

Определение содержания ароматических соединений в дизельном топливе в соответствии с методом ASTM D5186

Усовершенствование аналитической системы СФХ Agilent 1260 Infinity с помощью пламенно-ионизационного детектора

Методическая информация

Энергетика и химическая промышленность

Авторы

Мартина Нолл-Борхерс
(Martina Noll-Borchers),
Тимо Хельшер (Timo Hölscher)
SIM Scientific Instruments
Manufacturer GmbH
Оберхаузен, Германия



Эдгар Негеле (Edgar Naegele),
Маркус Бекер (Markus Becker)
Agilent Technologies, Inc.
Вальдброн, Германия

Краткое содержание

В данной методической информации описывается метод определения содержания ароматических соединений в дизельном топливе с помощью аналитической системы СФХ Agilent 1260 Infinity с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) SIM. Разработанная система пламенно-ионизационного детектирования SIM в сочетании с указанной системой СФХ соответствует всем требованиям стандартного метода ASTM D5186 в отношении детектирования, таким как точность и линейность отклика. Это сочетание позволяет получить решение, представляющее собой экономичную и быструю альтернативу существующим методам нормально-фазовой ВЭЖХ D1319 и D2425.



Agilent Technologies

Введение

Компания SIM Scientific Instruments Manufacturer GmbH (Оберхаузен, Германия) разработала пламенно-ионизационный детектор (ПИД) для использования с аналитической системой СФХ Agilent 1260 Infinity.

Такое сочетание расширяет диапазон применения, например позволяет выполнять требования в отношении анализа нефтехимической продукции, описанные в методе ASTM D5186.

Управление ПИД может осуществляться посредством программного обеспечения Agilent OpenLAB CDS (ChemStation Edition) с соответствующими электронными компонентами и программным модулем ПИД. При разработке данного ПИД особое внимание уделялось точности и линейности отклика детектора, а также возможности интеграции с аналитической системой СФХ Agilent 1260 Infinity.

Исходной целью разработки было определение содержания ароматических соединений в дизельных топливах в соответствии с методом ASTM D5186. Такой подход заключался в том, чтобы производительность системы можно было верифицировать в соответствии с требованиями этого метода испытаний. Это позволяет разделять моноциклические и полициклические ароматические соединения в пробах топлива, используя ПИД. Необходимо было преодолеть проблему с загрязнением регулятора обратного давления (РОД) тугоплавкими соединениями, такими как нафталин. Эту задачу удалось решить путем непрерывной промывки РОД гексаном с помощью канала Б бинарного насоса.

Дизельные моторные и авиационные турбинные топлива содержат неароматические, моно- и полиароматические углеводороды. Наилучшая производительность и максимальный срок службы двигателя возможны только тогда, когда количество ароматических соединений в топливе минимальное. Содержание ароматических углеводородов может повлиять на цетановое число топлива и привести к выбросу продуктов неполного сгорания. В связи с этим существуют различные нормативные требования для защиты окружающей среды и здоровья населения, например требования, разработанные Агентством США по охране окружающей среды (USEPA) и Калифорнийским советом по ресурсам атмосферы (CARB), а также саморегулирование перегонных цехов в отношении технологических процессов и контроля качества.

Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM) опубликовало метод испытаний D5186 для определения содержания ароматических соединений и полициклических ароматических углеводородов в дизельных моторных и авиационных турбинных топливах с помощью сверхкритической флюидной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Данный метод испытаний имеет явные преимущества в сравнении с методами D1319 и D2425, поскольку он:

- имеет расширенную область применения;
- по данным статистики демонстрирует точность на уровне других методов или выше;
- не зависит от цвета топлива;
- более экономичен и не занимает много времени.

Данный метод применим к пробам с общим содержанием ароматических соединений в диапазоне от 1 до 75% масс. и полиароматических соединений в диапазоне от 0,5 до 50% масс.¹⁻³.

Экспериментальная часть

Реактивы и растворы

Пробы и стандарты были подготовлены в соответствии с опубликованными в методе ASTM методическими указаниями.

