BEYOND MEASURE

SCION INSTRUMENTS

Определение типов углеводородных групп в карбюраторном топливе с использованием газовой хроматографии с вакуумной ультрафиолетовой абсорбционной спектроскопией (ГХ-ВУФ)

Указания по применению

ВВЕДЕНИЕ

Газохроматографический вакуумный ультрафиолетовый (ГХ-ВУФ) детектор представляет собой прибор нового поколения для анализа «PIONA». Он позволяет упростить сложный анализ образцов углеводородов, сокращая его продолжительность, и используется в том числе для карбюраторных топлив. В нефтехимической промышленности и связанных с ней методах ГХ-анализа существует множество сложностей. Поскольку в нормативных актах постоянно снижаются допустимые уровни примесей в бензинах, при использовании ГХ в качестве метода анализа необходимо соблюдать более низкие уровни обнаружения и количественного определения. Примеси топлива необходимо удалять, одновременно сохраняя различные классы углеводородов, в том числе парафины, изопарафины, олефины, нафтены и ароматические углеводороды (PIONA), и определяя их характеристики для поддержания октанового числа системы.

ASTM D6730 – стандартный метод испытаний для определения отдельных компонентов карбюраторного топлива с использованием газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). Однако такой детальный углеводородный анализ (DHA) требует много времени и длительного анализа, настройки колонки и продолжительной последующей обработки. DHA зависит от воспроизводимых значений индекса удерживания, при этом требуется оптимальный контроль рабочих, расходных и температурных условий для идентификации и количественной оценки. Кроме того, полный анализ бензина можно выполнить с помощью многомерной газовой хроматографии, с очень сложным методом переключения колонок для определения распределения углеродного числа в различных классах компонентов. Ввиду сложной настройки многомерного газового хроматографа, включающего множество клапанов, колонок и ловушек, данный анализ является дорогостоящим методом, непростым в использовании.

В области ВУФ аналитики был разработан настольный вакуумный ультрафиолетовый (ВУФ) спектрометр, в котором используется ультрафиолетовый спектр (из библиотеки), индексы удерживания и относительные коэффициенты отклика для обеспечения высокой чувствительности и беспрецедентной селективности для анализа карбюраторного топлива при подключении к газовому хроматографу. ВУФ-анализатор PIONA+ предварительно сконфигурирован для определения общего содержания PIONA, специфических оксигенатов и соединений БТЭК (бензол, толуол, этилбензол и ксилолы) за одно измерение. Кроме того, ASTM D8071 является стандартным методом определения типов углеводородных групп с помощью ГХ-ВУФ.

В настоящем указании по применению представлено подробное описание анализа стандартных образцов, а также образцов бензина, алкилата, риформинга и топлива для гоночных автомобилей при помощи газового хроматографа SCION 436 с ВУФ-детектором в соответствии с методом ASTM D8071.

МЕТОДИКА

Для анализа алкилата, бензина и образца топлива для гоночных автомобилей использовали газовый хроматограф SCION 436, оснащенный автоматическим пробоотборником 8400, инжектором S/SL и ВУФ-детектором. В качестве эталонных стандартов использовали смесь PIONA+, эталонный образец и комплект для проверки показателей ASTM P-00800. Воспроизводимость системы достигнута с помощью образца риформата Supelco. Для проверки пригодности системы применяли также стандарт бензола для расчета реакции на бензол.

В таблице 1 перечислены условия анализа, на рисунке 1 представлено аналитическое оборудование, которое использовали для данного опыта.

Рис. 1. Газовый хроматограф SCION 436 с ВУФ-детектором

Таблица 1. Условия анализа ГХ-ВУФ

Условия	
Инжектор S/SL	250°C, 0,3 мкл, расщепление 20:1
Колонка	30м x 0,25 мм x 0,25 мкм
Программа термостата	35°C (выдержка 10 мин) 7°C/мин до 200°C
Газ-носитель	Гелий 1 мл/мин, непрерывный поток
Температура расходомерной трубки детектора	275°C
Температура трубка для переноса	275°C
Длина волны	125–240 нм

РЕЗУЛЬТАТЫ

При обработке данных используют индексы удерживания (RI) и относительные коэффициенты отклика (RRF) всех классов углеводородов и отдельных соединений. Коэффициенты RRF классов и соединений предварительно запрограммированы в программном обеспечении VUV Analyze.

