

采用 ASTM D8396 分析常规和合成航空涡轮机燃料中的烃类组成

使用安捷伦反向流路调制器和 8890 GC 进行流路调制 GC×GC-FID 分析

作者

Scott Hoy
安捷伦科技有限公司

摘要

本应用简报参照 ASTM D8396，使用配备火焰离子化检测器的全多维气相色谱 (GC×GC-FID) 对航空涡轮机燃料和合成航空涡轮机燃料 (SATF) 中的烃类进行了定性和定量分析，证明了安捷伦反向流路调制器 (RFM) 和 Agilent 8890 气相色谱仪的性能。使用氢气和氦气作为载气分别对方法精密度进行了考察，结果表明，在标准品（用称重法配制）的连续 10 次重复进样分析中，氢气作载气时 42 种化合物中的 39 种 RSD 低于 1.0%，氦气作载气时 42 种化合物的 RSD 均低于 1.0%。使用 GC Image – GC×GC Edition 进行全二维气相色谱数据分析，同时还使用了 GC Image 的仿射变换功能来校正 GC×GC 谱图中峰的位置变化。最后，使用该方法对一种参比喷气燃料、一种 HEFA 和一种 FT-SPK SATF、两种煤油标准物质和一种柴油-脂肪酸甲酯混合物进行了定性和定量分析。

前言

在 GC×GC^[1] 技术问世近 33 年后，基于共识的标准化组织出台了首个标准化 GC×GC 方法：ASTM D8396。多年来，热调制 GC×GC 系统与大型低温杜瓦瓶和高分辨质谱相结合，一直是 GC×GC 技术的主流配置形式和工作流程。尽管相较于传统气相色谱，这些 GC×GC/MSD 系统能够提供更多的化学组成信息，但它们主要被用于学术和行业机构的研究型实验室中。流路调制技术的发展使 GC×GC 不再需要低温设施，而流路调制技术的不断改进大大提高了 GC×GC 分析的应用范围。

RFM 无需采用制冷剂，而是通过增加载气流量来实现调制功能。RFM 是一种基于微板流路控制技术 (CFT) 的装置，其微流控流路具有化学惰性和低热容，并被集成在一个比信用卡稍小的板上。这使得 RFM 可以直接安装在气相色谱柱温箱的内壁上，并可以对额外的气体供应管线进行更灵活、独立的布线。搭配 8890 气相色谱仪组成的 RFM GC×GC 系统的占用面积与传统 8890 气相色谱仪完全相同，外观上也几乎没有区别。这种设计对生产/质量控制实验室非常有吸引力，因为这些实验室在规划实验台空间时，通常会将设备的长期性能和可扩展性作为重要的考量因素。使用简单的 CFT 螺帽和镀金可塑金属密封垫圈将色谱柱连接至 RFM，确保无泄漏连接，并可在几分钟内实现色谱柱更换。得益于这种设计与 RFM 出色的保留时间精度，每次定期维护后，GC×GC 方法的重新验证也能像传统 GC 方法一样简单高效。

ASTM D8396 是一种“分类定性定量”GC×GC 分析方法，可定量分析喷气燃料中的总正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、单环芳烃和双环（及多环）芳烃。尽管 D8396 报告的结果与其他色谱燃料测试方法（如 ASTM D1319 和 D6379）相似，但它提供的组成信息远远超出几乎所有其他标准气相色谱测试方法。在本应用简报中，一些喷气燃料样品通过 GC×GC 分离出 1000 多种化合物，每个化合物的色谱峰都根据洗脱模式进行了分类，从而得到最终的烃类组成结果。图 1 为参比喷

气燃料的 GC×GC 色谱图的 3D 渲染图，可以看到许多使用传统 GC 方法无法分离的微量化合物。从这个角度看，D8396 比 D1319 更像是单体烃分析 (DHA)，但是与 DHA 不同的是，D8396 适用于喷气燃料和柴油燃料。实际上，D8396 可以帮助用户获得更多燃料组成信息，并且为刚接触 GC×GC 技术的用户提供了一个极好的入门途径。

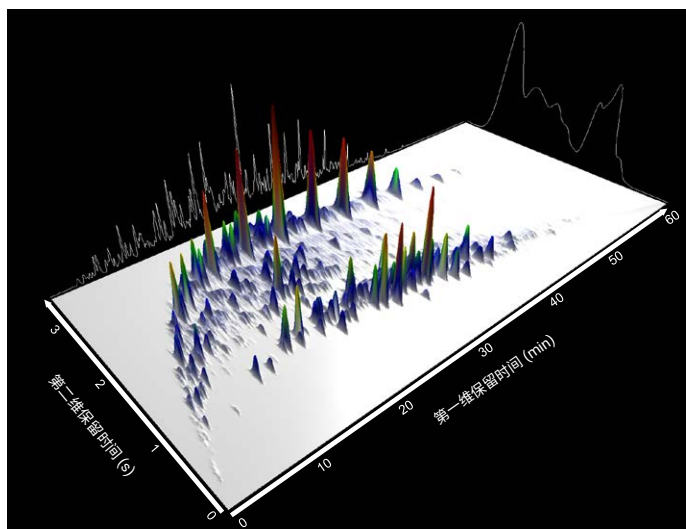


图 1. 参比喷气燃料 GC×GC 分离的 3D 渲染，包含两个维度的叠加数据

GC Image GC×GC Edition 软件 (GC Image, LLC, Lincoln, Nebraska) 是一种 GC×GC 数据分析解决方案，它具有直观的界面和先进的功能，并易于使用。此外，也可选择 LC×LC 版本。GC Image 独立于仪器采集软件，可导入多种 GC 数据格式，包括 Agilent OpenLab CDS、旧版 ChemStation 数据文件以及开源的 NetCDF。除了 D8396 工作流程所需的核心功能外，GC Image 还包含一个基于鉴定模板的强大化合物分类方案，以及一套广泛的自动化模板转换算法，用于在仪器维护后轻松实现峰位置校正。该功能有助于确保 GC×GC 方法能够长期成功应用，下文将对此进行详细介绍。

实验部分

8890 气相色谱系统配备 Agilent 7693A 自动进样器、分流/不分流 (SSL) 进样口、RFM 和两个火焰离子化检测器 (FID)。第二个 FID 为选配 (但强烈建议使用)，将其连接到限流柱的出口，用于主动监测并确保运行期间调制通道未过量填充。为了方便调制，将 RFM 与连接至载气供应管路的气路反吹模块 (PSD) 配套使用。使用氢气或氦气载气时均采用“反向色谱柱

配置”。第一维色谱柱为中等极性的 DB-17，第二维色谱柱为非极性 DB-1HT。选择 DB-17 而未选择其他极性更强的固定相 (如聚乙二醇“WAX”固定相)，是因为它具有更高的稳定性，并能够在较低温度下分离更重的多环芳烃。将 DB-1HT 从原始长度 30 m 手动切割成 5.00 m。对于氢气和氦气作为载气的方法，均使用内径为 0.10 mm 的无涂层去活熔融石英管作为限流柱，长度分别为 1.99 m 和 2.64 m。详细的仪器配置和方法参数见表 1，RFM 的图片和流路示意图见图 2。

表 1. 氢气载气和氦气载气方法的 Agilent 8890 GC 配置 (下一页)

	氢气载气方法	氦气载气方法
进样器	Agilent 7693A 自动液体进样器 (ALS)	Agilent 7693A 自动液体进样器 (ALS)
进样口	分流/不分流	分流/不分流
色谱柱 1	Agilent DB-17, 20 m × 0.18 mm, 0.18 μm (部件号 121-1722)	Agilent DB-17, 20 m × 0.18 mm, 0.18 μm (部件号 121-1722)
色谱柱 2	Agilent DB-1HT, 5 m × 0.32 mm, 0.10 μm (部件号 123-1111) 手动切割成所需长度	Agilent DB-1HT, 5 m × 0.32 mm, 0.10 μm (部件号 123-1111) 手动切割成所需长度
限流柱	去活熔融石英, 1.99 m × 0.10 mm (部件号 160-2635-10) 手动切割成所需长度	去活熔融石英, 2.64 m × 0.10 mm (部件号 160-2635-10) 手动切割成所需长度
检测器	FID	FID
载气	氢气	氦气
运行时间	63.33 min	63.33 min
消耗品		
进样口隔垫	高级绿色不粘连隔垫 (部件号 5183-4759)	
进样口衬管	安捷伦超高惰性低压降分流衬管, 带玻璃毛 (部件号 5190-2295)	
ALS 进样针	蓝色系列, 5 μL, 固定针头, 23-26s/42/锥形针尖 (部件号 G4513-80206)	
载气过滤器	用于载气的 Agilent Gas Clean 气体净化器套件, 1/8 英寸 (部件号 CP17976)	
FID 气体过滤器	用于 FID 的 Agilent Gas Clean 气体净化器套件, 1/8 英寸 (部件号 CP736530)	
流速、进样口和 ALS		
色谱柱 1 流速	0.3 mL/min	0.3 mL/min
色谱柱 2 流速	15 mL/min	20 mL/min
限流柱流速	0.36 mL/min	0.36 mL/min
隔垫吹扫	6 mL/min	6 mL/min
进样量	0.1 μL	0.1 μL
模式	分流, 400:1	分流, 400:1
温度	300 °C	300 °C
柱温箱升温程序		
初始温度	40 °C	40 °C
初始保持时间	0 min	0 min
温阶 1 速率	3 °C/min	3 °C/min
温阶 1 设定值	230 °C	230 °C
温阶 1 保持	-	-
反向流路调制器		
调制延迟	0.01 min	0.01 min
调制周期	3.5 s	6 s
进样时间	0.12 s	0.12 s