Газы ПИД	Водород, воздух и азот (в качестве подпиточного газа)
Растворитель	Углекислый газ (степень чистоты > 99,995%, сжатый в баллоне без устройства прямого ввода твердых образцов, в соответствии со спецификациями модуля СФХ)
Раствор для промывки регулятора обратного давления	Гексан (не используется в качестве модификатора! Подается по каналу Б бинарного насоса)
Проверочная смесь	Смесь для количественной оценки, приготовленная в соответствии с разделом 7.6 метода ASTM из чистых химических веществ (от компании Sigma Aldrich), имеет следующий состав (приблизительные значения): 75% масс. гексадекана ($n-C_{16}$) 20% масс. толуола (Т) 3% масс. тетралина (1,2,3,4-тетрагидронафталин, THN) 2% масс. нафталина (N)
Проба дизельного топлива для проверки линейности	Проба дизельного топлива, содержание ароматических соединений 21,8% (по результатам анализа, проведенного производителем)

Оборудование

Использовали аналитическую систему СФХ Agilent 1260 Infinity следующей конфигурации:

- блок управления СФХ Agilent 1260 Infinity;
- бинарный насос СФХ Agilent 1260 Infinity;
- термостат колонок Agilent 1260 Infinity;
- устройство для ввода пробы ЖХ HTC PAL (ширина 50 см) от компании CTC Analytics, модифицированное 4-портовым краном (внутренняя петля 0,5 мкл) и системой динамической загрузки пробы и промывки (DLW);
- пламенно-ионизационный детектор SIM.

Полный комплекс можно заказать в компании SIM Scientific Instruments Manufacturer GmbH, (Оберхаузен, Германия).

Аналитическая колонка

YMC-PACK-SIL_06, 250 × 4,5 мм, S-6 nm, 5 мкм (YMC America, Inc., Аллентаун, штат Пенсильвания, США) или Agilent ZORBAX RX-SIL, 4,6 × 250 мм, 5 мкм (кат. № 880975-901)

Ограничитель

PEEKsil, внутр. диам. 100 мкм, 20 см (для линии, которая промывается гексаном)

Программное обеспечение

Agilent OpenLAB CDS (ChemStation Edition), версия С.01.05

Конфигурация СФХ-ПИД

Выход колонки соединен с верхней частью Т-образного разветвителя ПИД (рис 1). Для промывки РОД по каналу Б бинарного насоса непрерывно прокачивается гексан. Между головкой насоса Б и нижней частью Т-образного разветвителя ПИД встроен ограничивающий капилляр, который поддерживает постоянное обратное давление и обеспечивает непрерывную работу системы (рис 1).

Метод ЖХ

Бинарный насос СФХ Agilent 1260 Infinity

Растворитель А	CO ₂ (предварительно сжатый), 99,995%
Растворитель Б	Гексан, 0,5%, используется исключительно для промывки регулятора обратного давления (РОД), а не как растворитель. В зависимости от состава пробы, периодически может требоваться промывка РОД большим количеством гексана (например, установка для растворителя Б значения 50% в программном обеспечении).

Скорость потока 1,8 мл/мин

Термостат колонок Agilent 1260 Infinity

Температура колонки 25 °С

Устройство для ввода пробы ЖХ HTC PAL

Объем ввода 0,5 мкл

Цикл ввода	Предв. очистка растворителем 1 (гексан)	1
	Предв. очистка пробой	1
	Скорость наполнения (мкл/с)	10
	Число ходов наполнения	3
	Ввод в	ЖХ Vlv1
	Скорость ввода (мкл/с)	5
	Задержка до ввода	500 мс
	Задержка после ввода	500 мс
	Последующая очистка растворителем 1 (гексан)	2
	Очистка крана растворителем 1	1
	(все остальные параметры, не указанные в данном перечне, имеют значение 0)	

