

使用配备安捷伦气流调制器的全二维气相色谱系统分析喷气燃料中芳烃组成

作者

李婉

安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

全面了解喷气燃料的烃类组成，尤其是芳烃组成，对于开发和生产安全高效的燃料至关重要，而传统的色谱和光谱技术不足以给出详细的烃类组成和碳数分布的信息。本应用简报参照行业标准 NB/SH/T 6078-2023^[1]，使用配备了安捷伦反向捕集/释放气流调制器 (Reverse fill/flush Flow Modulator, RFM) 的全二维气相色谱系统 (Agilent 8890 GC×GC-FID) 对喷气燃料中的苯系烃和萘系烃进行了定性和定量分析，并给出部分芳烃的碳数分布信息。该方法表现出优异的重现性、线性、灵敏度和定量精度。连续 10 次分析的一维的保留时间重复性约 0.00%，二维的保留时间重复性小于 0.27%，所有非痕量化合物（质量分数 $\geq 0.001\%$ ）的定量精度 (RSD) 小于 2.0%。12 种芳烃组分和 6 种芳烃族类在 8 个浓度水平下的线性系数 (R^2) 超过 0.999，回收率在 98%–114% 范围内。这些性能保证了方法开发和维护的便利性，为在全二维气相色谱方面专业知识有限的实验室建立常规喷气燃料分析能力奠定了必要的基础。

前言

喷气燃料（又称航空煤油和航空涡轮机燃料）是一种石油产品，主要用作飞机涡轮发动机的燃料。对喷气燃料的组成进行表征对于确保飞机安全高效运行以及维持航空业所需的高性能和高可靠性标准至关重要。这类分析对于了解燃料生产过程和评估催化剂的性能和寿命也具有重要的实际意义。其中喷气燃料中的芳烃含量是一项重要的质量指标，受到全球法规的监管。

喷气燃料成分非常复杂，存在大量同分异构体，而传统的一维色谱和光谱方法的分离能力和选择性有限，无法提供所需的烃组成和碳原子数分布信息。与传统的色谱技术相比，全二维气相色谱技术具有诸多优势，如更高的分离度、峰容量、灵敏度以及可以产生高度结构化的分离谱图。由于全二维气相色谱技术峰容量更高，可以直接进样，无需对样品进行预处理，因此可以大大简化此类石油产品的分析流程。这种不需要对复杂的石油产品进行样品前处理的分析技术对质量控制实验室而言是一种极具吸引力的方法。

本应用简报介绍了一种使用配备了安捷伦气流调制器的 GC×GC-FID 系统，按照中国标准 NB/SH/T 6078-2023^[1] 对喷气燃料中的苯系烃和萘系烃定量分析的方法^[2-4]。安捷伦反向捕集/释放气流调制器 (RFM) 是一种差分式气流调制器。它基于安捷伦微板流路控制技术 (CFT)，通过引导载气流动轻松实现对载气的分馏。该系统无需占用额外的空间（调制器安装在气相色谱柱温箱内），没有移动部件，经济、可靠且结果重现性高。该系统尤其适用于分析喷气燃料等中间石油馏分，这类样品在全二维谱图中有明确的结构化鲜明的分离特征。本应用简报确定了两种喷气燃料样品中单环芳烃、双环芳烃和按碳原子数分类的同类芳烃系列的质量分数，同时还对系统的重现性、线性和定量精度进行了评估。

实验部分

样品

喷气燃料样品由两家中国的炼油公司提供。标准溶液和线性标样采用称重法配制，所用化学单标购自上海安谱科技股份有限公司。

喷气燃料样品无需进行样品前处理，直接进样进行分析。

仪器

使用配备安捷伦分流/不分流进样口和反向捕集/释放气流调制器 (RFM) 的 8890 GC×GC-FID 系统，其配置如表 1 所示。对三种不同的色谱柱组进行了评估。

