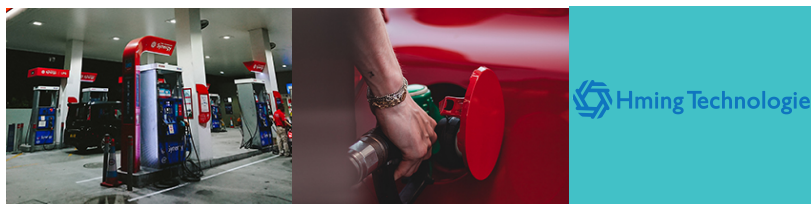


## 「申请须知」

# 根据ASTM D5580通过ChroZen GC分析汽油中的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯和其他芳烃

- GC 应用程序



### 摘要

汽油中使用包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯在内的芳香化合物来提高辛烷值。然而，这种排放是剧毒的，它会引发臭氧的形成，对人类非常有害。为了调节这些污染物，汽油中苯和总芳香族化合物的含量%由燃料法规管理。

ASTM D5580主要用于测定成品车用汽油中苯和总芳香族化合物的浓度%，覆盖范围1) 写在页面底部。

在本申请说明中，分析了汽油中的芳香族化合物，并根据ASTM D5580通过带有10端口开关阀的ChroZen GC测定了%浓度。

ChroZen GC是一种符合ASTM D5580标准的优化系统，用于测定成品汽油中的苯、甲苯、乙苯、对间二甲苯、邻二甲苯、C9和重芳烃。

1) 苯为0.1~5%，甲苯为1~15%，C8芳烃为0.5~10%

(乙苯、二甲苯)，C9和较重芳烃为5~30%，总芳烃为10~80液体体积%。

## 仪器和软件

### · ChroZen GC 系统

项目	描述	零件编号
柱温箱	ChroZen GC主机组件带UPC检测板单元	6701012502
UPC	用于ChroZen GC的UPC填料歧管块组件	6701012660
进样口	ChroZen GC毛细管入口组件	6701012550
检测器	ChroZen GC的FID组件	6701012590
	ChroZen GC的TCD组件	6701012570
液体自动采样器	用于液体注射的ChroZen PAL LSI系统	6501011590
	ChroZen GC安装套件	PAL3-Kit-YI6700
阀门	自动气阀, 2位置/10端口, 微型电动执行器类型, 带250 ul采样回路	6501011280
	ChroZen GC阀门控制案例	6701012750
CDS	YCM GC单台仪器YL Clarity软件	5301011020
	YL Clarity的自动进样器控制	5301011040
柱子	20% TCEP on 80/100 Chromosorb PAW	19040
	Rxi-1 (30 m, 0.53 mm ID, 5 $\mu$ m)	10179



图 1. ChroZen GC

## 柱子

柱1 : 20% TCEP on 80/100 Chromosorb PAW ( 0.56 m, 0.75 mm ID, 1/16" OD)

柱2 : Rxi-1 (30 m, 0.53 mm ID, 5  $\mu$ m)

## 标准

### ASTM•D5580定量校准试剂盒

① D5580定量校准混合物1-5

(Part No. 47740U – 47744U)

--苯

甲苯

-乙苯

-2-己酮—ISTD

-邻二甲苯

-1,2,4-三甲基苯

-2,2,4-三甲基戊烷（异辛烷）-溶剂

② 气门正时标定混合

(Part No. 47731U)

--苯

-甲苯

-乙苯

-2-己酮—ISTD公司

-邻二甲苯

-2,2,4-三甲基戊烷（异辛烷）—溶剂

## 样品制备

在10mL容量瓶中取1mL 2-己酮（内标），用汽油稀释至刻度

## 仪器条件

表1.GC条件

GC 条件	
进样口	200°C
	Column 1 : 20% TCEP on 80/100 Chromosorb PAW (0.56 m, 0.75 mm ID, 1/16" OD) / N <sub>2</sub> 10 mL/min, 36.520 psi
	Column 2 : Rxi-1 (30 m, 0.53 mm ID, 5 μm) / Split 1:11 / N <sub>2</sub> 10 mL/min, 9.373 psi
柱温箱	40°C (8 min) -> 2°C / min -> 50°C (5 min) -> 3°C / min -> 120°C (8.7 min)
检测器	FID : 250°C
	Air : 300 mL/min
	H <sub>2</sub> : 35 mL/min
	Make up (N <sub>2</sub> ) : 20 mL/min
阀门 (GSV / 10 port / 250 μL)	Method A : 80 °C / Switching time(On) : 5.20 min / Reset time(Off) : 27 min
	Method B : 80 °C / Switching time(On) : 14.65 min / Reset time(Off) : 36 min

