

采用 ASTM 方法 D7798 通过 Agilent Intuvo 气相色谱仪对中间馏分进行超快速模拟蒸馏

作者

James D. McCurry
安捷伦科技有限公司

摘要

ASTM 方法 D7798 旨在使用超快速气相色谱技术，在 3 分钟内提供中间馏分的沸点范围分布数据。该方法在 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪上实施，该色谱仪具有独特的直接加热柱温箱和精确的色谱柱流速。这些特性提供了该方法所需的极高的保留时间精度，无需对数据进行后期处理。通过三种方式展示了仪器性能：

- 多次校准运行结果显示了近乎完美的保留时间精度，且无进样口歧视
- 按照 ASTM 方法轻松完成了 Intuvo 的验证
- 三种不同样品的沸点范围分布结果与 ASTM D7798 研究报告中所述结果以及采用 D2887 判定方法的单独研究结果一致

前言

模拟蒸馏 (Simdis) 可快速提供石油原料和成品的可靠沸点分布数据。ASTM D2887 是一种广泛使用的 Simdis 方法，专为煤油、喷气燃料、柴油燃料和民用燃料油等中间馏分燃料设计^[1]。该方法可在短短 8 分钟内提供高质量结果，同时也是中间馏分的判定方法。最近，ASTM 推出了 D7798 方法，该方法为中间馏分 Simdis 方法，采用较短色谱柱、较高载气流速和快速柱温箱加热，以将运行时间缩短至 3 分钟左右^[2]。

Intuvo 9000 气相色谱仪专为使用常规气相色谱毛细管柱运行超快速气相色谱方法（例如 D7798）而设计。独特的直接柱加热元件与第六代电子气路控制 (EPC) 相结合，可精确控制快速柱加热和高柱流速，从而提供超快速模拟蒸馏所需的出色一致的保留时间。此外，Intuvo 的简单系统维护和自动化智能诊断功能使其成为实验室寻求最大化分析效率的理想选择。

实验部分

仪器配置和操作条件

配置用于运行 ASTM D7798 方法的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪如表 1 所示。

表 2 显示了用于运行 ASTM D7798 方法的 Intuvo 所使用的运行参数。在这些条件下，最长分析时间将不到 3 分钟。

沸点校准标样包含 C5–C44 正构烷烃，由安捷伦的 D2887 校准混合物（部件号 G3440-85037）溶于 15 mL 二硫化碳制得。采用表 2 中所列仪器条件，在 Intuvo 气相色谱仪上运行了 5 次校准标样。校准后，分析参比汽油样品 1（批次 2）

(RGO，部件号 5060-9086)，对系统性能进行了验证。然后运行了三种中间馏分样品，这些样品代表了 D2887 方法适用的沸点范围。RGO 样品和三种中间馏分样品在分析前未经任何溶剂稀释或预加热处理。

表 1. 根据 ASTM D7798 配置的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪

自动液体进样器	Agilent 7650A 自动液体进样器
进样针	自动进样器进样针，10 μ L (部件号 G4513-80203)
进样口	多模式 (MMI)
进样口衬管	带玻璃毛的超高惰性衬管，低压降 (部件号 5190-2295)
Intuvo 流路	Agilent Intuvo 芯片式保护柱 (部件号 G4587-60565) Agilent Intuvo 芯片式流路 (部件号 G4581-60031) Agilent D1 Intuvo 芯片式流路 (部件号 G4581-60032)
分析柱	Agilent J&W DB-Sim-Dist，4 m \times 0.25 mm 内径，0.25 mm (部件号 122-4002-INT)
检测器	火焰离子化检测 (FID)