方法设置

表 1. GC×GC-FID 实验条件

Agilent 8890 气相色谱参数				
进样口		分流/不分流进样口, 280 °C, 进样量 0.5 µL, 分流比 500:1		
检测器		分析 FID		监测 FID (可选)
	温度	300 °C		300 °C
	氢气流量	35 mL/min		35 mL/min
	空气流量	350 mL/min		350 mL/min
	尾吹气(氮气) 流量	30 mL/min		30 mL/min
	采集速率	200 Hz		5 Hz
色谱柱组合		色谱柱组合 1	色谱柱组合 2	色谱柱组合 3
	第一维色谱柱	Agilent DB-1, 20 m × 0.18 mm, 0.4 µm, (部件号 121-1023) 流速: 0.5 mL/min	Agilent DB-1, 40 m × 0.18 mm, 0.4 µm, (部件号 121-1043) 流速: 0.5 mL/min	Agilent DB-1, 20 m × 0.1 mm, 0.4 µm, (部件号 127-1023) 流速: 0.35 mL/min
	第二维色谱柱	Agilent DB-HeavyWAX, 5 m × 0.32 mm, 0.2 µm, (部件号 123-7157) 流速: 25 mL/min	Agilent DB-HeavyWAX, 5 m × 0.32 mm, 0.2 µm, (部件号 123-7157) 流速: 25 mL/min	Agilent DB-17ht, 5 m × 0.25 mm, 0.15 µm, (部件号 122-1811) 流速: 14 mL/min
	阻尼柱	去活熔融石英, 1.9 m × 0.1 mm, (部件号 160-2635-10), 流速: 0.63 mL/min	去活熔融石英, 1.9 m × 0.1 mm, (部件号 160-2635-10), 流速: 0.63 mL/min	去活熔融石英, 4.2 m × 0.1 mm, (部件号 160-2635-10), 流速: 0.43 mL/min
载气		氮气	氮气	氮气
柱温箱		初始温度 50 °C (不保持), 以 4 °C/min 升至 260 °C, 总时间 52.5 min	初始温度 50 °C (不保持), 以 2.5 °C/min 升至 250 °C, 总时间 80 min	初始温度 40 °C (不保持), 以 3 °C/min 升至 250 °C, 总时间 70 min
调制器	调制延迟	2 min	2 min	2 min
	调制周期	4 s	3 s	3 s
	进样时间	0.12 s	0.1 s	0.12 s
软件		数据采集: Agilent OpenLab CDS, 版本 3.7.189, 固件版本 2.1.0.626, 驱动程序版本: DSA GC7.7 [189]。 全二维气相色谱数据分析: GC Image GC×GC Edition 软件, 版本 2021r2. (GC Image, LLC., Lincoln, NE, USA)		

使用 GC Image 软件绘制全二维色谱图 (图 1), 生成定性模板, 以及执行 GC 序列处理和数据分析。

结果与讨论

色谱柱选择

全二维气相色谱分离的成功在很大程度上取决于选用合适的调制器, 并根据所选调制器的工作机制选择合适的色谱柱^[5,6]。安捷伦 RFM 是一种差分式气流调制器, 使用相对较低的第一维 (¹D) 色谱柱流速和较高的第二维 (²D) 色谱柱流速, 以利于收集第一维色谱柱流出物并将其重新注入第二维色谱柱。详细的 RFM 工作机制见参考文献^[2-4]。根据 RFM 工作机制选择合适的色谱柱规格时一般规则如下:

- 选择内径较小的第一维色谱柱 (内径 = 0.1–0.25 mm)
- 较短的第一维色谱柱可加快分析速度, 而较长的色谱柱可提高分离度和峰容量
- 选择内径较大的第二维色谱柱 (内径 = 0.25–0.32 mm)

- 可优化第二维色谱柱的长度, 以满足不同的分离度需求; 一般长度为 2–5 m

- 选择液膜厚度较薄的第二维色谱柱 (膜厚 = 0.1–0.25 µm)

