

应用纪要

## 使用Alliance HPLC系统和RI检测器根据ASTM D6591 (IP548)测定石油中间馏分中各种芳烃的含量

---

Rachel Sanig, Michael Jones

Waters Corporation



这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

---

## 摘要

本应用简报重点介绍了采用Waters Alliance HPLC系统结合Waters 2414示差折光检测器按照ASTM D6591 (IP548)测定柴油和石油馏分中单环芳烃、二环芳烃、三环+芳烃和多环芳烃含量的方法。研究结果证明，该仪器系统的设置符合方法规定标准，且线性、分离度和精密度均优于标准值。

## 优势

- 兼容多种溶剂类型，支持正相应用
- 用户无需工具即可自行更换常规的维护部件，大幅缩短系统停机时间
- 所用的HPLC色谱柱在科学文献中广泛引用
- 使用Empower 3色谱数据系统集中存储方法、数据、电子签署和报告，确保数据完整性
- Empower有个人版、工作组版和企业版，可根据您实验室的规模按需选用

---

## 简介

该高效液相色谱(HPLC)检测方法可根据ASTM D6591测定柴油和馏程范围为150~400 °C的石油馏分中单环芳烃、二环芳烃、三环+芳烃和多环芳烃的含量<sup>1</sup>。

机动车柴油中各类芳烃的总含量是影响废气排放和燃料燃烧性能（以十六烷值表示）的因素之一，因此务必准确测定。环境监管机构对机动车柴油中的总芳烃含量和多环芳烃含量有严格限制，因此需要相应的分析方法来测定这些物质的含量<sup>1</sup>。

为保证成品燃料的安全性与合规性，必须使用ASTM D6591检测方法评估芳烃含量，结果必须满足规定标准。

本应用简报证明，Alliance HPLC系统结合沃特世二位六通切换阀、示差折光检测器(RID)和Empower 3色谱数据系统能够在正相条件下按照ASTM D6591方法测定芳烃含量。该仪器设置还可以根据ASTM D6379 (IP436)测定石油馏分和航空燃料中单环芳烃和二环芳烃的含量<sup>2</sup>。

---

## 实验

实验条件参照ASTM D6591的规定。

仪器：	Waters Alliance HPLC系统 Waters 2414示差折光检测器 沃特世二位六通切换阀
软件：	Empower 3色谱数据系统
色谱柱：	Waters Spherisorb Amino (NH <sub>2</sub> )色谱柱, 80 Å, 5 μm, 4.6 x 250 mm (部件号PSS83115) Waters Spherisorb Amino (NH <sub>2</sub> )保护柱, 80 Å, 5 μm, 4.6 x 10 mm (部件号PSS830079) 沃特世在线保护柱柱套 (部件号PSS830008)
试剂：	流动相：庚烷 (HPLC级, Sigma-Aldrich (英国多塞特) )
标准品：	1-甲基萘 (Sigma-Aldrich (英国多塞特) ) 环己烷 邻二甲苯 菲 二苯并噻吩 9-甲基蒽 (Merck Biosciences Ltd (英国诺丁汉) ) 系统性能标准品 (SPS)：环己烷(1 g/100 mL)、邻二甲苯(0.5 g/100 mL)、二苯并噻吩(0.05 g/100 mL)和9-甲基蒽(0.05 g/100 mL)的庚烷溶液

---

按表1所示制备四个校准标样。

## 分析条件

流动相流速:	1 mL/min
进样体积:	10 $\mu$ L
柱温:	30 $^{\circ}$ C
RID温度:	30 $^{\circ}$ C
反冲时间B:	11.73 min
停止时间:	30 min

## 校准标样

分析物	标准品1 (g/100 mL)	标准品2 (g/100 mL)	标准品3 (g/100 mL)	标准品4 (g/100 mL)
环己烷	5.0	2.0	0.5	0.1
邻二甲苯	4.0	1.0	0.25	0.05
1-甲基萘	4.0	1.0	0.25	0.02
菲	0.4	0.2	0.05	0.01

