

车用汽油中苯和总芳烃含量的快速 GC/MS 分析

作者

George Gonzalez 和
Fred Feyerherm
安捷伦科技有限公司
Nick Delone
必维国际检验集团

摘要

本应用简报介绍了 Agilent Intuvo 9000 气相色谱系统配置 ASTM D5769 条件的性能^[1]。根据 ASTM D5769 指标进行 GC/MS 校准。基于一种校准校验标样的连续进样，该系统产生了卓越的精度。此外，使用该系统获得了出色的线性工作范围。

前言

ASTM 标准方法 D5769 用于测定车用汽油中的苯和总芳烃。车用汽油的芳香烃组分会直接影响汽油发动机的运行特性。需要测定苯、甲苯和芳香族化合物，来确保符合燃料指标和法规的要求。

获得出色的甲苯线性校准曲线在操作上具有很大难度。气相色谱分流流速和色谱柱性能必须具有可重现性。本应用简报描述了使用 ASTM D5769 时 Intuvo 9000 GC 和 Agilent 5977B GC/MSD 的性能。

实验部分

仪器配置和操作条件

根据 ASTM D5769 条件配置 Agilent Intuvo 9000 GC (G3950A) 和 5977B GC/MSD。本系统采用 Agilent HP-RFG Intuvo 气相色谱柱 $20\text{ m} \times 0.10\text{ mm}, 0.40\text{ }\mu\text{m}$ HP-RFG (G3909-63014)。配置和操作条件符合 ASTM D5769，如表 1 和表 2 所示。柱温箱温度曲线提供了 11.3 分钟的运行时间。

校准标样

使用的基于质量的多点校准标样符合推荐的标准 ASTM D5769 指标。高水平校准标样中含甲苯的重量百分比为 20.01%。所用的甲苯校准范围超出了 D5769 标准，旨在证明 GC/MS 系统的线性操作范围性能。D5769 规定，内标混合物包括苯-d₆、乙苯-d₁₀ 和萘-d₈₀。

样品前处理

样品前处理包括称取样品和内标，置于 GC 自动进样器样品瓶中。使用的样品量约为 0.8 g 和 0.04 g 内标混合物。

表 1. 气相色谱仪条件

参数	值
分流/不分流进样口	250 °C
进样量	0.1 μL
进样口衬管	聚焦衬管, 4 mm (部件号 210-4004-5)
隔垫吹扫流速	3 mL/min
分流比	4000:1 (调整为质量数 134 处的信噪比至少为 5)
总流速	403 mL/min
载气	氦气
Intuvo GC 进样口至色谱柱传输线	跳线芯片 (部件号 G4587-60575)
柱头压	21.91 psi
平均速度	14.05 cm/s
梯度流速	0.1 mL/min (保持 0.1 min), 1 mL/min
色谱柱	Agilent HP-RFG Intuvo, 20 m × 0.100 mm, 0.4 μm (部件号 G3903-63014)
柱温箱	50 °C (保持 0.5 min) 以 20 °C/min 升至 100 °C (保持 0.0 min) 以 5 °C/min 升至 120 °C (保持 0.0 min) 以 30 °C/min 升至 250 °C (保持 0.0 min)

表 2. 质谱仪条件

参数	值
采集模式	扫描
扫描模式	正常
电离电压	(eV) 70, 固定的操作条件
质量扫描范围	<i>m/z</i> 28.5–300
A/D 样品	4
质谱离子源	230 °C
MS 四极杆	150 °C

结果与讨论

对含芳香族化合物混合物的芳香烃性能标样进样 21 针以评价性能，如表 3 所示。系统的重现性良好，RSD 小于 1%。芳香烃性能标样色谱图如图 1 所示。

表 3. 芳香烃性能标样

化合物名称	质量百分比 (%)	% RSD
苯	2.49	0.73
甲苯	16.34	0.9
乙苯	4.86	0.85
对二甲苯	4.87	0.85
邻二甲苯	5.04	0.85
异丙基苯	2.45	0.93
1,3,5-三甲苯	2.42	0.85
2-乙基甲苯	2.58	0.85
1,2,3-三甲苯	2.31	0.85
茚满	2.67	1.01
1,4-二乙基苯	2.96	0.85
1,2,4,5-四甲苯	4.07	1.06
总芳烃	53.07	0.85