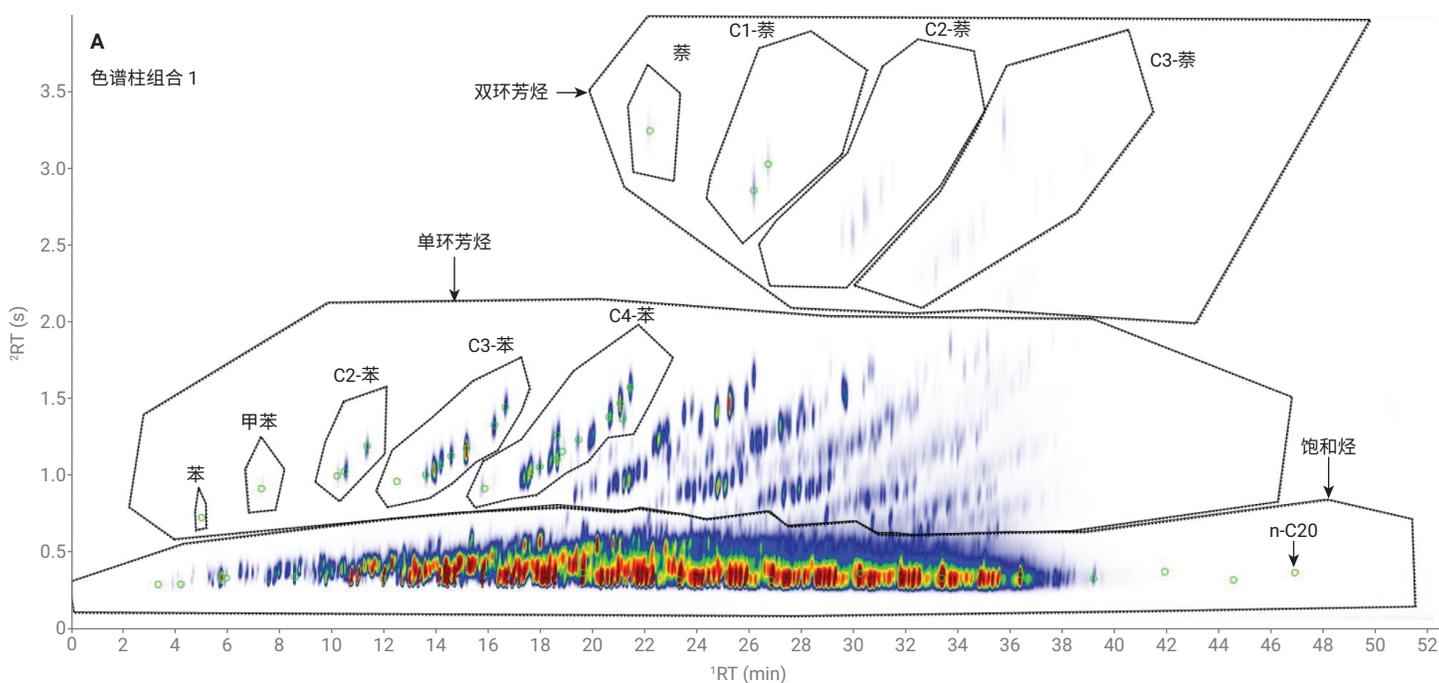
本研究更侧重极性较大的芳香烃化合物的分离, 适合使用正向色谱柱组合: 以非极性色谱柱作为第一维色谱柱, 以中等极性 or 强极性色谱柱作为第二维色谱柱。两种常用色谱柱 Agilent J&W DB-HeavyWAX (最高耐温 280 °C) 和 Agilent J&W DB-17ht (最高耐温 365 °C) 作为可能的第二维色谱柱进行了评估。DB-HeavyWAX 色谱柱可提供更好的正交分离, 而 DB-17ht 色谱柱可能更适用于弱极性到中等极性化合物的分离, 且适用于炉膛温度需要升到更高的应用。本研究目标是苯系烃和萘系烃的分类定性定量, 第二维分离比第一维分离要求更高, 因此使用相对较长的第二维色谱柱 (5 m)。

为了缩短总体分析时间，可以使用较短的第一维色谱柱和相对较快的程序升温速率。第一种方法使用 20 m × 0.18 mm 第一维色谱柱和 4 °C/min 的升温速率。如图 1A 所示，饱和烃（正构烷烃、异构烷烃和环烷烃）、单环芳烃和双环芳烃彼此之间分离良好，并分成三个水平条带。在每个条带（分子类别）内，具有特定碳原子数的各种化合物呈现出“瓦片”式分离模式。如果想要进一步改善分离，建议使用较长的第一维色谱柱和较慢的柱温箱升温速率。

