

赛默飞Ultimate 3000液相分析柴油中多环芳烃（适用2022版新标准）

郑喆¹, 刘晓达¹, 冉良骥¹, 韩若楠²

¹赛默飞世尔科技（中国）有限公司

²中国石化大连石油化工研究院

关键词

柴油, 芳烃, PAHs, 反冲, 阀切换, 正相, 0806-2022

摘要

本文基于赛默飞Ultimate 3000液相色谱平台针对柴油样本中PAHs建立了标准检测方法。PAHs在其适宜的浓度范围内线性关系良好（环己烷：0.1064-5.0006 g/100mL，相关系数>0.99999；邻二甲苯（代表单环）：0.00497-4.0018 g/100mL，相关系数>0.99984；1-甲基萘（代表双环）：0.0197-4.0326，相关系数> 0.99980；菲（三环级以上）：0.0202- 0.4007，相关系数> 0.99995），两次SPS连续进样峰面积重现性RSD0.10%~0.31%满足规定的检测要求，运用本方法对柴油样本中PAHs检测具有指导意义。

1. 引言

油品行业专家指出，柴油中的多环芳烃含量会直接影响颗粒物排放，多环芳烃越高，柴油燃烧排放的颗粒物数量也越多。多环芳烃是强致癌物，这使得排放污染物的毒性也越大，因此降低柴油中的多环芳烃含量对改善环境空气质量有重要意义。

柴油中间馏分相关ASTM标准已修改为ASTM D6591-19，现参考中华人民共和国石油化工行业标准《NBSHT 0806-2022中间馏分芳烃含量的测定 示差折光检测器高效液相色谱法》对客户提供的某柴油样品中芳烃含量进行测定。

2. 实验方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 Thermo Fisher Ultimate 3000 高效液相色谱仪，泵：LPG-3400SDN Pump，自动进样器：WPS-3000SL，柱温箱：TCC-3000RS，检测器：ERC-RefractoMax521，色谱软件：变色龙Chromleon 7.2

2.1.2 试剂与标准品：正庚烷（色谱纯），系统性能验证标准溶液（SPS）：环己烷、十二烷基苯、邻二甲苯、六甲基苯、萘、二苯并噻吩、9-甲基蒽；工作曲线标准溶液：环己烷、邻二甲苯（代表单环）、1-甲基萘（代表双环）、菲（代表三环及以上）

2.2 化合物信息及溶液配制详情，见表1

2.3 色谱条件

色谱柱：ASP-2 Hypersil 250×4.6mm，3 μm P/N: 30703-254630

柱温：35 °C；

进样量：5 μL；

流动相：正庚烷，等度，流速：1.0 mL/min。

反冲时间程序：详见表2。

表1. 标准工作溶液配制表

名称	评估类型	级别1	级别2	级别3	级别4	单位
环烷烃	峰面积	0.1064	0.5155	2.00038	5.0006	g/100mL
单环芳烃	峰面积	0.00497	0.2532	1.0622	4.0018	g/100mL
双环芳烃	峰面积	0.0197	0.2558	1.0193	4.0326	g/100mL
三环+芳烃	峰面积	0.0202	0.0494	0.2002	0.4007	g/100mL