表2.液体自动进样器条件

自动采样器条件 (PAL-LSI系统)	
预洗	洗涤量- 4 μL
	洗涤循环- 3 times
加载样本	气隙容积 - 0 μL
	样品冲洗周期- 3 times
	填充笔划计数/体积 - 5 times / 3 μL
注入样品	注入模式 - Normal
	注入流速- 100 μL/s
	喷油器贯穿速度 - 100 mm/s
洗涤后	洗涤溶剂 - 4 μL
	洗涤循环 - 3 times

## 试验方法总结

我们用带开关阀和两个色谱柱的ChroZen GC分析汽油中的芳香族化合物；微填充TCEP作为预柱和PDMS（二甲基聚硅氧烷）非极性柱。ASTM D5580中有两种方法。可以通过方法A测定苯、甲苯和2-己酮（ISTD），通过方法B测定乙苯、2-己酮、邻二甲苯和C9以及较重的芳烃。

### <方法A>

：苯、甲苯和2-外显子酮（ISTD）的测定

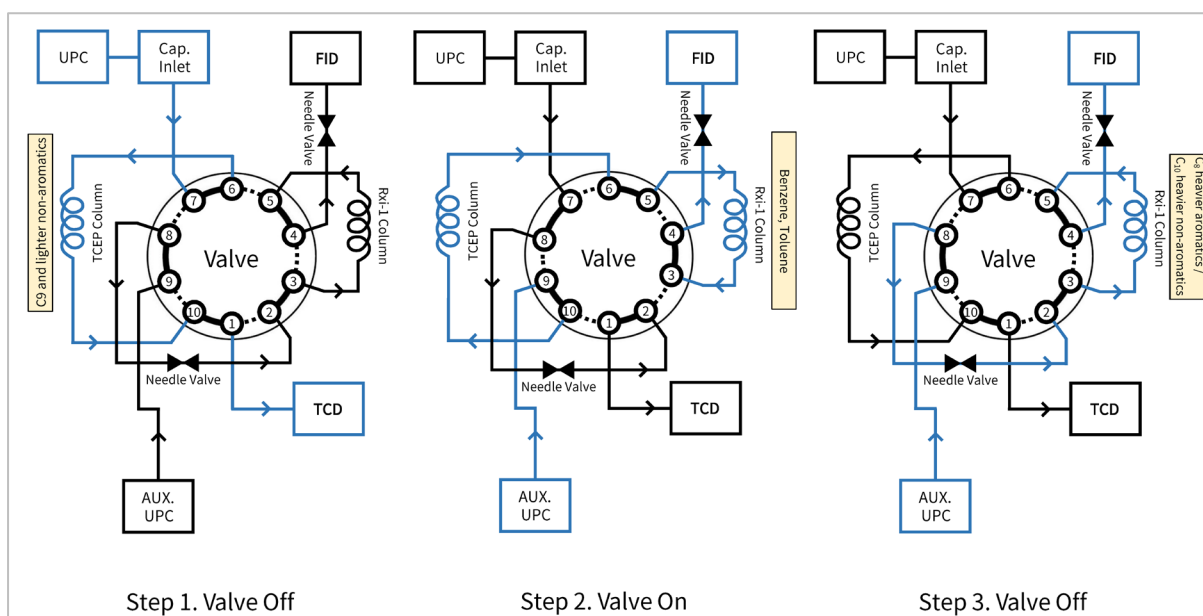


图2:方法A 10端口阀的切换位置

#### 步骤1. 阀门关闭

当样品在阀门关闭状态下注入时，C9和较轻的非芳烃从TCEP柱排放到TCD，作为额外的检测器，用于监测分离，同时芳烃保留在TCEP柱上。

#### 步骤2. 阀门打开

在TCEP柱洗脱苯之前，将阀门打开，然后将芳香化合物反冲洗至非极性PDMS柱。FID按顺序检测苯、甲苯和2-己酮。

步骤3. 阀门关闭

