

使用配备毛细管柱的 Agilent 8890 气相色谱仪根据 ASTM D3606 测定汽油中的苯和甲苯

作者

Ian Eisele
安捷伦科技有限公司

摘要

根据 ASTM D3606，使用 Agilent 8890 气相色谱仪测定成品汽油中的苯和甲苯浓度。本研究使用毛细管柱以及配备监测通道的柱中反吹，可轻松设置反吹。本应用简报还介绍了氢气作为替代载气的使用。

前言

测定汽油中的苯和甲苯浓度对于监管与混合必不可少。2007 年，美国环境保护署 (EPA) 公布了减少汽车污染源苯排放的规定，其中包括对客运车辆的控制措施。《汽车污染源有害空气污染物排放控制》最终条例于 2011 年开始生效，将炼油厂汽油中苯的年平均含量限制在 0.62%（按体积计）^[1]。

本应用简报遵循 ASTM D3606-17《气相色谱法测定火花点火燃料中苯和甲苯的标准测试方法，步骤 A》的规定^[2]。该方法使用毛细管柱代替步骤 B 中使用的填充柱。毛细管柱的使用改善了苯与乙醇、丁醇等含氧化合物的分离。与填充柱法相比，基于毛细管柱的方法也会降低载气流速。D3606 步骤 B 的建议载气流速高达 44 mL/min，因此切换到基于毛细管柱的方法可以立即减少气体消耗。

8890 气相色谱仪配备了一组可设置柱中反吹的混合相色谱柱和 2 个火焰离子化检测器 (FIDs)。通常，使用同一分析柱的两段进行反冲，整个分析过程中洗脱顺序

保持不变。不需要的化合物可在进入分析柱之前通过预柱反吹，从而延长色谱柱柱寿命并缩短循环时间。在此次分析中，非极性预柱上在甲苯后洗脱出的化合物会干扰极性分析柱上的目标峰。为了防止这种干扰，本应用中使用的反吹技术对从汽油复杂基质中分离出目标峰必不可少。

实验部分

仪器

图 1 给出了此配置的示意图。使用 30 m HP-1ms 超高惰性预柱进行烃类的初始分离，使用 60 m DB-WAXetr 分析柱分离芳香族和脂肪族化合物。这两根色谱柱之间是可吹扫的两路分流器，由气路反吹模块 (PSD) 供应吹扫气体进行反吹。从两路分流器的另一个出口连接到第二个 FID，作为一个监测通道。

监测通道的加入消除了反吹的不确定性。这一监测通道（即色谱柱 3）由一段非常短的去活熔融石英管组成。该段的设计长度和内径与分析柱（即色谱柱 2）的流速相匹配。鉴于色谱柱 2 和色谱柱 3 的流速相同，色谱柱 1 的流出物在分析柱和监测通道之间被平均分流。化合物迅速从短的熔融石英管洗脱到第二个 FID。这有助于监测从预柱洗脱的化合物，时间延迟非常短，简化了反吹时间的确定。使用 PSD 还可以更轻松地实现反吹配置，这在很大程度上归功于内置的吹扫流速^[3]。

试剂与标准品

七浓度校准标样购自 AccuStandard。苯和甲苯的体积百分比浓度范围分别为 0.06%–5% 和 0.5%–20%。内标为甲基异丁基酮 (MIBK)，体积百分比浓度为 4%。最低浓度水平用于测定苯的信噪比 (S/N)。

