

# 根据 ASTM D7347 方法检测变性乙醇中的烯烃含量

## 应用简报

能源与化工

### 作者

Martina Noll-Borchers 和  
Timo Hölscher  
SIM Scientific Instruments  
Manufacturer GmbH  
Oberhausen, Germany

Edgar Naegele 和 Markus Becker  
安捷伦科技有限公司  
Waldbronn, Germany

### 摘要

本应用简报介绍了使用 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统结合 SIM 火焰离子化检测器 (FID) 测定变性乙醇中的烯烃含量。将 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与该 FID 相结合, 可满足 ASTM D7347-07 方法的所有要求, 例如基于时间的色谱柱切换所需的保留时间精密度、良好的峰面积精密度和校准函数。



**SIM**   
Scientific Instruments Manufacturer GmbH



**Agilent Technologies**

## 前言

变性乙醇被用作火花点火发动机燃料中的含氧添加剂。它在终端被添加至燃料中，并且可能包含烯烃物质，进而可能提高燃料的总烯烃含量。事实证明，烯烃类物质可促进大气中的光化学反应。这可能导致易受影响的地区形成雾霾。因此，加州空气资源委员会 (CARB) 规定了火花点火发动机燃料中总烯烃的最高允许限值<sup>1,2</sup>。

因此，需要一种分析方法来确定用于火花点火发动机燃料的变性乙醇中的烯烃含量，如 ASTM 方法 D7347-07 所述。监管机构和生产商必须遵守该方法<sup>2</sup>。ASTM D6550 中描述了用于测定汽油中总烯烃含量的相应分析测试方法<sup>3,4</sup>。

SIM Scientific Instruments Manufacturer GmbH (德国) 针对 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统开发出一款火焰离子化检测器 (FID)，以扩展其应用范围，例如用于满足 ASTM D5186 中所述的柴油燃料中芳香族化合物测定的相关石化应用要求<sup>5,6</sup>。

本应用简报介绍了使用 1260 Infinity 分析型 SFC 系统结合 SIM 火焰离子化检测器测定变性乙醇中的烯烃含量。结果表明，该 SFC/FID 系统满足 ASTM D7347-07 的所有要求。该测试方法可自动进行，无需任何样品前处理，并且分析时间相对较短，仅 10 分钟左右。适用于分析 0.1%–1.0% (质量 %) 的总烯烃。展示了最终方法的保留时间 (RT) 和峰面积精密性、烯烃定量测定的准确度以及检测器线性。最后，对变性乙醇样品进行了测量。

## 实验部分

### 仪器

Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统，采用如下配置：

- Agilent 1260 Infinity SFC 二元泵
- 两个 Agilent 1290 Infinity 柱温箱，配备阀驱动和 2 位/6 通 Agilent InfinityLab Quick Change 快速更换阀
- Agilent 1260 Infinity SFC 控制模块
- CTC Analytics 液相色谱进样器 HTC PAL (宽 50 cm)，经改进配有 4 通阀 (内部 1  $\mu$ L 定量环) 和 DLW，或者 Agilent 1260 Infinity 标准自动进样器 (替代方案)
- SIM 火焰离子化检测器
- 用于己烷冲洗流路的限流器：PEEKsil，内径 100  $\mu$ m，20 cm

完整解决方案可从 SIM Scientific Instruments Manufacturer GmbH (Oberhausen, Germany) 订购。

## 分析柱

- Agilent ChromSpher 5 Lipids (银负载)，4.6  $\times$  30 mm (部件号 G7601-85000)
- YMC-PACK-SIL-06, 4.6  $\times$  250 mm, S-5  $\mu$ m, 6 nm (部件号 SL06S05-2546WT)
- YMC-Pack-PVA-Sil, 4.0  $\times$  50 mm, S-5  $\mu$ m, 12 nm (部件号 PV12S05-0504QT)

## 软件

Agilent OpenLAB CDS ChemStation 版，修订版 C.01.05

## SFC/FID 配置

色谱柱的出口连接至 FID 的上部 T 形管 (图 1)。为冲洗反压调节器 (BPR)，从二元泵的泵头 B 持续泵送己烷。为保持反压恒定和系统连续运行，将限流毛细管集成到泵头 B 和 FID 下部的 T 形管之间。