本研究中使用的 HP-RFG 柱可实现色分离。进样 1,3,5-三甲苯和 1-甲基-2-乙苯含量各 3% 的溶液，来测试色谱柱分离度。系统的分离度因子为 5.3，超过了 D5769 定义的 2.0 的分离度要求。

标准 D5769 允许使用第四个内标甲苯-d₈，在 GC/MS 系统无法提供可接受的线性时，有时需要使用这一内标。甲苯-d₈ 与甲苯之间可能存在共流出问题。使用含甲苯-d₈ 的标样对 GC/MS 系统进行测试，色谱图如图 2 所示。所使用的 GC/MS 系统和 HP-RFG 色谱柱可使甲苯和甲苯-d₈ 几乎表现出基线分离。

1. 苯-d ₆	10. 1-甲基-3-乙苯	19. 1,4-二乙基苯，丁苯
2. 苯	11. 1-甲基-4-乙苯	20. 1,2-二乙基苯
3. 乙苯-d ₁₀	12. 1,3,5-三甲苯	21. 1,2,4,5-四甲苯
4. 甲苯	13. 1-甲基-2-乙苯	22. 1,2,3,5-四甲苯
5. 乙苯	14. 1,2,4-三甲苯	23. 萘
6. 1,3-二甲苯，1,4-二甲苯	15. 1,2,3-三甲苯	24. 2-甲基萘
7. 1,2-二甲苯	16. 茚满	25. 1-甲基萘
8. 异丙基苯	17. 烷基茚满类 (未显示)	26. C10-苯类 (未显示)
9. 正丙苯	18. 萘-d ₈	27. C11-苯类 (未显示)
		28. C12-苯类 (未显示)