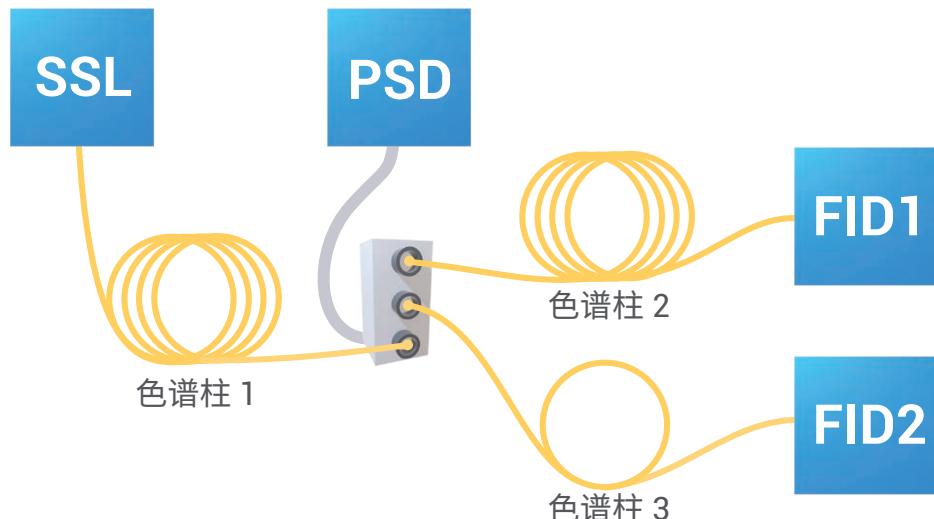


图 1. 针对 D3606 配置的 Agilent 8890 气相色谱仪示意图。色谱柱 1 是一根 30 m HP-1ms 超高惰性色谱柱。色谱柱 2 是一根 60 m DB-WAXetr。色谱柱 3 是一小段去活熔融石英管。

用纯溶剂配制反吹时间和分离度混合物(纯度 > 99.99%, Sigma-Aldrich)。该混合物用异辛烷配制,其中苯、甲苯、MIBK 和乙醇的体积百分比分别为 1%、20%、4% 和 20%。普通无铅汽油购自当地加油站。汽油样品的前处理方法是将 1 mL MIBK 加入 25 mL 容量瓶中,用汽油样品定容至刻度。

结果与讨论

方法转换

ASTM D3606-17 仅包括使用氦气作为载气的参数;然而,使用氢气代替氦气作为载气是一种节省气体供应成本快捷简单的方法。本应用非常适合使用氢气作为替代载气,8890 气相色谱仪具有几项安全功能,可以降低使用氢气作为载气的风险。

安捷伦气相色谱仪软件包括一些实用工具,例如方法转换器。当改变色谱柱尺寸、出口压力、分析速度或载气类型时,方法转换有助于保持洗脱顺序。使用此工具转换单色谱柱方法相对简单,但对于两根色谱柱串联,方法转换需要一些额外的步骤。从检测器到进样口向后洗脱,最有

助于成功实现多色谱柱配置的方法转换。该方法首先对分析柱进行转换,得到的柱头压力可作为预柱转换时的出口压力。由于此方法转换旨在保持相同的洗脱顺序和相似的保留时间,因此将该方法转换器的速度增益设置为 1.0,而非转换选

项。这将导致转换软件对转换方法保留原方法的保留时间/死时间。图 2 展示了将方法从分析柱的氦气载气转换为氢气载气的设置。表 1 给出了氢气载气的最终转换色谱柱流速。使用这些参数运行获得色谱图的目标峰保留时间非常相似(图 3)。