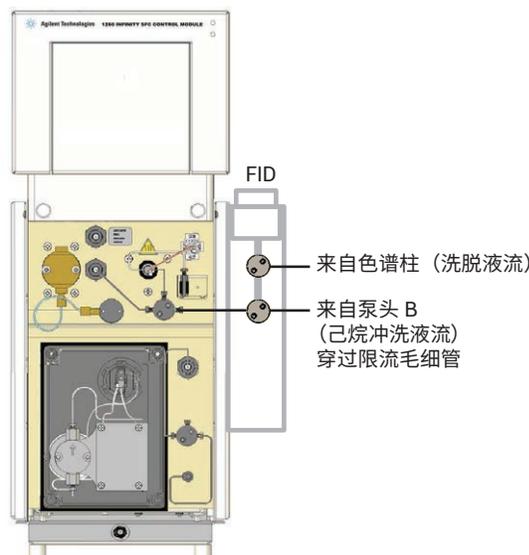


图 1. SFC/FID 模块与液相色谱仪的连接

## 色谱柱和阀配置

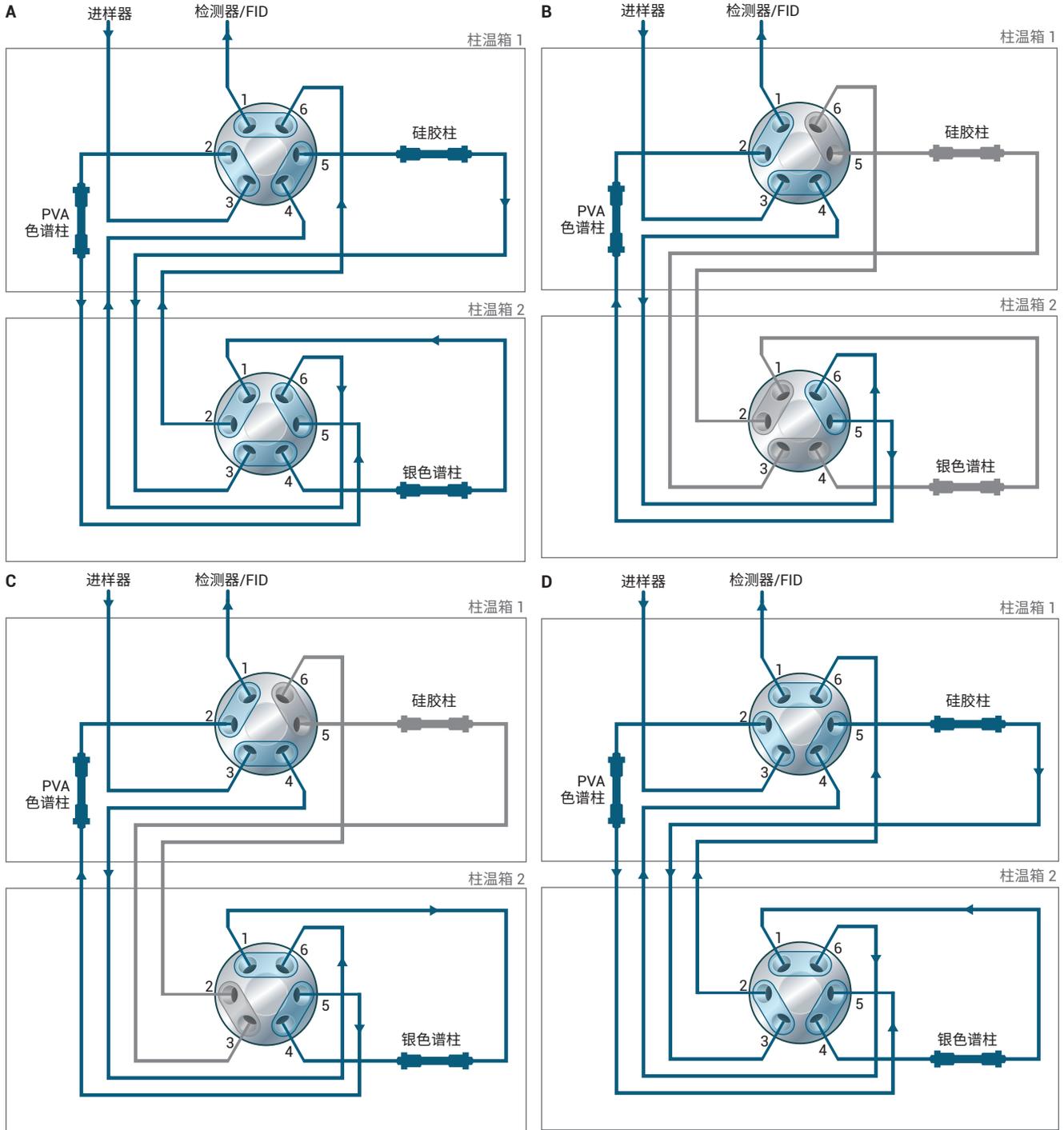


图 2. 色谱柱和阀配置。位置 A) PVA 色谱柱、硅胶柱和银负载色谱柱串联且处于正冲模式下。将样品进样至三色色谱柱上，乙醇保留在 PVA 色谱柱上。在乙醇洗脱（位置 B）后，将利用此位置洗脱饱和烃，使烯烃上样至银负载色谱柱，并保留芳烃。位置 B) 将乙醇从 PVA 色谱柱上反冲下来。硅胶柱和银负载色谱柱不在流路中。位置 C) 反冲银负载色谱柱以洗脱烯烃。硅胶柱不在流路中。位置 D) 液流首先进入 PVA 色谱柱，然后进入银负载色谱柱，最后进入处于正冲模式下的硅胶柱，将硅胶柱上的芳烃洗脱到检测器中