表2. 反冲阀切换程序设置

时间min	左阀
{初始时间}	6_1
5.5	1_2
15.5	6_1

3. 实验结果与讨论

3.1 系统性能验证实验

采用非反冲分析方法，SPS性能验证标准7个色谱峰分离度非常好，图1为连续两针SPS溶液进样叠图，重现性数据详见表3。

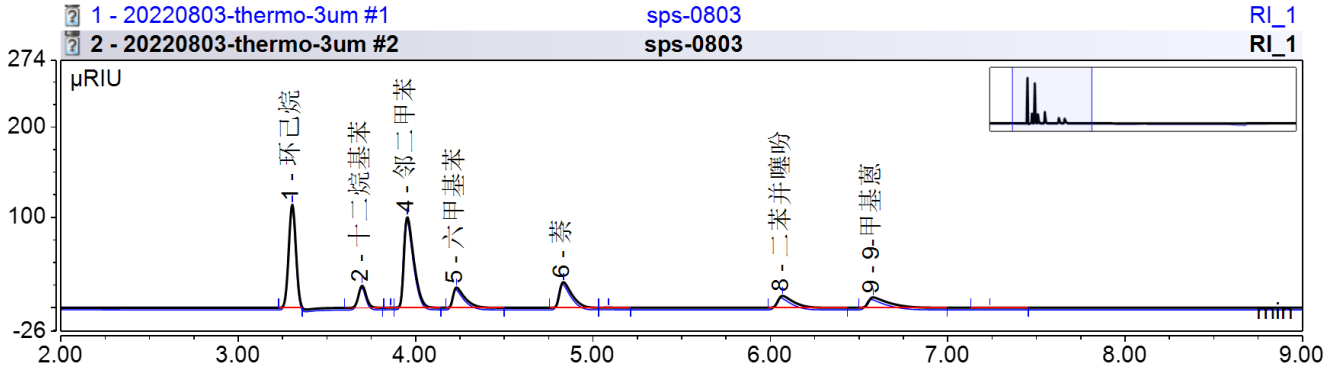


图1. 两针SPS溶液进样叠图

表3. 两针SPS溶液进样数据

	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
环己烷	0.04	0.31
十二烷基苯	0.06	0.16
邻二甲苯	0.06	0.20
六甲基苯	0.08	0.14
萘	0.10	0.14
二苯并噻吩	0.12	0.10
9-甲基蒽	0.14	0.13

3.2 线性范围测试

采用上述仪器分析方法，对环己烷、邻二甲苯（代表单环）、1-甲基萘（代表双环）、菲（代表三环及以上）进行线性范围测试，线性相关系数 r^2 均大于0.999，线性关系良好。标准工作曲线线性叠图见图2，线性范围、线性相关系数、线性方程等结果见表4。

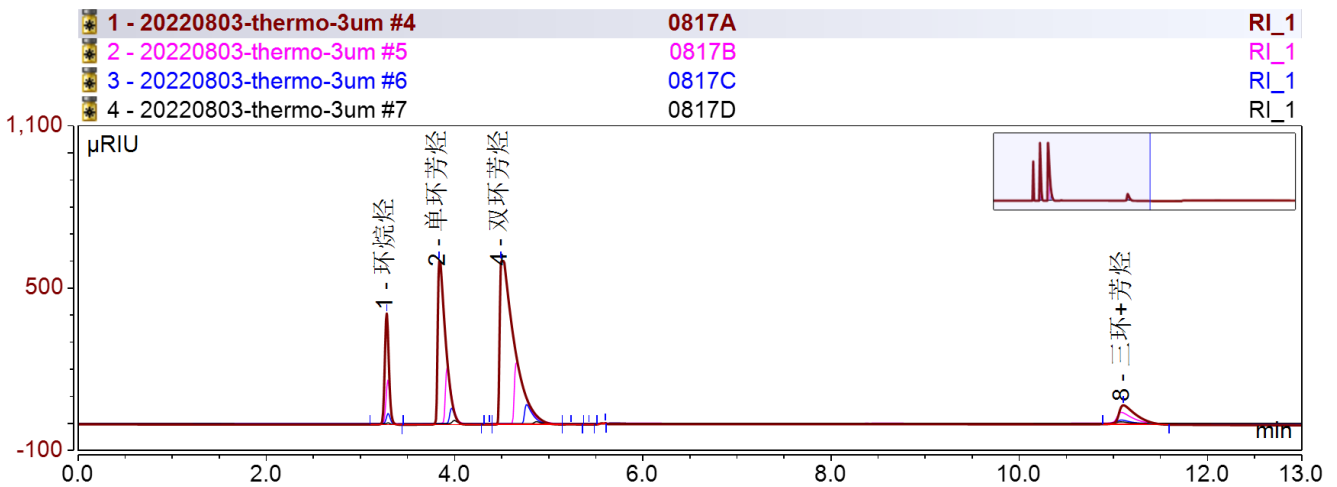


图2. 标曲线性叠图（4个浓度点）

表4. 标曲线性范围、线性相关系数等

峰名称	保留时间min	校正类型	评估类型	数据点	判定系数	C0截距	C1斜率
环烷烃	3.278	Lin, WithOffset	峰面积	4	0.99999	0.0587	0.2354
单环芳烃	3.837	Lin, WithOffset	峰面积	4	0.99984	-0.0144	0.0673
双环芳烃	4.493	Lin, WithOffset	峰面积	4	0.99980	-0.0166	0.0365
三环+芳烃	11.105	Lin, WithOffset	峰面积	4	0.99995	0.0012	0.0267

3.3 样品测试

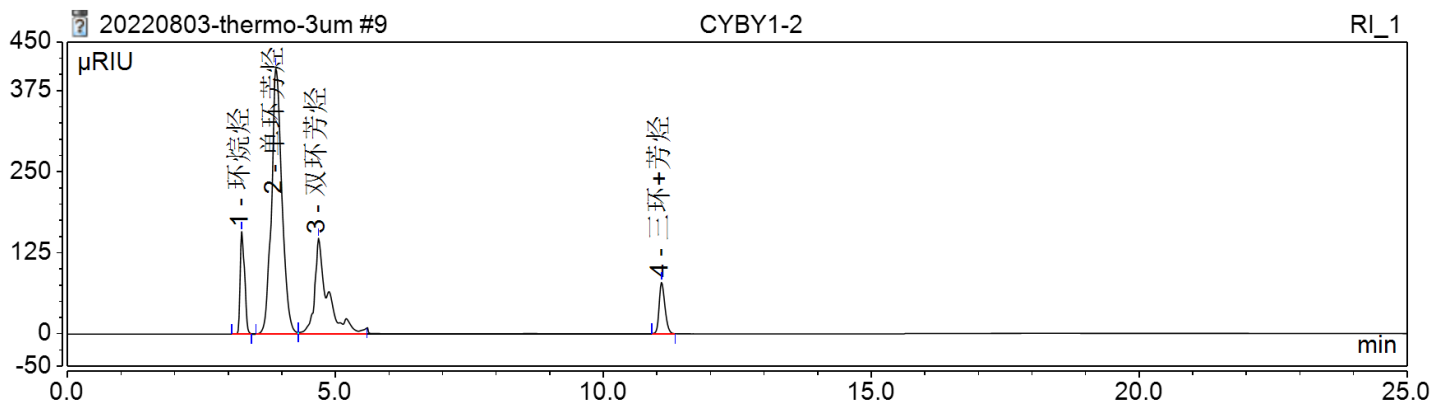


图3. 样品CYBY1-2谱图

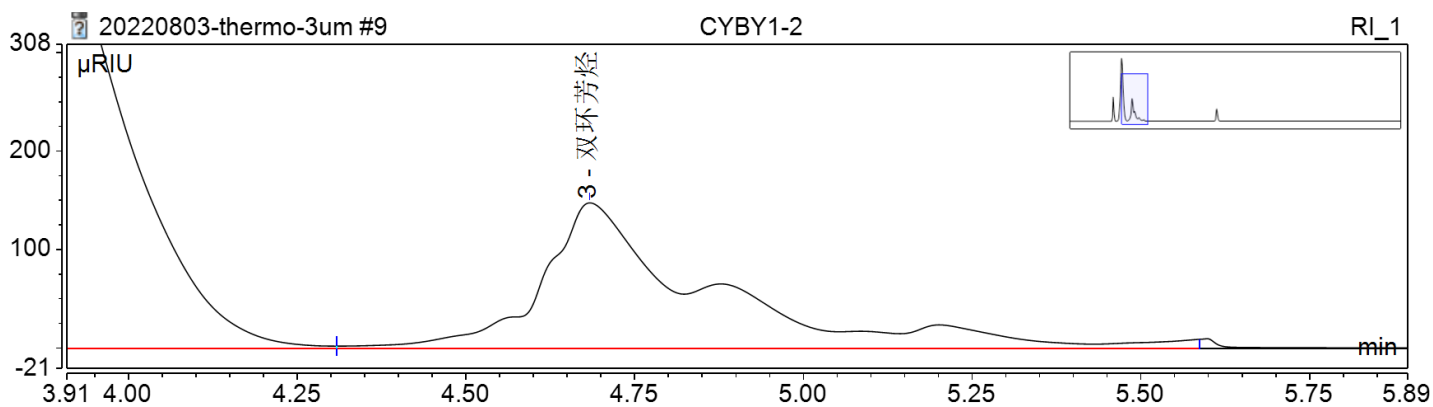


图4. 样品CYBY1-2放大谱图

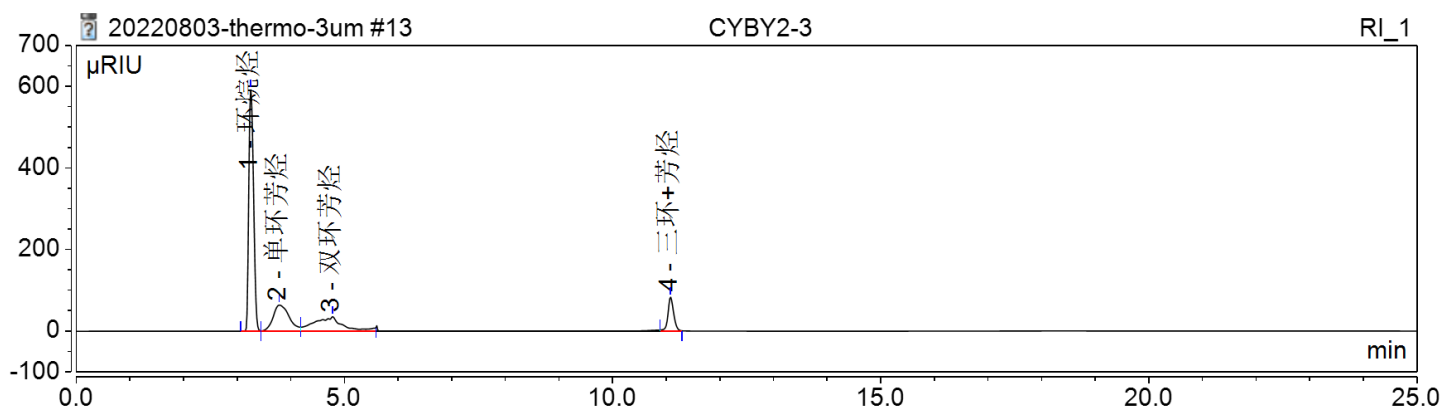


图5. 样品CYBY2-3谱图

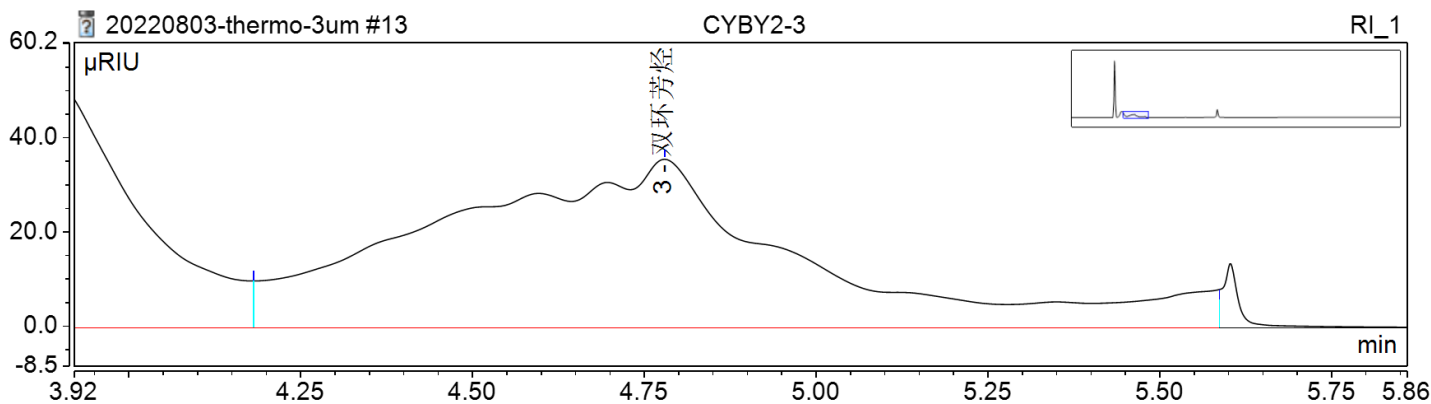


图6. 样品CYBY2-3放大谱图

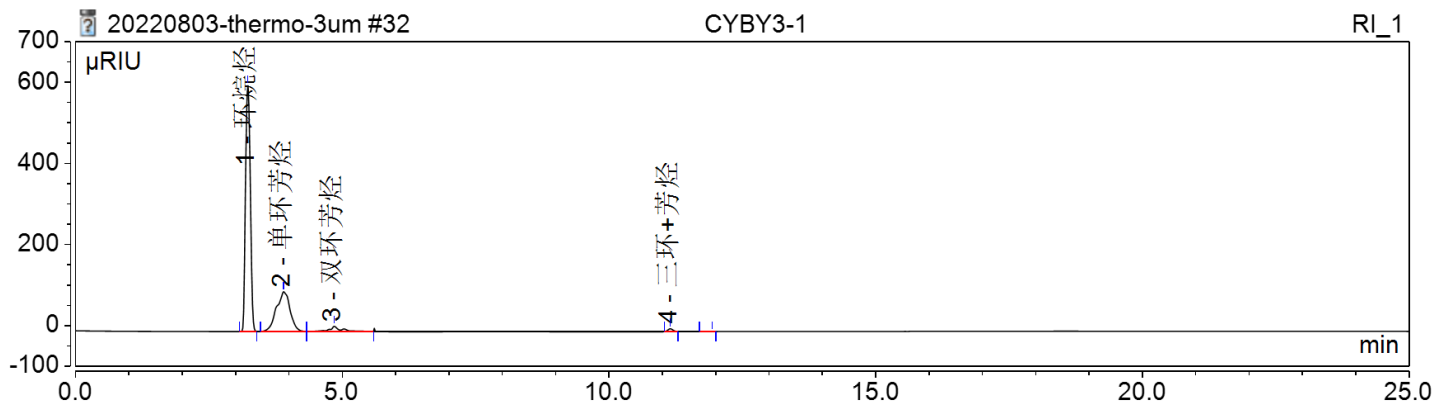