ПИД

Температура 300 °С

Газы

Водород (H₂) 50 мл/мин

Воздух 500 мл/мин

Подпиточный газ (N₂) 50 мл/мин

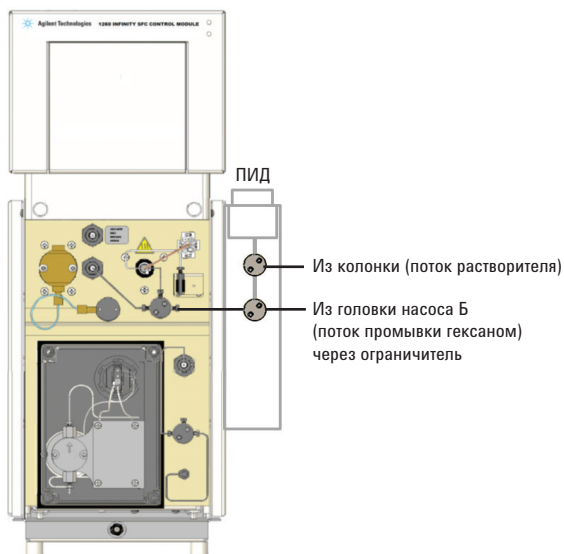


Рис. 1. Соединение модуля СФХ-ПИД с прибором ЖХ

Результаты и обсуждение

Далее продемонстрировано соответствие требованиям к рабочим характеристикам системы, которые приведены в разделе 8.2 метода испытаний ASTM. Интегрирование площадей хроматограммы проводится в соответствии со специальной проверочной смесью гексадекана, толуола, тетрагидронафталина (ТНН) и нафталина (N). Массовая доля (%) каждой из этих групп в топливе рассчитывается путем нормализации площади.

Чувствительность ПИД

Согласно методу ASTM, сначала необходимо убедиться, что уровень чувствительности ПИД достаточен для обнаружения 0,1% масс. толуола в гексадекане (см. метод ASTM, раздел 6.1). Из рис. 2 видно, что данный ПИД превосходит требуемые показатели.

В соответствии с разделом 7.6 метода ASTM для определения большинства критериев приемлемости метода, таких как разрешение, воспроизводимость времени удерживания и точность отклика детектора, используется специальная проверочная смесь. С ее помощью также определяют интеграционные метки для группировки и интегрирования проб топлива сложного состава.

Разрешение

На рис. 3 показано разрешение между неароматическими (гексадекан) и моноароматическими (толуол) соединениями, которое называется R_{NM} . В соответствии с ASTM D5186 значение R_{NM} должно быть не менее 4; в данном эксперименте это значение составило 10. Кроме того, разрешение между моноциклическими (тетралин) и полициклическими (нафталин) ароматическими углеводородами, называемое R_{MD} , в два раза превосходит требуемые показатели (см. метод ASTM, раздел 8.2.1).

Воспроизводимость времен удерживания

Воспроизводимость времен удерживания также определяется с помощью проверочной смеси. Для пиков гексадекана и толуола значение относительного стандартного отклонения (ОСО) не должно превышать 0,5%. Это важно, поскольку интеграционные метки для дизельных проб определяются, исходя из результатов анализа этой проверочной смеси.

На рис. 4 продемонстрировано наложение пяти хроматограмм друг на друга, а также соотношение площадей с соответствующими дизельными фракциями. AN = площадь неароматических соединений, AM = площадь моноароматических соединений, AP = площадь полиароматических соединений)