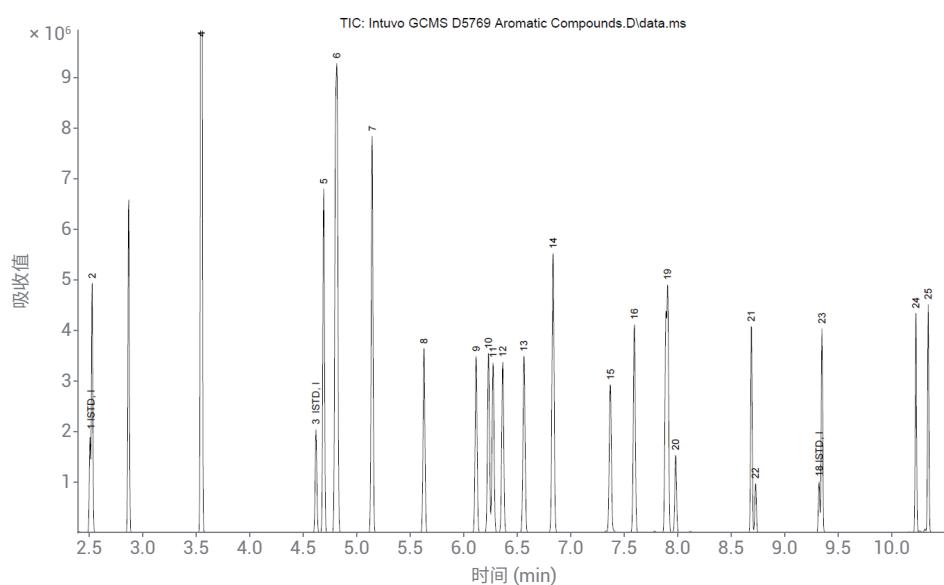


图 1. 芳香烃性能标样

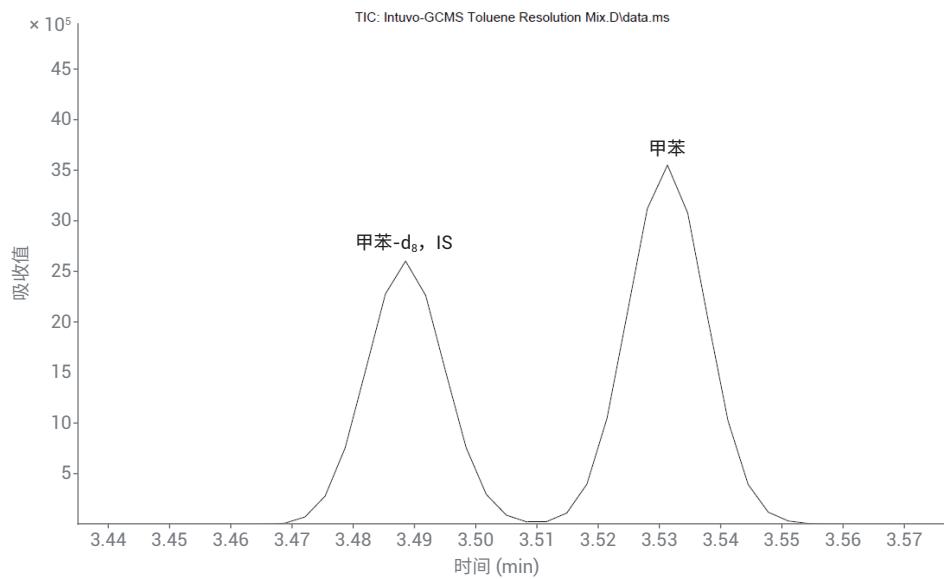


图 2. 甲苯/甲苯-d₈ 分离度

线性

所用校准标样中除甲苯外的所有化合物的 R^2 值均为 0.999。建立甲苯的线性响应难度很大；GC/MS 系统对重量百分比为 1.55%–20.01% 的甲苯获得的 R^2 为 0.997，如图 3 所示。

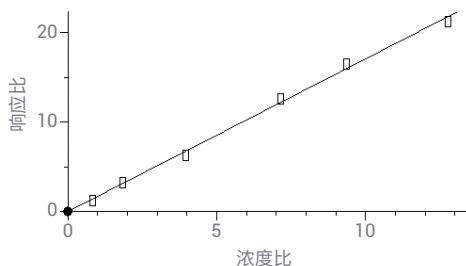


图 3. 甲苯校准响应 $R^2 = 0.997$

精度

分析芳香烃性能标样的 21 次连续进样来确定相对标准偏差 (RSD)，以研究其精度。所有化合物中苯、甲苯和总芳烃的 RSD 均 $\leq 1.06\%$ ，见表 3。

验证

GC/MS 系统配置符合 ASTM D5769 指标的规定。系统验证包括测试几个 ASTM 新配方汽油 (RFG) 性能测试能力 (PTP) 样品。使用 1,2,3-三甲苯进行的质谱响应性能测试获得了出色的结果，并符合 ASTM D5769 要求，如表 4 所示。使用 ASTM D5769 中规定的校准校验标样验证校准

方法。质量控制校验标样的测试结果与重量分析浓度显示出高度一致性，如表 5 所示。ASTM RFG PTP 样品的结果如表 6 所示。测试 ASTM RFG PTP 样品获得的苯和总芳烃的测试结果高度一致，均在 Z 分数范围内，如表 6 所示。图 4 显示了测试 ASTM RFG #1810 车用汽油样品获得的色谱图示例。

表 4. 来自 1,2,3-三甲苯的 3 种离子的质谱响应 (%)

离子 (m/z)	预期相对强度	实测相对强度
120	30–60	43
105	100	100
91	7–15	12

表 5. 质量控制标样

化合物名称	预期质量 (%)	实测质量 (%)
苯	1	0.99
甲苯	9	9.12
1,3-二乙基苯	3	2.98
1,2-二乙基苯	3	3.01
乙苯	3	3.08
1,2,4-三甲苯	3	2.95
1,2,4,5-三甲苯	2	2.18
萘	1	0.97
总芳烃	25	25.28