在第二种方法中，使用 40 m × 0.18 mm 第一维色谱柱和 2.5 °C/min 的升温速率。尽管第二种方法的总分析时间较长，

但分离度显著提高。具体表现在饱和烃以及较为拥挤的单环芳烃区域分离度肉眼可见地提高了，呈现出更细致的“瓦片效应”现象（图 1B）。降低升温速率并增加调制周期可以进一步增强分离效果，但会使分析时间延长。

由于 DB-17ht 色谱柱的极性较低，因此无法像 DB-HeavyWAX 一样在饱和烃和芳烃之间实现明显的分离。如图 1C 所示，选择 20 m × 0.1 mm 第一维色谱柱并采用较慢的升温速率可实现有效的第二维分离。内径较窄的色谱柱能够在较低流速下实现较高的线速度，从而提高分离效率并增强分离能力。此外，在第三种方法中使用氢气代替氦气提高了分离效率和分离度。



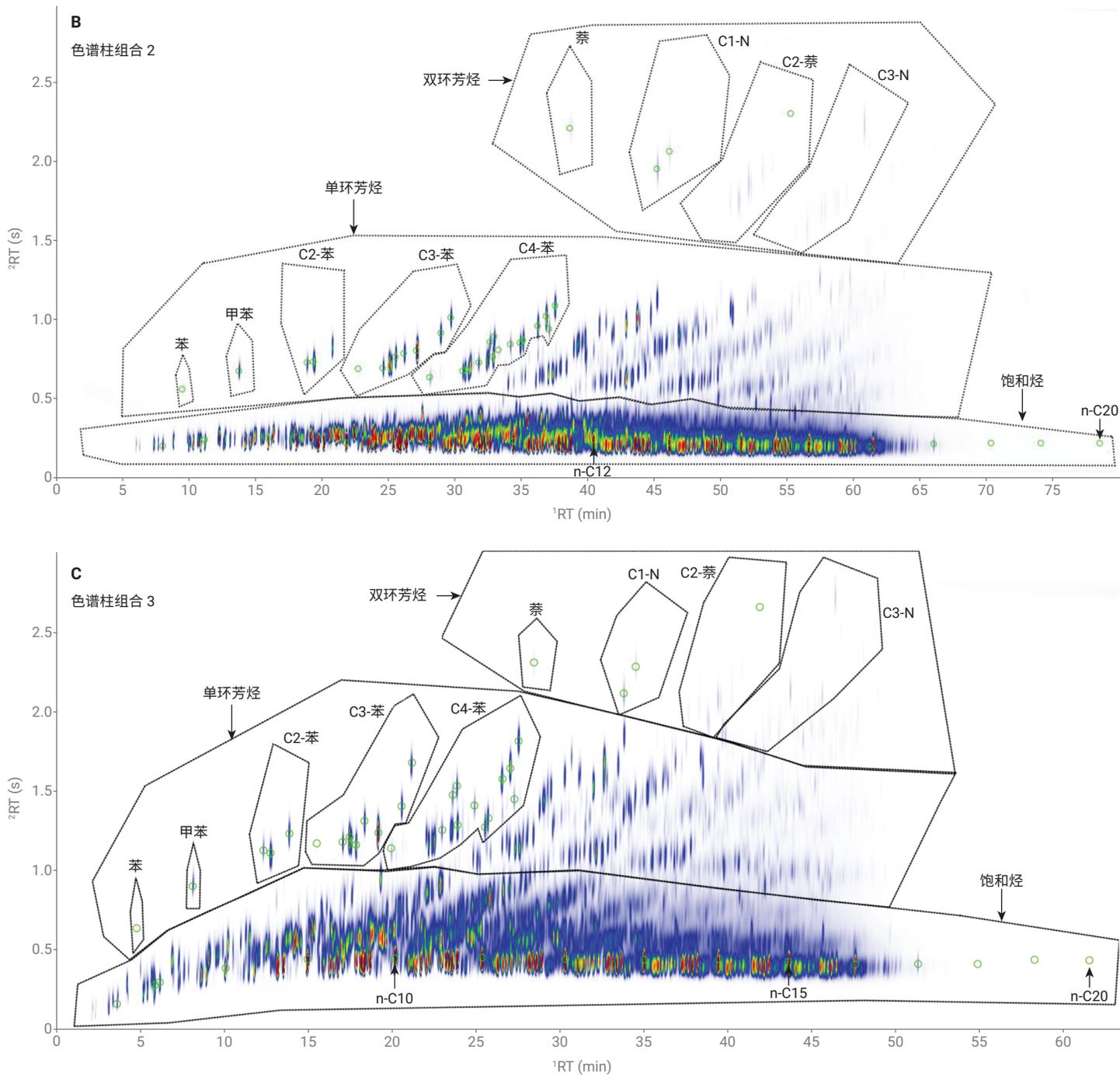


图 1. 使用不同的色谱柱组合进行全二维气相色谱分离。方法详见表 1

重现性