	氢气载气方法	氦气载气方法
检测器		
数据采集速率	200 Hz	200 Hz
温度	300 °C	300 °C
空气	400 mL/min	400 mL/min
氢气	30 mL/min	30 mL/min
尾吹气 (N ₂)	30 mL/min	30 mL/min
载气流量校正	色谱柱 + 燃料 = 恒定	尾吹气和燃料流量恒定

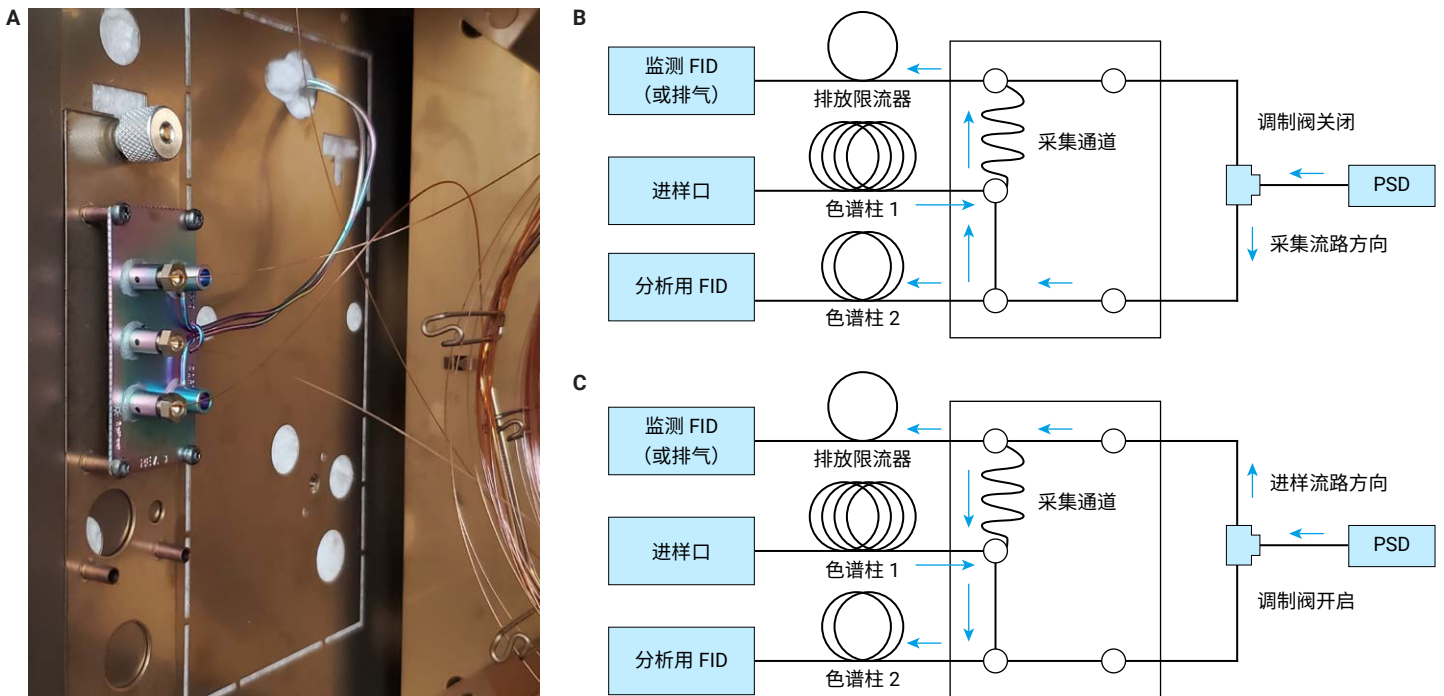


图 2. 安装在 Agilent 8890 GC 柱温箱内的安捷伦反向流路调制器 (A)，以及在收集 (B) 色谱柱 1 洗脱物和将其快速进样 (C) 至色谱柱 2 期间 RFM 中的载气流向

称重法标准品 (部件号 00.02.716) 和参比喷气燃料标准品 (部件号 00.02.717) 均购自 PAC (Petroleum Analyzer Company, Houston, Texas), 1616b 煤油中硫标准参比物质购自美国国家标准技术研究院 (NIST, Gaithersburg, Maryland)。甜化煤油 (部件号 CRMU-DEKR) 购自 LGC (LGC Group, Teddington, England)。SATF 样品和脂肪酸甲酯混合物由客户提供。成品柴油购自特拉华州威尔明顿当地的加油站。

使用 Agilent OpenLab CDS 2.7 版进行数据采集。使用 GC Image GC×GC Edition v2024r1 进行 GC×GC 数据分析。使用 ASTM D8396 中的相对响应因子进行归一化, 以定量分析各种化合物和烃类。

结果与讨论

称重法标准品分析

称重法喷气燃料标准品包含许多传统喷气燃料中的常见化合物，主要用于定量检查，并帮助确定 ASTM D8396 报告的不同烃类的初始划分范围。图 3 为使用氢气载气方法获得的称重法标准品的色谱图并标出了不同烃类之间的界限，图 4 为

使用氦气载气方法对相同标准品获得的结果。采用反向色谱柱配置时，一般的洗脱模式为：正构烷烃和异构烷烃在最上方洗脱，环烷烃在下方洗脱，而芳烃则在环烷烃下方洗脱。在芳烃区域内，单环芳烃在上方洗脱，而多环芳烃随着稠环数量的增加洗脱位置越往下。这种洗脱模式也适用于环烷烃，但三环烷烃在常规燃料中并不常见，并可能会与单环芳烃共洗脱。

