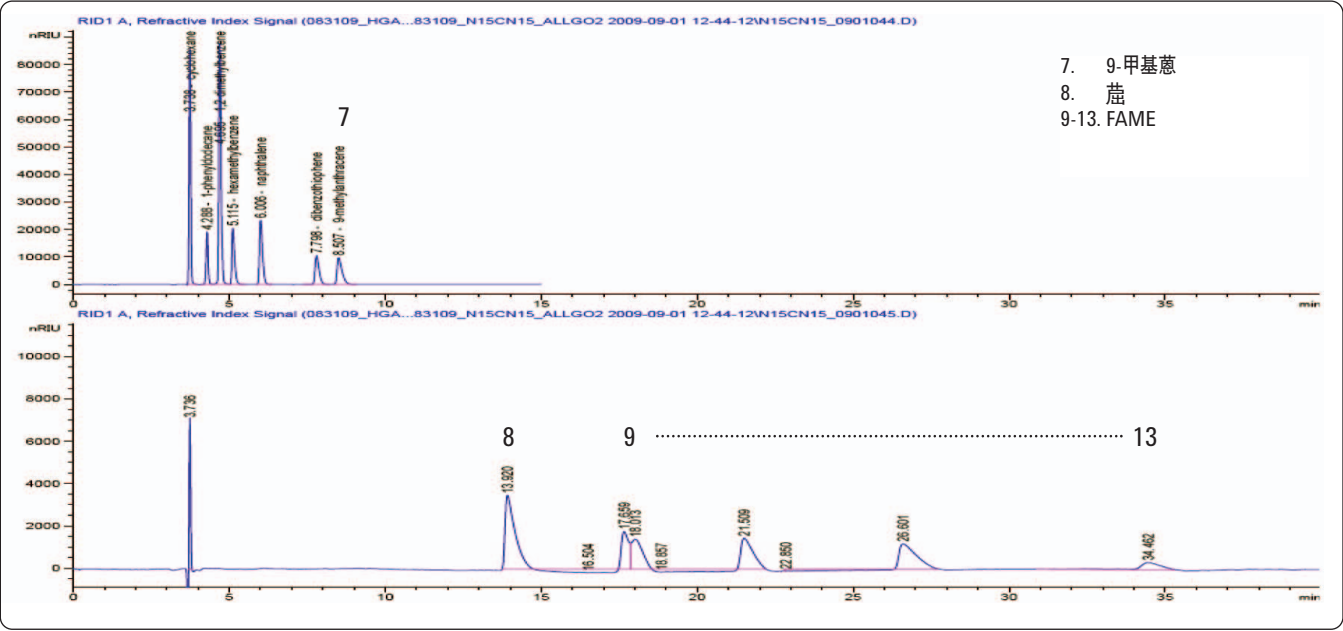


图 4. SCS1 和 SCS2 的叠加色谱图所显示出的分离状况满足方法 8.11 节中的要求

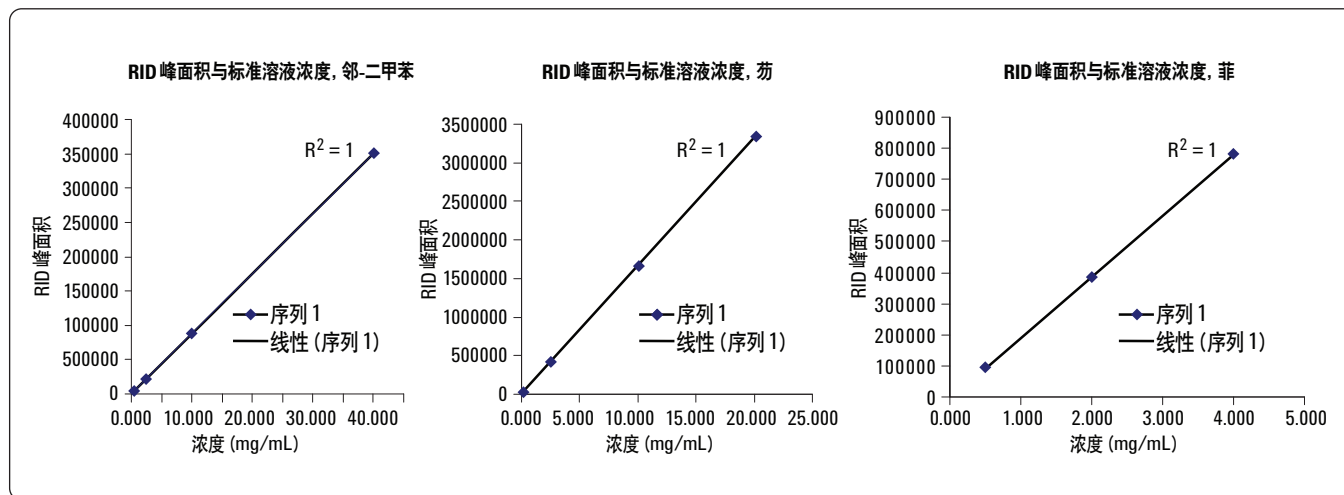


图 5. 由本方法所要求的四个浓度建立的三种成分邻-二甲苯、茚和菲的校准曲线

计算结果表明，所有校准曲线的线性相关系数均超过 0.9999，截距远低于 0.01 g/mL，满足方法 9.4 节内容规定。

保留时间和峰面积的精密性见表 2，我们可以看到方法的整体性能良好。

表 2. 保留时间和峰面积的精密性

校准品实验 A

分析物	保留时间平均值, n=3	保留时间标准偏差	保留时间 RSD%	峰面积平均值, n=3	峰面积标准偏差	峰面积 RSD%
二甲苯	4.57	0.003	0.06	3.54E+06	5829.9	0.16
茚	6.82	0.004	0.05	3.38E+06	2500.5	0.07
菲	8.32	0.004	0.04	8.05E+05	594.03	0.07

校准品实验 B

分析物	保留时间平均值, n=3	保留时间标准偏差	保留时间 RSD%	峰面积平均值, n=3	峰面积标准偏差	峰面积 RSD%
二甲苯	4.65	0.001	0.02	9.23E+05	636.28	0.07
茚	6.95	0.001	0.02	1.70E+06	1731.17	0.10
菲	8.44	0	0.00	4.00E+05	473.79	0.12

校准品实验 C

分析物	保留时间平均值, n=3	保留时间标准偏差	保留时间 RSD%	峰面积平均值, n=3	峰面积标准偏差	峰面积 RSD%
二甲苯	4.70	0.002	0.03	2.24E+05	474.36	0.21
茚	7.15	0.002	0.03	4.29E+05	507.38	0.12
菲	8.62	0.002	0.02	1.00E+05	291.04	0.29

校准品实验 D

分析物	保留时间平均值, n=3	保留时间标准偏差	保留时间 RSD%	峰面积平均值, n=3	峰面积标准偏差	峰面积 RSD%
二甲苯	4.72	0.001	0.02	4.45E+04	321.90	0.72
茚	7.36	0.002	0.02	1.70E+04	145.91	0.86
菲	8.70	0.002	0.02	3.80E+04	551.43	1.45