Во время ГХ-анализа частота сканирования ВУФ-детектора составляет выше 90 Гц. Анализатор PIONA+ устраняет проблему сложного хроматографического разделения, поскольку программное обеспечение VUV Analyze автоматически разделяет свертку перекрывающихся спектральных откликов. Спектры поглощения ВУФ соотносятся с химической структурой соединения. Программа VUV Analyze не зависит от очень точного времени удерживания. Для подтверждения надлежащей идентификации пиков использовали встроенную библиотеку УФ-спектров. Кроме того, в качестве инструмента визуализации, позволяющего различать классы соединений можно использовать спектральные фильтры. Спектральные фильтры применяются после сбора данных для повышения чувствительности анализируемого вещества.
Базовое разрешение не является критически важным при использовании PIONA+, поскольку конкретные УФ-спектры по-прежнему точно идентифицируют и количественно определяют соединения.

На рисунках 2–6 представлены хроматограммы эталонного стандарта ASTM P-00800, эталонного стандарта PIONA, образца бензина, образца алкилата и образца топлива для гоночных автомобилей, соответственно.

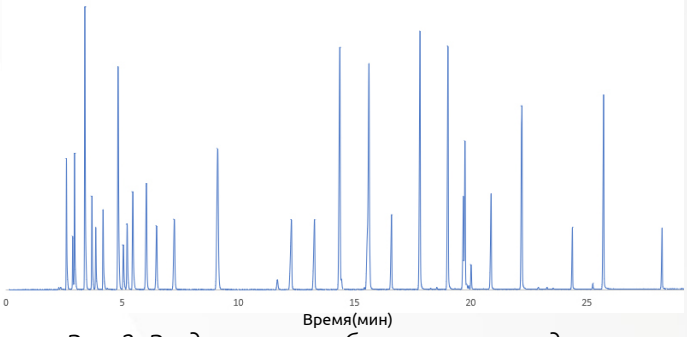


Рис. 2. Разделение калибровочного стандарта ASTM D8071

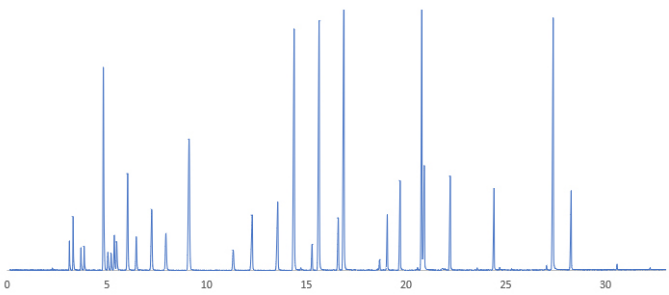


Рис. 3. Разделение калибровочного стандарта PIONA

