

Application News

No. G295

气相色谱法

使用 Nexgen GC 进行的煤油和轻油中香豆素的快速分析

为了与轻油区分并防止逃税行为的发生，煤油和重油中都会添加香豆素 1 mg/L (ppm) 作为识别剂。虽然传统利用荧光分光光度计法进行油品中香豆素定量分析的方法已经标准化，但因其前处理步骤较为繁琐等理由，近年来研发了无需前处理，直接使用气相色谱质谱仪 (GC-MS) 对煤油和轻油中的香豆素进行分析的方法。

Nexgen GC 是一款含有两块填料不同的板式色谱柱，并可对一维色谱柱进行中心切割，通过二维色谱柱进一步分离的多维 GC 设备。通过使用 FID 检测器，Nexgen GC 已经实现了基质复杂的煤油和轻油中微量添加的香豆素的高度分离和定量分析。

S. Li, S. Masuda, T. Murata

分析条件

按表 1 所示的条件对市售的煤油、轻油以及混合物和标准样本 (甲苯中的香豆素) 进行了分析。

表 1 分析条件

气相色谱仪	: Nexgen GC
自动进样器	: AOC-20i
1st 板式柱	: PL-1 (ϕ 0.15 mm I.D. \times 15 m, df=0.60 μ m)
2nd 板式柱	: PL-WAX (ϕ 0.15 mm I.D. \times 15 m, df=0.15 μ m)
INJ 温度	: 300 $^{\circ}$ C
1st 柱温	: 60 $^{\circ}$ C (0.5 min) - 40 $^{\circ}$ C/min - 260 $^{\circ}$ C (10 min)
2nd 柱温	: 100 $^{\circ}$ C (4.5 min) - 10 $^{\circ}$ C/min - 200 $^{\circ}$ C (1 min)
界面温度	: 320 $^{\circ}$ C
载气	: He、恒线速度控制、38 cm/sec
检测器 1 (1st 柱)	: FID-2030w
检测器 2 (2nd 柱)	: FID-2030
APC 压力	: 500 kPa
中心分馏时间	: 5.10-5.35 min

通过一维 GC 进行的轻油分析

首先，我们采用一维 GC 进行了分析。图 1 为轻油的色谱图，图 2 的实线为不正轻油 (轻油: 煤油 = 50: 50) 的色谱图、虚线为香豆素标准样品的色谱图。轻油中不含香豆素，而含有煤油的不正轻油中含有微量 (Sub-ppm order) 的香豆素，但轻油中含有的大量基质干扰了其中香豆素的分析检测。

① 轻油

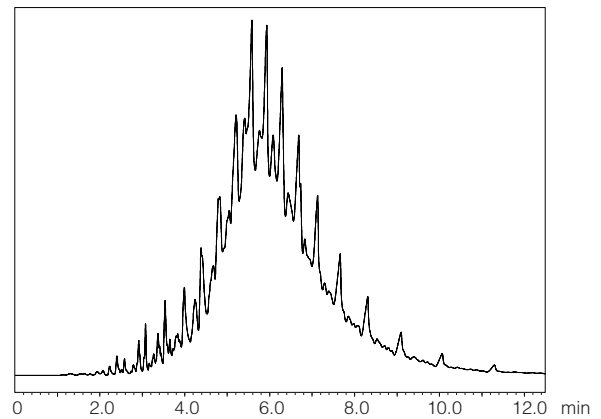


图 1 通过一维 GC 分析的轻油的色谱图

② 不正轻油

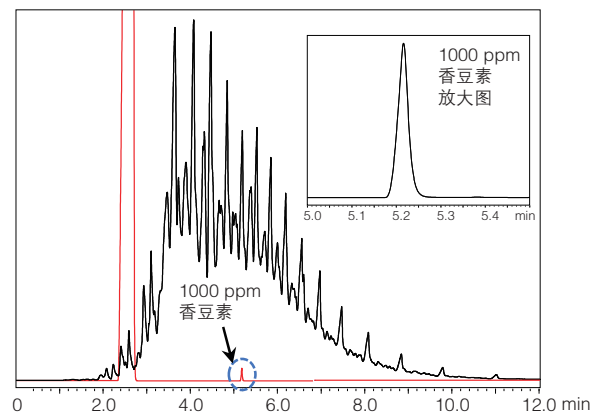


图 2 通过一维 GC 分析的色谱图
黑线: 不正轻油、红线: 1000 ppm 香豆素 (甲苯溶剂)

■通过 Nexgen GC 进行的轻油分析

Nexgen GC 的流路结构图如图 3 所示。Nexgen GC 是一种非常紧凑的多维 GC，由两块板式柱、Deans 开关、两个小型柱温箱、双 FID 组成。它能通过中心切割将 1st 柱无法分离的组分切割到 2nd 柱上，并通过 2nd 色谱柱实现进一步分离。

于是我们使用 Nexgen GC 对上述油品进行了二次分析。在 Nexgen GC 中配备的两块板式柱，其中：一维色谱柱是非极性的 OV-1 色谱柱，其最高耐受温度为 300 °C；二维色谱柱是强极性的 WAX 色谱柱，其最高耐受温度为 230 °C，两根色谱柱分装在两个独立的柱温箱中，可独立实现温控，因此可简单地实现各色谱柱分析条件的优化。首先用 OV-1 色谱柱进行分离，将其 5 分钟附近出峰的组分进行中心切割导入到第二维的 WAX 色谱柱中。然后将二维 WAX 柱所在的柱温箱温度从 100 °C 升至 200 °C，对经一维中心切割的组分进行进一步的

分离分析。另外，在二维色谱柱分离化合物期间，将一维 OV-1 色谱柱温度维持在 260 °C，Deans 开关切换为反冲模式，将剩余高沸点组分反过来经色谱柱从进样口吹出，这样一方面减少了高沸点成分的洗脱时间，另一方面减少色谱柱的污染的同时也为下一次分析做好了准备。

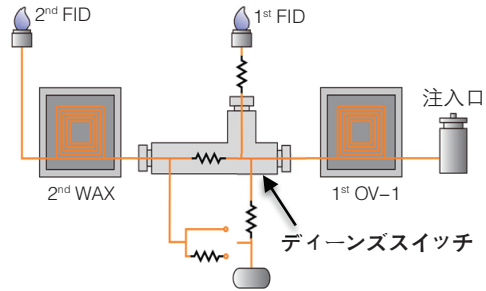
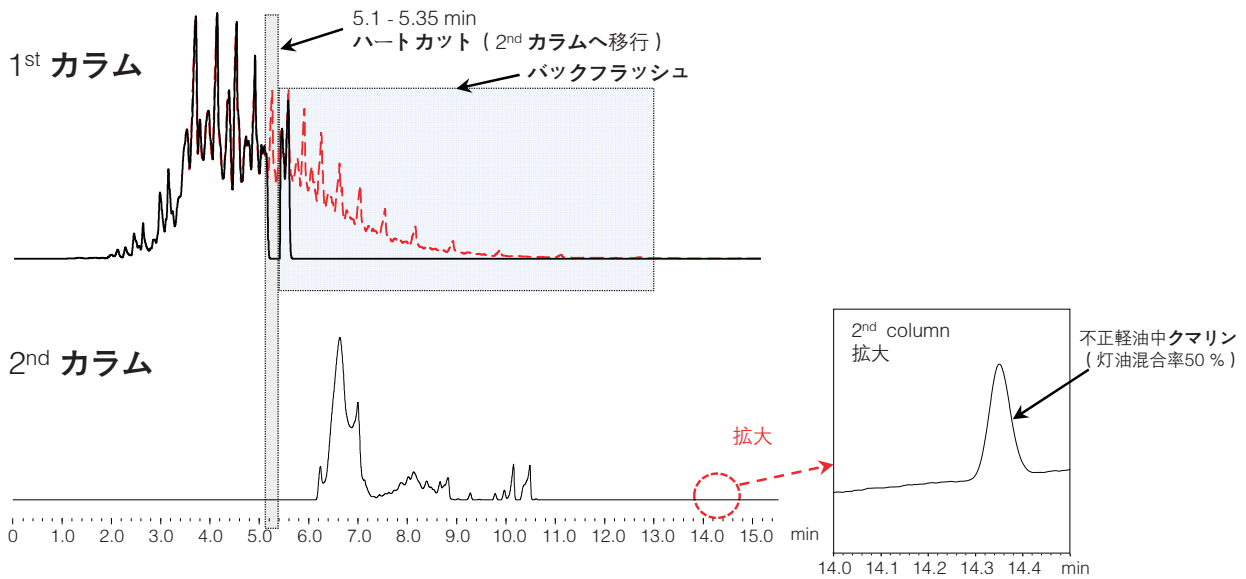


图 3 Nexgen GC 的流路结构图



通过 Nexgen GC 分析的不正轻油（轻油：煤油 = 50：50）的色谱图如图 4 所示。上段实线是由 1st 柱得到的实际色谱图。虚线模拟正常 1st 柱应该得到的色谱图（无中心切割及反吹时）。通过实现图和虚线图对比我们可以知道，1st 柱上 5.1-5.35 min 的组分被切割到了 2nd 柱，而 5.5 min 以后的高沸点组分则通过反吹的方式通过 1st 柱从进样口吹出。切割完成后，2nd 柱得到的色谱图如下段所示。虽然 6~10 分钟附近出现了轻油基质的峰，但香豆素的色谱峰的出峰时间在 14 min 附近，能够和基质峰完全分离并进行定量分析。

JPI-5S-71-2010 石油制品 - 香豆素的获取方法 - 荧光光度法香豆素的简易测定法中要求“识别煤油混入率是否有超过 5%”。我们制备了轻油：煤油 = 90：10 的样品，通过本系统进行测量，得到了如图 5 所示的色谱图，其 S/N 比为 10.6，

计算可得该方法的检测限 (S/N=3) 的煤油混入率为 3.5%，满足测定方法的要求。以往为了满足检测的灵敏度要求，在使用 GC 进行的煤油和轻油中香豆素分析时，常常会使用 MS 作为检测器，而不是常规的气相 FID 检测器。本方法与常规分光光度法相比，无需对样品进行前处理，且只用 15min 的分析检测时间，使用传统、廉价的气相 FID 检测器就能满足法规要求的香豆素的检测灵敏度，适用于快速分析煤油和轻油中的香豆素。

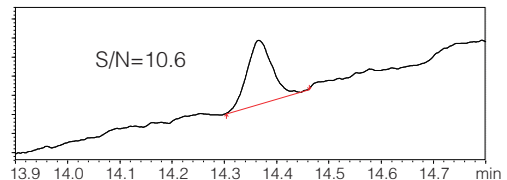


图 5 通过 Nexgen GC 分析的不正轻油（轻油：煤油 = 90：10）的色谱图



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2017 年 8 月