图 2. 分析柱 Agilent DB-WAXetr 由氦气载气转换为氢气载气的方法转换

表 1. 氦气和氢气作为载气的方法参数

ALS		柱温箱	
进样针体积	5 μL		
进样量	0.5 μL		
清洗溶剂	二硫化碳		
进样口 (SSL)			色谱柱 2 检测器 (FID)
模式	分流	梯度	75 °C 保持 8 min, 以 5 °C/min 升至 85 °C，保持 3 min， 以 40 °C/min 升至 140 °C，保持 0.4 min
加热器	开启, 250 °C		
分流比	100:1		
隔垫吹扫	3 mL/min		
衬管	部件号 5190-6168		
色谱柱			色谱柱 3 检测器 (FID)
色谱柱 1	Agilent HP-1ms 超高惰性色谱柱, 30 m × 250 μm , 0.5 μm (部件号 19091S-633UI)		加热器 250 °C
色谱柱 2	Agilent DB-WAXetr, 60 m × 320 μm , 1.0 μm (部件号 123-7364)		空气 400 mL/min
色谱柱 3	去活熔融石英, 0.57 m × 100 μm		H ₂ 40 mL/min (色谱柱 + 燃料 = H ₂ 方法保持恒定)
CFT 装置	配备气路反吹模块的两路分流器		补偿气 N ₂ , 25 mL/min
色谱柱流速	氦气载气 (mL/min)	氢气载气 (mL/min)	
色谱柱 1	2	1.25	
色谱柱 2	2.7	1.96	
色谱柱 3	2.7	1.96	

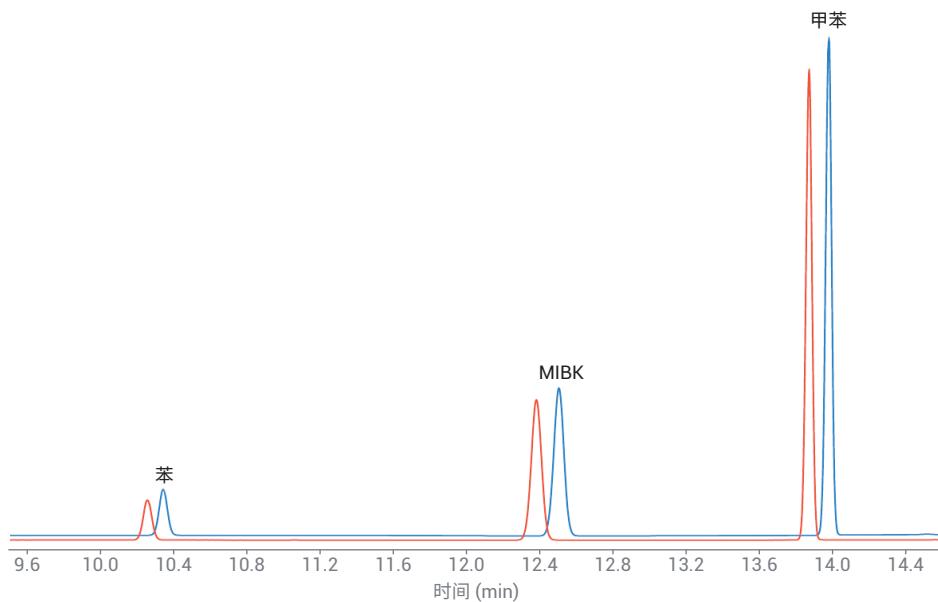


图 3. 用氦气载气（蓝色）和氢气载气（红色）运行的反吹时间标样的叠加色谱图

反吹

通过监测通道的信号确定最初的反吹时间。进样反吹时间和分离度混合物，并记录甲苯峰返回基线的时间。将这个时间用作优化反吹时间的起点。进行一系列进样，使反吹洗时间连续缩短 0.02 分钟，直到甲苯的响应开始下降。在甲苯响应下降前进样的反吹时间用作方法的反吹时间。图 4 比较了有无反吹的汽油样品进样结果。无反吹时，可以看到几个峰会干扰目标峰。甲苯后洗脱出的峰不是目标峰，对它们进行反吹可缩短运行时间。

监测器通道简化了反吹时间的确定，但并不是本应用的要求。单 FID 配置也可将去活熔融石英管部分暂时安装在分析柱的位置。

性能

氦气和氢气载气的性能极其相似（表 2）。苯与乙醇分离充分，大大超出 D3606 的分离度要求。苯和甲苯两种载气的校准曲线相关系数均超出了 0.999。苯的信噪比也远远超出了 D3606 的要求。校准浓度

4 的 6 次进样获得的苯和甲苯的体积百分比浓度为 0.67% 和 5.00%，重复性标准满足苯和甲苯适用浓度范围的 95% 置信区间。在两种载气方法中，确定本地来源的汽油样品中苯和甲苯的结果也处于 D3606 规定的 95% 置信区间内。

