

# 高效液相色谱法测定柴油中芳烃含量

LC-166

**摘要：**建立了高效液相色谱测定柴油中芳烃含量的方法。选择氨基柱做色谱柱，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定性和定量分析。结果表明，不同烃类化合物的保留时间和峰面积相对标准偏差分别在 0.05%~0.08% 和 0.12%~0.71% 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。该方法已成功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：**高效液相色谱 柴油 芳烃含量

柴油是石油炼制工业中的重要产品之一，柴油中的芳烃含量直接影响柴油十六烷值，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，会对大气污染产生不同程度的影响。因此，在改善柴油其他质量指标的同时，许多国家和地区也将芳烃含量列入柴油产品的质量控制指标，并对其做了较严格的限制。美国环保局早在 2005 年就规定柴油中的芳烃要小于 10%，而我国在国家标准 GB19147-2016《车用柴油》中规定，多环芳烃含量不大于 11%。

目前测定柴油中芳烃含量的方法比较多，主要有荧

光指示剂色谱法、色谱-质谱联用法、高效液相色谱-示差折光检测器法 (HPLC-RID) 和超临界流体色谱法等，以上方法各有优缺点。HPLC-RID 法虽然由于芳烃组分的校正因子问题对测定结果有一定的影响，但该方法简便、快速，并且具有良好的重复性和准确性。因此，已被制定成石化行业标准 SH/T0806-2008，并在新的柴油国家标准中被引用成常规检测方法。本文采用上述标准方法，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。

## 实验部分

### 1.1 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20A 系统。具体配置为 LC-20AT( 输液泵 )，DGU-20A<sub>3R</sub>( 在线脱气机 )，SIL-20A( 自动进样器 )，CTO-20A( 柱温箱 )，RID-20A( 示差折光检测器 )，CBM-20A lite( 系统控制器 ) 和 LabSolutions Ver.5.87 SP1( 色谱工作站 )

### 1.2 色谱条件

流动相：正庚烷

流速：1.0 mL/min

色谱柱：SpherisorbNH<sub>2</sub>, 4.6 mm I.D.  
×250 mm L., 5 μm

进样体积：10 μL

柱温：35℃

洗脱方式：等度洗脱

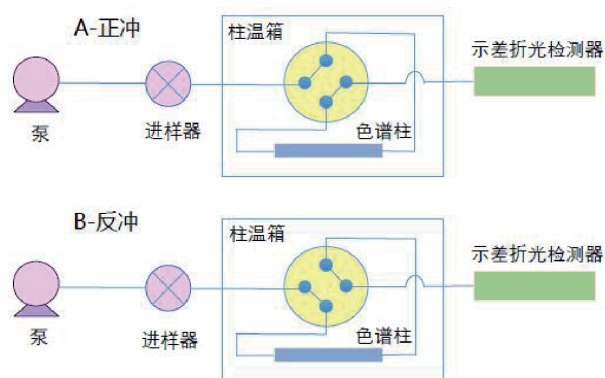


图1 液相色谱流路示意图

### 1.3 标准溶液配制

系统性能验证标准溶液 (SPS): 称量 1.0 g±0.1 g 环己烷、0.5 g±0.05 g 邻二甲苯、0.05 g±0.005 g 二苯并噻吩、0.05 g±0.005 g 9- 甲基蒽, 置于 100 mL 容量瓶中, 用正庚烷稀释至刻度。在加入正庚烷前, 确保二苯并噻吩、9- 甲基蒽溶于环己烷和邻二甲苯中。

标准溶液: 称量标准物质 (准确到 0.0001 g), 置于 100 mL 容量瓶中, 用正庚烷稀释至刻度, 分别配制不同浓度的标准溶液 A、B、C 和 D, 使得环己烷的浓度分别为 5.0、2.0、0.5、0.1 g/100 mL; 邻二甲苯的浓度分别为 4.0、1.0、0.25、0.05 g/100 mL; 1- 甲基萘的浓度分别为 4.0、1.0、0.25、0.02 g/100 mL; 菲的浓度分别为 0.4、0.2、0.05、0.01 g/100 mL。

### 1.4 样品前处理方法

称量 0.9 g~1.1 g (准确到 0.001 g) 样品, 置于 10 mL 容量瓶中, 用正庚烷稀释至刻度。用力摇动, 使样品溶液混合均匀后, 放置 10 min, 如果有必要, 过滤除去样品溶液中的颗粒物。有些样品中的芳烃浓度超出工作曲线范围, 要根据情况配制更浓 (如 2 g/10 mL) 或者更稀 (如 0.5 g/10 mL) 的样品溶液, 再上机分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 色谱柱的选择