保留时间 (RT) 稳定性是 GC×GC-FID 分析的关键指标, 化合物的定性依赖于精确定义它们在全二维谱图中的坐标 (即 (¹RT, ²RT))。气流调制器不涉及任何移动部件且不需要热调制所必须的冷却/加热部件, 它通过使用电子压力控制模块 (EPC) 来控制流经收集通道的流向来实现调制。使用安捷伦第六代 EPC 来控制调制过程, 可以获得极其稳定的保留时间。表 2 列出了在喷气燃料中鉴定出的各种常见芳香族物质的第一维保留时间 (¹RT) 和第二维保留时间 (²RT) 数据。连续

进样十次, 第一维保留时间几乎保持不变, 所有化合物的第二维保留时间 %RSD 均低于 0.27%, 大多数化合物甚至接近 0.0000%。出色的保留时间稳定性使得用户可以在创建好一个数据分析模板之后将其用于日常的定性分析, 无需担心会经常出现因为保留时间漂移导致峰匹配错误的问题。GC×GC-FID 系统中的 FID 响应也具有高重现性; 检测出的每个峰的绝对峰面积 %RSD 通常低于 2%, 但浓度极低的情况除外, 如质量分数为 0.0033% 的苯, 其绝对峰面积 %RSD 约为 2.95%。归一化峰面积 %RSD 大多低于 1%, 少数情况下为 1%–3%。

表 2. 喷气燃料的 RT 重现性和响应重现性 (n = 10)

