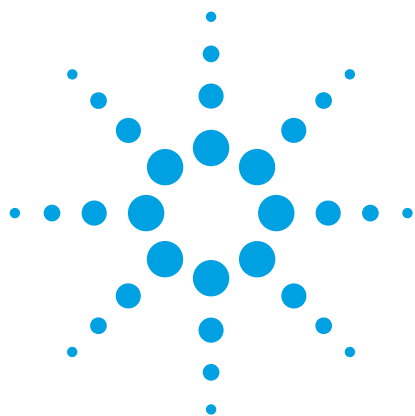




一种使用 Agilent 7890B 气相色谱仪通过柱中反吹并以氢气作为载气来分析汽油中的苯和甲苯的 ASTM D3606 新方法

应用简报

石化行业

作者

Roger L. Firor
安捷伦科技有限公司
2850 Centerville Rd
Wilmington, DE 19808

摘要

本文介绍了配有柱中反吹配置的 Agilent 7890B 系列气相色谱仪对成品汽油中的苯和甲苯进行的分析。将不带吹扫功能的微流控 (CFT) 分流器置于第一根色谱柱 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm HP-1 和第二根极性柱 30 m × 0.25 mm, 0.50 μm HP-INNOWax 之间。以氢气为载气在 80 °C 下进行等温分析。使用配有限流器的 Aux EPC 消除中点压力。采用双通道配置, 用第二个 FID 监视第一根色谱柱或预柱的色谱分离。采用 HP-INNNOWax 对苯和甲苯进行了良好分离, 不受烃类化合物或乙醇的干扰。采用两个 FID 进行检测。



Agilent Technologies

引言

按照 ASTM D3606 方法规定采用气相色谱测定汽车和航空汽油中的苯和甲苯，被广泛用于认证。[1] 该方法采用非极性填充柱进行沸点分离，辛烷洗脱后进行反吹。然后用填充或微填充的 1,2,3-三(2-氰乙氧基)丙烷 (TCEP) 极性柱从非芳香烃类分离芳香烃。虽然该方法非常可靠，但也会因现代燃料中含有乙醇而受到影响，因为乙醇与苯的分离度较差。而且，TCEP 柱长期使用后可能出现保留时间漂移的问题。

毛细管柱可以为 D3606 类分离提供更可靠而稳定的分析，使新配方汽油中的苯与乙醇完全分离。在本研究中，我们用 HP-INNOWax 极性柱代替毛细管 TCEP 柱。INNOWax 柱非常适用于这类分析，因为它与 TCEP 柱不同，没有高沸点烃类的可变性和敏感性问题。我们将 CFT 装置连接在 7890B 系列气相色谱仪的 AUX 模块上，为 INNOWax 柱和反吹定时控制提供氢气载气流的精确控制。

实验

图 1 为本研究所用单通道系统的示意图。在这里，我们用一个 Ultimate 吹扫两通接头控制中点的压力和流量。图 2 显示了双通道系统的简单框图，这里配置了柱 1（预柱监视器）。这里使用了两个不带吹扫的分流器，第一个分流器与带吹扫的 Ultimate 两通接头具有相同的功能。采用 1/16 英寸不锈钢管线和 1/16 英寸 siltite 密封垫圈将 AUX 模块与第一个分流器连接。然后，第二个分流器将等量的样品导入两个 FID 中。在这里，可以用一个预柱监视器设置反吹的时间。甲苯洗脱后，使 HP-1 预柱中的气流反向。用异辛烷和正壬烷混合物来确定反吹时间。如果正壬烷刚好从色谱图上消失，而异辛烷保持完整信号，则反吹时间正确。

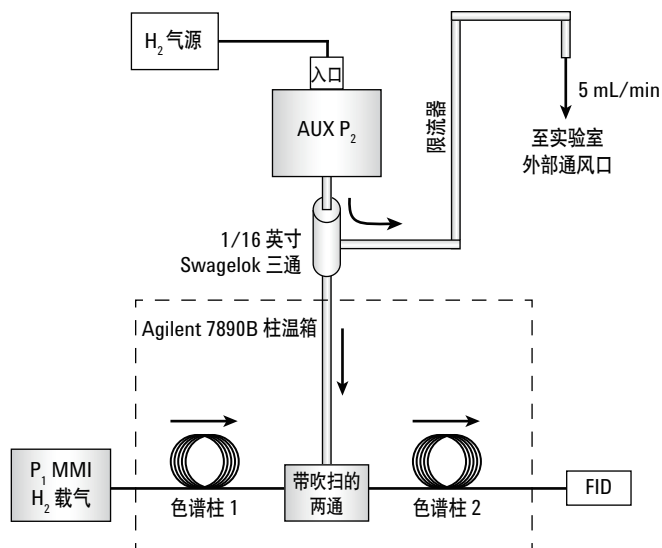


图 1. 使用多模式进样口 (MMI) 和带吹扫的两通接头的单通道系统示意图。
色谱柱 1: 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm HP-1, 色谱柱 2: 30 m × 0.25 mm, 0.50 μm HP-INNOWax