在通过FID检测2-己酮之后，立即将阀位置改变为关闭，并且将C8和较重的芳香族化合物以及C10和较轻的非芳香族化合物反冲洗并检测为复合峰。

<方法B>

: 乙苯、2-己酮 (ISTD)、邻二甲苯的测定

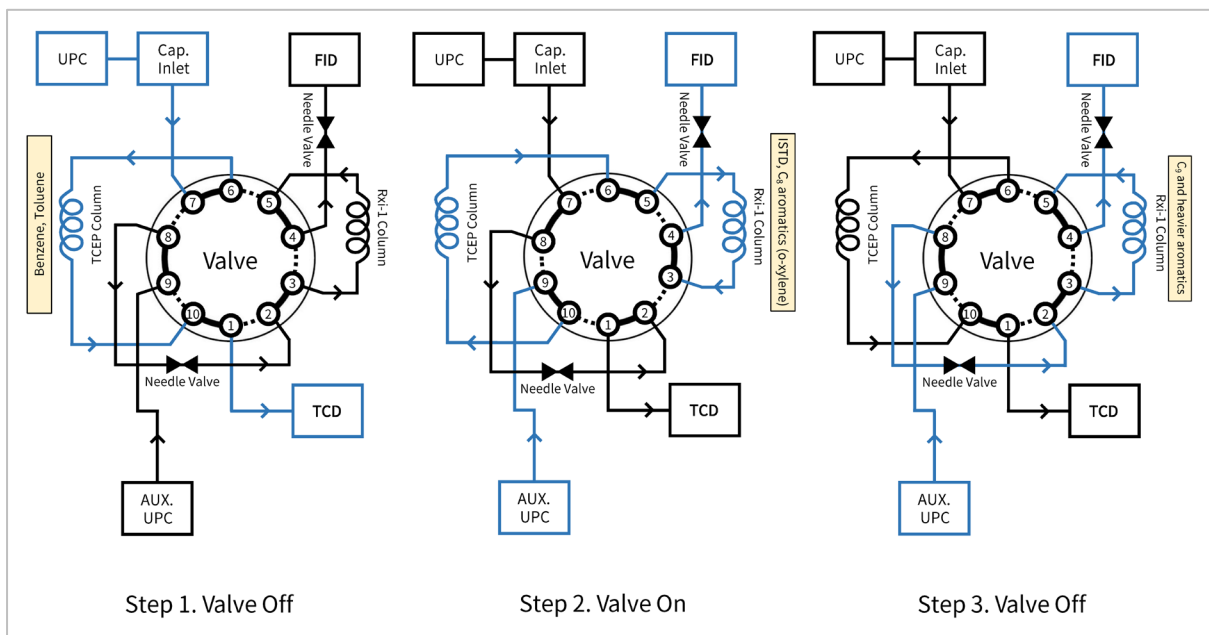


图3. 方法B的10端口阀的切换位置

步骤1: 阀门关闭

在方法B中，当阀门处于关闭位置时，苯和甲苯从TCEP柱中排出，并通过TCD进行监测。

步骤2: 阀门打开

就在从TCEP柱洗脱乙苯之前，将阀门切换到反冲洗，并依次通过FID检测2-己酮、乙苯和邻二甲苯。

步骤三：阀门关闭

在用FID检测邻二甲苯之后，对残留的化合物如C9和较重的芳香族化合物进行反冲洗，并用FID检测作为复合峰。

## 确定反冲时间

<方法A的反冲时间T1和T3>

根据方法A和B，它们各需要两次反冲洗。对于方法A，一个是苯洗脱前的时间，另一个是2-己酮洗脱后的时间。在阀门关闭的情况下，注入阀门正时校准混合物，以找出TCD上每种化合物的保留时间。色谱图如图4-1所示。第一个合适的阀门反冲洗时间（T1）是从开始洗脱苯的时间减去6秒。再次注入气阀正时校准混合物，并在T1后进行反冲洗，以通过FID检测峰值。在TCD色谱图上检测到溶剂（2,2,4-三甲基戊烷），如图4-2所示。在2-己酮（ISTD）完全排出后，将阀门重置到关闭位置（T3）。将乙苯和邻二甲苯反冲洗并洗脱为复合色谱峰。见图4-3。