## 确定阀切换时间 (ASTM D7347, 第 9 节)

通过下文所述的实验，利用载样时间混合物 A 至 C 确定阀切换的时间。必须在初始系统设置或更换部件（如色谱柱、毛细管等）时完成该程序。

- 为确定载样时间  $t_L$ ，将阀切换至图 2B 中所示的位置；使用载样时间混合物 A。该阀位置仅允许使用 PVA 色谱柱，同时保护硅胶柱免受乙醇的影响，并保护银负载色谱柱免受芳烃的影响（图 3A， $t_L = 0.75$  分钟）
- 利用纯乙醇确定在载样时间  $t_L$  后从 PVA 色谱柱反冲乙醇的时间  $t_E$ 。当阀处于图 2A 所示的位置时，注入乙醇，然后在  $t_L = 0.75$  分钟时将阀切换至图 2B 所示的位置。确定乙醇峰返回基线的时间  $t_E$ （图 4， $t_E = 3.0$  分钟）
- 利用载样时间混合物 B 确定烯烃化合物从硅胶柱转移至银负载色谱柱上的载样时间  $t_0$ （图 5， $t_0 = 5.15$  分钟）
- 利用载样时间混合物 C 确定烯烃在反冲模式下从银负载色谱柱上完全洗脱所需的时间段  $t_{B0}$ （图 6， $t_{B0} = 7.5$  分钟）

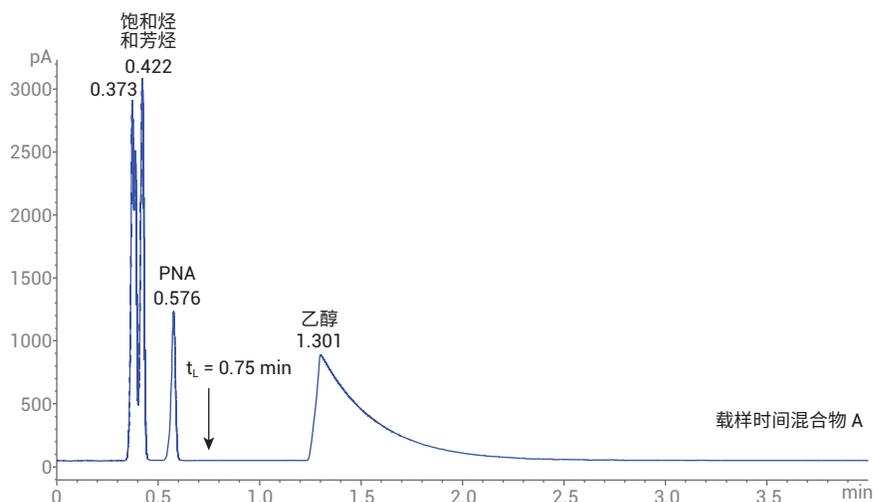


图 3. 载样时间  $t_L$  的确定。阀切换至如图 2B 所示的位置。使用载样时间混合物 A。芳烃和饱和烃化合物离开 PVA 色谱柱且信号返回基线时的时间确定为载样时间  $t_L$  ( $t_L = 0.75$  分钟)