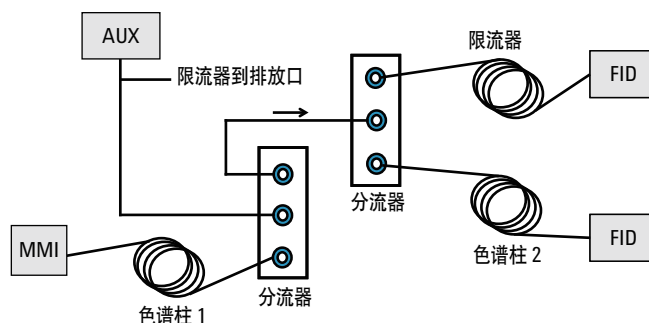


图 2. 带预柱监视器通道的系统方框图显示使用了两个不带吹扫功能的 CFT 分流器。限流器大小适合两个 FID 之间 1:1 分流

内标 2-丁醇与苯完全分离。采用图谱质量标准的标准品建立了苯和甲苯的 7 点校正曲线。该标准品中包含 10.00% 乙醇、4.01% 2-丁醇、0.06%–5.00% 苯、0.50–20.0% 甲苯，溶解于异辛烷。进样前，在每个未知样品中加入 2-丁醇，浓度为 4 vol%，在汽油中加入 40 μ L 2-BuOH，2 mL 自动进样器样品瓶中最终体积为 1 mL。

出于安全考虑，将 AUX 限流器流出气体和多模式进样口 (MMI) 分流气体排放到实验室外部通风口，确保氢气不进入实验室。

用 MMI 以温度编程分流模式将样品导入。该进样口也很适用于反吹方法。已经证明，氢气作为载气是氦气的良好替代品。而且，还可以利用氢气的某些速度优势。分析所用的一般参数列于表 1。

结果与讨论

如图 3 和图 4 所示，苯和甲苯的校正曲线呈线性。苯和甲苯的相关系数分别为 0.9995 和 0.9997。我们对泵汽油低和高辛烷样品进行了分析。所有样品均含有乙醇。

表 1. 系统参数

气相色谱	Agilent 7890B
进样口	MMI
载气	氢气
MMI 程序	250 °C (0.5 min) 到 300 °C, 200 °C/min
分流比	100:1
ALS	7693A, 0.5 μ L
柱温程序	80 °C 恒温
MMI	2 mL/min 恒流, 22.80 psi, 2.57 min, 然后以 -2.5 mL/min 流速反吹
AUX	2.50 mL/min 恒流, 14.95 psi
反吹时间	2.57 min
FID1	350 °C
FID2	350 °C
限流器到 FID2	0.75 m $\times$ 0.100 μ m 去活化熔融石英
CFT 装置	两个不带吹扫功能的分流器, 部件号 G3180-6410
色谱柱 1	30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m HP-1, 部件号 19091Z-433
色谱柱 2	30 m $\times$ 0.25 mm, 0.50 μ m HP-INNOWax, 部件号 19091N-233
校准标准品	D3606 标准品, 图谱质量标准品, 编号 3606EB10
汽油样品	87、89 和 93 辛烷
化学工作站	OpenLab CDS C.01.05

