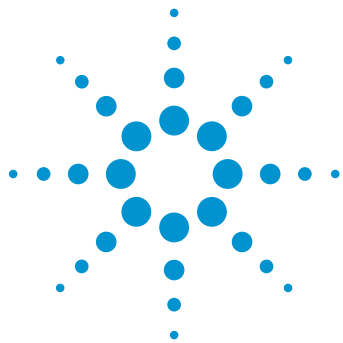




根据 ASTM D5186 测定柴油燃料中的芳烃含量

利用火焰离子化检测器增强 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统的分析能力

应用简报

能源与化工

作者

Martina Noll-Borchers,
Timo Hölscher
SIM Scientific Instruments
Manufacturer GmbH
Oberhausen, Germany



Edgar Naegele, Markus Becker
安捷伦科技有限公司
Waldbronn, Germany

摘要

本应用简报介绍了使用 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与 SIM 火焰离子化检测器 (FID) 测定柴油燃料中的芳烃含量。将 SFC 系统与开发的 FID 系统相结合，能够满足 ASTM D5186 方法的所有要求（如检测器准确度和线性）。这一组合为现有的正相 HPLC 方法 D1319 和 D2425 提供了一种经济有效且快速的替代方案。



Agilent Technologies

前言

SIM Scientific Instruments Manufacturer GmbH (Oberhausen, Germany) 开发出一款与 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统配合使用的火焰离子化检测器 (FID)。这一组合扩展了应用范围，例如可满足 ASTM 方法 D5186 所述的石化应用要求。借助适当的电子部件和 FID 软件模块，可以通过 Agilent OpenLAB CDS ChemStation 版软件对 FID 进行控制。FID 的开发充分考虑了检测器准确度和线性以及与 1260 Infinity 分析型 SFC 系统的集成。在 FID 开发过程中，首先按照 ASTM 方法 D5186 所公开的步骤对柴油燃料中的芳香族化合物进行测定。采用该方法有利于按照该测试方法中的要求对系统性能进行验证。该方法使用 FID，能够分离燃料样品中的单环芳烃和多环芳烃。需要解决的一个重要挑战是高熔点化合物（如萘）对反压调节器 (BPR) 的污染。使用二元泵的通道 B 以己烷连续冲洗 BPR，克服了这一挑战。

柴油和航空涡轮机燃料中包含非芳烃、单环芳烃和多环芳烃化合物。将芳烃含量尽可能降至最低，有利于发动机获得最佳性能和最长使用寿命。由于芳烃含量会影响燃料的十六烷值，并且不完全燃烧的芳烃将被排放到大气中。因此，为保护环境和公共健康，出台了各种法规。例如，美国国家环境保护局 (USEPA) 和加州空气资源委员会 (CARB) 出台的相关法规以及炼油厂用于工艺和质量控制而自行制定的规定。

美国材料与试验协会 (ASTM) 发布了测试方法 D5186，利用超临界流体色谱和火焰离子化检测器测定柴油燃料和航空涡轮机燃料中的芳烃和多环芳烃含量。与测试方法 D1319 和 D2425 相比，该测试方法表现出明显优势：

- 应用范围更广
- 统计学精密度更高或者至少与其他方法持平
- 不受燃料染色的影响
- 成本低、耗时短

该方法适用于分析总芳烃含量为 1%–75%（质量 %）和多环芳烃含量为 0.5%–50%（质量 %）的样品¹⁻³。

实验部分

化学品和溶液

根据 ASTM 方法中的指南配制样品和标样。

FID 气体	氢气、空气和氮气（用作尾吹气）
洗脱液	二氧化碳（纯度 >99.995%，根据 SFC 模块的规格要求，采用不带汲取管的加压钢瓶）
用于反压调节器的冲洗溶液	己烷（不用作改性剂！通过二元泵的通道 B 泵送）
性能混标	根据 ASTM 方法第 7.6 节的规定，由五种精细化学品 (Sigma Aldrich) 按照以下组成（近似值）制得定量混标： 75%（质量百分比）的十六烷 (<i>n</i> -C ₁₆) 20%（质量百分比）的甲苯 (T) 3%（质量百分比）的四氢化萘（1,2,3,4-四氢化萘，THN） 2%（质量百分比）的萘 (N)
用于线性检验的柴油样品	柴油样品，芳烃含量 21.8%（根据制造商的分析结果）

