

毛细管气相色谱切割反吹技术归一化法 定量分析航空煤油中的芳烃

沈伟健^{1,2} 王涵文¹ 赵景红¹ 王正萍² 王风云² 关亚风^{*1}

¹(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116012) ²(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘 要 用气相毛细管色谱切割反吹技术,和在 FFAP 毛细管预柱上芳烃比高它 3 个碳数的烷烃之后出峰的特点,通过阀切换把芳烃反吹入非极性 OV-1 分析柱中,按照沸点进行分离。从预柱上先流出的组分和从分析柱上后流出的组分先后通过微型三通进入同一个 FID 检测器,因此可用校正响应因子归一化法进行定量分析。从预柱出口到检测器之间的阻尼柱阻力 6 倍于分析柱阻力,反吹后因载气流速提高 5.4 倍而有效地压缩了谱带,提高芳烃等目标组分的检出灵敏度 2 倍。通过切割反吹操作能很好地完成航空煤油中从苯到 C₁₁ 芳烃的检测,阀切换的可允许时间窗口达 ±18 s,且分析结果的重现性误差 RSD < 4.0%。

关键词 切割反吹技术,二维气相色谱,煤油,芳烃,归一化法

1 引 言

航空煤油是复杂烃混合物,沸点范围在 150 ~ 290 °C,其组成及各种性能指标随其生产工艺及原油产地不同而有所区别。航空煤油中的芳烃有毒化神经和可能诱发白血病等危害。因此,详细分析航空煤油中的芳烃非常重要。目前,分析航空煤油中的芳烃的方法主要有荧光指示剂吸附(FIA)法^[1]、气相色谱(GC)法^[2,3]、高效液相色谱(HPLC)法^[4]、超临界色谱(SFC)法^[5]和毛细管液相-气相色谱联用(LC-GC)法^[6~8]。其中 GC 法中有传统二维 GC 法^[2]和全二维 GC 法^[3]。后者由于仪器昂贵,定性困难,分离能力有限以及关键部件调制器技术目前还不成熟等原因而尚未普及。本实验运用毛细管气相色谱切割反吹技术归一化法很好地完成了航空煤油从苯到 C₁₁ 内芳烃的检测分析任务。

2 实验部分

2.1 仪器与装置

Trace GC2000 气相色谱(美国菲尼根公司),配置分流/不分流进样口,氢火焰离子化检测器(FID);自组装毛细管阀切割反吹装置(如图 1a 和图 1b 所示)。30 m × 0.53 mm i. d. × 0.6 μm 的交联 FFAP (“科分”毛细管柱,中国科学院大连化学物理研究所);30 m × 0.53 mm i. d. × 1.0 μm 的 OV-1(同前);阻尼柱为 2 m × 0.14 mm i. d. 毛细管柱;自制微型不锈钢三通接头(配毛细管柱)。

图 1a 是样品进样及切割前的流程图。样品由进样器通过六通阀(美国 Valco 公司,耐温 275 °C)进入 FFAP 预柱完成族分离。切割前的流出物经六通阀、阻尼柱和微型三通进入 FID 检测器。辅助载气则流经 OV-1 分析柱也进入微型三通,同时起到对预柱的尾吹作用。当目标组分即将流出预柱前扳动六通阀至图 1b 位置,把预柱中未流出组分反吹到分析柱按照沸点进行详细分离,流出物通过微型三通进入检测器检测。这时辅助载气经过阻尼柱到达微型三通起到尾吹的作用。本实验中对每一种样品的分析都要分两次单独进样。第一次进样分析苯、甲苯、C₈ 芳烃,在正壬烷出峰后而苯未出峰时进行切割反吹操作(此操作为第一次切割反吹操作)。第二次进样分析 C₉ 芳烃、C₁₀ 芳烃和 C₁₁ 芳烃,是在 *n*-C₁₂ 出峰后而丙苯未出峰时进行切割反吹操作(为第二次切割反吹操作)。

2.2 试剂和样品

所有标样均采用分析纯。自己配制苯、甲苯、乙苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯、1,2,4-三甲苯、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、*n*-C₁₂、*n*-C₁₃和 *n*-C₁₄ 等的混合标样,溶剂采用正己烷。实际的航空煤油样品由