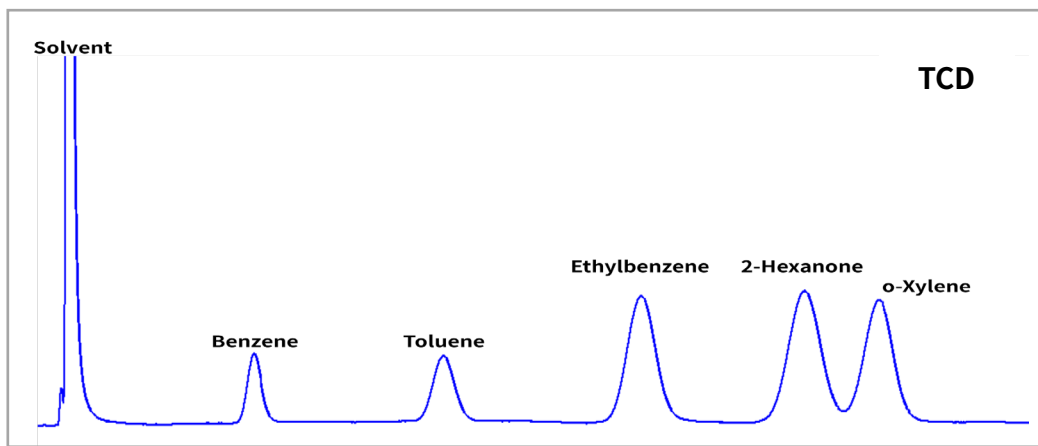


图4-1.“阀门关闭”时TCD上阀门正时校准混合物的色谱图

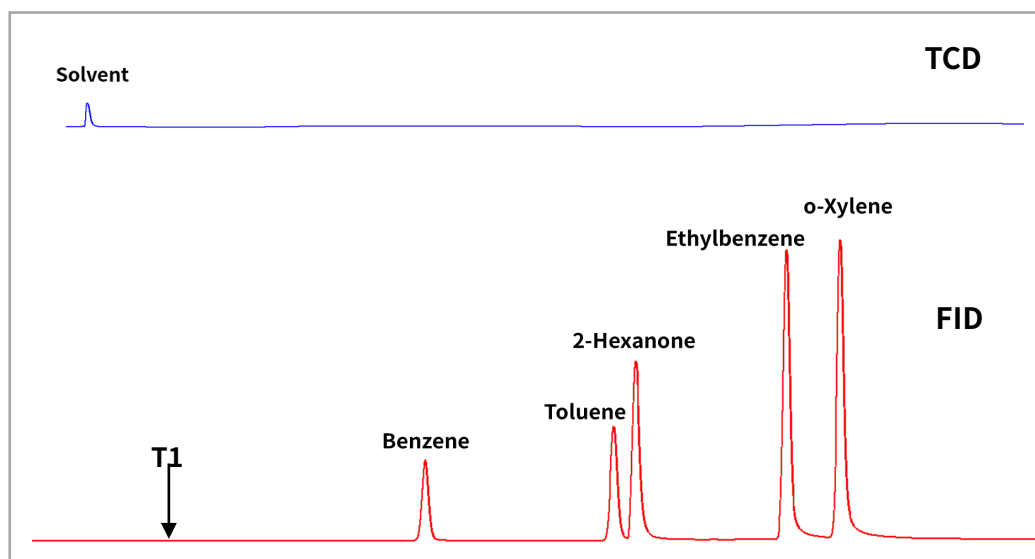


图4-2.T1时切换阀门时的阀门正时混合色谱图

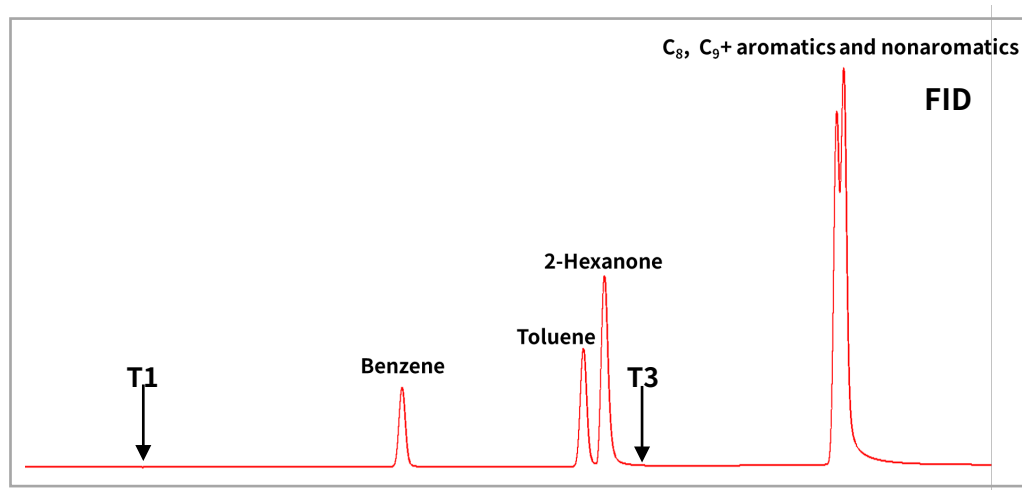


图4-3.在T1和T3切换阀门时的阀门正时混合色谱图

<方法B的反冲时间T2和T4>

在阀门关闭的情况下，注入阀门正时校准混合物，以找出TCD上每种化合物的保留时间。色谱图如图4-1所示。第一次反冲洗时间设定为从开始洗脱乙苯的时间减去6秒的时间。正如你所看到的，T2后洗脱的峰如图5-1中FID色谱图所示。此外，在TCD色谱图上可以依次找到溶剂、苯、甲苯的峰。在FID完全检测到邻二甲苯后，将阀门重置到关闭位置（T4）。色谱图如图5-2所示。