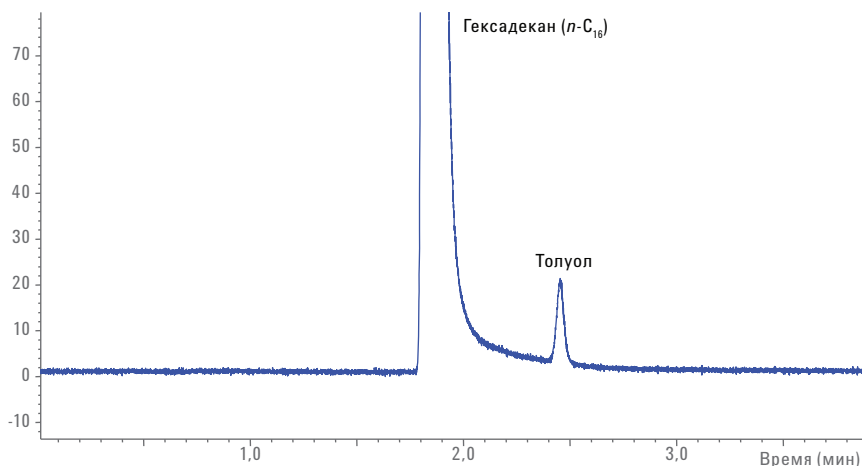


Рис. 2. Часть хроматограммы раствора с 0,1% масс. толуола в гексадекане ($n-C_{16}$)

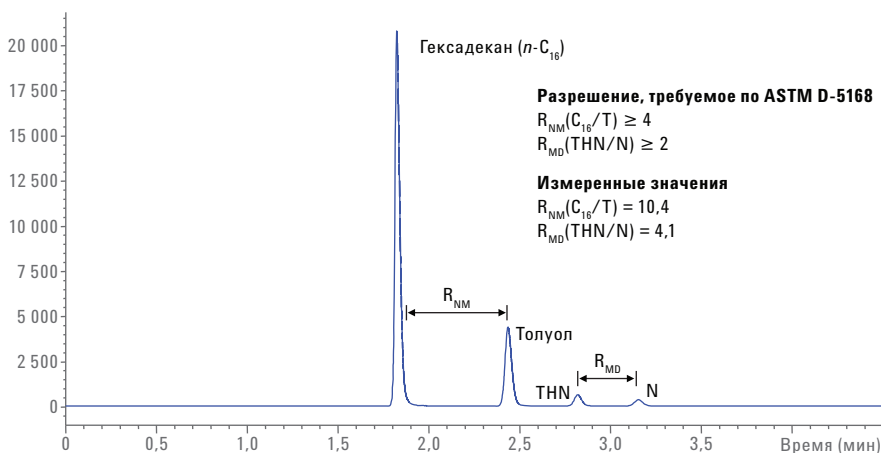


Рис. 3. Определение значений разрешения для RNM (гексадекан к толуолу) и RMD (ТНН к N) с использованием проверочной смеси

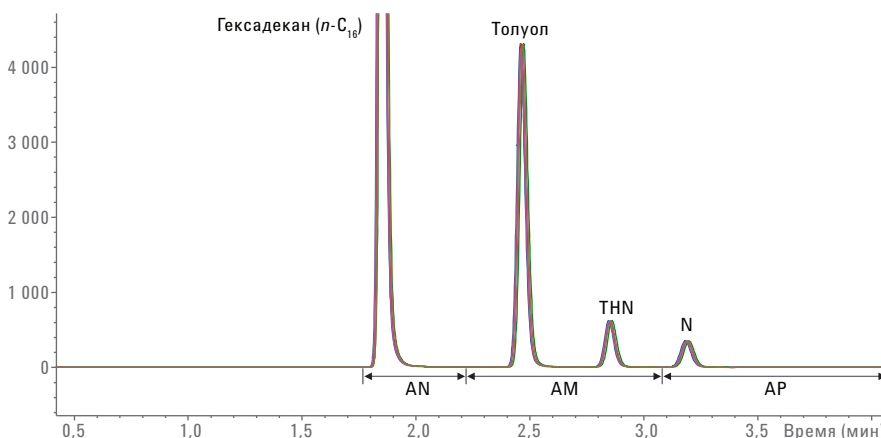


Рис. 4. Наложение пяти хроматограмм проверочной смеси и соотношение площадей с соответствующими фракциями пробы дизельного топлива (AN = площадь неароматических соединений, AM = площадь моноароматических соединений, AP = площадь полиароматических соединений)

В табл. 1 приведены рассчитанные значения для всех четырех веществ проверочной смеси. Все ОСО для времени удерживания (ВУ) были в пределах 0,3%; соответственно, все значения соответствуют критерию приемлемости.