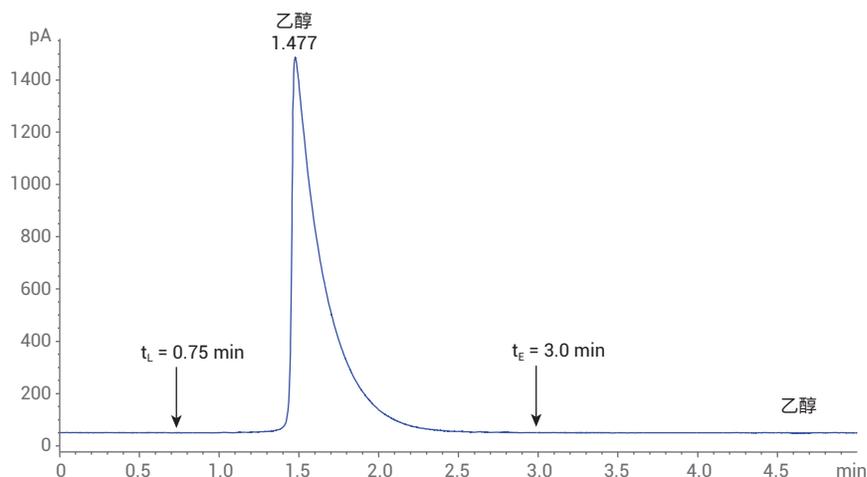


图 4. 确定在载样时间  $t_L$  后反冲乙醇的时间  $t_E$ 。在阀位置 2A 处注入乙醇，并将阀切换至 2B ( $t_L = 0.75$  分钟)。乙醇峰返回基线时的时间确定为反冲时间  $t_E$  ( $t_E = 3.0$  分钟)

- 利用载样时间混合物 B 确定芳烃的洗脱时间  $t_{A0}$ 。在时间段  $t_{B0}$  后，将阀切换至图 2D 所示的阀位置，使芳烃从硅胶柱上洗脱下来。在单环芳烃和多环芳烃 (PNA) 洗脱后，可停止运行 ( $t_A = 9.5$  分钟)。图 7 显示了完整的色谱图
- 载样时间混合物 D 和 E 可用于说明是否存在洗脱到银负载色谱柱上的饱和烃或芳烃。可利用它们优化阀切换时间点  $t_0$  (未示出色谱图)

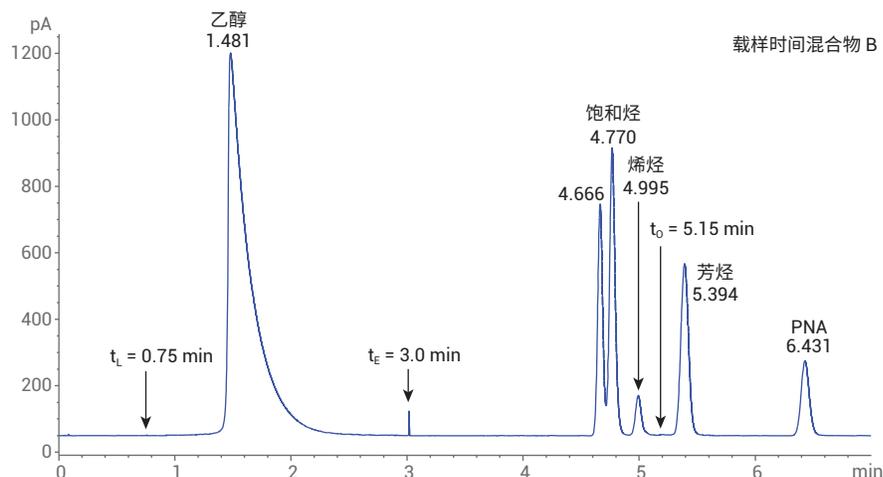


图 5. 确定烯烃化合物上样至银负载色谱柱的载样时间  $t_0$ 。使用载样时间混合物 B。为确定  $t_0$ ，在图 2A 中所示的阀位置处注入载样时间混合物 B。在  $t_L$  后，将阀切换至图 2B 中所示的位置以反冲乙醇。在  $t_E$  时，将阀切换至图 2D 中所示的位置。此配置将饱和烃、烯烃和芳烃直接洗脱到检测器，避免污染银负载色谱柱 ( $t_0 = 5.15$  分钟)

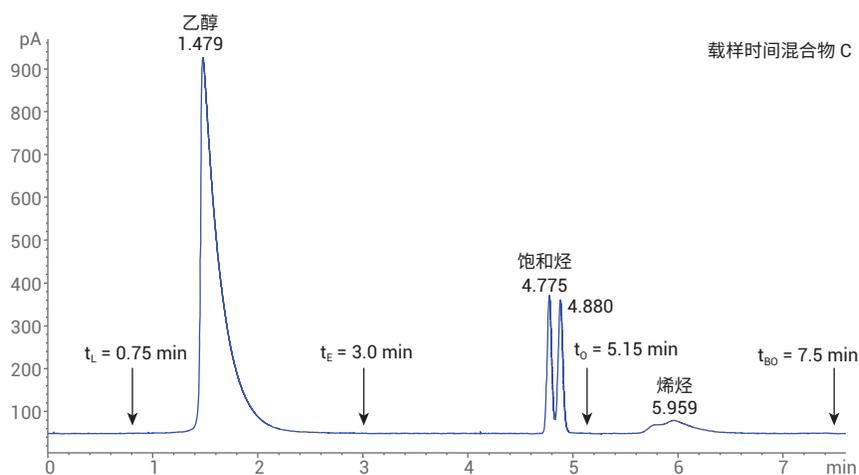


图 6. 在反冲模式下，烯烃从银负载色谱柱上完全洗脱所需的时间段  $t_{B0}$  的确定。使用载样时间混合物 C。采用图 2A 所示的阀位置注入该样品。在  $t_L$  时，将阀切换至图 2B 中所示的位置以反冲乙醇。在  $t_E$  时，将阀切换回初始位置，直至饱和烃从硅胶柱上洗脱下来并通过银负载色谱柱进入检测器 (直至时间  $t_0$ )。现在将阀切换至图 2C 中所示的位置，在反冲模式下，使保留的烯烃从银负载色谱柱上洗脱下来 ( $t_{B0} = 7.5$  分钟)

## 化学品和溶液

根据 ASTM D7347 中的指南配制样品和标样。所有化学品：苯、甲苯、萘、己烷、环己烷、环己烯、2-戊烯、1-己烯和汽油（特纯，沸点 90–100 °C）均购自 Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Germany)。乙醇为 HPLC 级，购自德国 Carl Roth。

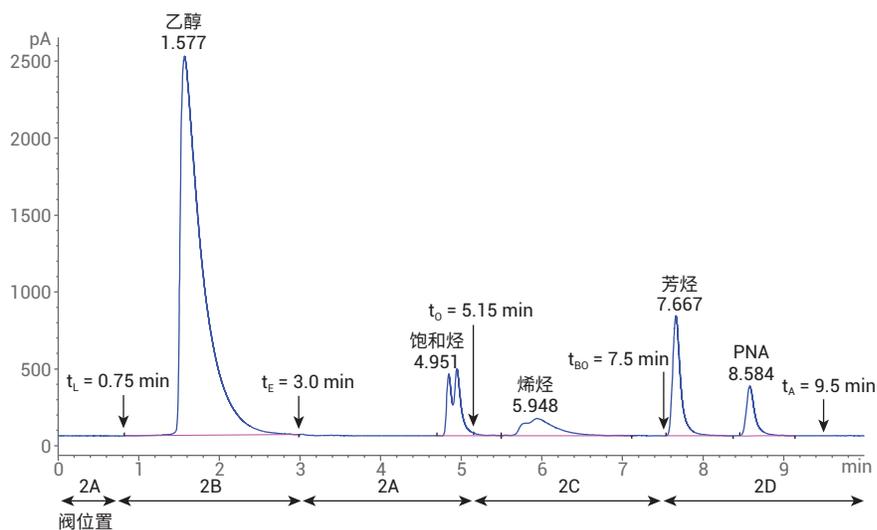


图 7. 变性乙醇中烯烃含量测量的性能测试。阀切换时间点和时间范围如图所示。相应的流路如图 2 所示

组分	组成
FID 气体	氢气、空气和氮气（用作尾吹气）
洗脱液	二氧化碳（纯度 >99.998%，根据 SFC 模块的规格要求，采用不带汲取管的加压钢瓶）
用于反压调节器的冲洗溶液	己烷（不用作改性剂。通过二元泵的通道 B 泵送）
载样时间混合物 A	利用 10% 烷烃（正己烷和环己烷）、10% 芳烃（苯、甲苯和萘）和 80% 乙醇确定饱和烃和芳烃在硅胶柱上的载样时间，同时利用 PVA 色谱柱保护硅胶柱免受乙醇的影响（ASTM D7347，第 7.5.1 节）
载样时间混合物 B	利用 10% 烷烃（正己烷和环己烷）、7% 芳烃（苯、甲苯和萘）、3% 烯烃（2-戊烯、1-己烯和环己烯）和 80% 乙醇确定饱和烃和烯烃在银负载色谱柱上的载样时间，同时无芳烃污染该色谱柱（ASTM D7347，第 7.5.2 节）
载样时间混合物 C	利用 7% 烷烃（正己烷和环己烷）、3% 烯烃（2-戊烯、1-己烯和环己烯）和 90% 乙醇确定烯烃从银负载色谱柱洗脱的时间（ASTM D7347，第 7.5.3 节）
载样时间混合物 D	利用 10% 烷烃（正己烷和环己烷）和 90% 乙醇检验银负载色谱柱上是否存在饱和烃（ASTM D7347，第 7.5.4 节）
载样时间混合物 E	利用 10% 芳烃（苯、甲苯和萘）和 90% 乙醇检验银负载色谱柱上是否存在芳烃（ASTM D7347，第 7.5.5 节）
性能测试混标 (PTM)	包含重量百分比不超过 10% 的烷烃（正己烷和环己烷）、单环芳烃（苯和甲苯）和多环芳烃（萘）以及重量百分比不超过 3% 的单烯烃（2-戊烯、1-己烯和环己烯）的乙醇溶液（ASTM D7347，第 7.7 节）
质量控制混标	包含已知浓度的烯烃的乙醇溶液，用于监测分析型 SFC 系统的精密度（ASTM D7347，第 7.8 节）
校准混标	重量百分比为 10% 的烷烃（己烷和环己烷）、重量百分比为 2% 的烯烃（2-戊烯、1-己烯和环己烯）以及重量百分比为 88% 的乙醇（ASTM D7347，第 8.5 节）。用包含重量百分比为 10% 的烷烃（己烷和环己烷）的乙醇按 1:1 的比例稀释该储备液。将所得的 1% 烯烃溶液稀释得到一系列校准溶液（以 0.1% 递减，烯烃含量最低为 0.1%）
加标样品	单烯烃（2-戊烯、1-己烯和环己烯）含量不超过 1% 的乙醇（用不超过 10% 的汽油进行变性处理）