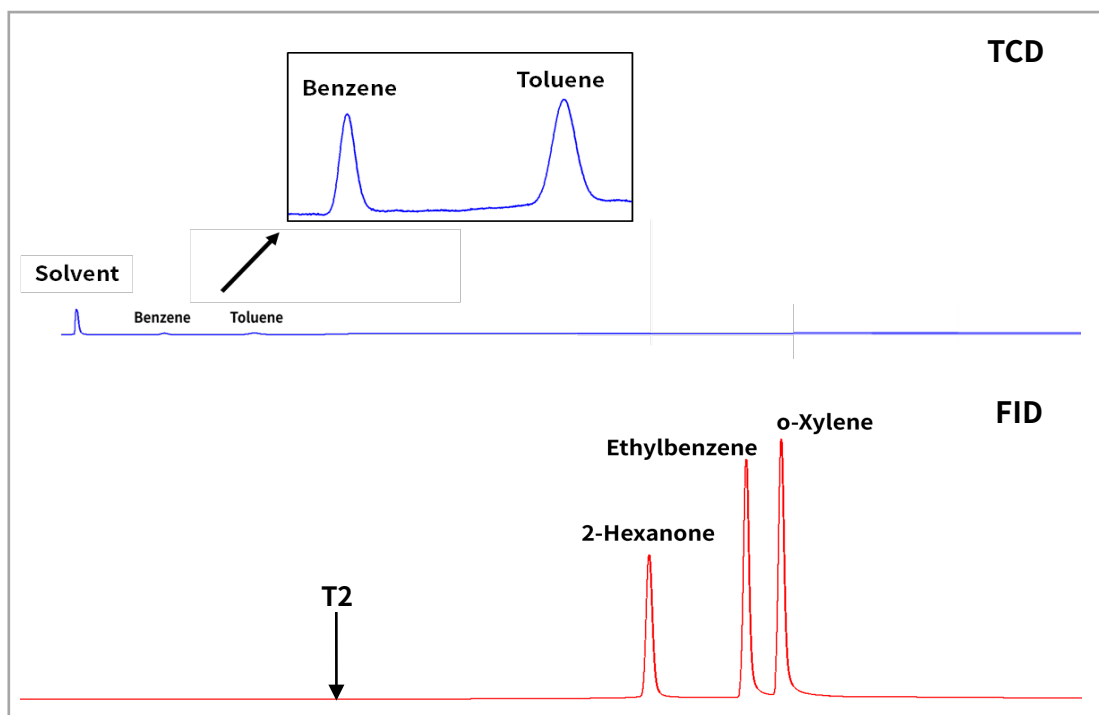


图5-1.T2时切换阀门时的阀门正时混合色谱图

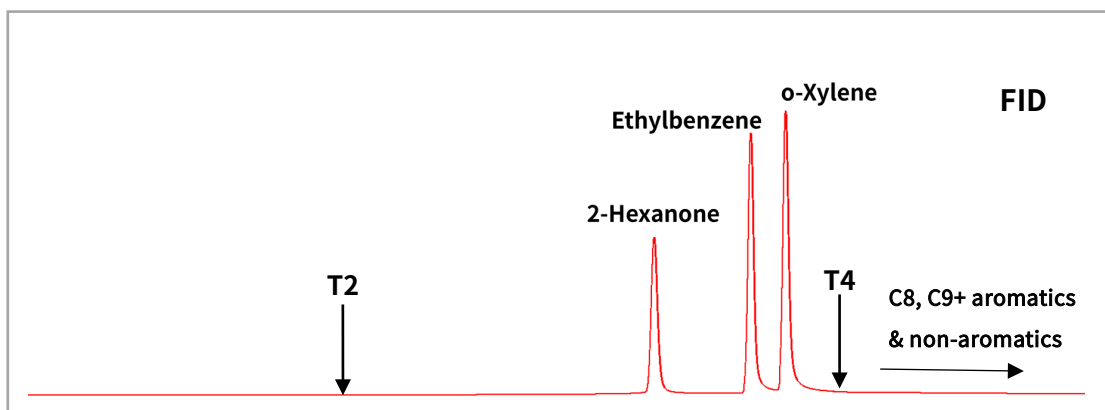


图5-2.在T2和T4切换阀门时的阀门正时混合色谱图

## 校准曲线

校准曲线应按五点绘制，每种化合物的相关系数必须超过0.990。如果低于0.990，则需要重新建立校准曲线。

使用苯（0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0%）、甲苯（1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0%）、乙苯、邻二甲苯和1, 2, 4-三甲苯（0.5, 1.0、2.5、5.0, 10.0%）的校准混合物作为校准曲线。根据图7所示的结果，所有混合物的相关系数均大于0.990，足以满足ASTM规范。