表1. 校准标样中的分析物浓度

## 结果与讨论

## 阀设置 (图1)

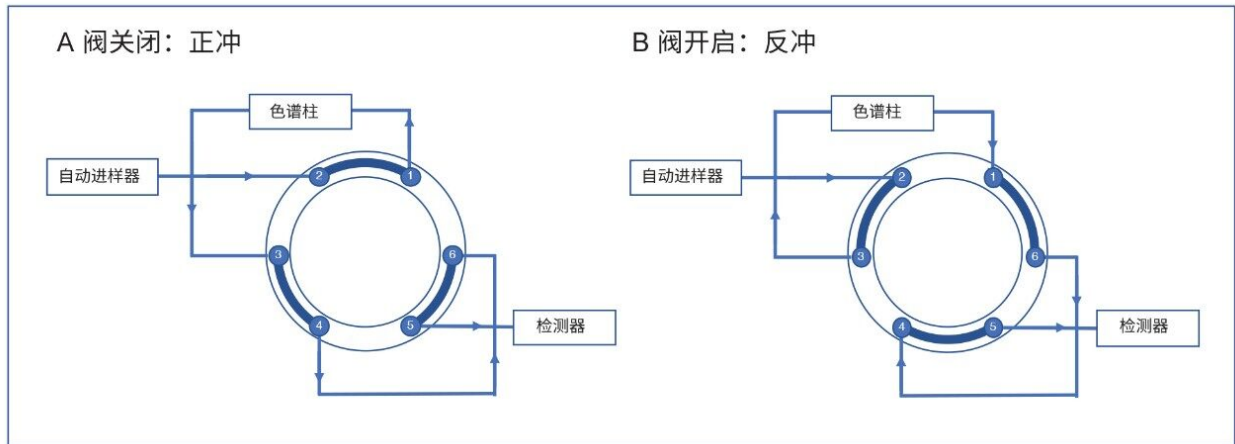


图1.简化版阀配置示意图, 展示了沃特世二位六通切换阀在A)正冲模式和B)反冲模式下的配置

系统性能标准品(SPS)仅在正冲模式下进样分析, 验证方法是否符合ASTM D6591标准。SPS中的所有化合物之间均实现基线分离 (图2), 其中邻二甲苯与环己烷之间的分离度远远超过ASTM标准水平。

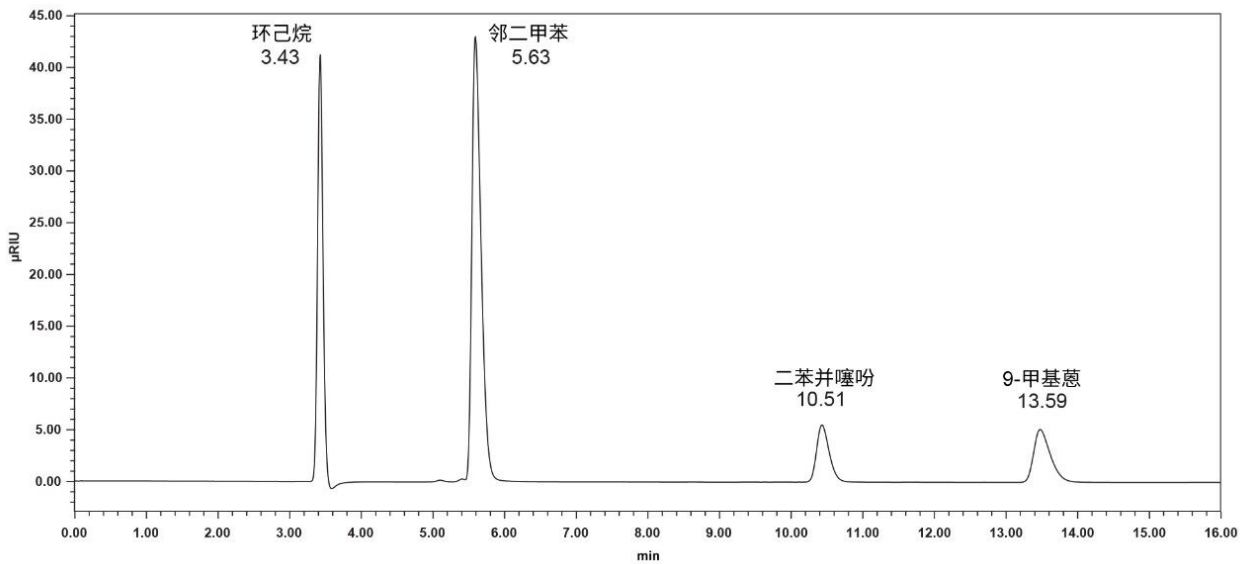


图2.使用庚烷配制的系统性能标准品(SPS)所得色谱图

使用双环芳烃(DAH)二苯并噻吩( $t_A$ )和三环+芳烃(T+AH)9-甲基蒽( $t_B$ )的保留时间 (以秒为单位), 通过以下公式计算切换到反冲模式的时间 (时间B):