2003-07-21 收稿;2003-12-01 接受

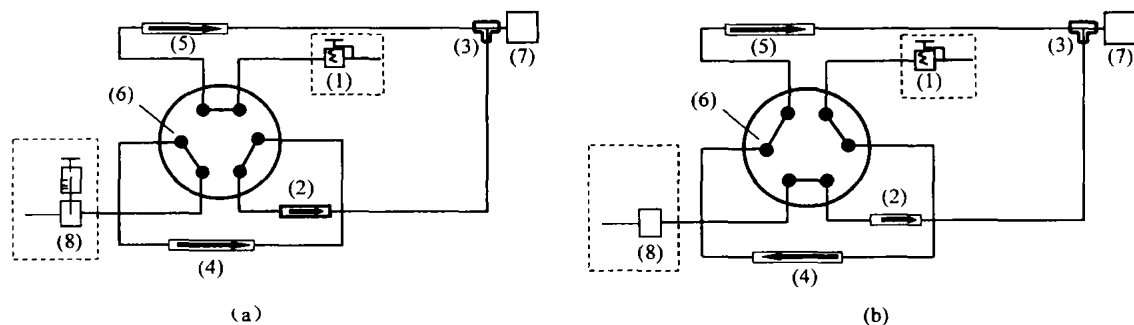


图 1 装置结构示意图——阀切割前(a)和切割后(b)组分经分析柱分离的流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the flow chart before valve switching (a) and after valve switching (b)

(1) 辅助载气 (auxiliary carrier); (2) 阻尼柱 (resistor); (3) 微型三通 (T piece); (4) FFAP 柱 (FFAP column); (5) OV-1 柱 (OV-1 column); (6) 六通阀 (six-port valve); (7) FID 检测器 (flame ionization detector); (8) 进样器 (injector)。

福建炼化公司(样品 A)、和大连石化研究院提供(样品 B)。

2.3 操作条件

色谱系统的进样器(分流比 10:1)和 FID 检测器温度均为 250℃,第一次切割反吹的柱温为:初始温度 40℃ (6.5 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 70℃ (2 min) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 160℃。第二次切割反吹的柱温参数为初始温度 40℃ (6 min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 70℃ (7 min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 100℃ $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 160℃。载气流速 3.6 mL/min (40℃, 81 kPa 恒压条件),辅助载气 23 mL/min (由稳流阀控制),两路载气均为 H₂。

3 结果和讨论

3.1 实验方法

本实验进一步完善了文献[9~11]中所提出的切割反吹方法并拓宽了其应用范围。首先,流程中所用阻尼柱的阻力(R)与相应分析柱的阻力(R_c)比值(R/R_c)由原来的 1 提高到 7,目的是在反吹后加快速载气流速,压缩预柱内的谱带宽度。其次,用国产 FFAP 柱代替了美国材料与测试协会(ASTM)方法[12,13]中所用的 TCEP 或原来方法[9~11]中所用进口的 OV-2330 预分离柱,降低了该装置的成本。完善后的装置除了具有文献[9~11]中所提到的所有优点(如:采用归一化法定量,可以有效地避免内外标定量的麻烦;微型三通使得载气与辅助载气在微三通处互为尾吹气,有助于消除死体积的不良影响等)外,还具有如下特点:(1)反吹后出峰峰宽比切割前出峰峰宽要窄得多,相近浓度的组分反吹后再经过分析柱分离,最后出峰的半峰宽是切割前的 1/3,由此能提高芳烃等目标组分的检出灵敏度 2 倍。这是在恒压操作下,反吹后柱内流量比切割前流量高 5.4 倍所致;(2)阀切割前后无须刻意用快速程序升温来压缩反吹谱带宽度,使得目标组分在较低温度下就能得到很好的分离,避免了为压缩反吹谱带宽度而快速程升,在较高温度下被反吹出预柱的组分在主分析柱上分离不好的问题;(3)阀切换的时间窗口大。因为在预柱分离时的柱流速远低于最佳流速,保留时间延长,所以切割窗口加宽。其中第一次切割时间的可允许误差达到了 ± 36 s,而第二次 ± 18 s。因此能大大简化操作和提高分析结果的准确性及重复性。

3.2 定量准确度考察

第一次切割反吹,预柱上苯的流出时间是 8.1 min,当正壬烷出完峰之后(6.7 min)扳动六通阀。混合标样的色谱图如图 2。第二次切割反吹,预柱上丙苯的出峰时间是 18.3 min,在 $n\text{-C}_{12}$ 出峰(17.6 min)后扳动六通阀。混合标样的色谱图如图 3。从图 3 中可以看出,反吹后出峰的半峰宽比切割前要窄得多,且目标组分同其它组分得到了完全分离。对混合标样仅在预柱上流出时的分析结果同分别经过两次阀切割反吹操作后得出的定量结果进行了比较(见表 1)。结果表明回收率在 95.9%~99% 之间,说明该方法在整个切割反吹操作中基本没有目标组分的损失,定量准确可靠。

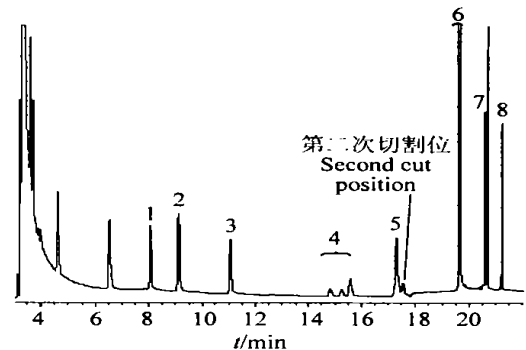
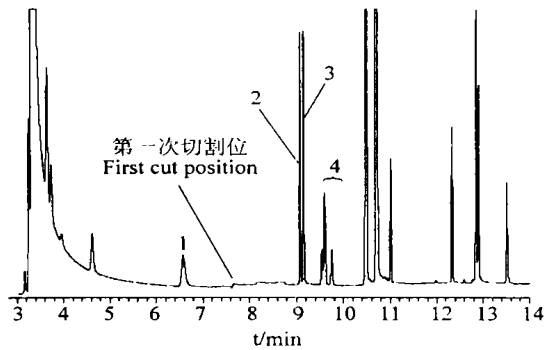


图 2 混合标样经第一次切割反吹后所得色谱图

图 3 混合标样经第二次切割反吹后的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of standard mixture after first-cutting
1. 正壬烷 (*n*-nonane); 2. 苯 (benzene); 3. 甲苯 (toluene); 4. C₈ 芳烃 (aromatic hydrocarbon) C₈-A.

Fig. 3 Chromatogram of standard mixture after second-cutting
1. 苯 (benzene); 2. 正癸烷 (*n*-decane); 3. 甲苯 (toluene); 4. C₈ 芳烃 (C₈-Aromatics); 5. 正十二烷 (*n*-dodecane); 6. 三甲苯 (trimethylbenzene); 7. 正十三烷 (*n*-tridecane); 8. 正十四烷 (*n*-tetradecane)。

表 1 混合标样从预柱直接流出的归一化结果(P)分别同经过第一次和第二次切割反吹后的归一化结果(S)的比较

Table 1 Comparison of the normalization results between the mixture standard sample that elute from pre-column(P) and elute from analytical column(S) via the first and second switching - backflushing operation respective

方法 Method	组分及质量校正归一化含量 Component and normalization results (%)					
	第一次切割反吹操作 First switching-backflushing				第二次切割反吹操作 Second switching-backflushing	
	苯 Benzene	甲苯 Toluene	乙苯 Ethyl-benzene	二甲苯 Xylene	1,3,5-三甲苯 1,3,5-Trimethyl-benzene	1,2,4-三甲苯 1,2,4-Trimethyl-benzene
P	2.42	2.76	0.47	2.02	9.05	15.14
S	2.32	2.65	0.45	1.93	8.96	14.87
回收率 Recovery (%)	95.9	96.1	95.7	95.5	99.0	98.2

3.3 实际样品的分析

3.3.1 样品 A 航空煤油 A 经第一次切割反吹后得到色谱图 4 所示。由图可知,经过第一次切割反吹后样品中的其它组分对苯、甲苯、乙苯和二甲苯等目标组分没有干扰。为考察切割时间误差对分析结果的影响,在 6.8~8.0 min 内每隔 0.4 min 分别进行一次阀切换操作,比较样品中苯、甲苯、乙苯及二甲苯的分析结果(见表 2),定量误差 RSD 2.3%。证明在实际分析操作中进行第一次阀切割时间窗口可达 ±36 s。

表 2 第一次切割反吹中不同切割时间对航空煤油 A 中芳烃分析结果的比较

Table 2 Comparison of the analysis results of aromatics for aviation kerosene A at different cutting time of the first cutting