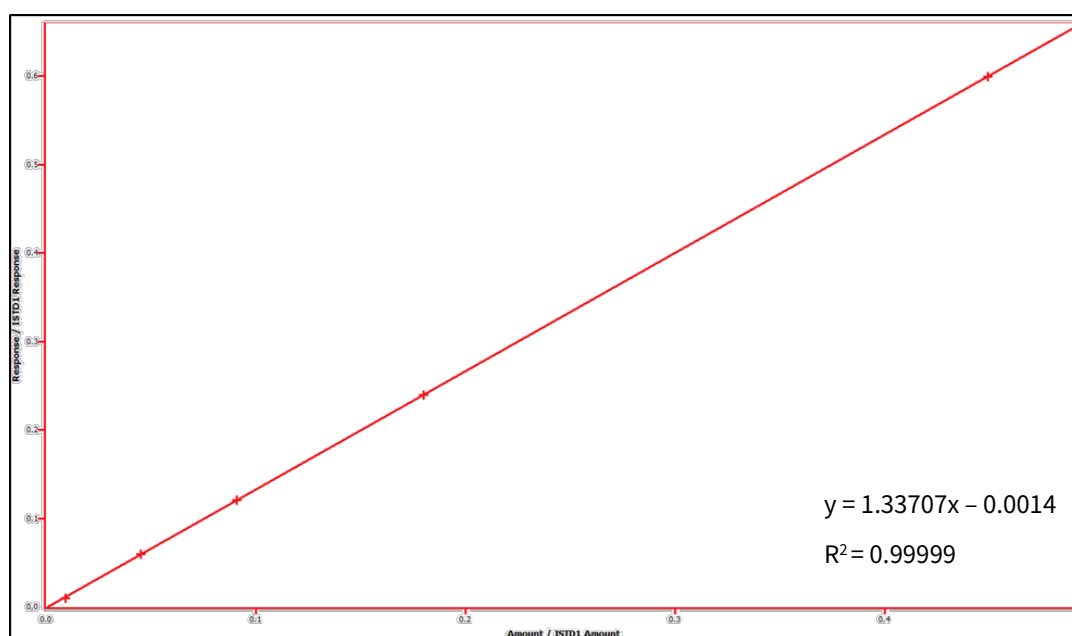


图6.苯的校准曲线

y截距的绝对值必须最小，苯的质量%必须小于0.02，并且必须小于其他芳烃的0.2质量%，以实现最佳校准。每个参数都在以下方程中进行了描述。如果计算的质量%超过规定，则需要重新建立校准曲线或检查仪器的状况。

确定质量%的方程式如下。

$$W_i = (b_i/m_i) * (W_s/W_g) * 100$$

$W_i$ : 芳香族 $i$ 的质量 (%)

$W_s$ : 内标质量 (g)

$W_g$ : 汽油样品的质量 (g)

以下计算是图6中苯的一个例子 ( $b_i=0.0014$ ,  $m_i=1.33707$ )

内标物质量 ( $W_s$ ) =0.8克 (1毫升)