$$B = t_A + 0.4 (t_B - t_A)$$

校准标样先在正冲模式下进样分析，以洗脱非芳烃、单环芳烃(MAH)和DAH化合物，然后在时间B开启切换阀，切换到反冲模式，将T+AH标准品洗脱为单个尖峰。校准标样的标准曲线表现出优异的定量线性，邻二甲苯、1-甲基萘和菲的 $r^2$ 值均高于0.999（图3）。

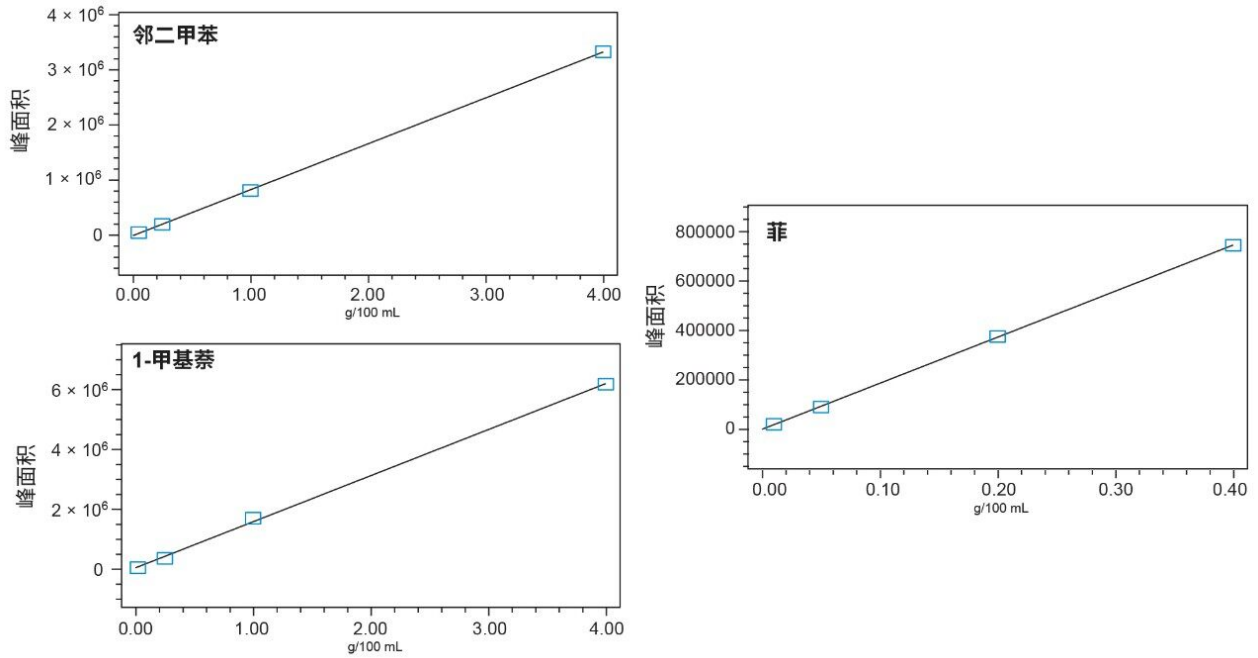


图3. 邻二甲苯、1-甲基萘和菲的标准曲线

重复进样分析校准标样2以评估精密度。各化合物的峰保留时间和峰面积RSD分别为：MAH：小于0.03%和0.5%；DAH：小于0.04%和0.2%；T+AH：0.01%和0.4%。

为评估该仪器系统在实际样品分析中的性能，研究人员从英国某加油站采集柴油样品，用庚烷稀释10倍后进行进样分析。柴油进样分析得到的示例色谱图（图4）显示，非芳烃、MAH、DAH和T+AH实现良好分离，足以根据ASTM D6591的要求进行定量。

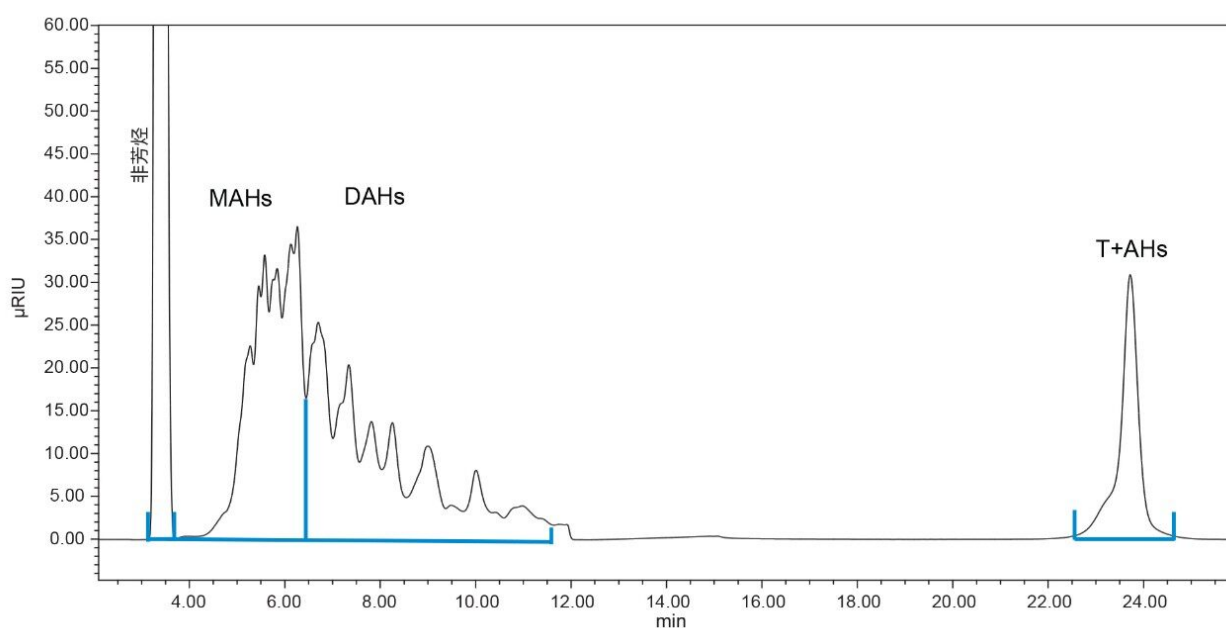


图4.英国柴油样品的进样分析结果，显示了预测的各类芳烃组的积分点，使用校准标样和ASTM标准方法作为参比。

## 结论

Waters Alliance HPLC系统结合沃特世二位六通切换阀与Waters 2414示差折光检测器使用时表现的性能明显优于采用ASTM D6591 (IP548)标准方法测定石油中间馏分芳烃含量的性能要求。证明该仪器设置符合ASTM标准方法，并满足线性、分离度和精密度要求，标准曲线的决定系数表明，芳烃定量分析呈现出优异的线性响应。

。

## 参考资料

1. American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D6591-19, Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates – High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection,

<https://www.astm.org/Standards/D6591.htm> <<https://www.astm.org/Standards/D6591.htm>> .

2. Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Aviation Fuels and Petroleum Distillates with the Alliance HPLC System and RI Detection According to ASTM D6379 (IP436), Waters Application Note 720006977EN <<https://www.waters.com/nextgen/us/en/library/application-notes/2020/determination-of-aromatic-hydrocarbon-types-in-aviation-fuels-and-petroleum-distillates-with-the-alliance-hplc-system-and-ri-detection-according-to-astm-d6379-ip436.html>> , 2020.

---

## 特色产品

Alliance HPLC系统 <<https://www.waters.com/534293>>

2414示差折光(RI)检测器 <<https://www.waters.com/514425>>

Empower 3色谱数据软件 <<https://www.waters.com/10190669>>

720007073ZH, 2020年11月