组分 Component (%)	切割时间 Cutting time (min)				平均含量 Average content	RSD (%)
	6.8	7.2	7.6	8.0		
苯 Benzene	0.0205	0.0213	0.0215	0.0214	0.0212	2.2
甲苯 Toluene	0.1213	0.1252	0.1274	0.1268	0.1252	2.2
乙苯 Ethyl-benzene	0.1041	0.1059	0.1077	0.1032	0.1052	1.9
对、间-二甲苯 <i>m</i> -Xylene and <i>p</i> -xylene	0.4464	0.4561	0.4703	0.4662	0.4598	2.3
邻-二甲苯 <i>o</i> -Xylene	0.2078	0.2069	0.2132	0.2141	0.2105	1.7

航空煤油 A 经第二次切割反吹后得到的色谱图如图 5 所示。从图中可看出经过第二次切割反吹后样品中非目标组分对 C₉ 芳烃和 C₁₀ 芳烃等目标组分没有干扰,但 C₁₁ 芳烃有少量的干扰现象(故用 C₁₁⁺ 芳烃代表全部 C₁₁ 芳烃和少量 C₁₂ 芳烃和高沸点烷烃)。同样,为了考察切割时间误差对分析结果

的影响,在 17.7 ~ 18.3 min 内每隔 0.3 min 分别进行阀切换操作。比较样品中 C_9 芳烃、 C_{10} 芳烃和 C_{11}^+ 芳烃等的分析结果(见表 3),表明定量误差 RSD 3.3%。在实际分析操作中进行第二次阀切割时间窗口为 ± 18 s。

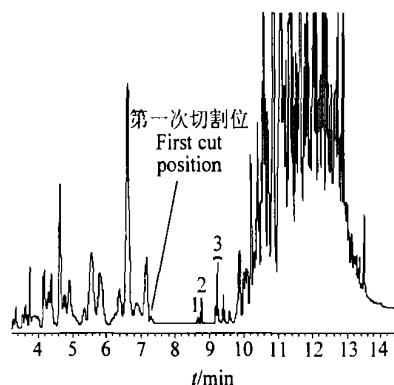


图 4 航空煤油 A 第一次切割反吹后的色谱图
Fig. 4 Chromatogram of aviation kerosene A after the first-cutting

1. 苯 (benzene); 2. 甲苯 (toluene); 3. C_8 芳烃 (C_8 -aromatics)。

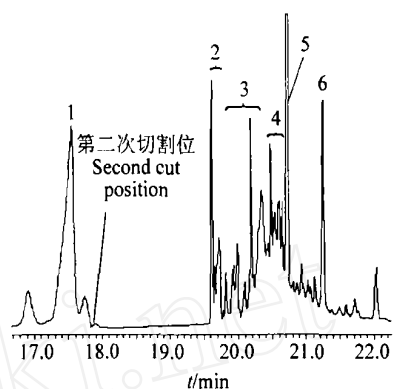


图 5 航空煤油 A 经第二次切割反吹后得到的色谱图
Fig. 5 Chromatogram of aviation kerosene A after the second-cutting

1. 正十二烷 (*n*-dodecane); 2. C_9 -A; 3. C_{10} -A; 4. C_{11}^+ -A; 5. 正十三烷 (*n*-tridecane); 6. 正十四烷 (*n*-tetradecane)。

表 3 第二次切割反吹中不同切割时间对航空煤油 A 中芳烃分析结果的比较

Table 3 Comparison of the analysis results of aromatics for aviation kerosene A at different cutting time of the second cutting

切割时间 Cutting time (min)	17.7	18.0	18.3	平均含量 Average content	相对标准偏差 RSD (%)
C_9 -A ^a	6.2143	6.0325	6.2098	6.1522	1.7
C_{10} -A ^b	8.0446	7.9271	8.1627	8.0448	1.5
C_{11}^+ -A ^c	5.3610	5.4781	5.1349	5.3247	3.3

a. C_9 芳烃 Total C_9 aromatics; b. C_{10} 芳烃 total C_{10} aromatics; c. C_{11} 芳烃和少量芳烃和高碳数烷烃 total C_{11}^+ aromatics and a little C_{12} aromatics and heavier saturates

3.3.2 样品 B 对航空煤油 B 进行类似上述的第一次和第二次切割反吹操作,比较样品中苯、甲苯、乙苯及二甲苯、 C_9 芳烃、 C_{10} 芳烃和 C_{11}^+ 芳烃等的分析结果,定量误差 RSD 4.0%。

4 结 论

本切割反吹法及其装置,经过两次独立的切割反吹操作可以完成对航空煤油中芳烃的校正归一化定量分析。该方法有效地避免了非目标组分对目标组分的干扰,具有易推广、目标组分分析灵敏度高、操作简单、分析准确度高和重复性好等优势,适用于实验室和工业分析。