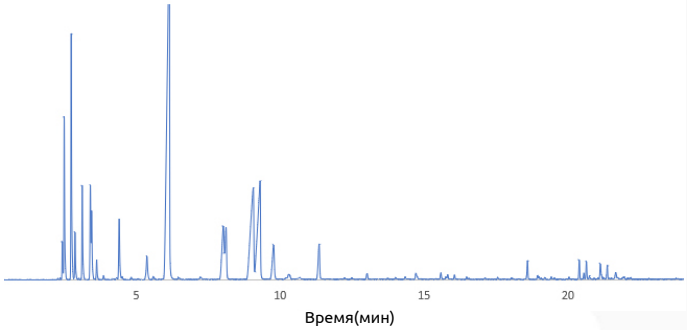


Рис. 4. Разделение образца алкилата

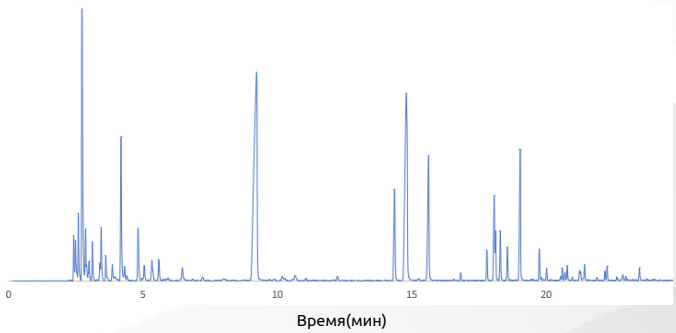


Рис 5. Разделение образца бензина

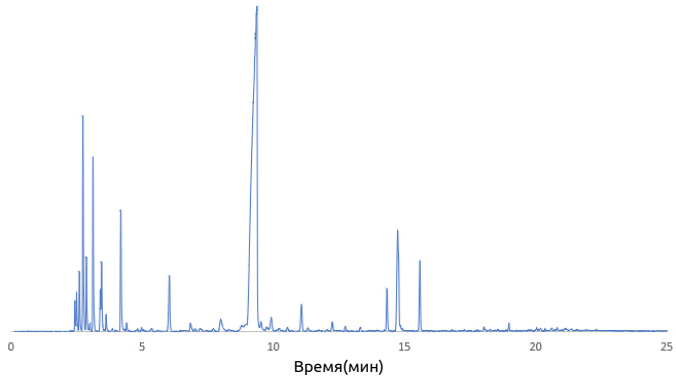


Рис. 6. Разделение образца топлива для гоночных автомобилей

Обработка данных представляет собой автоматизированный процесс с помощью программного обеспечения VUV Analyze. Анализатор PIONA+ делит общую временную область хроматограммы на отдельные временные интервалы. Затем каждый временной интервал используется для расчета общей оптической плотности. И массовые проценты, и объемные проценты рассчитываются на основе общего вклада отклика. На рисунках 7–9 представлено детальное сравнение ожидаемых и фактических значений для калибровочного стандарта ASTM P-00800 и результатов для стандарта PIONA при анализе с помощью ГХ-ВУФ.

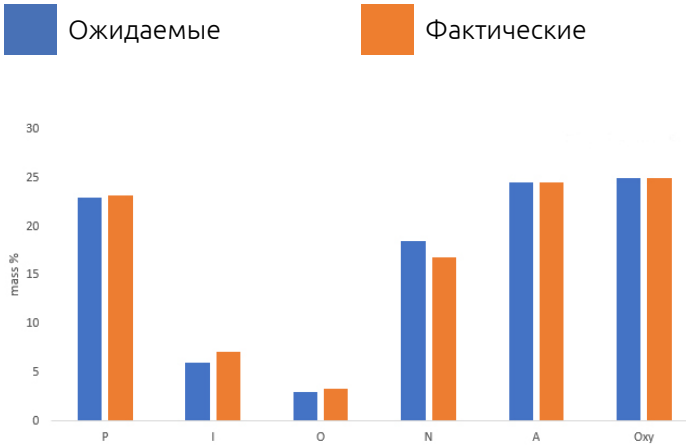


Рис 7. Ожидаемые и фактические значения для стандарта ASTM групп углеводородов (масс.%)

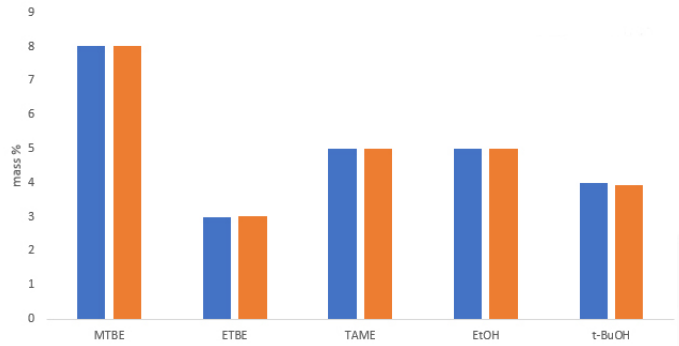


Рис. 8. Ожидаемые и фактические значения для стандарта ASTM отдельных компонентов (масс.%)

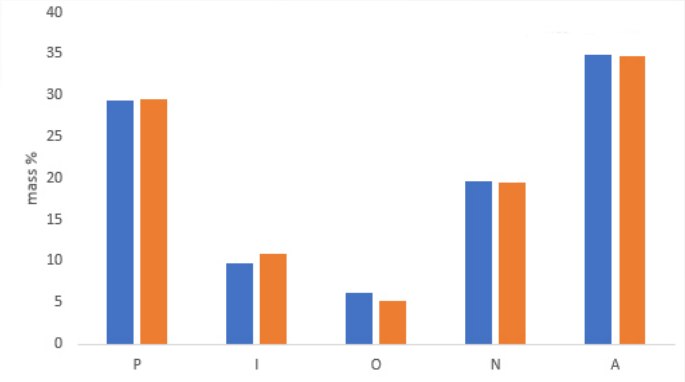


Рис. 9. Ожидаемые и фактические значения для стандарт PIONA групп углеводородов (масс.%)

Фактические и ожидаемые значения дали сопоставимые результаты для стандартов ASTM P-00800 и PIONA, подчеркнув точность системы VUV.