化合物名称	¹ RT			² RT			峰面积			质量分数 (%)		
	平均值 (min)	标准偏差 (min)	%RSD	平均值 (s)	标准偏差 (s)	%RSD	平均值	标准偏差	%RSD	平均值	标准偏差	%RSD
苯	5.0001	0.0000	0.00	0.7450	0.0000	0.00	87.2299	2.5731	2.95	0.0033	0.0001	2.80
甲苯	7.3334	0.0000	0.00	0.9335	0.0024	0.26	1,087.8271	21.2996	1.96	0.0412	0.0007	1.67
乙苯	10.2667	0.0000	0.00	1.0200	0.0000	0.00	856.3498	11.7349	1.37	0.0325	0.0004	1.11
对二甲苯	10.5334	0.0000	0.00	1.0400	0.0000	0.00	4,036.2063	45.6758	1.13	0.1530	0.0014	0.88
邻二甲苯	11.4001	0.0000	0.00	1.2050	0.0000	0.00	2,287.3705	24.0038	1.05	0.0867	0.0007	0.80
异丙苯	12.5334	0.0000	0.00	0.9730	0.0026	0.27	49.5900	0.9225	1.86	0.0019	0.0000	1.60
正丙苯	13.6667	0.0000	0.00	1.0200	0.0000	0.00	1,283.0731	13.0481	1.02	0.0487	0.0004	0.82
1,3,5-三甲苯	14.2001	0.0000	0.00	1.0900	0.0000	0.00	3,624.7463	21.0544	0.58	0.1374	0.0003	0.25
1,2,4-三甲苯	15.2001	0.0000	0.00	1.1800	0.0000	0.00	13,428.6688	78.0989	0.58	0.5092	0.0015	0.30
仲丁基苯	15.8001	0.0000	0.00	0.9355	0.0016	0.17	423.1998	2.1827	0.52	0.0161	0.0001	0.31
1,2,3-三甲苯	16.2667	0.0000	0.00	1.3395	0.0016	0.12	2,281.7724	12.4335	0.54	0.0865	0.0002	0.27
茚满	16.7334	0.0000	0.00	1.4950	0.0000	0.00	1,834.6467	10.6057	0.58	0.0696	0.0002	0.30
1-甲基-2-丙苯	18.0001	0.0000	0.00	1.0650	0.0000	0.00	888.4991	3.8292	0.43	0.0337	0.0000	0.12
1,2-二甲苯-4-乙苯	18.6667	0.0000	0.00	1.1100	0.0000	0.00	4,160.3922	17.0717	0.41	0.1577	0.0001	0.07
2-甲基茚满	18.7334	0.0000	0.00	1.3100	0.0000	0.00	2,091.4703	11.4373	0.55	0.0793	0.0003	0.39
5-甲基茚满	20.7334	0.0000	0.00	1.4250	0.0000	0.00	3,509.8385	13.9533	0.40	0.1331	0.0001	0.07
四氢化萘	21.4667	0.0000	0.00	1.5850	0.0000	0.00	3,057.1203	11.6302	0.38	0.1159	0.0000	0.03
萘	22.2001	0.0000	0.00	3.2915	0.0024	0.07	177.7303	1.3303	0.75	0.0067	0.0000	0.59
2-甲基萘	26.2001	0.0000	0.00	2.9040	0.0032	0.11	608.5432	2.4912	0.41	0.0231	0.0000	0.13
1-甲基萘	26.7334	0.0000	0.00	3.0715	0.0034	0.11	255.4166	1.6593	0.65	0.0097	0.0000	0.41

线性和回收率

本研究制备了一系列不同浓度的芳香族化合物标样，以评估单个芳香族化合物和化合物族类的线性（表 3），并测定了这些标样在每个浓度水平下的回收率。所配置的线性标样单环

芳烃质量分数范围为 0.15%–21.3%，双环芳烃的质量分数范围为 0.015%–2.1%。研究表明各组分和组别的 R^2 均超过 0.999（图 2）。在所有浓度下，各组分和组别的回收率范围为 98%–114%。

表 3. 芳香族化合物标样的线性和回收率

化合物	浓度水平(质量分数 %)								所有浓度水平的回收率 (近似百分比)
	1	2	3	4	5	6	7	8	
甲苯	0.022	0.044	0.087	0.175	0.350	0.708	1.400	3.066	98–101
对二甲苯	0.022	0.043	0.087	0.175	0.349	0.705	1.395	3.057	101–104
乙苯	0.023	0.046	0.092	0.186	0.371	0.749	1.482	3.247	103–107
正丙苯	0.021	0.043	0.086	0.172	0.344	0.694	1.374	3.009	105–110
1,3,5-三甲基苯	0.011	0.021	0.042	0.085	0.169	0.342	0.676	1.481	105–113
茚	0.010	0.021	0.042	0.084	0.168	0.340	0.672	1.471	107–110
1,3-二乙基苯	0.010	0.021	0.042	0.084	0.168	0.340	0.672	1.471	105–108
丁苯	0.021	0.042	0.084	0.169	0.337	0.681	1.348	2.952	106–112
四氢化萘	0.011	0.022	0.044	0.089	0.177	0.357	0.706	1.547	106–111
萘	0.008	0.015	0.030	0.061	0.122	0.246	0.487	1.067	108–112
萘烯	0.006	0.013	0.025	0.051	0.101	0.204	0.404	0.884	109–114
萘	0.001	0.002	0.005	0.009	0.019	0.038	0.075	0.164	109–114
C2-苯	0.045	0.089	0.179	0.360	0.720	1.454	2.877	6.303	102–106
C3-苯	0.032	0.064	0.128	0.257	0.513	1.036	2.050	4.490	105–111
C4-苯	0.042	0.085	0.170	0.341	0.682	1.378	2.725	5.971	106–110
C2-萘	0.007	0.015	0.030	0.060	0.120	0.242	0.479	1.048	109–114
单环芳烃	0.151	0.302	0.606	1.218	2.434	4.915	9.723	21.301	104–108
双环芳烃	0.015	0.030	0.060	0.121	0.242	0.488	0.965	2.115	110–113