仪器

Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统，采用如下配置：

- Agilent 1260 Infinity SFC 控制模块
- Agilent 1260 Infinity SFC 二元泵
- Agilent 1260 Infinity 柱温箱
- CTC Analytics 液相色谱进样器 HTC PAL（宽 50 cm），经改进配有 4 通阀（内部 0.5 µL 定量环）和 DLW
- SIM 火焰离子化检测器

完整解决方案可从 SIM Scientific Instruments Manufacturer GmbH (Oberhausen, Germany) 订购。

分析柱

YMC-PACK-SIL_06, 250 × 4.5 mm, S-6 nm, 5 μm (YMC America, Inc., Allentown, PA, USA) 或 Agilent ZORBAX RX-SIL, 4.6 × 250 mm, 5 μm (部件号 880975-901)

限流器

PEEKsil, 内径 100 μm, 20 cm (用于己烷冲洗流路)

软件

Agilent OpenLab CDS ChemStation 版, 修订版 C.01.05

SFC/FID 配置

色谱柱的出口连接至 FID 的上部 T 形管 (图 1)。为冲洗反压调节器 (BPR), 通过二元泵的通道 B 连续泵送己烷。为保持反压恒定和系统连续运行, 将限流毛细管集成到泵头 B 和 FID 下部的 T 形管之间 (图 1)。

液相色谱方法

Agilent 1260 Infinity SFC 二元泵		
溶剂 A	CO ₂ (预压缩), 99.995%	
溶剂 B	己烷, 0.5%, 仅用于冲洗反压调节器 (BPR), 不用作洗脱液。根据样品的组成不同, 可能需要用较高含量的己烷 (例如, 在软件中设置为 50% 洗脱液 B) 不时地冲洗 BPR	
流速	1.8 mL/min	
Agilent 1260 Infinity 柱温箱		
柱温	25 °C	
液相色谱进样器 HTC PAL		
进样量	0.5 µL	
进样周期	用溶剂 1 (己烷) 预清洗	1
	用样品预清洗	1
	填充速度 (µL/s)	10
	填充次数	3
	进样至	LC Vlv1
	进样速度 (µL/s)	5
	进样前延迟	500 ms
	进样后延迟	500 ms
	用溶剂 1 (己烷) 后清洗	2
	用溶剂 1 进行阀清洗	1
	(此处未列出的所有其他参数的值均为零)	
FID		
温度	300 °C	
气体		
氢气 (H ₂)	50 mL/min	
空气	500 mL/min	
尾吹气 (N ₂)	50 mL/min	

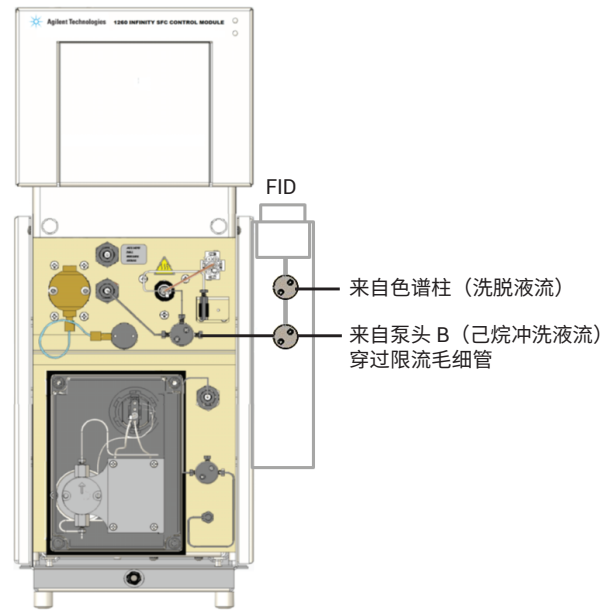


图 1. SFC/FID 模块与液相色谱仪的连接

结果与讨论

下文展示了对 ASTM 测试方法第 8.2 节中列出的系统性能要求的符合性。在色谱图中，通过积分获得性能混标中十六烷、甲苯、四氢化萘 (THN) 和萘 (N) 的峰面积。通过峰面积归一化，计算燃料中各种化合物的质量百分比含量。