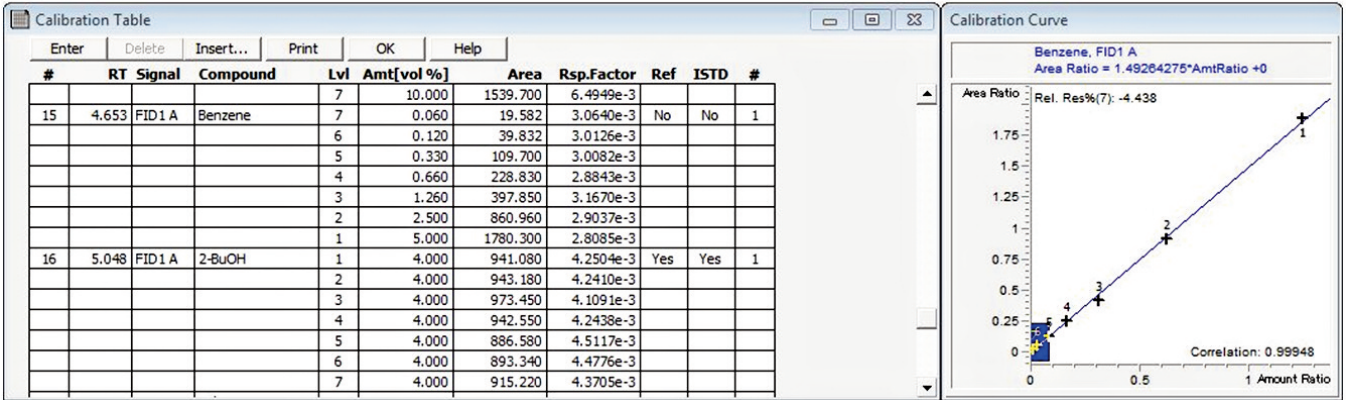


图 3. 化学工作站窗口显示苯标准品和 7 点校正曲线

反吹时间确定后，对 87 辛烷汽油进行了分析。色谱图如图 5 所示。
苯与潜在的烃类干扰物和 2-丁醇内标完全分离。

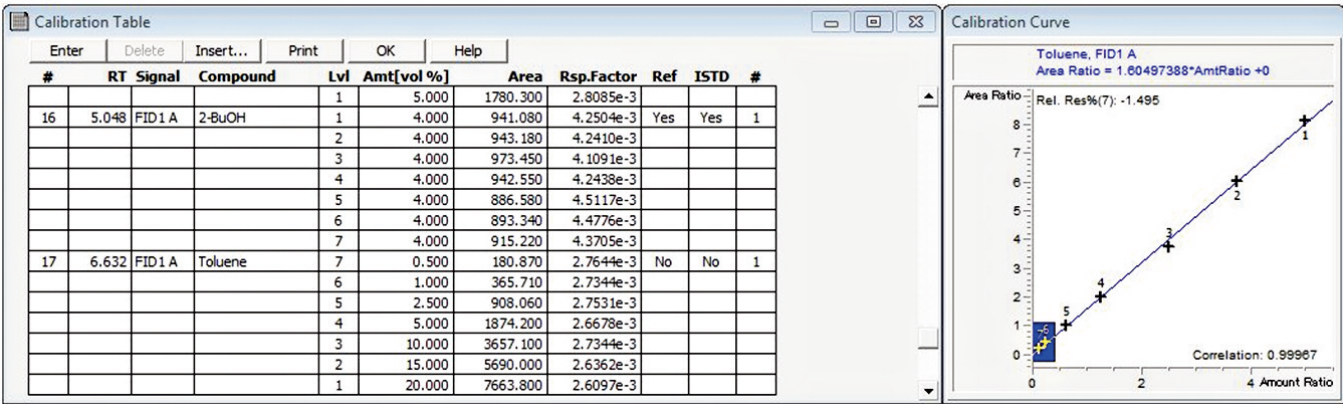


图 4. 化学工作站窗口显示甲苯标准品和 7 点校正曲线

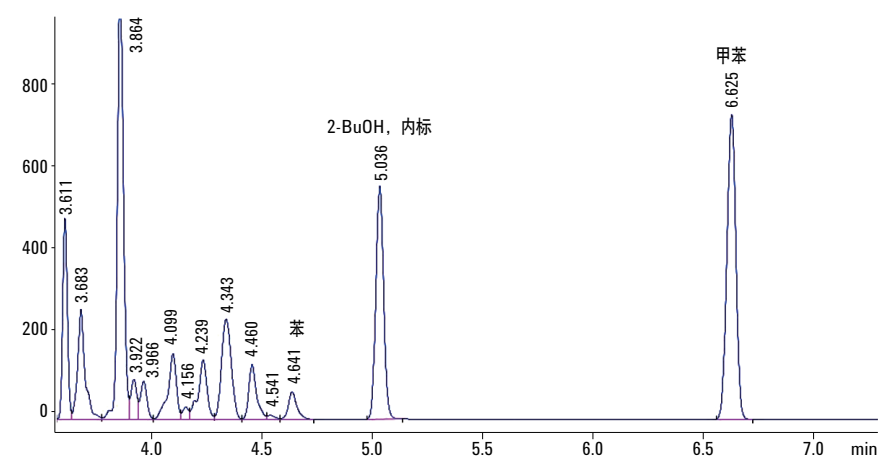


图 5. 87 辛烷汽油的苯到甲苯区域的放大色谱图

采用图 2 中双通道配置得到的色谱图见图 6。可以用监视器通道观察反吹时间的变化，特别是在运行用于优化定时的标准品时，如异丁烷/正壬烷混合物。温度为 80 °C 时，0.75 m 限流器的保持时间仅为 0.003 分钟。虽然显示仍保留有一定的烃类，但限流器到 FID2 的洗脱时间非常接近通过监测所需校正化合物设置反吹时间所需的时间。另外，可在 OpenLab CDS 上安装反吹向导软件，指导用户设置反吹方法，调整反吹时间。