色谱柱是色谱分离的核心, 一般根据样品中分析物的结构和特性选择合适的色谱柱。柴油中的烷烃属于非极性物质, 芳烃属于弱极性物质。理论上来说, 使用正相和反相色谱都是可行的, 但考虑到柴油样品需要使用正庚烷溶解, 且正庚烷作为流动相, 因此对应的色谱柱应该是极性柱, 氨基柱和硅胶柱均可以使用, 本文只对氨基柱进行了考察。另外, 为延长柱子使用寿命, 可在氨基柱前连接保护柱, 减少污染, 有效地保护分析柱。

### 2.2 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。

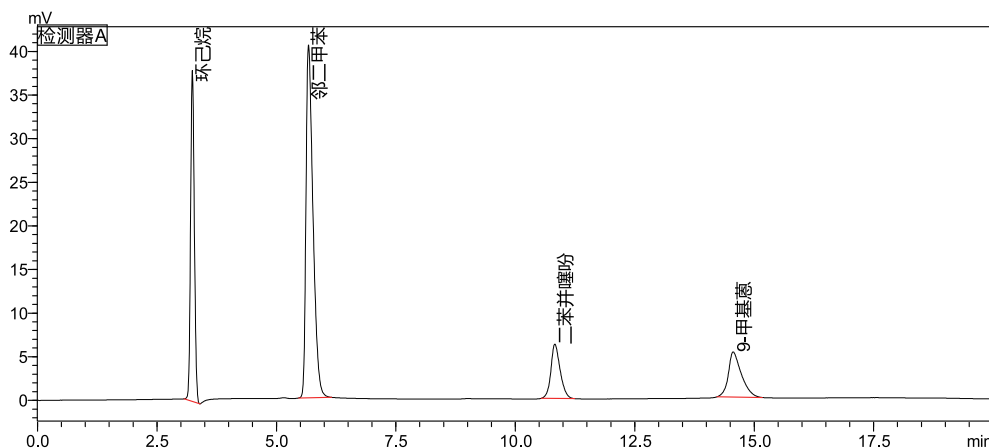


图2 SPS的典型图谱

### 2.3 系统精密度测试

对系统性能验证标准溶液 (SPS) 连续测定 5 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 1 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 0.05%~0.08% 和 0.12%~0.71% 之间, 仪器精密度良好。

表1 系统精密度测试结果

No.	样品名称	RSD% (n=5)	
		R.T.	Area
1	环己烷	0.05	0.21
2	邻二甲苯	0.06	0.12
3	二苯并噻吩	0.06	0.42
4	9-甲基蒽	0.08	0.71

### 2.4 校准曲线的绘制

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 4、图 5 和图 6 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 2。