Проверка точности отклика детектора

Для проверки предположения о том, что отклик ПИД приближается к теоретическому отклику единицы углерода, для каждого из компонентов проверочной смеси были рассчитаны коэффициенты отклика относительно гексадекана (RRF). Если предполагается, что отклик ПИД приближается к теоретическому отклику единицы углерода, измеренные значения RRF для каждого компонента должны быть в пределах $\pm 10\%$ от теоретического значения. Рассчитанные значения RRF находились в этих пределах, как видно из сводных данных в табл. 2.

Проверка линейности отклика детектора

Для данной проверки использовали пробу дизельного топлива. Чистое топливо и две разбавленные пробы (содержащие топливо и $n\text{-C}_{16}$ в пропорциях 1:1 и 1:3) анализировали в соответствии с разделом 9 метода ASTM. Для подтверждения линейности отклика детектора определяли массовые доли (%) ароматических соединений в двух разбавленных пробах и сравнивали с соответствующими ожидаемыми результатами по содержанию ароматических соединений. На рис. 5 продемонстрировано наложение хроматограмм этих трех проб дизельного топлива. Для определения содержания моно- и полиароматических соединений интеграционные метки устанавливали в соответствии с хроматограммой проверочной смеси (рис. 4). Сумма обеих площадей равна общему содержанию ароматических соединений в пробе дизельного топлива (дана в массовых процентных долях).

В табл. 3 приведено содержание ароматических соединений в чистом дизельном топливе и разбавленных пробах. Разница между измеренным и ожидаемым значениями соответствует требованиям, в пределах повторяемости, указанным в разделе 13.1.1 метода ASTM, что позволяет верифицировать линейность отклика ПИД.

Таблица 1. Воспроизводимость времени удерживания проверочной смеси (среднее значение для 10 циклов, $n\text{-C}_{16}$ = гексадекан, T= толуол, THN = 1,2,3,4-тетрагидронафталин, N = нафталин)

	$n\text{-C}_{16}$	T	THN	N
ВУ, средн. (n = 10)	1,83	2,44	2,82	3,16
СО ВУ	0,004	0,007	0,008	0,009
ОСО ВУ (%)	0,24	0,28	0,29	0,30

Таблица 2. Определение относительных коэффициентов отклика (RRF) проверочной смеси (среднее значение для 10 циклов)

Значение RRF	Минимум	Максимум	Рассчитанное*	Соответствие методу испытаний
RRF (толуол)	0,9675	1,1825	1,0753	Да
RRF (тетрагидронафталин)	0,9630	1,1825	1,0420	Да
RRF (нафталин)	0,9936	1,2144	1,0840	Да

* Среднее значение на основе 10 вводов пробы, все полученные значения находятся в заданных пределах.

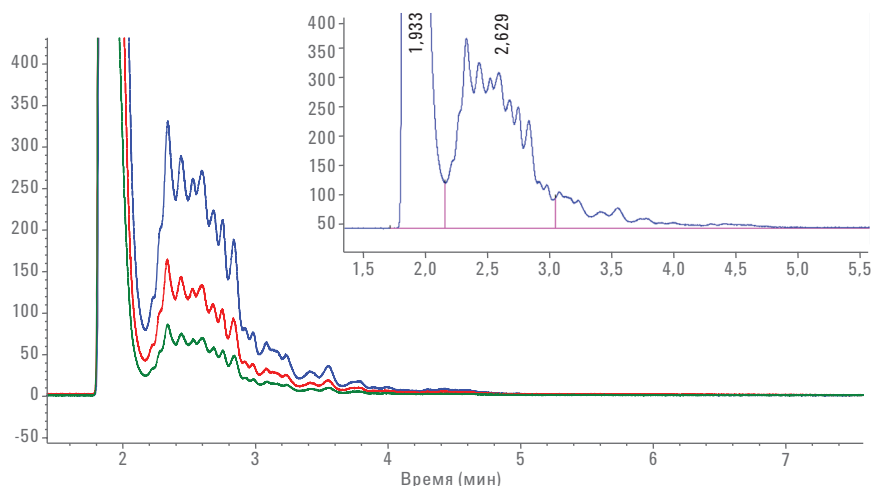


Рис. 5. Хроматограммы чистого дизельного топлива (синяя) и разбавленных проб: 1:1 (красная) и 1:3 (зеленая); на вставке справа показана установка интеграционных меток, соответствующих проверочной смеси