在图 7 中，我们将校正所用的其中一个图谱质量标准品与 93 辛烷汽油样品的色谱图进行了叠加，以显示乙醇的位置，并证明对苯的测定没有干扰。

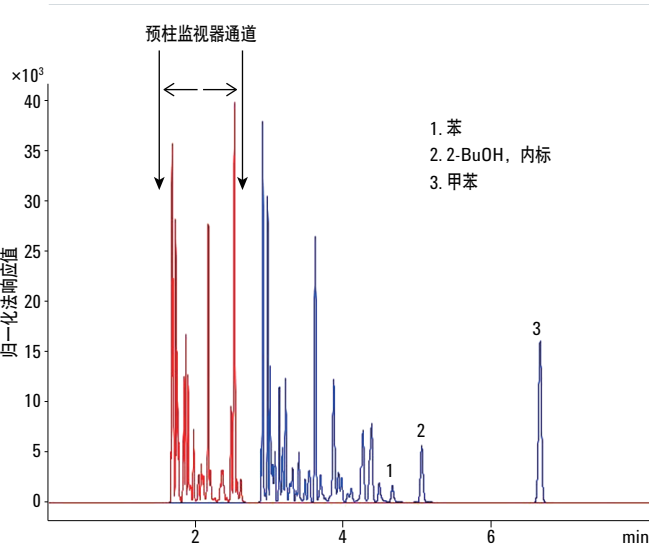


图 6. 双通道色谱图显示预柱监视器。样品为 93 辛烷汽油

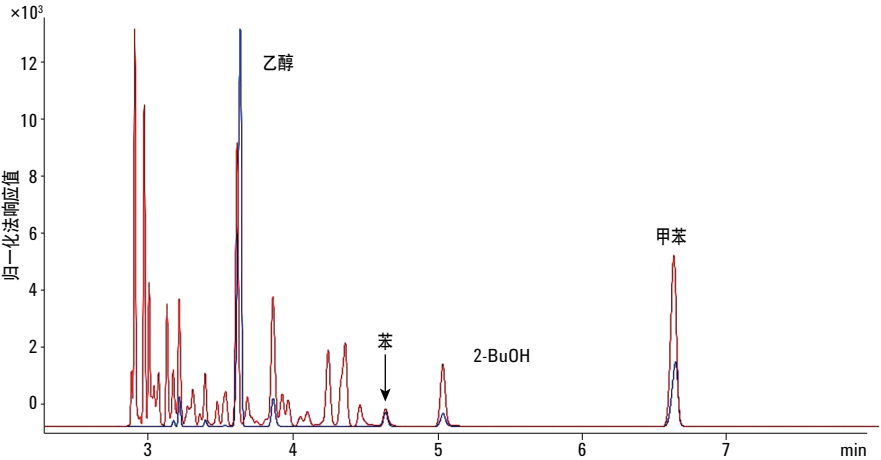


图 7. 93 辛烷汽油和校正混合物的叠加图显示乙醇的保留时间

表 2 显示了在同一个系统上分析三个单独制备的汽油样品（样品加内标）的重现性。这些单独制备的样品的结果显示苯和甲苯的测定具有非常好的一致性，差异只有 2% 或更低。三个样品来源于不同的加油站。

结论

用毛细管柱和中点压力 CFT 装置代替现行的 ASTM D3606，是一种测定汽油中苯和甲苯的简便可行的解决方案。氧化物不干扰苯的定量。虽然用毛细管 TCEP 柱可以代替 INNOWax 第二根色谱柱进行成功分离，但可靠性和保留时间稳定性却不如 wax 柱好。当前正在开发中的 ASTM D3606 拟修订版“采用气相色谱测定成品汽车和航空汽油中苯和甲苯的测试方法”中，所使用的配置与本应用报告中所报道的配置相似。

参考文献

1. D3606-10, “Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography”, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959

更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

表 2. 在相同系统上分析的样品和内标

运行	样品	苯含量 %	甲苯含量 %
1	87 辛烷	0.67	3.53
2	87 辛烷	0.67	3.50
1	89 辛烷	0.93	6.39
2	89 辛烷	0.96	6.33
1	93 辛烷	0.75	8.00
2	93 辛烷	0.77	7.99

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料中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，2013
中国印刷
2013 年 1 月 28 日
5991-1852CHCN



Agilent Technologies