图7. 样品CYBY3-1谱图

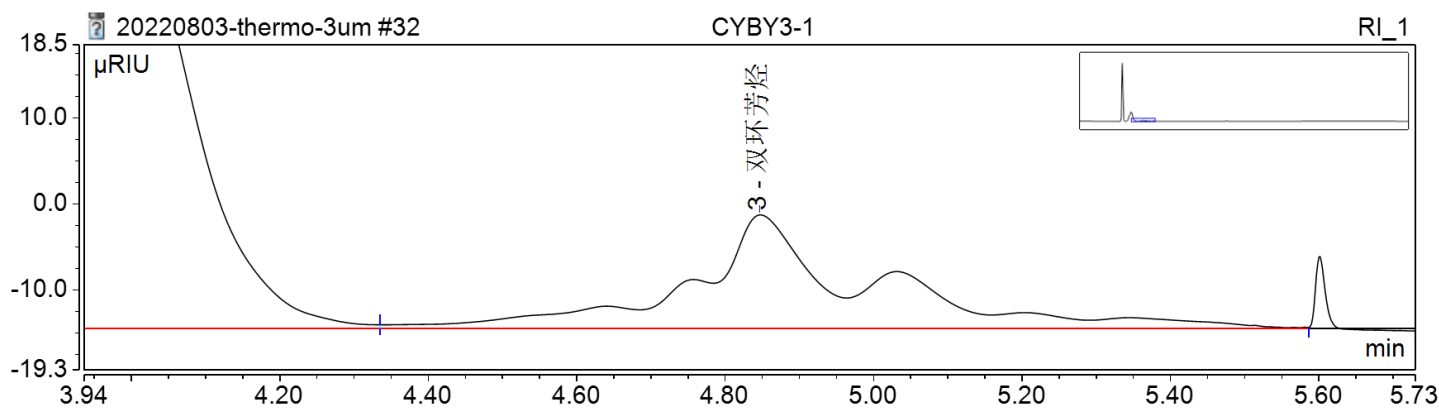


图8. 样品CYBY3-1放大谱图

表5. 全局积分事件表

保留时间	积分参数	参数值
<初始>	考虑负峰	关闭
<初始>	平滑宽度	0.7
<初始>	基线噪声范围	自动
0	基线点	固定
0	禁止积分	打开
2.914	禁止积分	关闭
3	基线类型	在当前水平处锁定
3.1	峰组起始	自动
3.5	峰组结束	自动
3.501	峰组起始	自动
4.3	峰组结束	自动
4.301	峰组起始	自动
5.588	峰组结束	自动
5.588	禁止积分	打开
9.733	禁止积分	关闭
12.004	禁止积分	打开

鉴于客户样品配方需要保密，本文不公开实验详细结果。

利用Ultimate3000 HPLC和示差折光检测器，参考中华人民共和国石油化工行业标准《NB / SH / T 0806-2022中间馏分芳烃含量的测定 示差折光检测器高效液相色谱法》，可以对柴油中多环芳烃含量进行分析，SPS实验显示分离度、峰形优于标准谱图，标曲线性和截距满足标准要求，实际样品分析时间仅为《0806标准》的一半，样品测试数据处理无需手动积分，全程自动积分方便快捷，实验结果优异、可靠、高效。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
SCIENTIFIC