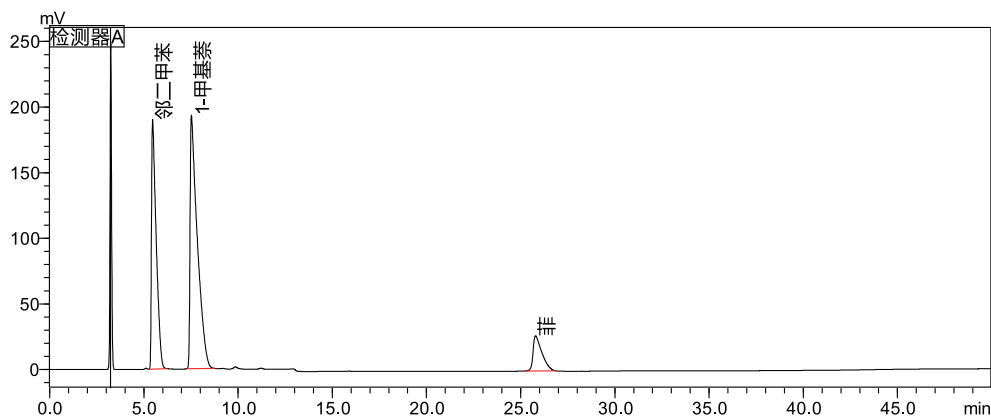


图3 标准溶液A色谱图

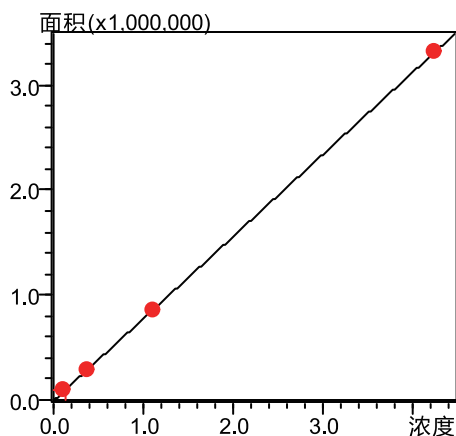


图4 邻二甲苯的校准曲线

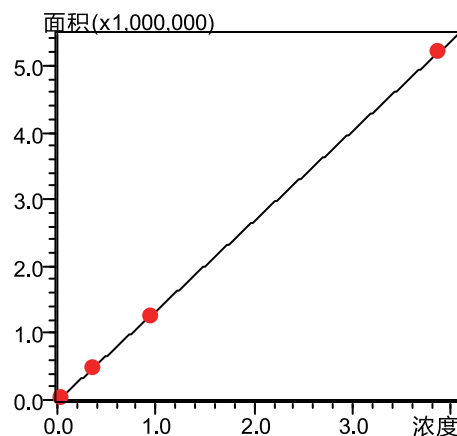


图5 1-甲基萘的校准曲线

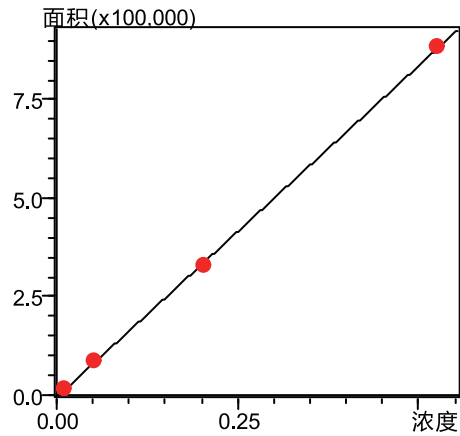


图6 菲的校准曲线

表2 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	$Y = (781516)X + (-6461.42)$	0.9999	2.16	6.48
1-甲基萘	$Y = (1.34644e+006)X + (-13076.5)$	0.9999	2.00	6.00
菲	$Y = (1.68235e+006)X + (-5604.56)$	0.9999	2.89	8.67

### 2.5 重复性考察

称取 1.069 g 柴油样品，按照 1.4 方法制备样品溶液上机测试，色谱图见图 7。对该柴油样品重复测定 2 次，计算测定结果见表 3。通过表 3 的数据分析，可以看出两次柴油样品测定结果满足标准中的重复测定要求。

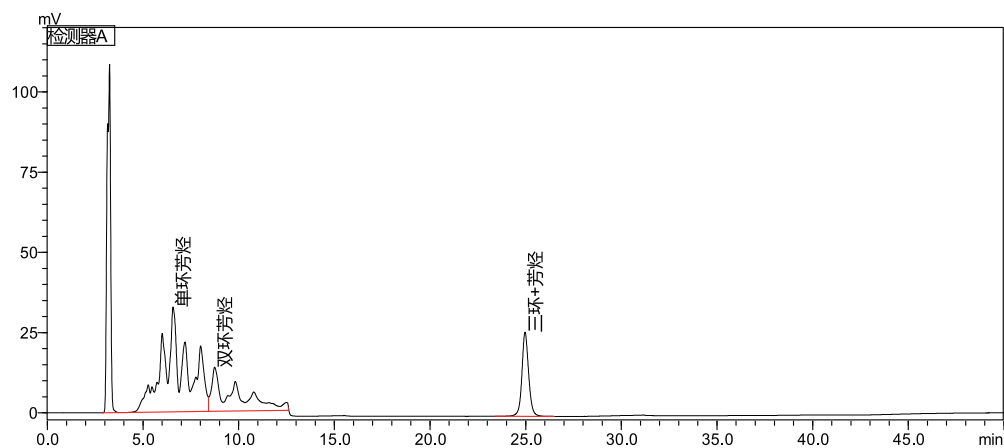


图7 柴油样品色谱图

表3 重复性考察结果

芳烃类型	测定结果 % (质量分数)			
	I	II	平均值	误差
单环芳烃	23.6	23.5	23.5	0.1
双环芳烃	3.3	3.6	3.4	0.3
三环+芳烃	1.7	1.8	1.8	0.1
多环芳烃	5.0	5.4	5.2	0.4
总芳烃	28.6	28.9	28.7	0.3

## 2.6 柴油样品分析

将本方法应用于不同柴油样品中芳烃含量的分析，分析结果如表 4 所示。每种柴油均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%。

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	23.6	30.9
双环芳烃	3.3	5.9
三环+芳烃	1.7	3.6
多环芳烃	5.0	9.5
总芳烃	28.6	40.4

## 结论

使用岛津 Prominence LC-20A 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。