В таблице 2 представлено подробный типовой отчет PIONA, созданный программным обеспечением VUV Analyze. Указаны значения класса углеводородов, а также выбор отдельных соединений, полученных при анализе образца бензина с помощью ГХ-ВУФ.

Таблица 2. Состав образца бензина (масс.%)

	P	I	O	N	A
C4	1,70	1,92	0,32		
C5	2,86	22,31	1,21	0,45	
C6	1,14	6,05	0,61	1,92	0,92
C7	1,00	3,85	0,78	0,54	11,54
C8	0,26	1,81	0,11	0,73	13,00
C9	0,08	0,47		0,05	7,85
C10	0,02	0,11	0,03	0,07	2,17
C11	0,01		0,01		0,15
C12					0,09
C13					
C14					
Всего	7,07	36,52	3,07	3,76	35,72

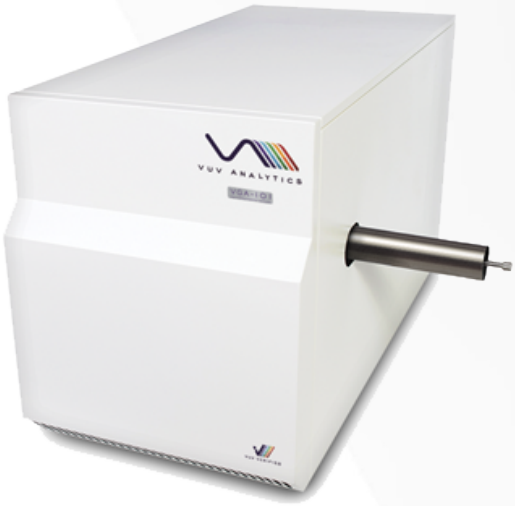
ЭТБЭ	9,15
Этанол	4,16
Ксилены	9,73

Путем пяти последовательных впрысков проведен анализ образца продукта реформата Supelco для определения воспроизводимости системы. В таблице 3 представлены значения воспроизводимости, а также эталонные значения, перечисленные в методе D8071. Кроме того, приводится подробное описание воспроизводимости для бензола, образца пригодности системы, однако ссылка на D8071 не указана.

Таблица 3. Воспроизводимость образца риформата (n = 5)

	Масс.%	Стандартное отклонение	Эталон D8071
P	6,71	0,03	0,05-0,14
I	22,33	0,05	0,14-0,34
O	0,38	0,03	0,06-0,26
N	1,13	0,05	0,16
A	75,66	0,10	0,06-0,15
Бензол	6,08	0,01	

Значения в Таблице 3 демонстрируют отличную воспроизводимость системы ГХ-ВУФ, которая находится в пределах спецификаций, установленных стандартом ASTM D8071. Превосходная воспроизводимость бензола показывает, что система подходит для последующих анализов.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Газовый хроматограф SCION с ВУФ-детектором предлагает идеальное решение для устранения типовых трудоемких и сложных методов при анализе карбюраторного топлива для определения классов углеводородов и индивидуальных соединений. Анализатор PIONA+ предлагает определение класса соединений PIONA за одно измерение при работе в соответствии со стандартом ASTM D8071. Простой анализ сложных образцов в сочетании с автоматической обработкой данных и подтверждением с помощью библиотеки спектров обеспечивает надежную работу с воспроизводимыми результатами менее чем за 35 минут.

Компания «SCION Instruments»
1 Бэйн Сквер, Ливингстон
EH54 7DQ, Соединенное Королевство
Тел.: +44 1506 300 200
sales-eu@scioninstruments.com
www.scioninstruments.com

Компания «SCION Instruments NL BV»
Станлейвег 4 4462GN
Гус, Нидерланды
Тел.: +31 113 348926
sales-eu@scioninstruments.com
www.scioninstruments.com

Компания ООО «АВРОРА»
официальный дистрибьютер
«SCION Instruments»
в России
Тел.: (495) 258-8306 доб. 557
test@avrora-lab.com
www.varian-lab.ru

АВРОРА
ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕРЕНИЙ