

# 高效液相色谱法测定柴油中芳烃含量

LC-371

**摘要：** 本文建立了高效液相色谱测定柴油中芳烃含量的方法。选择氨基柱，以正庚烷为流动相，辅以反冲技术将样品分离成非芳烃、单环芳烃、双环芳烃和三环 + 芳烃等组分，采用示差折光检测器进行检测。实验结果表明，不同芳烃类化合物的保留时间和峰面积 RSD 分别在 0.02%~0.11% 和 0.10%~0.66% 之间，仪器精密度良好。以邻二甲苯、1- 甲基萘和菲作为不同芳烃的标准物质，所得校准曲线的相关系数在 0.9999 以上。该方法可以应用于柴油样品中芳烃含量的测定，能够很好的满足柴油芳烃的检测要求。

**关键词：** 液相色谱仪 柴油 芳烃

## 技术特点：

- ❖ 使用氨基柱，辅以反冲技术实现了非芳烃、单环芳烃、双环芳烃和三环 + 芳烃等组分的有效分离。
- ❖ 满足石化行业标准《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》要求。

柴油是石油炼制工业中的重要产品之一，柴油中的芳烃类物质，尤其是多环芳烃含量，不仅会直接影响柴油十六烷值，进而影响燃烧性能，使尾气中的氮氧化物和固体颗粒物排放量增加，污染环境，还会致癌。

为控制环境污染，提高柴油品质，许多国家和地区先后将芳烃含量列入柴油产品的质量指标，并对其做了较严格的限制。例如，美国国家环境保护局早在 2005 年就规定柴油中的芳烃要小于 10%，而我国在国家

标准 GB 19147-2016《车用柴油》中规定，多环芳烃含量不得大于 11%。

目前测定柴油中芳烃含量的方法主要有超临界流体色谱法、色谱 - 质谱联用法、高效液相色谱 - 示差折光检测器法 (HPLC-RID) 等。本文参照石化行业标准《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》，建立了最佳测定条件，对柴油中的单环芳烃、双环芳烃和三环 + 芳烃等组分进行含量分析。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LC-40 液相色谱仪，配置信息如下：

系统控制器：	SCL-40	自动进样器：	SIL-40C XR
流动相输液泵：	LC-40D XR×2	脱气机：	DGU-405
柱温箱：	CTO-40S	切换阀：	2 位 6 通阀 FCV-0206H3
检测器：	RID-20A	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.97SP1

### 1.2 分析条件

色谱柱：	ZORBAX NH2 (250 mm × 4.6 mm I.D., 5 μm)	流速：	1.0 mL/min
流动相：	正庚烷	进样体积：	10 μL
柱温：	35°C		
洗脱方式：	等度洗脱，时间程序见表 1		

表 1 时间程序

时间 (min)	单元	处理命令	值
8.88	柱温箱	Valve position	0
22.00	柱温箱	Valve position	1
25.00	控制器	stop	

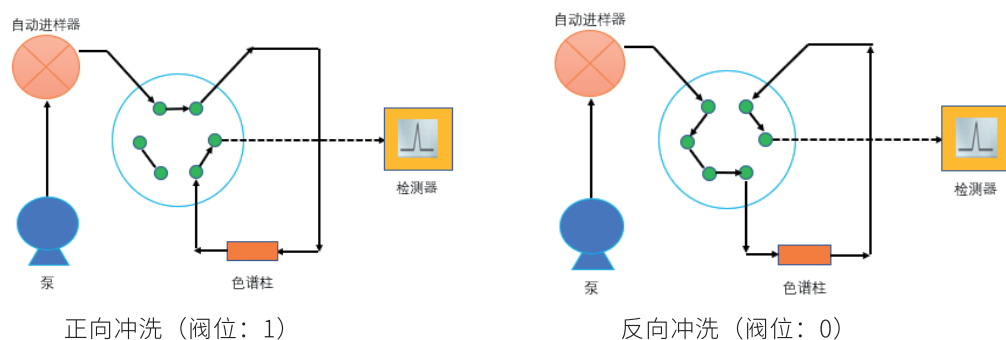


图1 流路连接示意图

### 1.3 标准溶液

系统性能验证标准溶液 (SPS) 以及标准溶液均购买自石油化工科学研究院。

### 1.4 样品

柴油参考样购买自石油化工科学研究院，直接上机分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 反冲时间的确定

在预定的时间内，双环芳烃流出以后，对色谱柱进行反方向洗脱（见图1），把三环 + 芳烃洗脱成一个尖锐的窄峰，因此必须确定反方向洗脱时间。在选定的色谱条件下进行 SPS 实验，如图2所示，其中环己烷和邻二甲苯的分辨率满足标准方法要求。根据二苯并噻吩和 9-甲基蒽的保留时间，用如下公式计算反冲时间 B，s：

$$B = t_A + 0.4(t_B - t_A)$$

式中： $t_A$ ——二苯并噻吩的保留时间，s； $t_B$ ——9-甲基蒽的保留时间，s。

反冲时间 B 可影响目标物结果，当选取的 B 值大于计算值时，会有部分三环 + 芳烃切割到双环芳烃范围内，使双环芳烃的结果大于三环 + 芳烃；当选取的 B 值小于计算值时，则测得的双环芳烃的结果小于三环 + 芳烃。