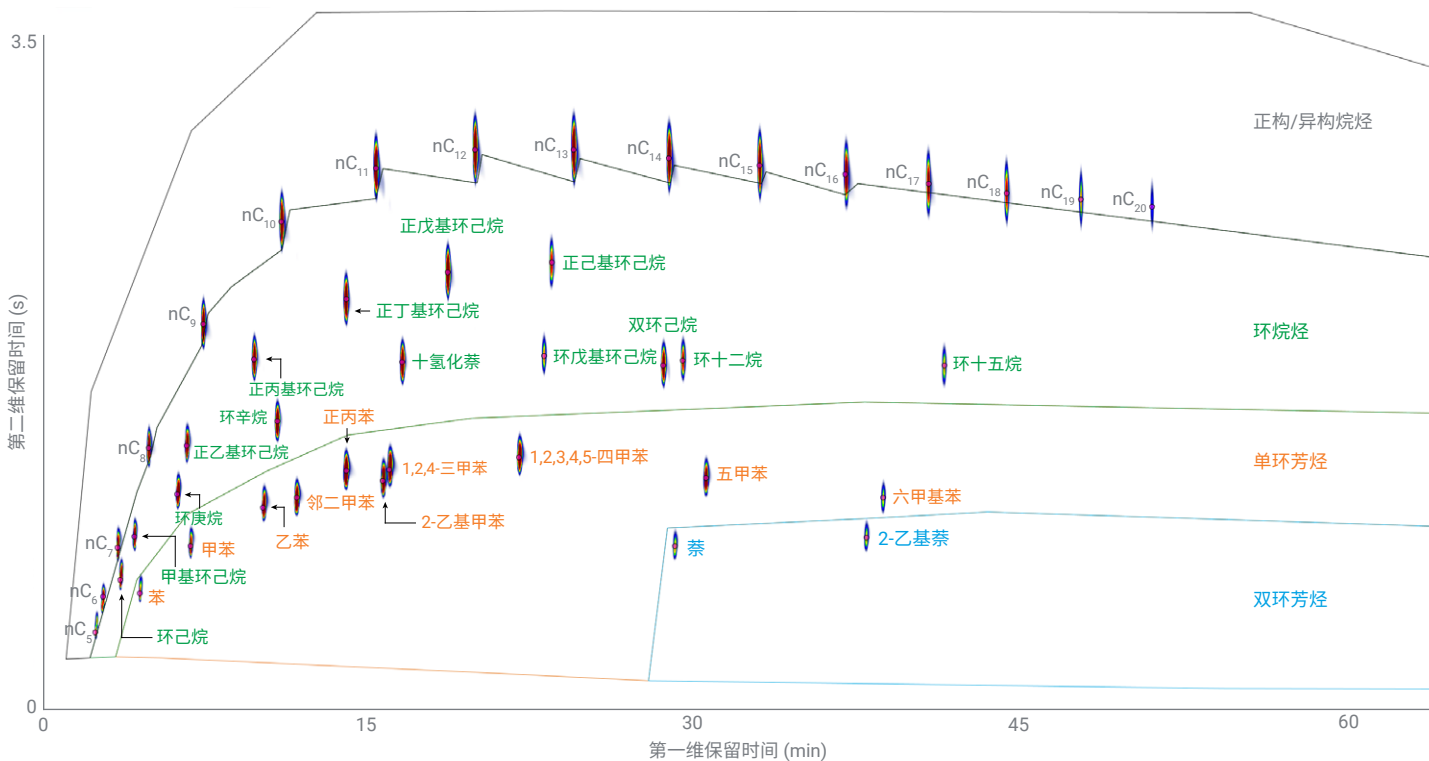


图 3. 使用氢气载气方法获得的称重法喷气燃料标准品的 GCxGC-FID 色谱图

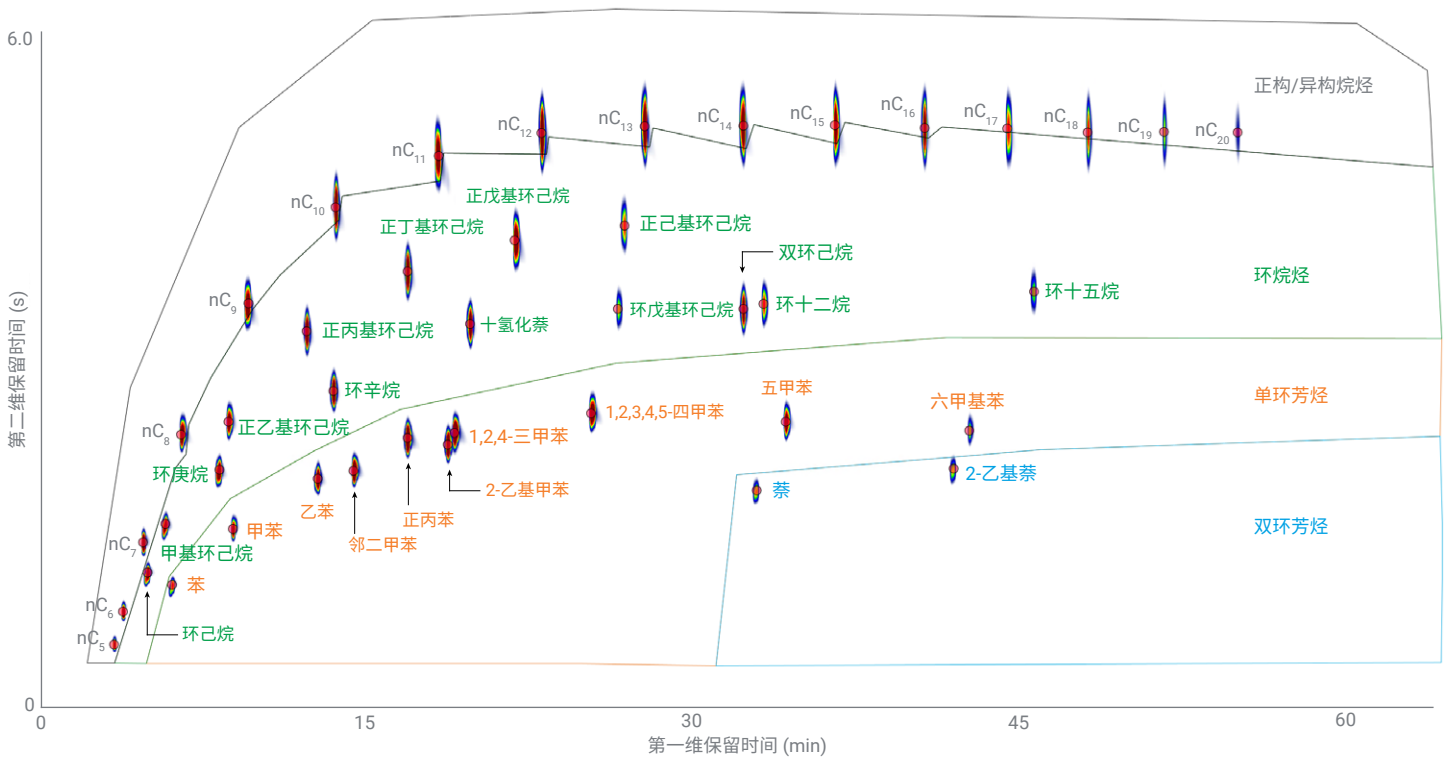


图 4. 使用氦气载气方法获得的称重法喷气燃料标准品的 GCxGC-FID 色谱图

为考察 RFM 的精密性，对称重法标准品进行了连续 10 次重复进样分析，两种方法的精密性结果见表 2。如结果所示，保留时间的重现性非常出色，其中第一维 (x) 的保留时间完全一致，而第二维 (y) 的保留时间差异也接近于零。此外，对于几乎所有化合物而言，两种方法的 10 次连续重复测定的 RSD 均小于 1.0%，同样证明了 RFM 的高定量精密性。在称重法标准

品中，2-乙基甲苯和 1,2,4-三甲苯在高浓度下的洗脱时间非常接近，需要手动积分。但在使用氢气作为载气的方法中，未对这两种化合物的结果进行手动校正，以作为用户定量分析 D8396 范围外的关键物质对的参考。应当注意，这些数据是使用氦气或氢气载气方法，在不同的日期、在两台不同的仪器上，并在可重复性条件下采集。

表 2. 使用称重法标准品进行的氢气载气和氮气载气方法的精密度研究 (n = 10)