表 2. 适用于 ASTM D7798 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪操作条件

ALS 设定值	
进样量	0.2 μ L
进样前的溶剂清洗	5 \times 0.5 μ L 二硫化碳
进样前的样品清洗	无
样品抽吸次数	5
进样后的溶剂清洗	5 \times 0.5 μ L 二硫化碳
进样口设定值	
模式	分流比 30:1
温度	360 °C
分析柱设定值	
载气	氦气
色谱柱流速	4 mL/min，恒流模式
Intuvo 流路设定值	
芯片式保护柱	350 °C
总线温度	350 °C
柱温箱设定值	
初始温度	40 °C
升温速率	160 °C/min
最终温度	360 °C
最终保持时间	1 分钟
FID 设定值	
温度	400 °C
氢气流速	30 mL/min
空气流速	400 mL/min
补偿气流速	N ₂ ，25 mL/min

结果与讨论

图 1 显示了 Intuvo 9000 气相色谱系统五次校准运行获得的色谱图叠加。表现出极高的保留时间精度，n-C44 峰的最大保留时间范围为 0.002 分钟。这种精度水平为原始数据所固有，无需任何采集后处理来人为地进行峰排列。未观察到明显的进样口歧视，所有烷烃几乎完全转移到色谱柱。n-C44 的平均回收率为 94%。

在运行样品前，先分析 RGO 样品，并将实验分馏点温度与公开的参考值进行比较以验证系统性能。图 2 显示了 Intuvo 系统获得的五次 RGO 色谱图叠加。RGO 分析在 2.5 分钟内完成。内插色谱图证实了与校准标样相同的高保留时间精度。此外，一致的响应曲线表明样品从进样口完全转移至 Intuvo 流路。

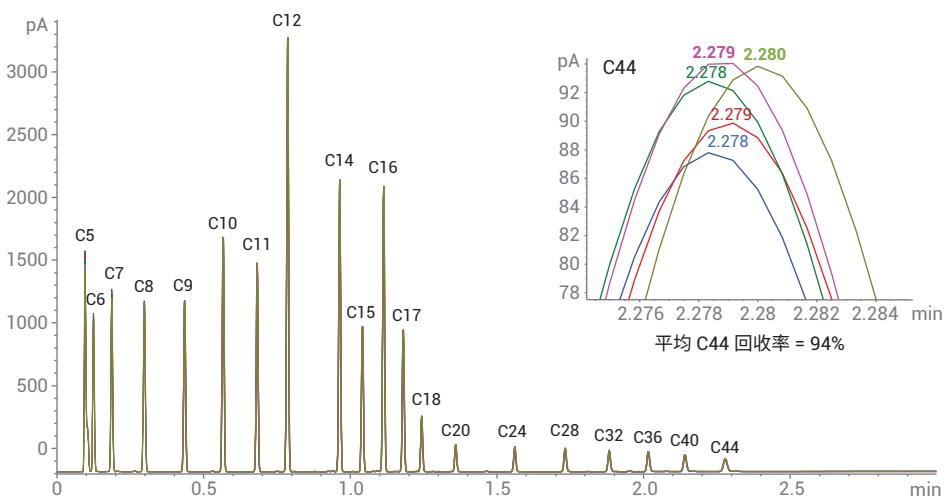


图 1. Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪五次校准运行的色谱图叠加。插图所示为 n-C44 峰的保留时间精度和平均回收率