## 结果与讨论

用于测定变性乙醇中烯烃总量的 ASTM D7347 测试方法是基于配备三根色谱柱和两个六通切换阀的 SFC LC 色谱系统。逐步将烯烃与乙醇、芳烃和饱和烃分离，并利用 FID 对烯烃进行定量分析。充分确定阀切换时间，对于保护色谱柱免受乙醇的影响、保护银负载硅胶柱免受乙醇和芳烃的影响并保证在烯烃洗脱时银负载色谱柱上不存在芳烃和饱和烃来说非常重要。

首先，按照“实验部分”所述的方法确定阀切换时间，然后对性能测试混标 (PTM) 进行测量。该混标包含饱和烃、烯烃、单环芳烃和 PNA。利用该混标评估阀切换的准确性，并确保所有化合物从其相应的色谱柱上及时洗脱下来以满足所需的保留时间 (RT) 要求 (图 7)。

## SFC 方法

Agilent 1260 Infinity SFC 二元泵	
溶剂 A	CO <sub>2</sub> (预压缩)，99.998%
溶剂 B	己烷，0.5% (仅用于冲洗反压调节器 (BPR)，不用作洗脱液)。根据样品的组成不同，可能需要用较高含量的己烷 (例如，在软件中设置为 50% 洗脱液 B) 不时地冲洗 BPR
流速	1.5 mL/min
BPR 温度	40 °C
BPR 压力	170 bar

Agilent 1290 Infinity 柱温箱	
PVA 和硅胶柱柱温	40 °C
银负载色谱柱柱温	70 °C

阀位置 (图 2)	
阀位置 A	0 分钟时
阀位置 B	0.75 分钟时
阀位置 A	3.0 分钟时
阀位置 C	5.15 分钟时
阀位置 D	7.5 分钟时

CTC Analytics 液相色谱进样器 HTC PAL	
进样量	1.0 µL 定量环，过量填充 30 倍，在端口中用己烷进行清洗
用溶剂 1 预清洗	1
用样品预清洗	1
填充速度	5 µL/s
填充次数	3
进样至	LCVlv1
进样速度	10 µL/s
进样前延迟	500
进样后延迟	500
后清洗溶剂 1	2
阀清洗溶剂 1	2

Agilent 1260 Infinity 进样器 (替代方案)	
进样量	1.0 µL 定量环，过量填充 10 倍，在样品瓶用己烷进行清洗

FID	
温度	300 °C
气体	氢气 (H <sub>2</sub> ) 50 mL/min 空气 500 mL/min 尾吹气 (N <sub>2</sub> ) 50 mL/min

第一步，必须除去烃类中的乙醇。虽然这些化合物在  $t_i$  (0.75 分钟) 时已经全部进入硅胶柱中，但是在  $t_e$  (3.0 分钟) 时进行反冲之前，乙醇仍保留在 PVA 色谱柱上。阀位置的分配如图 7 下方所示。图 2 示出其相应的流路。饱和烃和烯烃从硅胶柱上洗脱下来后，烯烃保留在银负载色谱柱上，饱和烃则进入检测器 (4.95 分钟)。在  $t_0 = 5.15$  分钟时，将银负载色谱柱切换至反冲位置，使烯烃洗脱下来。芳烃仍保留在处于旁路模式的硅胶柱上。烯烃从反冲的银负载色谱柱上洗脱下来，得到较宽的峰，其峰值对应于 5.95 分钟。在银负载色谱柱上的化合物完全洗脱并对该色谱柱进行冲洗后，在 7.5 分钟时将硅胶柱切换回流路，使芳烃从硅胶柱上洗脱下来。单环芳烃在 7.67 分钟处洗脱，而 PNA 在 8.58 分钟处洗脱。图 8 显示了对 PTM 重复测量 20 次得到的叠加色谱图，表明基于时间的阀切换运行良好。烯烃峰与单环芳烃峰之间的分离度约为 6 (要求  $>4$ )。