汽油样品质量 ( $W_g$ ) =6.75 g (9.0 mL)

$$W_i = (0.0014/1.33707) * (0.8/6.75) * 100 = 0.01241 \text{ 质量\%}$$

$W_i < 0.02$  质量%

芳烃的质量%分别为苯0.012质量%、甲苯0.131质量%、乙苯0.040质量%、邻二甲苯0.033质

量%、1,2,4-三甲苯0.077质量%。它符合ASTM D5580的验收标准，即苯<0.02质量%，其他芳香族化合

物<0.2质量%。

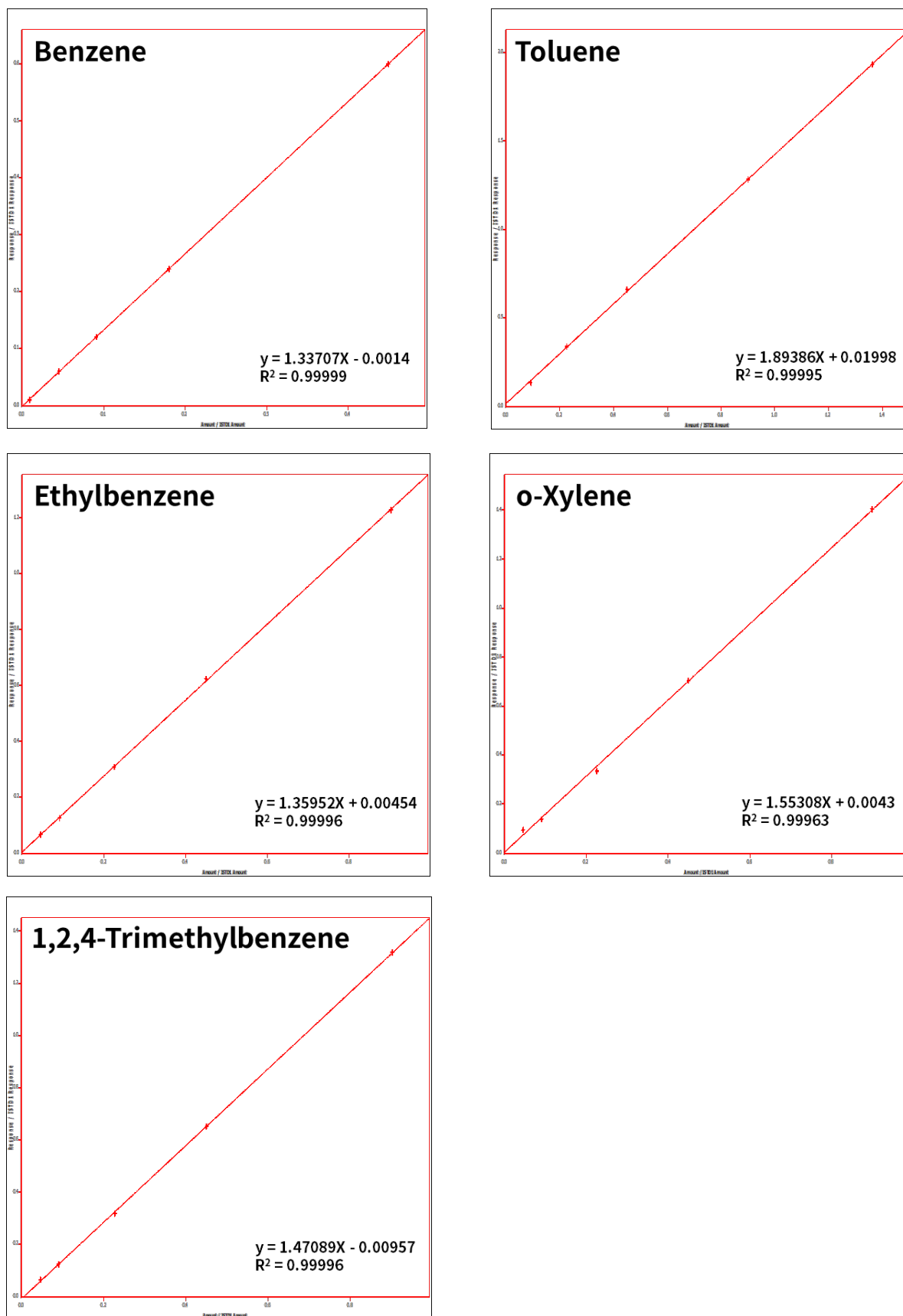


图7.芳香族化合物的校准曲线

## 结果

5个序列的重复性约为**0.37-0.85%**的RSD，如表3所示。此外，汽油样品中所有芳烃的质量%都在表4所示的**ASTM D5580**的限制范围内。

表3.汽油样品的峰面积重复性 (n=5)

No.	峰面积(pA.s)			
	苯	甲苯	乙苯	邻二甲苯
1	806.68	4848.37	1914.20	1695.22
2	803.33	4781.04	1905.90	1703.77
3	803.25	4858.51	1915.35	1703.71
4	800.76	4895.71	1888.73	1698.44
5	808.10	4849.61	1911.55	1722.75
%RSD	0.37	0.85	0.85	0.63