化合物	第一维保留 (n = 10)				第二维保留 (n = 10)				质量分数% (n = 10)				预期 (质量分数%)
	氢气方法		氮气方法		氢气方法		氮气方法		氢气方法		氮气方法		
	平均值 (min)	σ (min)	平均值 (min)	σ (min)	平均值 (s)	σ (s)	平均值 (s)	σ (s)	平均值 (质量分数%)	%RSD	平均值 (质量分数%)	%RSD	
nC ₅	2.92	0.0000	3.80	0.0000	0.46	0.0000	0.68	0.0016	0.46	1.14	0.52	0.84	0.5
nC ₆	3.27	0.0000	4.20	0.0000	0.64	0.0026	0.95	0.0026	0.96	0.74	1.01	0.89	1.0
nC ₇	3.91	0.0000	5.10	0.0000	0.87	0.0000	1.53	0.0021	1.93	0.52	2.07	0.36	2.0
nC ₈	5.31	0.0000	6.80	0.0000	1.36	0.0021	2.42	0.0000	2.42	0.28	2.53	0.44	2.5
nC ₉	7.76	0.0000	9.80	0.0000	1.96	0.0024	3.50	0.0016	3.45	0.17	3.52	0.27	3.5
nC ₁₀	11.26	0.0000	13.70	0.0000	2.45	0.0016	4.31	0.0024	3.99	0.18	4.04	0.64	4.0
nC ₁₁	15.52	0.0000	18.30	0.0000	2.71	0.0024	4.73	0.0026	4.74	0.62	4.73	0.28	4.75
nC ₁₂	19.95	0.0000	22.90	0.0000	2.81	0.0021	4.92	0.0024	5.24	0.53	5.26	0.43	5.25
nC ₁₃	24.38	0.0000	27.50	0.0000	2.80	0.0021	4.97	0.0024	5.47	0.16	5.48	0.23	5.5
nC ₁₄	28.64	0.0000	31.90	0.0000	2.77	0.0033	4.98	0.0026	4.95	0.54	4.91	0.68	5.0
nC ₁₅	32.72	0.0000	36.00	0.0000	2.72	0.0037	4.98	0.0024	4.22	0.25	4.03	0.44	4.25
nC ₁₆	36.57	0.0000	40.00	0.0000	2.68	0.0024	4.96	0.0021	3.42	0.54	3.37	0.87	3.5
nC ₁₇	40.31	0.0000	43.70	0.0000	2.64	0.0026	4.96	0.0034	2.70	0.49	2.48	0.52	2.75
nC ₁₈	43.81	0.0000	47.30	0.0000	2.60	0.0039	4.93	0.0035	1.95	0.48	1.87	0.98	2.0
nC ₁₉	47.13	0.0000	50.70	0.0000	2.56	0.0034	4.92	0.0044	0.96	0.40	0.92	0.48	1.0
nC ₂₀	50.34	0.0000	54.00	0.0000	2.53	0.0035	4.92	0.0057	0.47	0.62	0.41	0.81	0.5
甲基环己烷	4.67	0.0000	6.10	0.0000	0.93	0.0026	1.68	0.0016	1.28	0.36	1.29	0.41	1.25
正乙基环己烷	7.00	0.0000	8.90	0.0000	1.37	0.0021	2.52	0.0024	1.99	0.20	2.05	0.29	2.0
正丙基环己烷	10.03	0.0000	12.40	0.0000	1.79	0.0000	3.28	0.0016	2.74	0.15	2.81	0.41	2.75
正丁基环己烷	14.17	0.0000	16.90	0.0000	2.08	0.0021	3.77	0.0024	3.54	0.18	3.60	0.56	3.5
正戊基环己烷	18.72	0.0000	21.70	0.0000	2.21	0.0000	4.03	0.0000	3.93	0.17	4.00	0.21	4.0
正己基环己烷	23.39	0.0000	26.60	0.0000	2.26	0.0026	4.15	0.0016	1.47	0.15	1.46	0.40	1.5
环己烷	4.02	0.0000	5.30	0.0000	0.72	0.0000	1.27	0.0000	1.22	0.50	1.30	0.42	1.25
环庚烷	6.59	0.0000	8.50	0.0000	1.13	0.0024	2.12	0.0016	2.01	0.28	2.07	0.40	2.0
环辛烷	11.08	0.0000	13.60	0.0000	1.49	0.0021	2.78	0.0000	2.78	0.23	2.84	0.43	2.75
环十二烷	29.28	0.0000	32.80	0.0000	1.79	0.0021	3.50	0.0026	1.28	0.35	1.27	0.49	1.25
环十五烷	41.01	0.0000	44.90	0.0000	1.76	0.0026	3.61	0.0024	0.75	0.52	0.72	0.45	0.75
十氢化萘	16.68	0.0000	19.70	0.0000	1.77	0.0016	3.34	0.0026	2.82	0.23	2.79	0.31	2.75
环戊基环己烷	23.04	0.0000	26.30	0.0000	1.81	0.0016	3.46	0.0021	0.80	0.57	0.75	0.99	0.75
双环己烷	28.41	0.0000	31.90	0.0000	1.76	0.0024	3.46	0.0026	2.47	0.57	2.42	0.32	2.35
苯	4.90	0.0000	6.40	0.0000	0.65	0.0000	1.17	0.0000	0.51	0.93	0.51	0.63	0.5
甲苯	7.17	0.0000	9.10	0.0000	0.88	0.0000	1.63	0.0016	1.07	0.49	1.06	0.36	1.05
邻二甲苯	11.96	0.0000	14.50	0.0000	1.12	0.0000	2.12	0.0000	2.79	0.19	2.79	0.38	2.75
乙苯	10.44	0.0000	12.90	0.0000	1.07	0.0000	2.06	0.0021	2.05	0.26	2.05	0.52	2.0
2-乙基甲苯	15.81	0.0000	18.70	0.0000	1.20	0.0000	2.34	0.0016	2.91	2.23	2.94	0.40	3.0
正丙苯	14.17	0.0000	16.90	0.0000	1.25	0.0016	2.39	0.0016	4.04	0.15	4.09	0.29	4.0
1,2,4-三甲苯	16.10	0.0000	19.00	0.0000	1.26	0.0016	2.44	0.0016	3.77	1.72	3.69	0.31	3.5
1,2,4,5-四甲苯	21.93	0.0000	25.10	0.0000	1.32	0.0016	2.60	0.0016	2.82	0.30	2.76	0.31	2.75
五甲苯	30.33	0.0000	33.80	0.0000	1.22	0.0024	2.52	0.0021	2.03	0.27	1.99	0.35	2.0
六甲基苯	38.27	0.0000	42.00	0.0000	1.12	0.0026	2.45	0.0024	0.52	0.28	0.50	0.44	0.5
萘	28.93	0.0000	32.50	0.0000	0.89	0.0024	1.96	0.0021	0.55	0.12	0.53	0.48	0.55
2-乙基萘	37.51	0.0000	41.24	0.0000	0.92	0.0000	2.12	0.0097	0.55	0.23	0.51	0.50	0.55

这些结果表明，RFM 的主要优势在于它能够通过安捷伦第六代 EPC 技术对洗脱物进行收集和再进样。PSD 可以控制进入 RFM 的载气流量，它与进样口 EPC 配合使用，在调制器处进行实时压力调节，从而使 GC×GC 应用实现出色的保留时间重现性。当与 GC Image 的模板转换功能（后文将详细讨论）结合使用时，RFM 可以极大地加快仪器中色谱柱的更换操作，以及在数据分析过程中校正由此引起的峰轻微偏移的过程。

除了 RFM 提供的高保留精度外，这种系统配置还具有更短的调制周期和更低的最终柱温箱温度，从而增加了峰容量。从表 2 中称重法标准品的第二维保留数据以及图 3 和图 4 中的色谱图可以看出，垂直方向（第二维）上约三分之一的空间未被利用。这使得用户可以灵活地对柱温箱升温速率和调制周期进行适当调整，从而对分离过程进行微调，以满足其特定要

求。此外，DB-17 固定相的程序升温最高温度为 300 °C，而喷气燃料方法的最终柱温箱温度为 230 °C，因此仅通过提高最终柱温箱温度即可分析较重的样品。

氢气和氦气作为载气的分离结果比较

图 5 所示为采用氢气载气方法分离喷气燃料参比标样获得的结果。每个圆圈表示积分峰的顶点，不同的颜色表示不同的烃类（红色圆圈表示称重法混合物中也存在的化合物）。狭窄的蓝色竖状“斑块”是色谱峰，其对应的检测器响应强度在 Z 轴（朝向读者的方向）上通过彩虹色渐变来表示，颜色从蓝色（低信号）到红色（高信号）逐渐变化。如图所示，RFM 产生了尖锐的峰，从而形成了明确的烃类区域，且几乎可对喷气燃料中的所有化合物进行明确分类。