为测量实际样品，需要采用溶于变性乙醇且浓度为 0.1%–1.0% 的烯烃校准标样生成校准曲线。校准曲线表现出良好的线性，相关系数优于 0.99 (图 9)。图 9 还显示了校准浓度为 0.1%–1.0% 的烯烃峰的叠加图。

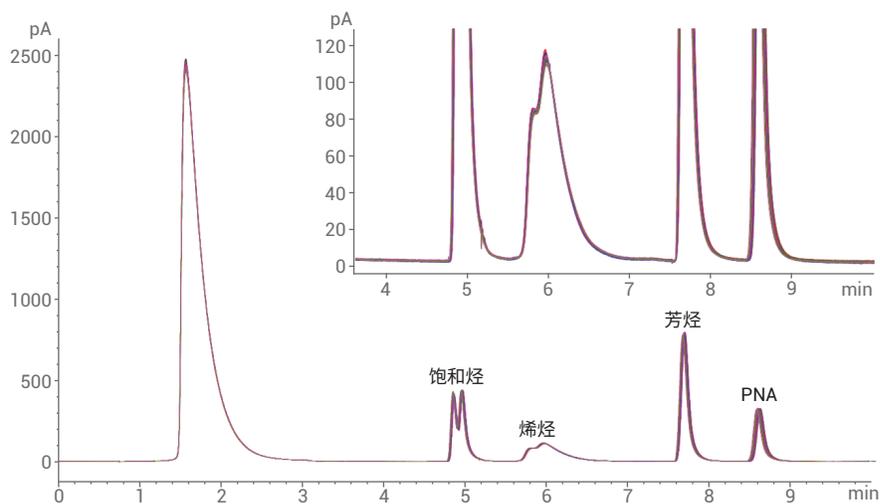


图 8. 利用 PTM 对变性乙醇中的烯烃含量测量进行性能测试，包含放大图 (叠加图,  $n = 20$ )

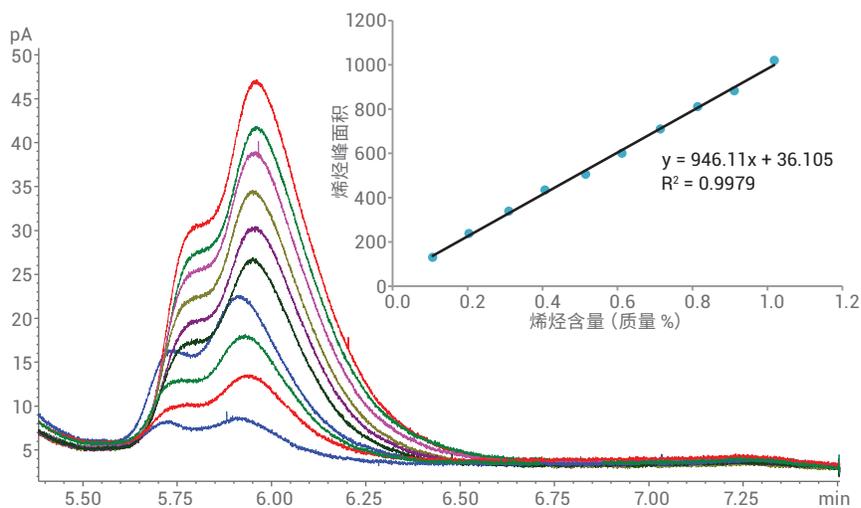


图 9. 烯烃含量为 0.1%–1.0% (质量 %) 的叠加色谱图，以及用于测量变性乙醇中烯烃含量的校准曲线，该校准曲线的线性相关系数为 0.9979

除校准曲线外，还测量了性能样品 (PTM)、质量控制 (QC) 样品和变性乙醇的加标样品 (含 9.5% 的汽油)。图 10 显示了加标 0.5% 烯烃的变性乙醇样品的色谱图。将所有样品进样分析 20 次，对烯烃峰进行统计评估 (表 1)。RT 的相对标准偏差 (RSD) 通常低于 0.2% (要求 < 0.5%)，峰面积 RSD 通常低于 2%。按照 ASTM D7347-07 第 13.1.1 节所述的方法计算重现性限值。连续分析得到的结果之间的差异未超出计算得出的限值，表明所有样品均符合该标准。

## 结论

本应用简报证明 Agilent 1260 Infinity 分析型 SFC 系统与 SIM/FID 联用，在按照 ASTM D7347-07 方法测定变性乙醇中烯烃含量时实现了更高的性能。