表4.汽油样品的重复性

复合物	ASTM D5580规范		测量值	
	范围mass %)	可重复性	数量%	*可重复性
苯	0.14-1.79	0.0265( $X^{0.65}$ )	0.519	0.008
甲苯	2.11-10.08	0.0301( $X^{0.5}$ )	2.212	0.051
乙苯	0.57-2.65	0.029	1.109	0.076
对二甲苯	0.77-3.92	0.0296( $X^{0.5}$ )	0.809	0.003

X = 数量 %

最大和最小质量差%

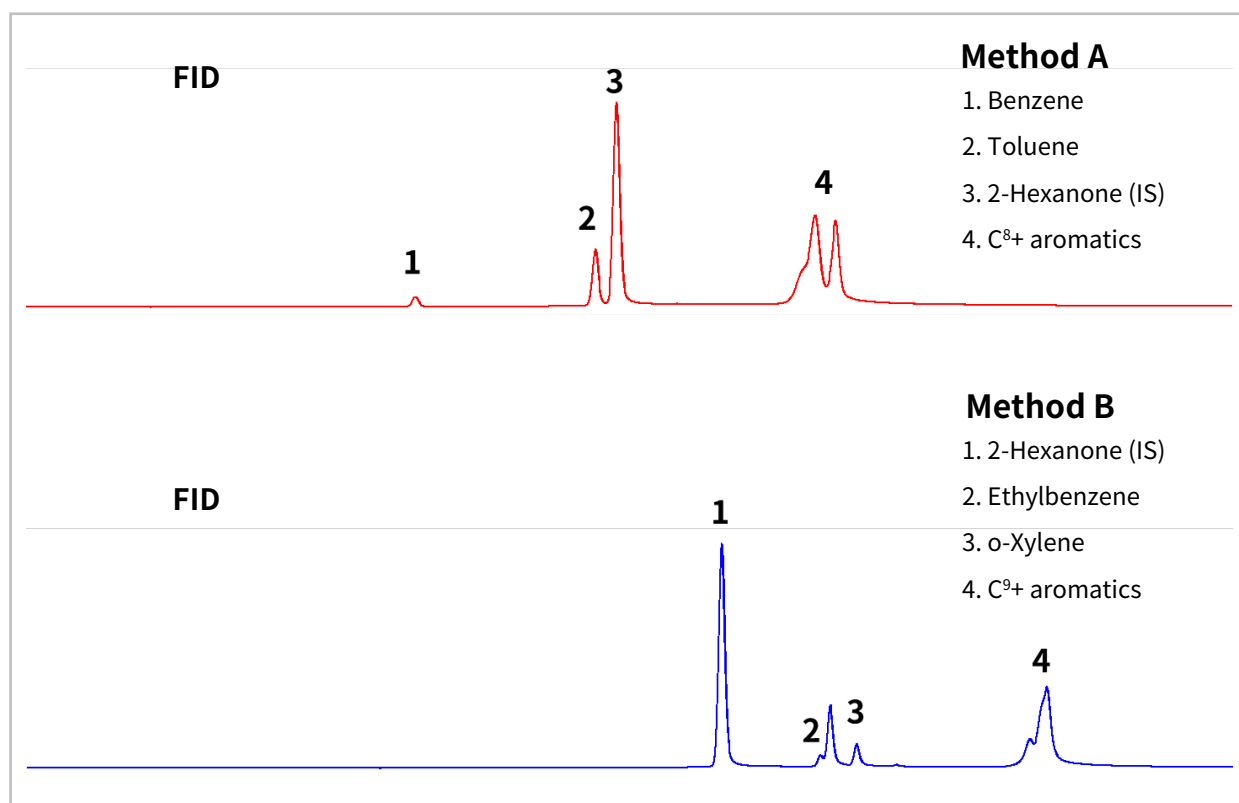


图8.汽油样品色谱图

## 结论

具有10端口阀的ChroZen GC在分析汽油中的芳香族化合物时显示出良好的可重复性和线性，同时满足ASTM D5580的要求。综上所述，证明了具有10端口阀的ChroZen GC是一种符合ASTM D5580标准的用于测定成品汽油中苯、甲苯、乙苯、对间二甲苯、邻二甲苯、C9及重芳烃和总芳烃的优化系统。

## 参考

-ASTM D5580用气相色谱法测定成品汽油中苯、甲苯、乙苯、对间二甲苯、邻二甲苯、C9及重芳烃和总芳烃的标准试验方法