References

- ASTM Method D1319, *Annual Book of ASTM Standards*, **1989**:516 ~ 521
- Kosal N, Bhairi A, Ali M A. *Fuel*, **1990**, 69(8):1012 ~ 1019
- Schoenmakers P J, Oomen J L M M, Blomberg J, Genuit W, Velzen G V. *J. Chromatogr. A*, **2000**, 892:29 ~ 46
- Miller R. *Anal. Chem.*, **1982**, 54:1742 ~ 1746
- Venter A, Rohwer E R, Laubscher A E. *J. Chromatogr. A*, **1999**, 847:309 ~ 321
- Robert E, Beboulene J J, Codet G, Enache D. *J. Chromatogr. A*, **1994**, 683:215 ~ 222
- Jiang Tao (江涛), Guan Yafeng (关亚风). *J. Chromatogr. Sci.*, **1999**, 37(7):255 ~ 265
- Jiang Tao (江涛), Guan Yafeng (关亚风), Zhou Yunqi (周云琪), Qiang Shuhua (强淑华). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1998**, 26(12):1442 ~ 1446

- 9 Wang Hanwen(王涵文), Miao Hong(苗虹), Zhu Daoqian(朱道乾), Guan Yafeng(关亚风). *Chinese J. Chromatogr.* (色谱), **2002**, 20(3):207~209
- 10 Wang Hanwen(王涵文), Miao Hong(苗虹), Guan Yafeng(关亚风), Zhuang Zhihong(庄志洪). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2002**, 30(8):1012~1016
- 11 Wang Hanwen, Xu Hui, Guan Yafeng. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 972(2):253~258
- 12 ASTM Method D4420, *Annual Book of ASTM Standards*, **1989**: 565~571
- 13 ASTM Method D5580, *Annual Book of ASTM Standards*, **1999**: 795~803

Capillary Gas Chromatographic Column Switching-Backflushing Technique for the Analysis of Aromatics in Aviation Kerosene by Normalization Method

Shen Weijian^{1,2}, Wang Hanwen¹, Zhao Jinghong¹, Wang Zhengping², Wang Fengyun², Guan Yafeng^{*1}

¹(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116012)

²(School of Chemistry Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract The aromatics in aviation kerosene was separated and analyzed by capillary gas chromatography using column switching-backflushing technique. The aromatics having carbon number of n are retained after $n-C_{n+3}$ on the FFAP pre-column, and were cut and back flushed after the elution of $n-C_{n+3}$, onto a nonpolar analytical column and were separated according to their boiling points. Since the early eluting components from the pre-column, and the aromatics and heavier saturates from the analytical column are all directed to the same flame ionization detector through a "T" piece, a factor corrected normalization method can be applied for quantitation. The resistance of the resistor after the pre-column is designed 6 times higher than that of analytical column, resulting in 5.4 times higher carrier gas flow rate after backflushing. The chromatographic bands are compressed, enhancing the sensitivity 2 times more for aromatics and heavier saturates. Two aviation kerosene samples were analyzed and the switching time window is more than ± 18 s. The error of reproducibility of the analysis is 4.0%.

Keywords Column switching-backflushing technique, two-dimensional gas chromatography, aviation kerosene, aromatics, normalization method

(Received 21 July 2003; accepted 1 December 2003)

《冶金分析》征订启事

《冶金分析》杂志是经国家科委批准,由钢铁研究总院、中国金属学会主办和出版的综合性分析化学专业的科技期刊。《冶金分析》办刊宗旨以实用为主,主要报道分析方面的新技术、新方法、先进经验、研究结果,发表综述文章及介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、化工、机械、地质、环保、外贸、国防等部门从事冶金分析的科技人员、生产管理人员及大专院校和中等技术学校有关专业的师生阅读参考。

《冶金分析》1981年创刊,现为中国科技论文统计用期刊、全国中文核心期刊、中国期刊网全文收录期刊、美国工程信息公司 Ei 数据库收录期刊、美国“CA”千种表我国化学化工类核心期刊。

《冶金分析》在国内外公开发行,每期为大 16 开,84 页,2004 年定价 8 元/本,全年六期为 48 元,国内统一刊号 CN11-2030/TF,本刊由全国各地邮局发行,邮发代号:82-157。

《冶金分析》编辑部地址:北京海淀区学院南路 76 号,邮编 100081,电话(010)62182398,传真:(010)62182398, E-mail: yjfx@analysis.org.cn。