利用三根不同的色谱柱以及阀切换解决方案 (在正冲模式下分离，在反冲模式下洗脱)，将变性乙醇样品中的烯烃与饱和烃和芳烃以及乙醇本身分离。对 0.1%–1.0% (质量 %) 之间的烯烃进行了定量分析，结果表现出良好的线性。RT 精密度处于给定的限值范围内，此精密度值对基于时间的色谱柱切换非常重要。连续分析得到的结果之间的差异符合 ASTM D7347-07 第 13.1.1 节中规定的重现性限值要求。

表 1. 根据 ASTM 7347-07 第 13.1.1 节所述的方法得到的 PTM、QC 和加标样品的 RT、峰面积、浓度和重现性值 (n = 20)

样品	PTM 3.0% 烯烃			质量控制样品 0.25% 烯烃			加标样品 0.5% 烯烃		
	RT	峰面积	含量	RT	峰面积	含量	RT	峰面积	含量
按重量计的烯烃含量 (质量 %)	3.027			0.257			0.527		
平均值 (质量 %)	5.95	3024.21	3.158	5.93	271.70	0.249	5.95	482.90	0.472
SD	0.01	26.57	0.03	0.01	4.80	0.01	0.01	5.19	0.01
RSD (%)	0.13	0.88	0.89	0.14	1.77	2.04	0.14	1.07	1.16
重现性*( $\Delta_{max}$ )	0.107			0.022			0.023		
重现性限值*	0.216			0.065			0.077		

\* 按照 ASTM D7347-07 第 13.1.1 节所述的方法计算得到

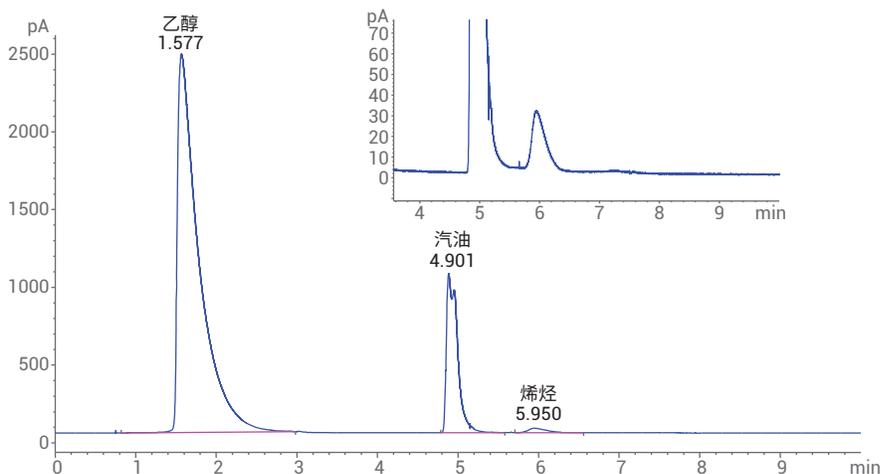


图 10. 加标 0.5% 烯烃的变性乙醇样品 (9.5% 汽油)

## 参考文献

1. California Air Resources Board, The California Reformulated Gasoline Regulations, Title 13, California Code of Regulations, Sections 2250-2273.5 Reflecting Amendments Effective August 29, **2008**
2. American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D7347-07 (**2007**), Standard Test Method for Determination of Olefin Content in Denatured Ethanol by Supercritical-Fluid Chromatography, <http://www.astm.org/Standards/D7347.htm> (**2016** 年 2 月 1 日访问)
3. American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D6550-10 (2009), Standard Test Method for Determination of Olefin Content of Gasolines by Supercritical-Fluid Chromatography, <http://www.astm.org/Standards/D6550.htm> (**2016** 年 2 月 1 日访问)
4. Noll-Borchers, M.; Hölscher, T.; Naegele, N.; Becker, M. Determination of Olefin Content in Gasolines According to ASTM D6550 (根据 ASTM D6550 测定汽油中的烯烃含量), *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-6434EN, **2015**
5. American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D 5186-03 (**2009**), Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels by Supercritical Fluid Chromatography, <http://www.astm.org/Standards/D5186.htm> (**2016** 年 2 月 1 日访问)
6. Noll-Borchers, M.; Hölscher, T.; Naegele, N.; Becker, M. 根据 ASTM D5186 测定柴油燃料中的芳烃含量, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-5682ZHCN, **2015**

查找当地的安捷伦客户中心：  
[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://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](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：  
[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://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, 2017  
2017 年 10 月 15 日, 中国出版  
5991-7271ZHCN



**Agilent Technologies**