FID 灵敏度

根据 ASTM 方法的规定，首先证明 FID 的灵敏度足以检出十六烷中 0.1% (质量 %) 的甲苯 (参见 ASTM 第 6.1 节)。图 2 表明 FID 的性能高于这一要求。

根据 ASTM 第 7.6 节的规定，利用性能混标 (PFM) 确定是否满足大多数方法合格标准，如分离度、保留时间重现性和检测器准确度。此外，利用该混标确定积分标记线，对复杂的燃料样品进行分组和积分。

分离度

图 3 显示了非芳烃 (十六烷) 与单环芳烃 (甲苯) 之间的分离度，用 R_{NM} 表示。ASTM D5186 规定 R_{NM} 值至少达到 4，而实际实验中测得的值为 10。另外，单环芳烃 (四氢化萘) 与多环芳烃 (萘) 之间的分离度 (用 R_{MD} 表示) 是规定值的两倍 (参见 ASTM 方法第 8.2.1 节)。

保留时间重现性

利用 PFM 确定保留时间重现性。十六烷和甲苯峰的保留时间重现性应优于 0.5% RSD。这点很重要，因为柴油样品的积分标记线由 PFM 的分析确定。图 4 显示了五幅色谱图的叠加图以及峰面积对应的柴油馏分。