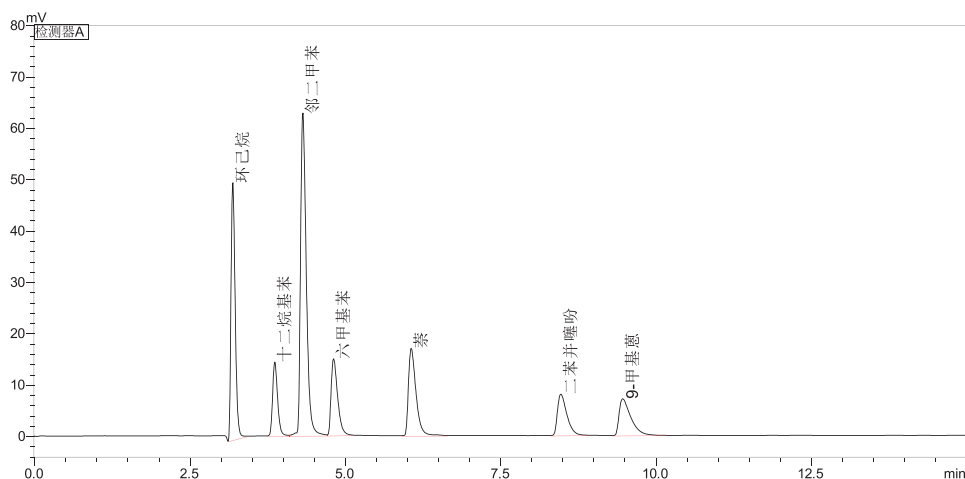


图2 SPS 的典型图谱

### 2.2 精密度考察

对系统性能验证标准溶液 (SPS) 连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 2 所示。结果显示：各化合物的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.02%~0.11% 和 0.10%~0.66% 之间，仪器精密度良好。

表 2 系统精密度测试结果

No.	样品名称	RSD%(n=6)	
		R.T.	Area
1	环己烷	0.03	0.66
2	十二烷基苯	0.02	0.13
3	邻二甲苯	0.02	0.10
4	六甲基苯	0.04	0.24
5	萘	0.04	0.32
6	二苯并噻吩	0.08	0.41
7	9- 甲基蒽	0.11	0.62

### 2.3 校准曲线

以邻二甲苯、1- 甲基萘和菲为不同芳烃的标准物质，配制不同浓度的混合标准工作液。按上述分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线，如图 3、图 4 和图 5 所示。所得校准曲线线性关系良好，线性方程、相关系数、检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 见表 3。

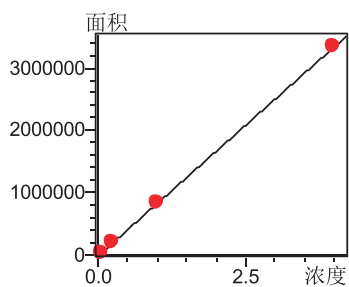


图 3 邻二甲苯的校准曲线图

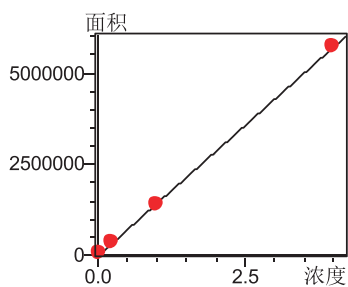


图 4 1- 甲基萘的校准曲线图

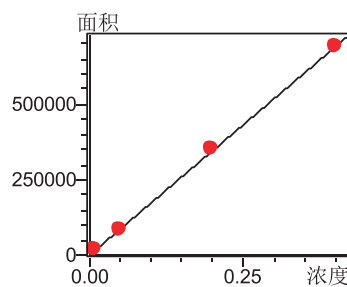


图 5 菲的校准曲线

表 3 校准曲线参数和检出限及定量限信息

名称	校准曲线	相关系数 R	LOD (mg/100 mL)	LOQ (mg/100 mL)
邻二甲苯	$Y = (832938)X - (3690.09)$	0.9999	3.21	9.72
1- 甲基萘	$Y = (1.43061e+006)X - (12504.5)$	0.9999	3.17	9.60
菲	$Y = (1.72007e+006)X + (2005.85)$	0.9999	3.31	10.0

### 2.4 柴油样品分析

对柴油参考样进行分析，分析结果如表 4 所示。柴油样品中有不同含量的多环芳烃，但均未超过国家最新标准规定的 11%。

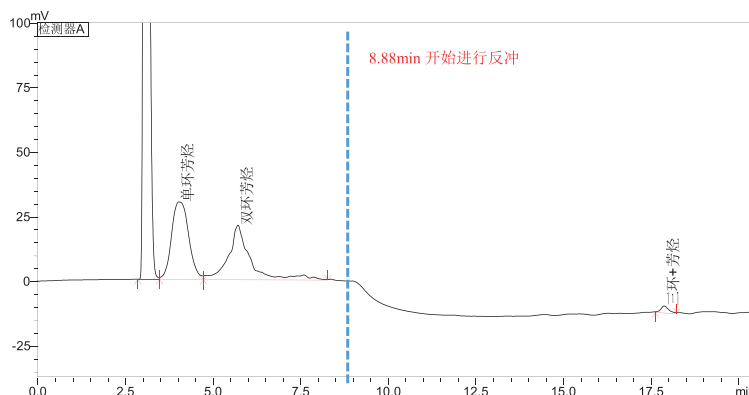


图 6 柴油样品色谱图

表 4 柴油样品分析结果

芳烃类型	分析结果 % (质量分数)	
	柴油 I	柴油 II
单环芳烃	12.52	12.24
双环芳烃	6.18	6.02
三环 + 芳烃	0.15	0.13
多环芳烃	6.33	6.15
总芳烃	18.85	18.39

## ■ 结论

本文使用岛津 LC-40 高效液相色谱系统建立了测定柴油中芳烃含量的方法。选择氨基柱做色谱柱，正庚烷为流动相，确定最佳测定条件，对柴油中的单环芳烃、双环芳烃和三环 + 芳烃等组分进行含量分析。结果表明，该方法简便、快速，并且具有良好的重复性和准确性，可应用于柴油中芳烃含量的分析。

岛津应用云