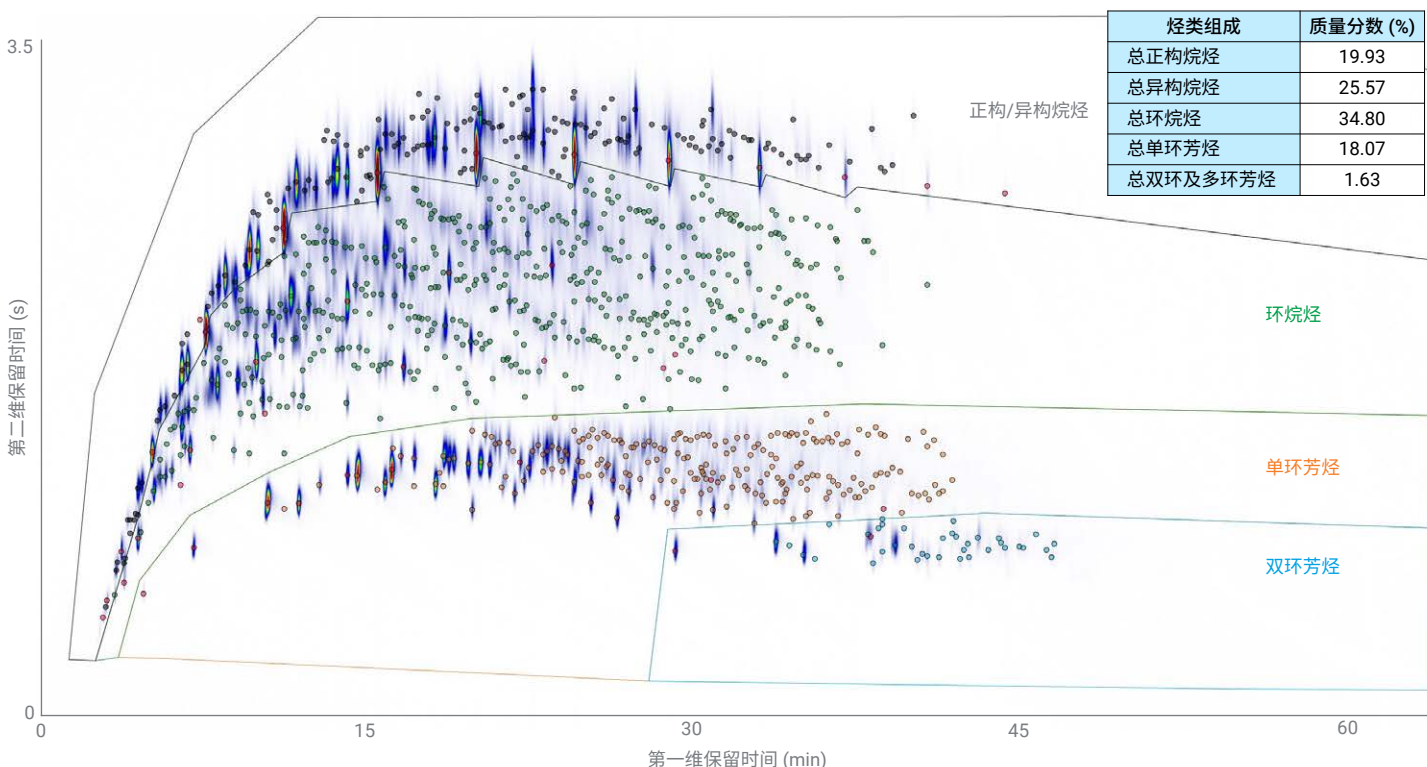


图 5. 使用氢气载气方法获得的 717 喷气燃料参比样品的 GC×GC-FID 色谱图

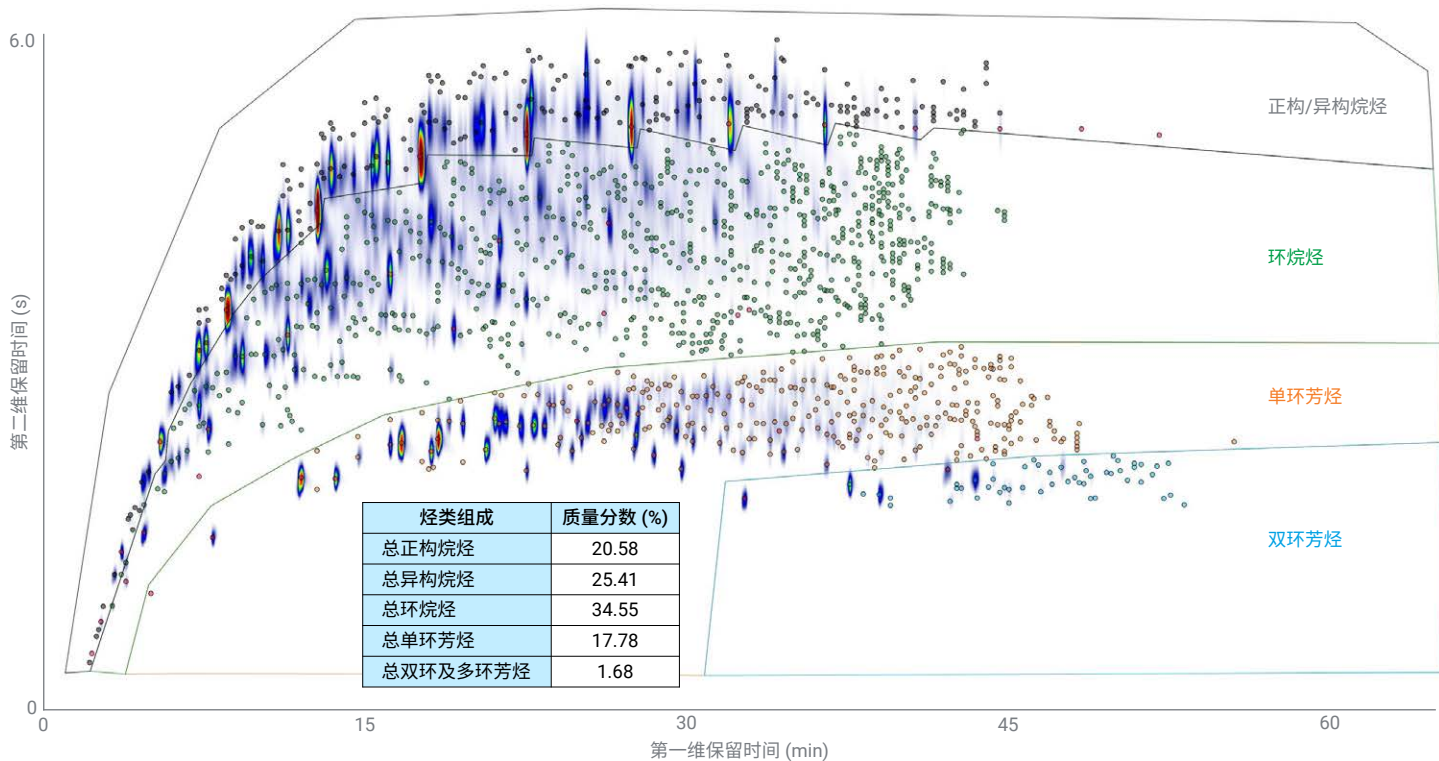


图 6. 使用氢气载气方法获得的 717 喷气燃料参比样品的 GCxGC-FID 色谱图

RFM（以及流路调制）需要将色谱柱 1 收集的洗脱物快速重新进样至色谱柱 2，以获得尖锐的色谱峰，而这需要使用较高的色谱柱 2 流速来实现。然而，这种高流速会导致色谱柱 2 中的线性流速非常高，且在高线性流速下，使用氢气载气时的峰展宽明显小于氦气载气下的峰展宽。这使得氢气成为采用流路调制技术的全二维气相色谱的首选载气。

使用氢气载气获得的 717 参比喷气燃料的分离结果如图 6 所示，与图 5 使用氦气载气获得的结果相似。然而，使用氢气载气时需要将调制周期从 3.5 秒增加到 6.0 秒，第一维的分辨率也会按比例降低。通过目视比较两次分离中给定正构烷烃周

围的异构烷烃峰的数量（圆圈），可以看出分辨率的差异。对烃类组成分析（如 ASTM D8396）来说，由于分辨率降低，在定量分析正构烷烃时可能会导致轻微的偏差，但总体结果与使用氢气载气获得的结果非常接近。

Agilent 8890 GC 可以使用氢气作为载气，并内置多项安全功能，以确保氢气载气的用气安全。除了这些标准功能外，8890 还可以选配氢气传感器模块系列 2（部件号 G6598A），该模块可以主动监测柱温箱中的游离氢气含量，当氢气含量达到 1% 时（远低于报道的 4% 燃烧浓度下限和 18.3% 爆炸浓度下限^[2]）会关闭氢气相关模块。

GC Image 模板

在分析 GC×GC 数据时，有时会面临数千个峰，而使用 GC Image 中的鉴定模板可以轻松完成这一数据分析过程。就像一张标有城市和国家边界的地图一样，这些模板使用点、线和形状来识别不同的化合物，并对它们进行分类和分组。在 GC Image 中将模板应用于色谱图时，会将模板中记录的信息（例如化合物身份、类别、内标关联情况等）复制到色谱数据中。与常规 GC 一样，这些参数通常使用化学标准品来确定，在仪器维护后可能需要重新验证。GC Image 通过直观的工作流程，利用一系列仿射变换来调整模板使其匹配新的分离数据，从而大大简化了这一过程。对于 D8396 工作流程，在色谱图的四个角落区域内手动匹配称重法混合物中的 4 到 8 个峰，可在不到一分钟内获得经过校正转换后的模板。

在 GC Image 中打开 **Interactive Match and Transform**（交互式匹配和转换）选项并选择 **Affine Transform**（仿射变换），用户可将模板中的峰匹配为新分离结果中的已知峰（如称重法标准品中的峰）。某个峰进行匹配后，GC Image 会立即实时更新模板中所有峰的最新位置，并会使用引导线来连接新位置的圆圈和原始位置。无需对所有的峰进行手动匹配，在获得了所需的转换效果后，可随时停止这一过程。图 7 展示了使用 Interactive Match and Transform（交互式匹配和转换）流程，通过将氢气方法模板（品红色）与氢气方法的称重法标准品分离结果（图 7A）进行对比和调整，从而创建氢气方法模板的过程。品红色空心小圆圈表示氢气方法模板中峰的原始位置，而连接线表示在对更多的峰进行手动匹配后，软件计算出的新位置。如图 7B 所示，手动匹配萘和 nC₂₀ 峰即可明显地将大部分峰大致对齐，剩下的峰手动校正起来也变得非常简单。进一步匹配 nC₇、nC₁₀ 和乙苯，可以更好地对齐前端的其余峰，如图 7C 所示。完全对齐的模板如图 7D 所示。