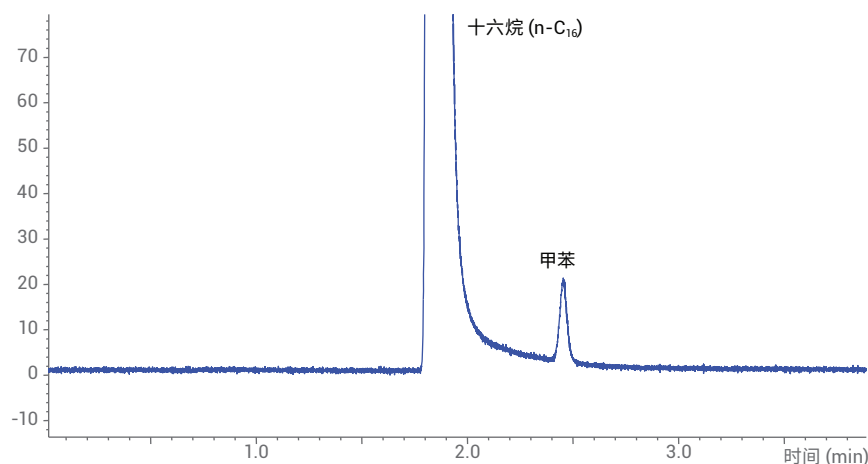


图 2. 包含 0.1% (质量百分比) 甲苯的十六烷 ($n\text{-C}_{16}$) 溶液的详细色谱图

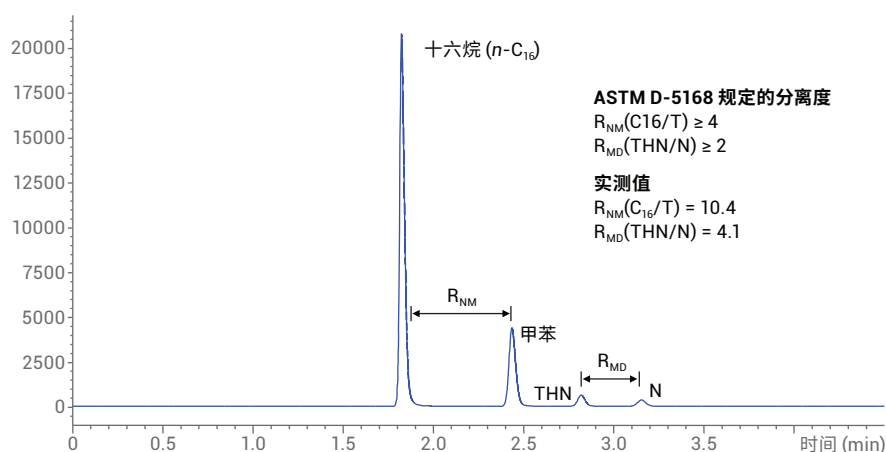


图 3. 使用性能混标测定 R_{NM} (十六烷与甲苯) 和 R_{MD} (THN 与 N) 的分离度值

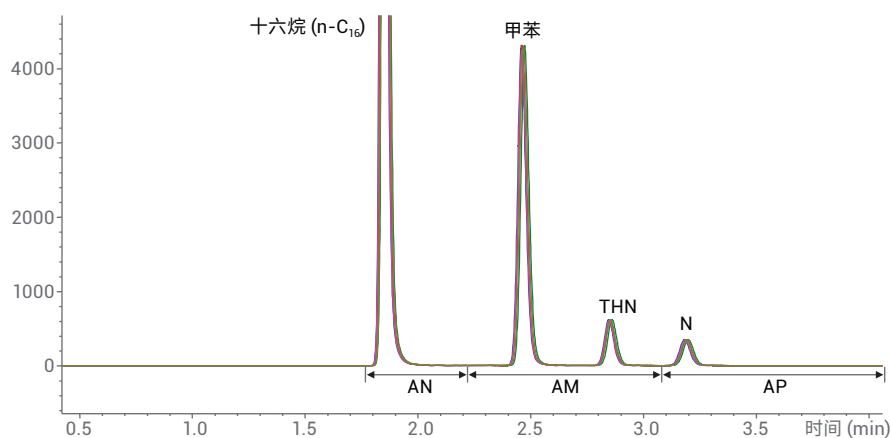


图 4. PFM 的五幅色谱图的叠加图以及峰面积对应的柴油样品馏分 (AN = 非芳烃的峰面积, AM = 单环芳烃的峰面积, AP = 多环芳烃的峰面积)

表 1 列出了计算得出的 PFM 中所有四种物质的相应值。保留时间 (RT) 的相对标准偏差 (RSD) 均低于 0.3%，因此所有的值均满足合格标准。

检测器准确度测试

为检验 FID 响应接近于理论单位碳响应的假设，计算性能混标中各种组分相对于十六烷的响应因子 (RRF)。如果假设 FID 响应接近于理论单位碳响应，则测得的各种组分的 RRF 必须处于理论值的 ±10% 范围内。结果表明，计算得出的 RRF 值均处于这些限值以内，如表 2 所示。

检测器线性检验

利用柴油样品进行此检验。根据 ASTM 第 9 节所述的步骤，对纯燃料和两种稀释样品（包含比例分别为 1:1 和 1:3 的燃料和 *n*-C₁₆）进行分析。测定两种稀释样品中芳烃的质量百分比，并与相应的预期芳烃含量结果进行比较，以验证检测器线性。图 5 显示了这三种柴油样品的叠加色谱图。根据 PFM 的色谱图（图 4）设定积分标记线，测定单环芳烃和多环芳烃的含量。两个峰面积之和为柴油样品中总芳烃的含量（用质量 % 表示）。

表 3 列出了柴油样品及其加权稀释样品中的芳烃含量。实测值与预期值之间的差异处于 ASTM 方法第 13.1.1 节中规定的重现性限值范围内，由此证明了 FID 的线性性能。

表 1. PFM 的保留时间重现性（10 次运行的平均值，*n*-C₁₆ = 十六烷，T = 甲苯，THN = 1,2,3,4-四氢化萘，N = 萘）

	<i>n</i> -C ₁₆	T	THN	N
RT 平均值 (n = 10)	1.83	2.44	2.82	3.16
RT SD	0.004	0.007	0.008	0.009
RT RSD%	0.24	0.28	0.29	0.30

表 2. 测定性能混标的相对响应因子 (RRF)（10 次运行的平均值）

RRF 值	最小值	最大值	计算值*	与测试方法的符合性
RRF (甲苯)	0.9675	1.1825	1.0753	是
RRF (四氢化萘)	0.9630	1.1825	1.0420	是
RRF (萘)	0.9936	1.2144	1.0840	是