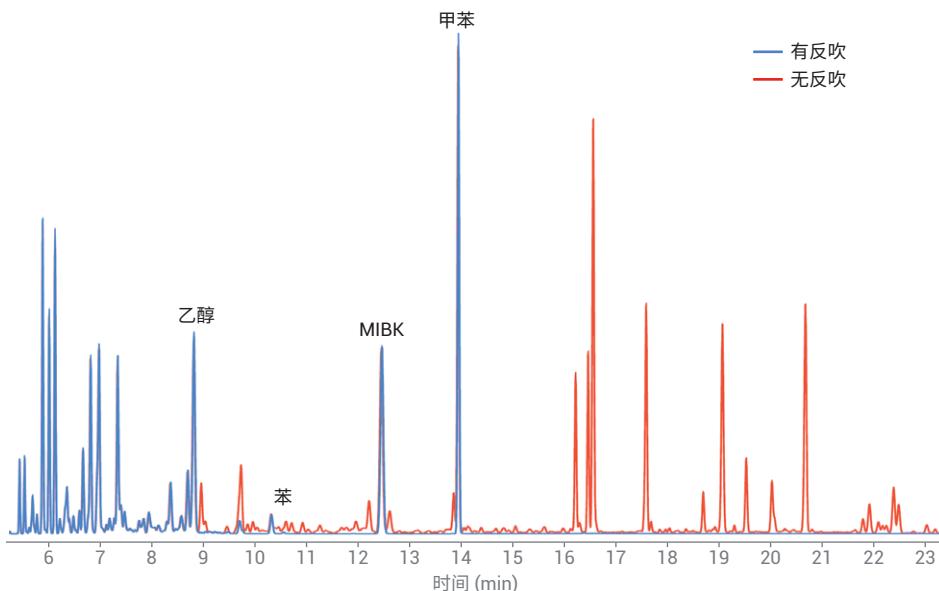


图 4. 有反吹（蓝色）和无反吹（红色）的汽油样品的叠加色谱图

表 2. 方法性能标准和当地汽油中的苯和甲苯的测定体积百分比

D3606 性能标准 (限值)	氦气法	氢气法
乙醇/苯分离度 (> 2)	16.8	15.7
苯/MIBK 分离度 (> 1.5)	22.5	21.7
MIBK/甲苯分离度 (> 0.6)	17.2	17.2
苯 R ² (> 0.999)	0.99978	0.99954
甲苯 R ² (> 0.999)	0.99929	0.99925
苯的信噪比 (> 50:1)	200.2:1	191.0:1
标样 4 重复性	合格	合格
汽油样品重复性	合格	合格
汽油样品中苯的体积百分比 (%v/v)	0.329	0.340
汽油样品中甲苯的体积百分比 (%v/v)	4.170	4.154

结论

按照 ASTM D3606-17 步骤 A 的规定，该方法非常适合测定乙醇混合量高达 20% 的汽油中的苯和甲苯。反吹技术的使用对于从汽油基质中正确分离出目标峰至关重要，同时还可以缩短运行时间，延长柱的使用寿命。研究证明使用氦气和氢气载气的表现良好，满足或超出 ASTM D3606-17 步骤 A 的要求。

参考文献

1. Federal Register, Vol. 72, No. 37, Monday, February 26, 2007, Rules and Regulations. Control of Hazardous Air Pollutants from Mobile Sources. *Environmental Protection Agency*, **2007**
2. ASTM Standard D3606-17, Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA
3. Fitz, B, 在 Agilent 8890 气相色谱系统上使用 PSD 进行反吹, 安捷伦科技公司应用简报, 出版号 5994-0550ZHCN, **2018**

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

www.agilent.com

仅限研究使用。不可用于诊断目的。

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, 2019
2019 年 12 月 13 日, 中国出版
5994-1548ZHCN
DE.4979976852

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