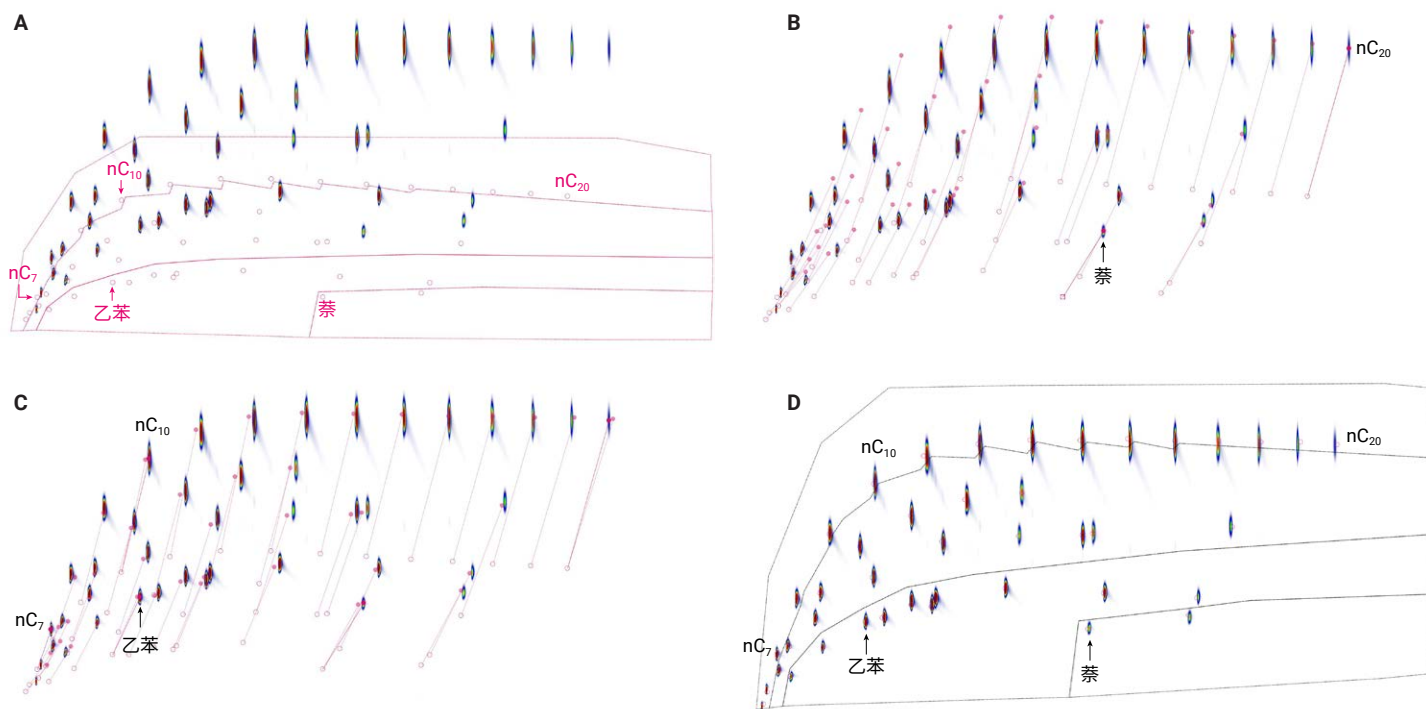


图 7. (A) 氢气载气模板（品红色）与氢气载气方法称重法标准品色谱图的叠加图。(B) 对 nC₂₀ 和萘进行匹配后，软件计算得到的氢气载气模板中峰的仿射变换。(C) 对乙苯、nC₇ 和 nC₁₀ 进行匹配后，软件计算得到的氢气载气模板中峰的仿射变换。(D) 使用 GC Image 中的 Interactive Match and Transform（交互式匹配和转换）功能，根据氢气载气模板进行校正后得到的氢气载气模板（黑色）

SATF 和传统喷气燃料色谱图示例

在分析非常规燃料混合物（如 SATF）时，也可使用利用称重法和参比喷气燃料开发的烃类鉴定模板。图 8 为一项合作研究中，使用氢气作载气采集的费托合成石蜡煤油 (FT-SPK) 的分离结果。尽管样品组成的显著变化可能会导致峰位置出现轻

微偏移，但 RFM 的高保留时间精度可以帮助用户准确区分不同的烃类，从而实现可靠的定量。尽管 FT-SPK 样品主要是链烷烃，但链烷烃和环烷烃区域之间仍然得到明确分离，还存在几种在称重法混合物中鉴定出的化合物（品红色圆圈）。

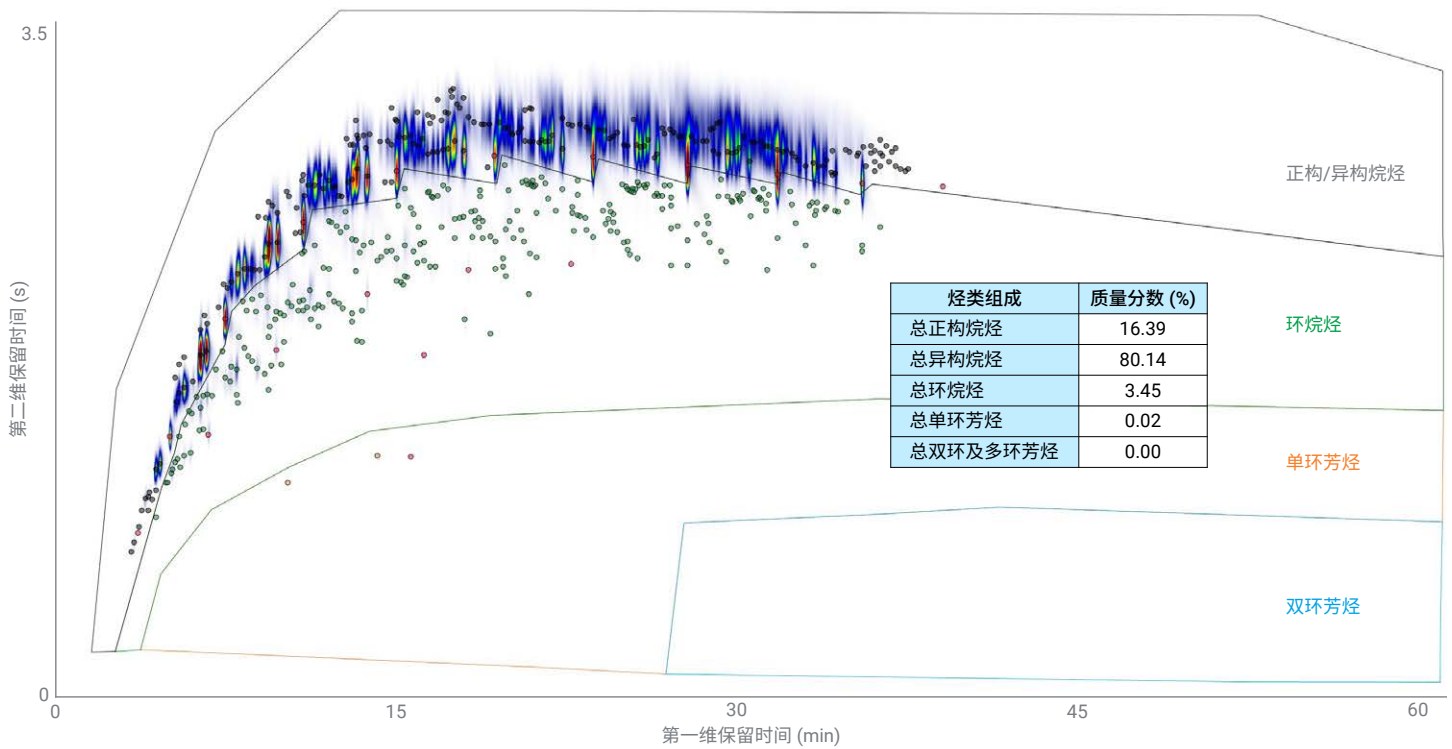


图 8. FT-SPK 样品的 GC×GC-FID 色谱图

图 9 为加氢酯和脂肪酸 (HEFA) SATF 的 GC×GC-FID 色谱图。该物质在组成上与 FT-SPK 相似，因为它几乎完全由链烷烃组成；然而，色谱图表明，该 HEFA 样品的烃类分布更偏向异构