* 基于 10 次进样的平均值，所有值均处于给定的限值范围内

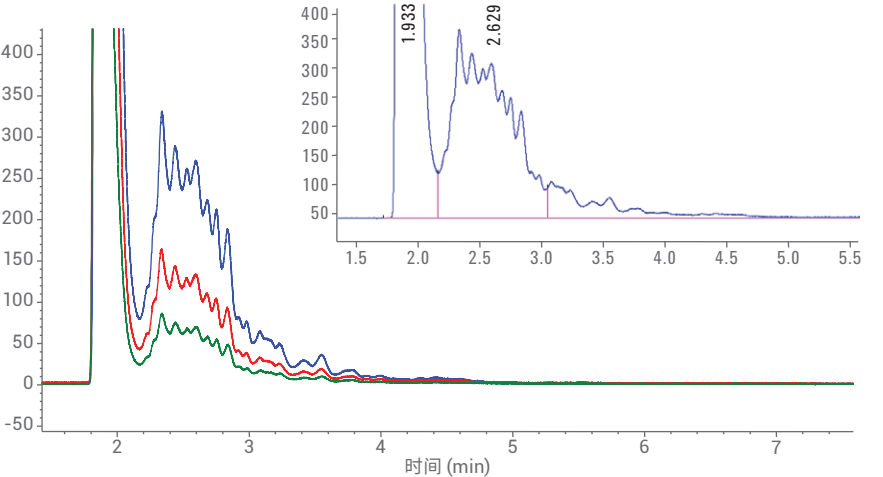


图 5. 柴油样品（蓝色）及其 1:1（红色）和 1:3（绿色）稀释样品的色谱图；右侧插图显示了对应于 PFM 的积分标记线的设置

表 3. 柴油燃料中的总芳烃含量

稀释	实测芳烃含量 (质量 %) *	预期芳烃含量 (质量 %)	芳烃含量偏差 (质量 %)
纯燃料	21.8		
1:1	11.1	10.8	0.3
1:3	5.9	5.7	0.2

* 基于 10 次进样的平均值

柴油样品的分析

为展示柴油样品测量的重现性，图 6 示出 10 幅色谱图的叠加图。如果脂肪酸甲酯 (FAME) 以生物柴油添加剂的形式存在，则需要更长的分析时间，以使 FAME 从色谱柱上洗脱下来。

结论

Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与 SIM FID 联用符合 ASTM D5186 方法关于柴油燃料中芳烃含量测定的相关性能要求。具体而言，检测器准确度和线性测试表明，SIM FID 适合与 1260 Infinity 分析型 SFC 系统联用以测定芳香族物质。该系统可对反压调节器进行连续冲洗，以确保系统无故障、可靠地运行。

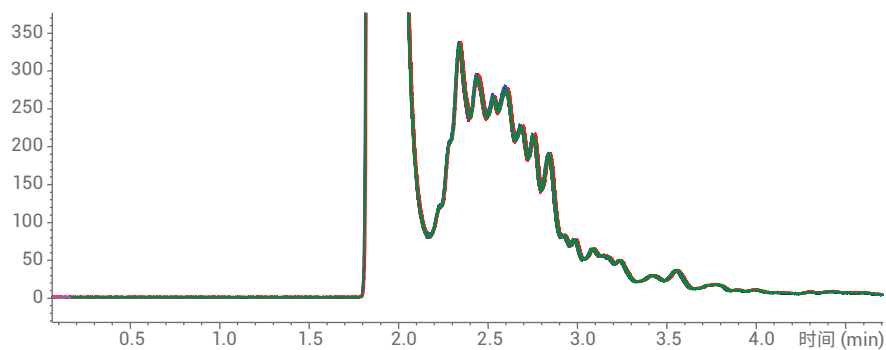


图 6. 10 幅柴油样品色谱图的叠加图

参考文献

1. American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D5186-03 (2009), Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels By Supercritical Fluid Chromatography, <http://www.astm.org/Standards/D5186.htm> (2015 年 4 月 1 日访问)
2. American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D1319-14, Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption <http://www.astm.org/Standards/D1319.htm> (2015 年 4 月 1 日访问)
3. American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D2425-04 (2009), Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry <http://www.astm.org/Standards/D2425.htm> (2015 年 4 月 1 日访问)

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、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，2015
2015 年 5 月 1 日，中国出版
5991-5682ZHCN



Agilent Technologies