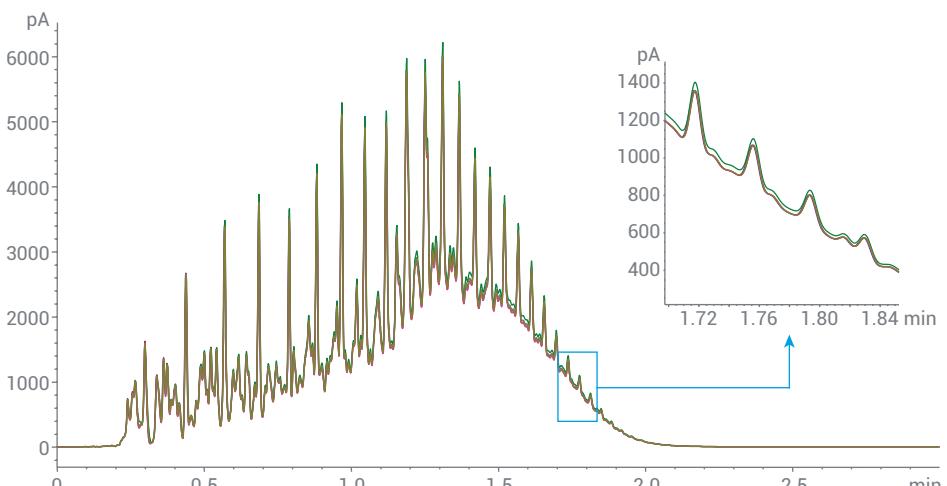


图 2. Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪五次 RGO 分析的色谱图叠加。插图显示了与校准运行相同的高保留时间精度

表 3 列出了采用 RGO 进行性能分析时的实验结果，并将这些实验结果与 ASTM 参考值进行了比较。每个分馏点温度的整体精度非常出色，RSD 优于 0.5%。每个实验分馏点温度几乎与 ASTM 参考值完全匹配，并且在允许的偏差范围内。

使用验证用于 D7798 方法的 Intuvo 系统对三种样品进行了分析。所选的样品包括喷气燃料、柴油燃料和含蜡馏分，均购自 D7798 ASTM 实验室间研究 (ILS)^[3]。图 3 显示了运行 D7798 方法的 Intuvo 获得的三种样品的色谱图。分析非常快速，时间在 1.5–2.5 分钟之间。

表 3. Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪获得的 RGO 验证性能

收率 %	ASTM 参考		实验结果*			
	°C	允许偏差 (°C)	平均值 (°C)	标准偏差 (°C)	RSD (%)	平均偏差 (°C)
IPB 0.5%	115	7.5	114	0.00	0.000	1.0
5	151	3.8	151	0.00	0.000	0.0
10	176	4.1	175	0.00	0.000	1.0
15	201	4.5	202	0.55	0.272	0.6
20	224	4.9	225	0.45	0.199	1.2
25	243		244	0.55	0.224	
30	259	4.7	261	0.45	0.171	1.8
35	275		276	0.00	0.000	
40	289	4.3	290	0.45	0.154	1.2
45	302		304	0.55	0.180	
50	312	4.3	314	0.00	0.000	2.0
55	321	4.3	323	0.00	0.000	2.0
60	332	4.3	333	0.00	0.000	1.0
65	343	4.3	344	0.45	0.130	1.2
70	354	4.3	355	0.00	0.000	1.0
75	365	4.3	367	0.00	0.000	2.0
80	378	4.3	380	0.45	0.118	1.8
85	391	4.3	393	0.45	0.114	1.8
90	407	4.3	409	0.45	0.109	1.8
95	428	5	431	0.45	0.104	2.8
FBP 99.5%	475	11.8	477	2.24	0.469	2.8