烷烃，并主要集中在 C₁₆ 和 C₁₇ 范围内。这种精细的分析为开发新型 SATF 材料的用户提供了宝贵的工艺见解。

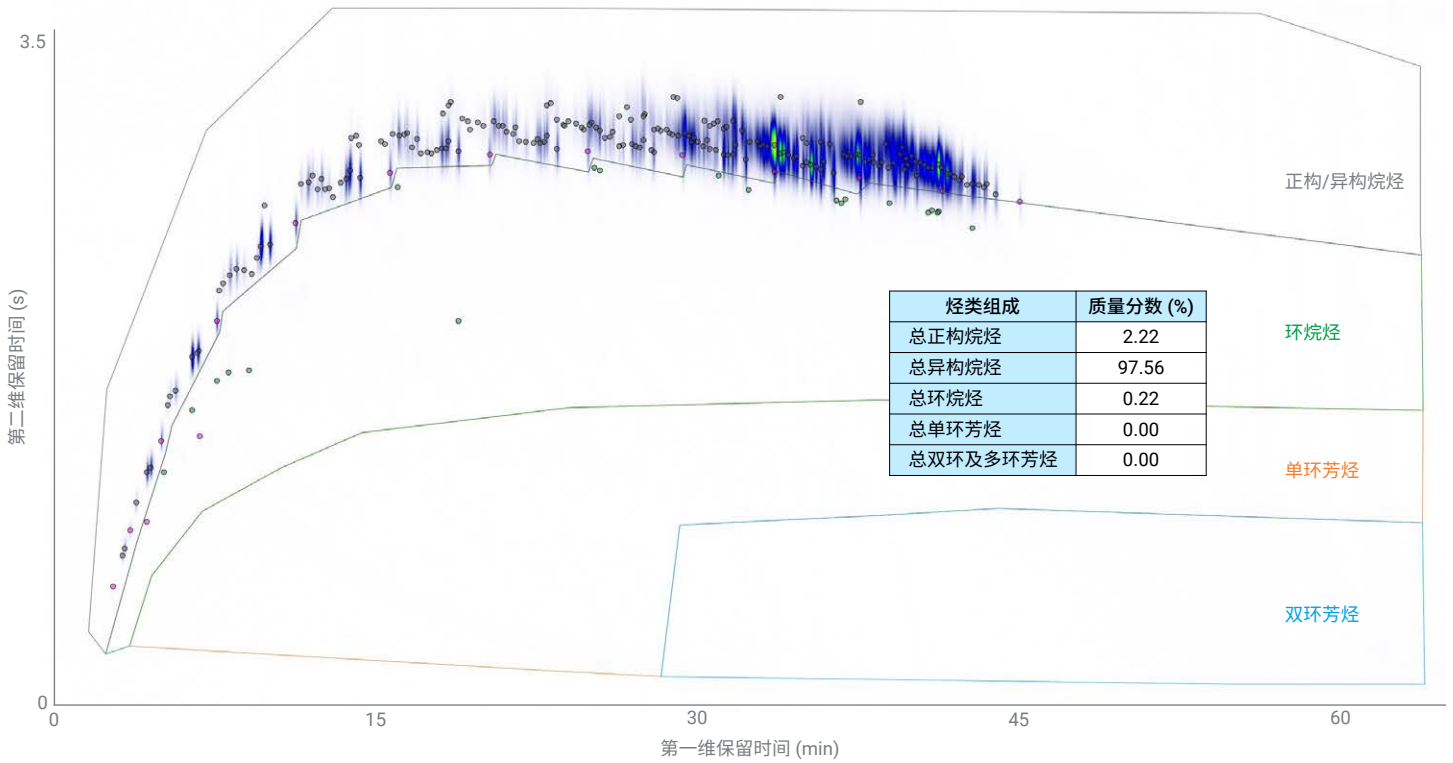


图 9. HEFA-SPK 样品的 GC×GC-FID 色谱图

NIST 1616b 煤油中硫标准品比喷气燃料参比标样略重，降低了饱和烃含量而提高了芳烃含量。使用氢气载气获得的 1616b 标准品的 GC×GC-FID 色谱图如图 10 所示。除了通过 D8396 方法获得的定量结果外，1616b 标准品的 GC×GC 色谱图与图 5 中喷气燃料参比标样的色谱图相比，烃类分布存在

细微差异。具体而言，1616b 标准品的饱和烃分布峰值集中在 nC_{12} 附近，而芳烃分布峰值位于五甲苯附近；相比之下，参比喷气燃料的饱和烃分布峰值位于 nC_{10} ，芳烃分布峰值则在正丙苯处。

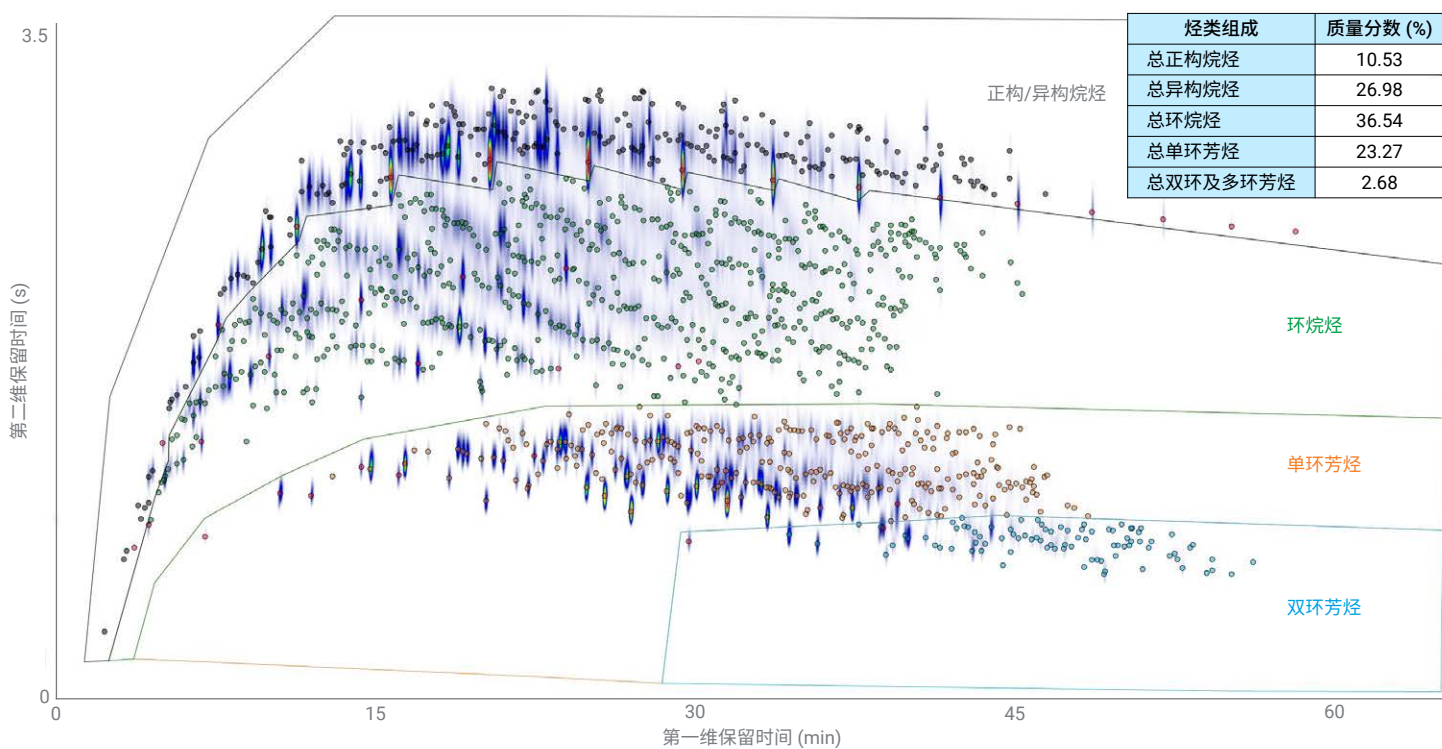


图 10. NIST 1616b 煤油中硫标准参比物质的 GC×GC-FID 色谱图

来自 LGC 的 CRMU-DEKR 样品是用于密度测试的参比物质，由甜化煤油制成，甜化煤油是一个常用于指代喷气燃料前体或混合组分的术语。甜化煤油的 GC×GC-FID 色谱图如图 11 所示，其成分与图 5 所示的喷气燃料参比标样相似。GC Image 内置多种用于比较样品数据的工具，图 12 对 DEKR 甜化煤油（红色）与 1616b 低硫煤油（蓝色）进行了并列比较。除了可

以直接目视比较之外，各个化合物峰之间的保留时间和检测器响应差异（GC Image 中的“斑块”）也会以表格形式列出，以便进行更精细的分析。比较功能还包括图 7 所示的仿射变换功能，可以用于校正并比较由于色谱柱老化而可能略有偏移的样品、数年前生成的样品数据，甚至在不同仪器上分析的样品。