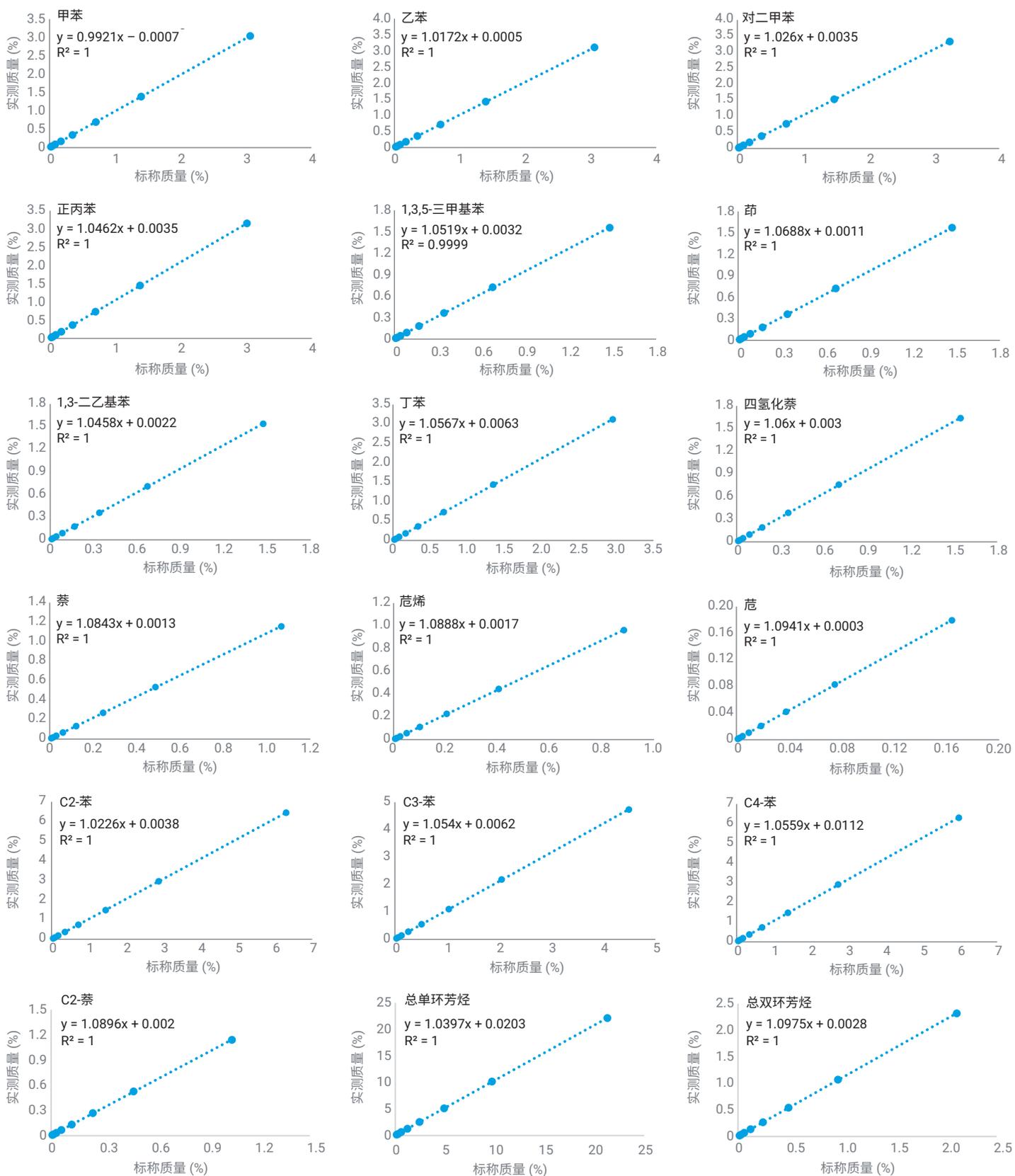


图 2. 单个芳香族化合物和化合物组的线性

苯系烃和萘系烃的定量分析

对苯系烃和萘系烃的定量是通过通过对每个分类的峰面积总和进行归一化处理来确定不同化学物质族类的相对丰度。计算时通常使用理论或实验得出的相对响应因子 (RRF) 进行归一化处理以实现准确定量。为了确定不同组分的 RRF, 本研究用称重法配置了烷烃芳烃混合物标准溶液用于实验测定。结果表明, 实测值与理论值高度一致。本研究遵循 NB/SH/T 6078-2023 标准^[1], 在确认了 1,2,4-三甲苯和萘相对于乙苯的 RRF 在 0.9–1.1 范围内后, 即认定每个样品组分的检测器响应相同 (RRF = 1), 直接用峰面积归一化方法计算各组分的质量分数。两种喷气燃料样品的定量结果见表 4, 两种来源的样品在芳香族化合物组分分布上存在明显差异。可以看出在极低浓度下 (例如 0.001% 质量含量的苯) 也获得了优异的重现性 (RSD < 3%, n = 10)。

表 4. 两种喷气燃料的化合物组定量

组分	喷气燃料 1		喷气燃料 2	
	质量分数 (%)	%RSD (n = 10)	质量分数 (%)	%RSD (n = 10)
苯	0.001	4.00	0.003	2.33
甲苯	0.068	1.11	0.041	1.67
C2-苯	0.768	0.54	0.272	0.90
C3-苯	3.007	0.23	1.313	0.36
C4-苯	4.377	0.10	1.565	0.09
萘	0.125	0.12	0.007	0.59
C1-萘	0.330	0.15	0.033	1.40
C2-萘	0.172	0.18	0.050	0.24
C3-萘	0.032	0.65	0.054	0.93
单环芳烃	16.214	0.11	10.22	0.06
双环芳烃	0.661	0.15	0.152	0.49

结论

配备安捷伦 RFM 气流调制器的 GC×GC-FID 系统成功应用于喷气燃料中的苯系和萘系烃的分析。研究结果证明, 该系统可提供高重现性 (保留时间和响应)、灵敏度、稳定性和定量精度。出色的保留时间稳定性和定量精度使 RFM 可轻松应用于

定性和定量的常规分析。GC×GC-FID 可以作为一种强大的分析工具用于喷气燃料常规检测, 从而为规范产品质量提供技术支持。

致谢

本应用简报中提供的所有全二维气相色谱数据均由 GC Image, LLC (Lincoln, NE, USA) 的 GC×GC Edition 软件生成或分析。

参考文献

1. 国家市场监督管理总局, NB/SH/T 6078-2023: 喷气燃料中苯系和萘系烃组成的测定 全二维气相色谱法
2. 安捷伦反向气流调制器, 安捷伦科技公司技术概述, 出版号 5994-0157ZHCN, **2018**
3. Griffith, J. F.; Winniford, W. L.; Sun, K.; Edam, R.; Luong, J. C. A Reversed-Flow Differential Flow Modulator for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Chromatogr.A* **2012**, 1226, 116–123. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.11.036
4. Giardina, M.; McCurry, J. D.; Cardinael, P.; Semard-Jousset, G.; Cordero, C.; Bicchi, C. Development and Validation of a Pneumatic Model for the Reversed-Flow Differential Flow Modulator for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *J. Chromatogr.A* **2018**, 1577, 72–81. DOI: 10.1016/j.chroma.2018.09.022
5. Pollo, B. J.; Alexandrino, G. L.; Augusto, F.; Hantao, L. W. The Impact of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography On Oil & Gas Analysis: Recent Advances and Applications in Petroleum Industry. *Trends Anal. Chem.* **2018**, 105, 202–217. DOI: 10.1016/j.trac.2018.05.007
6. Mommers, J.; van der Wal, S. Column Selection and Optimization for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: A Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2020**, 1–20. DOI: 10.1080/10408347.2019.1707643

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, 2024
2024年9月11日, 中国出版
5994-7775ZHCN

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