总平均 RSD%			0.029			0.355
----------	--	--	-------	--	--	-------

实际矿物柴油和矿物/生物柴油混合物的分析结果

从当地商业和零售燃料供应点采集不同的样品。图 6 展示了分析四个样品所得的叠加色谱图。

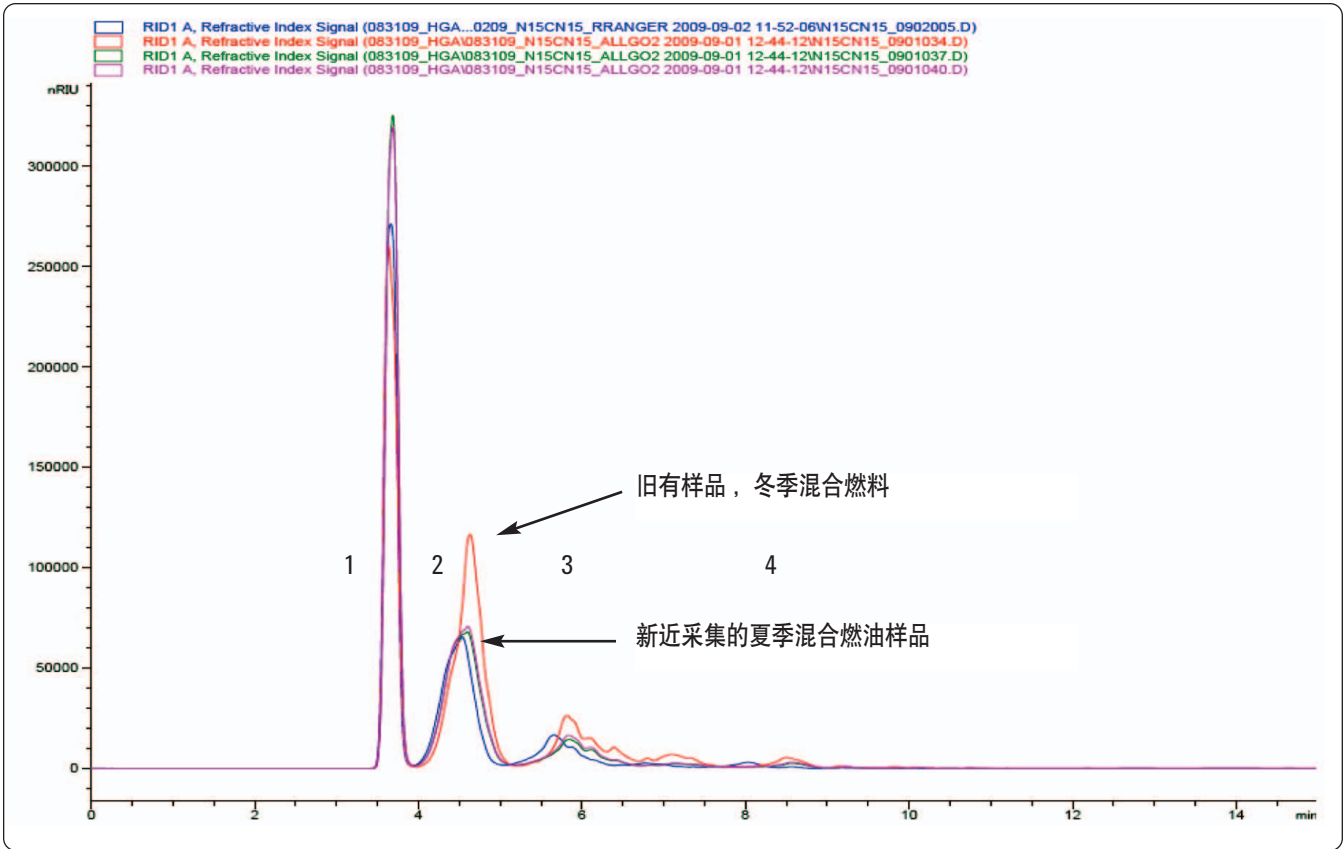


图 6. 四个样品的叠加色谱图

分析结果（n=3，各样品）及其精密度数据见表 3，其中，供应商 4 样品 n=3 的结果基于分别从三个 B-11 生物柴油供应点一次采集的样品（商业重型卡车、商业自动/轻型卡车和零售自动/轻型卡车）。

表 3. 四个供应商样品的分析结果 (n=3, 各样品) 和精密度数据。

供应商	组分	平均值, n=3		RSD%	标准偏差
1	MAH	36.0	g/100 mL	0.06	0.022
	DAH	8.4	g/100 mL	0.09	0.008
	Tri+AH	1.2	g/100 mL	2.78	0.033
2	MAH	28.5	g/100 mL	0.05	0.016
	DAH	4.8	g/100 mL	0.48	0.023
	Tri+AH	0.6	g/100 mL	3.24	0.020
3	MAH	29.0	g/100 mL	0.07	0.021
	DAH	5.3	g/100 mL	0.37	0.020
	Tri+AH	0.7	g/100 mL	6.81	0.047
4	MAH	24.7	g/100 mL	5.06	1.252
	DAH	5.1	g/100 mL	3.38	0.174
	Tri+AH	0.7	g/100 mL	4.58	0.033

由于信号响应水平低，峰较宽，tri+AH 化合物要想获得高精度的分析将非常困难。如果没有生物柴油成分，应考虑使用方法 IP548/01，它可以通过使用一个反吹阀将 tri+AH 以一个单峰的形式冲洗掉。

IP391/07 方法的耐用性和稳定性

对于大多数正相色谱方法，色谱柱非常容易吸附强极性组分，这会影响方法的整体分离性能。样品和流动相中存在的水分也会吸附到色谱柱上，这多少会缩短所有组分的流出时间。使用高质量的 HPLC 级流动相是必要的，同时用户可以考虑使用如分子筛等干燥剂给流动相脱水。我们常在溶剂容器中加入分子筛，另外，如果可以最好使用一根带预洗涤干燥剂的高压兼容柱，并将其连接在泵和进样器之间。

结论

采用配备示差折光检测器的 Agilent 1200 系列液相色谱系统正相色谱分离 IP391/07 方法所检测化合物的性能达到或超过方法要求。用户应注意鉴别矿物柴油样品中是否包含可能的生物柴油成分，如果有的话，在下次分析前就要保证充分的洗脱运行时间。

参考文献

1. ASTM 6591-06 and ASTM 6379-04, www.astm.org
2. IP391/07, Energy Institute (formerly Institute of Petroleum Test Methods)
3. EN12916/06, Energy Institute (formerly Institute of Petroleum Test Methods)
4. Agilent Technologies publication 5965-9044EN, (1997)

更多信息

如需了解更多有关我们产品和服务的信息，请访问我们的网站 www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012
2012 年 2 月 2 日，中国印刷
5990-9534CHCN



Agilent Technologies