* 平均值、标准偏差、RSD 和平均偏差由五次 RGO 分析计算得到

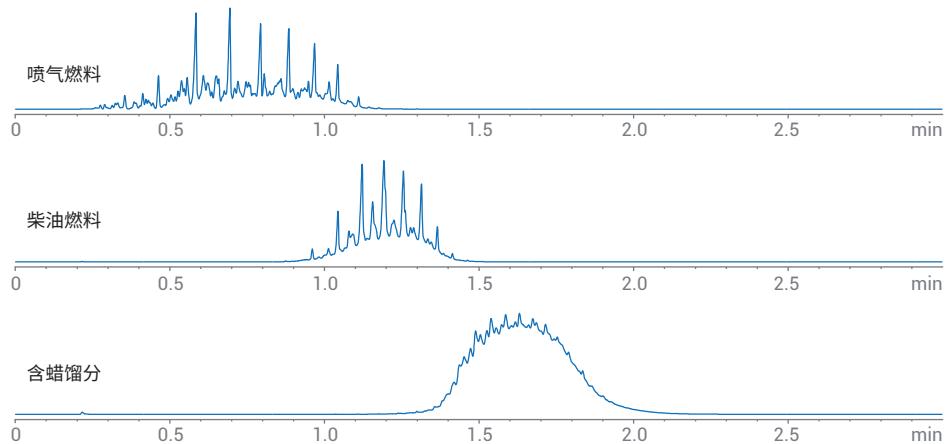


图 3. 采用 ASTM D7798 超快速气相色谱模拟蒸馏方法，通过 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪分析得到的三种中间馏分样品的色谱图

利用 ChemStation 的 Agilent Simdis 软件, 得到了这些数据的沸点范围分布结果。将使用 Intuvo D7798 获得的 ILS 样品与 ILS 中报告的结果进行了比较。由于 ASTM D2887 为中间馏分的判定 Simdis 方法, 因此还将 Intuvo D7798 样品结果与通过 D2887 研究获得的结果进行了比较。图 4、图 5 和图 6 列出了三种样品的沸点范围分布结果。各样品数据的图形展示如沸点曲线所示。对于每种样品, 其 Intuvo 结果与 D2887 和 D7798 ILS 获得的结果几乎完全相同。这些结果可确保结合使用 Intuvo 与 ASTM D7798 进行沸点范围分布计算的准确度和精密度。此外, Intuvo 结果与报告的 D7798 ILS 结果表明, 这种超快速气相色谱方法与 D2887 相比更具优势。

结论

ASTM 方法 D7798 旨在为各种中间馏分燃料和烃类提供超快速沸点范围分布数据。结果表明, Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪为运行该方法的出色仪器。结合使用 Intuvo 的快速直接柱温箱和精确柱流速控制装置, 可以获得模拟分布所需的精确保留时间。与其他系统不同, 该系统无需使用采集后处理软件来人为地进行峰保留时间排列。使用 Intuvo 9000 气相色谱仪可轻松满足 D7798 方法验证, 且样品结果与 ASTM D7798 研究以及单独的 D2887 研究报告所述结果几乎完全相同。

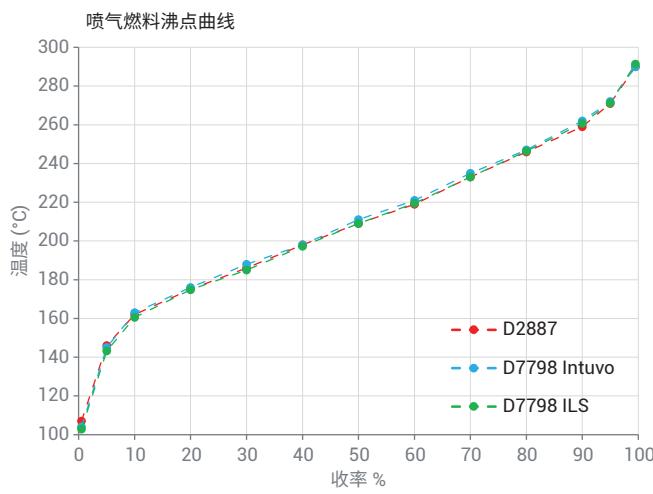


图 4. 运行 D7798 (蓝色)、D7798 ILS (绿色) 和 D2887 判定方法 (红色) 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪获得的喷气燃料的沸点分布比较

收率 %	温度 (°C)		
	D2887	D7798 Intuvo	D7798 ILS
0.5	107	104	103
5	146	145	143
10	162	163	160
20	175	176	175
30	186	188	185
40	198	198	197
50	209	211	209
60	219	221	219
70	233	235	233
80	246	247	246
90	259	262	261
95	271	272	271
99.5	290	290	291

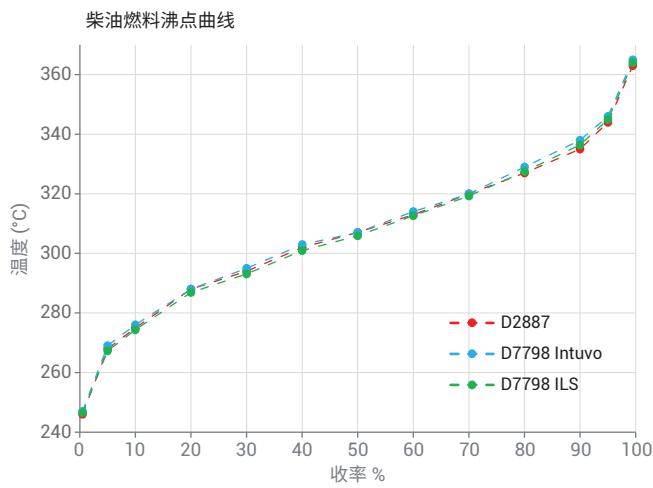


图 5. 运行 D7798 (蓝色)、D7798 ILS (绿色) 和 D2887 判定方法 (红色) 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪获得的柴油燃料的沸点分布比较

收率 %	温度 (°C)		
	D2887	D7798 Intuvo	D7798 ILS
0.5	246	247	246
5	268	269	267
10	275	276	274
20	288	288	287
30	294	295	293
40	302	303	301
50	307	307	306
60	313	314	313
70	320	320	319
80	327	329	327
90	335	338	336
95	344	346	345
99.5	363	365	364

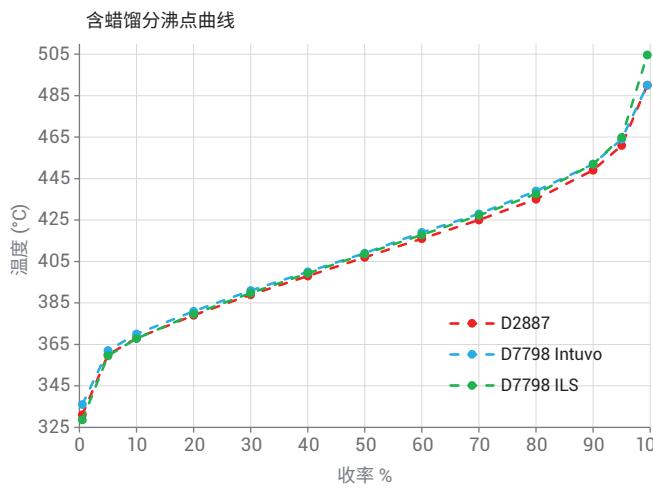


图 6. 运行 D7798 (蓝色)、D7798 ILS (绿色) 和 D2887 判定方法 (红色) 的 Agilent Intuvo 9000 气相色谱仪获得的含蜡馏分的沸点分布比较

参考文献

1. ASTM D2887-16a, Standard

Test Method for Boiling Range
Distribution of Petroleum Fractions
by Gas Chromatography, ASTM
International, West Conshohocken,
PA, **2016**, www.astm.org

2. ASTM D7798-15, Standard

Test Method for Boiling Range
Distribution of Petroleum Distillates
with Final Boiling Points up to 538 °C
by Ultra Fast Gas Chromatography
(UF GC), ASTM International, West
Conshohocken, PA, **2015**,
www.astm.org

3. Research Report RR:D02-1806,

Interlaboratory Study to Establish
Precision Statements for ASTM
D7798, Test Method for Boiling
Range Distribution of Petroleum
Distillates With Final Boiling Points
up to 538°C by Ultra Fast Gas
Chromatography (UF GC), ASTM
International, West Conshohocken,
PA, 2016, www.astm.org. October
2015

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, 2019

2019年8月14日, 中国出版

5994-1190ZHCN