Таблица 3. Общее содержание ароматических соединений в дизельном топливе

Разбавление	Измер. содерж. аром. соед. (% масс.)*	Ожид. содерж. аром. соед. (% масс.)	Отклонение содерж. аром. соед. (% масс.)
Чистое	21,8		
1:1	11,1	10,8	0,3
1:3	5,9	5,7	0,2

* Среднее значение на основе 10 вводов пробы.

Анализ проб дизельного топлива

На рис. 6 показаны наложенные друг на друга 10 хроматограмм, демонстрирующие повторяемость измерений проб дизельного топлива. Если в пробе присутствуют сложные метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), необходимо более длительное время анализа для их элюирования из колонки.

Заключение

Рабочие характеристики аналитической системы СФХ Agilent 1260 Infinity с ПИД SIM соответствуют требованиям метода ASTM D5186 для определения содержания ароматических соединений в дизельном топливе. В частности, проверка точности и линейности отклика детектора показала, что пламенно-ионизационный детектор SIM подходит для определения ароматических веществ с помощью аналитической системы СФХ Agilent 1260 Infinity. Данная система оборудована системой непрерывной промывки регулятора обратного давления, что обеспечивает бесперебойную и надежную работу системы.

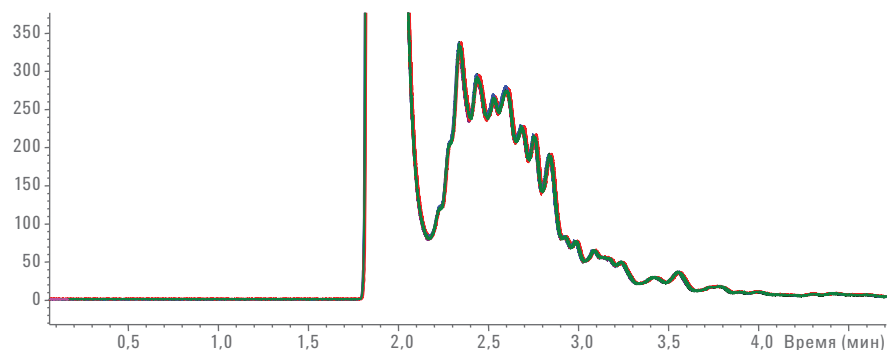




Рис. 6. Наложение 10 хроматограмм пробы дизельного топлива

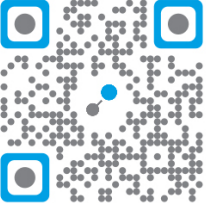
Литература

1. Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM): ASTM D5186-03 (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 [Стандартный метод определения содержания ароматических соединений и полициклических ароматических углеводородов в дизельных моторных и авиационных турбинных топливах с помощью сверхкритической флюидной хроматографии], <http://www.astm.org/Standards/D5186.htm> (по состоянию на 1 апреля 2015 г.).
2. Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM): ASTM D1319-14, Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption [Стандартный метод определения типов углеводородов в жидких нефтепродуктах с помощью адсорбции с флуоресцентным индикатором] <http://www.astm.org/Standards/D1319.htm> (по состоянию на 1 апреля 2015 г.).
3. Американское общество по испытаниям и материалам (ASTM): ASTM D2425-04 (2009), Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry [Стандартный метод определения типа углеводородов в средних дистиллятах с помощью масс-спектрометрии] <http://www.astm.org/Standards/D2425.htm> (по состоянию на 1 апреля 2015 г.).


KAMPILAB

 **Agilent Technologies**
Authorized Distributor


<http://campilab.by>



ООО "КАМПИЛАБ"



www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2015
Напечатано в США 1 мая 2015 г.
5991-5682RU