表 6. ASTM RFG 能力测试

ASTM RFG PTP 数据	ASTM RFG 能力测试样品					
	#1706	#1707	#1709	#1711	#1808	#1810
苯 (体积 %)	0.531	0.466	0.525	0.496	0.379	0.845
甲苯 (体积 %)	3.38	2.12	4.55	3.11	1.84	4.74
总芳烃 (体积 %)	18.58	15.31	22.3	15.13	15.7	18.65
Intuvu GC/MS 结果	#1706	#1707	#1709	#1711	#1808	#1810
苯 (体积 %)	0.50	0.46	0.51	0.49	0.35	0.86
甲苯 (体积 %)	3.39	2.22	4.68	3.30	1.77	4.94
总芳烃 (体积 %)	19.27	17.46	23.64	16.5	15.94	19.95

1. 莘-d ₆	10. 1-甲基-3-乙苯	19. 1,4-二乙基苯, 丁苯
2. 莘	11. 1-甲基-4-乙苯	20. 1,2-二乙基苯
3. 乙苯-d ₁₀	12. 1,3,5-三甲苯	21. 1,2,4,5-四甲苯
4. 甲苯	13. 1-甲基-2-乙苯	22. 1,2,3,5-四甲苯
5. 乙苯	14. 1,2,4-三甲苯	23. 萍
6. 1,3-二甲苯, 1,4-二甲苯	15. 1,2,3-三甲苯	24. 2-甲基萘
7. 1,2-二甲苯	16. 苯满	25. 1-甲基萘
8. 异丙基苯	17. 烷基茚满类	26. C10-苯类
9. 正丙苯	18. 萍-d ₈	27. C11-苯类
		28. C12-苯类

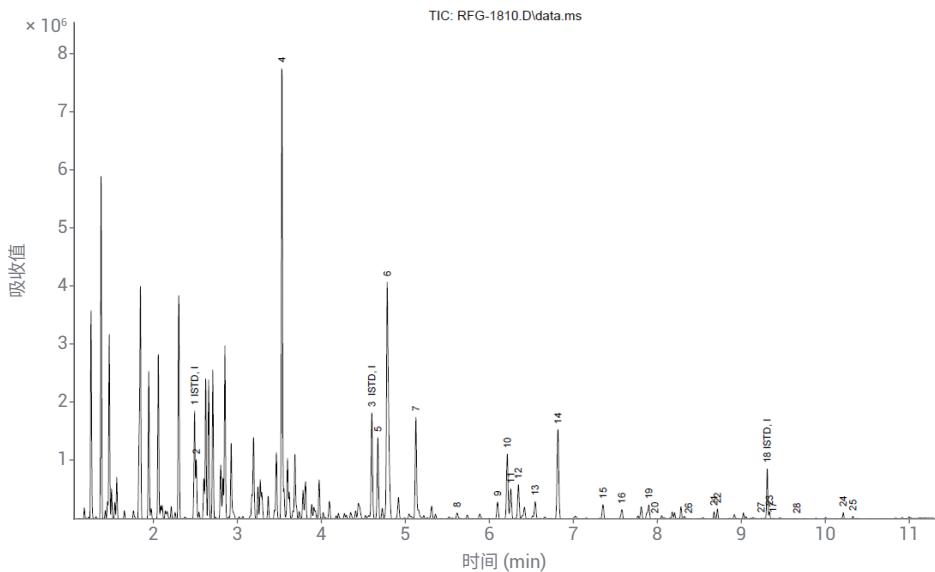


图 4. ASTM RFG #1810

结论

已证实，配置 5977B GC/MSD 的 Intuvo 9000 气相色谱系统是一台符合 ASTM D5769 规定的高效系统。展示出的优异性能为莘、甲苯和总芳烃提供了高水平的精度和动态范围。在此方法所使用的条件下，运行时间仅为 11.3 分钟。ASTM RFG PTP 样品测试结果与行业测试结果显示出了高度一致性。

参考文献

1. ASTM D5769-15, Standard Test Method for Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2015**, www.astm.org

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

仅限研究使用。不可用于诊断目的。

DE.4297800926

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, 2020

2020年3月13日, 中国出版

5994-1818ZHCN