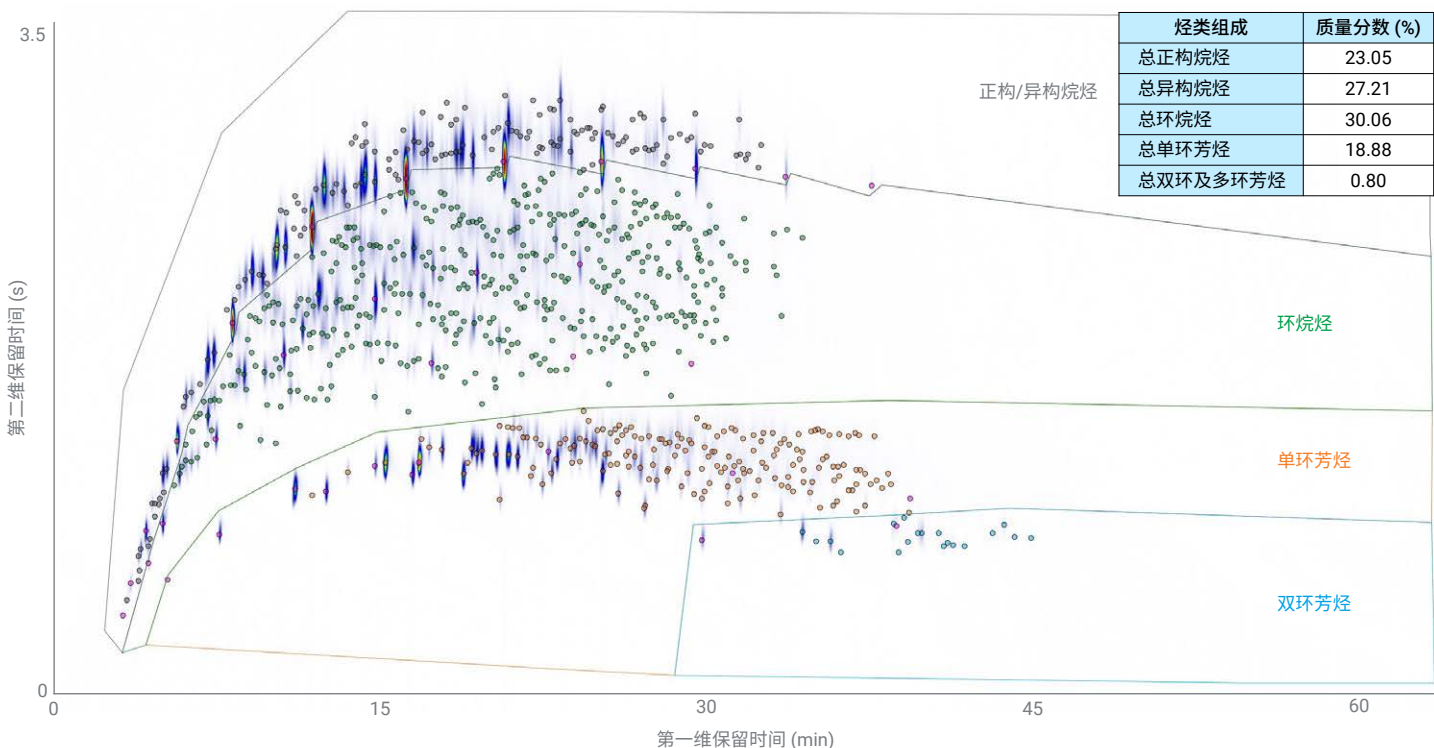


图 11. CRMU-DEKR 甜化煤油样品的 GC×GC-FID 色谱图

将方法扩展至柴油分析

尽管柴油分析不在 ASTM D8396 的范围内，但在此仪器配置下，只需将最终柱温箱温度从 230 °C 升高至 300 °C (DB-17 色谱柱的最高温度)，即可分析柴油样品。此条件下，含有 3 个和 4 个芳香环的多环芳烃物质可以从系统中洗脱，并能

分离生物柴油中的脂肪酸甲酯。图 13 所示为使用氢气载气方法，将最终柱温箱温度升高至 300 °C 后得到的生物柴油混合物分析结果。可以看到脂肪酸甲酯 (品红色标记) 位于单环芳烃区域。

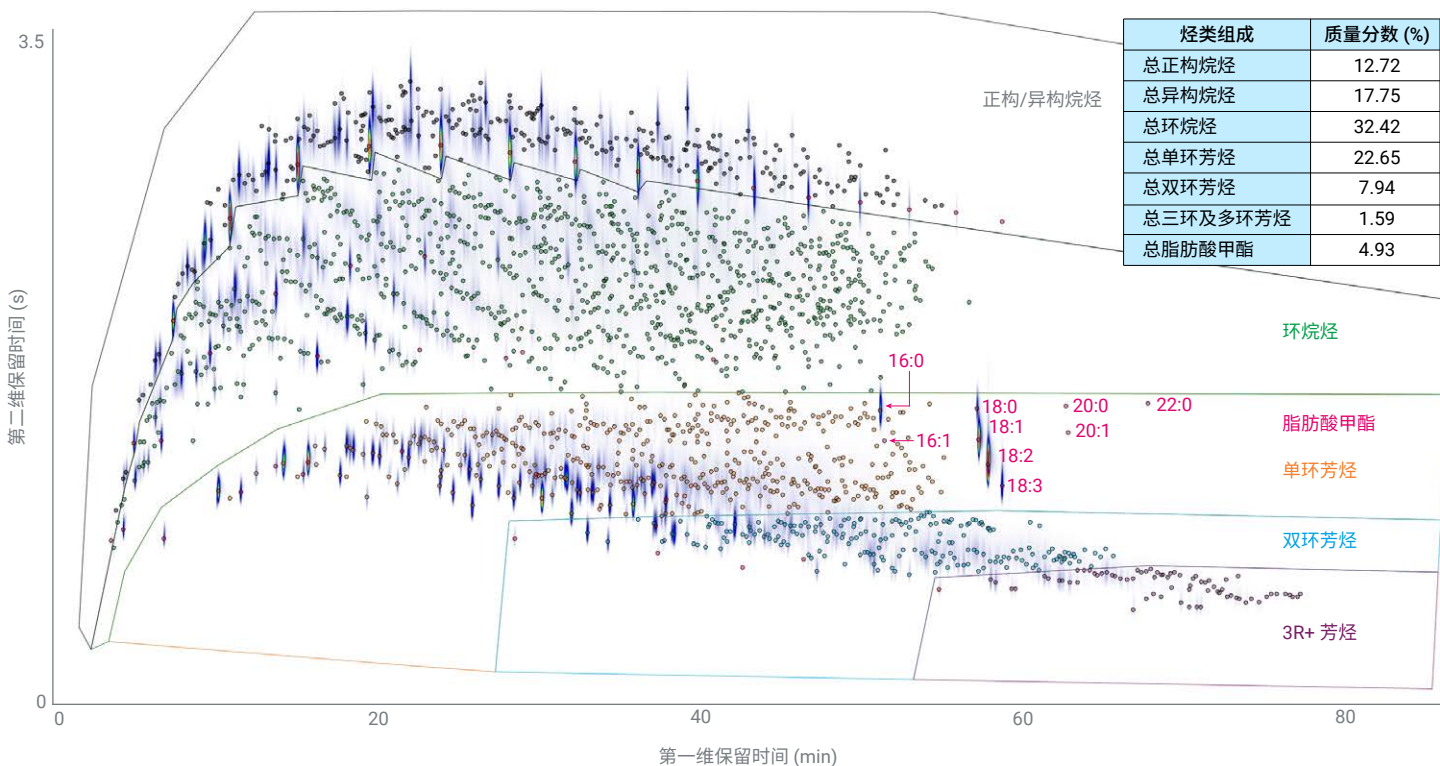


图 13. 含脂肪酸甲酯的混合柴油样品的 GCxGC 色谱图

结论

参照 ASTM D8396 方法，使用氢气和氦气作为载气，证明了配备安捷伦反向流路调制器的 Agilent 8890 气相色谱系统可以轻松实现准确、可靠的全二维气相色谱流路调制。使用 GC Image 中基于模板的鉴定方案，成功实现了标志化合物的鉴定以及不同烃类之间的分类。对传统喷气燃料、SATF（如 FT-SPK 和 HEFA-SPK）、煤油和柴油-脂肪酸甲酯混合物进行了烃类组成和定量分析。通过称重法混合物的 10 次连续重复进样进行了精密度研究，结果表明，在 0.50%–5.50% 质量分数范围内，几乎所有 42 种化合物的定量精密度 (RSD) 均小于 1.0%。安捷伦第六代 EPC 技术带来的出色保留时间重现性，结合 GC Image 先进、直观的图像转换功能，为 D8396 方法及未来其他 GC×GC 检测方法的成功应用奠定了坚实基础，确保实验室持续实现成功的分析。

致谢

我们衷心感谢 GC Image, LLC 提供的 GC Image GC×GC Edition 软件，为本研究提供了重要支持。

参考文献

1. Liu, Z.; Phillips, J. B. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-Column Thermal Modulator Interface. *J. Chromatog. Sci.* **1991**, *29*(6), 227–231. doi:10.1093/chromsci/29.6.227. ISSN 0021-9665
2. Hydrogen Safety. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/h2_safety_fsheets.pdf

查找当地的安捷伦客户中心：

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

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE-002933

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, 2024
2024 年 11 月 25 日, 中国出版
5994-7929ZHCN