VUV ANALYTICS

АВТОМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ НАСЫЩЕННЫХ, АРОМАТИЧЕСКИХ, ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ И МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГХ-ВУФ

Преимущества применения

- Обеспечивает качественный и количественный анализ общего содержания ароматических углеводородов, полиароматических углеводородов (ПАУ) и метиловых эфиров жирных кислот (FAMEs) с использованием автоматизированного метода однократного впрыска на платформе VUV Analyzer™.
- Анализ обычного, возобновляемого и синтетического дизельного топлива, а также смесей биодизеля.
- Точный анализ со спектральной проверкой.
- Не требуется подготовка проб или составление калибровочных кривых.
- Быстрое разделение и количественное определение ключевых классов соединений (время анализа 25 минут).
- Автоматический анализ и отчетность с использованием программного обеспечения VUV Analyze™.
- Полное соответствие стандарту ASTM D8368.
- Не требуется использование красителей или опасных растворителей.

Решения VUV Analytics

- Платформа VUV Analyzer™ для топлива
- Вакуумный ультрафиолетовый спектрометр VGA-100™
- Программное обеспечение VUVision™
- Программное обеспечение VUV Analyze™
- Приложение VUV Diesel

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА
Дизель, биодизель, вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия, ВУФ, ВГА, ароматические углеводороды, полиароматические углеводороды, метиловые эфиры жирных кислот (FAMEs)

ВВЕДЕНИЕ

На характеристики горения дизельного топлива и связанные с ним выбросы в результате его потребления существенно влияет процентное содержание ароматических углеводородов, присутствующих в различных дизельных топливах. В результате измерение содержания ароматических веществ в дизельном топливе важно не только для определения качества топлива с производственной точки зрения, но и для соблюдения экологических норм в отношении качества воздуха и выбросов. Например, и Агентство по охране окружающей среды США (USEPA), и Калифорнийский совет по использованию ресурсов воздуха (CARB) устанавливают ограничения на общее содержание ароматических веществ и многоядерных ароматических соединений в дизельном топливе.

Соблюдение этих норм при одновременном поддержании процесса и контроля качества требует надежных и точных аналитических методов. Несмотря на важность измерения ароматических углеводородов, современные дизельные топлива часто смешиваются с 20 % биодизельного топлива (B20). В результате требуется также измерение содержания метиловых эфиров жирных кислот (FAMEs) для обеспечения соответствия действующим спецификациям на дизельное топливо.

Разработано несколько методов для измерения содержания ароматических веществ или FAMEs в дизельном топливе. Эти методы перечислены в таблице 1. Анализ обоих параметров традиционно требовал использования множества аналитических методик и методов, что усложняло и увеличивало стоимость такого анализа.

ASTM МЕТОДИКА	D1319	D5186	D6591	D7371	D8368
	FIA	SFC	HPLC	FTIR-ATR-PLS	GC-VUV
Моноароматические соединения		X	X		X
Диароматические соединения			X		X
Три(+) ароматические соединения			X		X
ПАУ		X	X		X
Общее содержание ароматических соединений	X	X	X		X
МЭЖК	N/AN	/A	N/A	1-20 % об.	1-20 % об.

Таблица 1: Несколько методов испытаний дизельного топлива и измеряемые параметры.

В настоящем указании по применению представлено описание нового подхода к анализу традиционных смесей дизельного и биодизельного топлива с использованием единого аналитического метода – газовой хроматографии (ГХ). в сочетании с вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) спектроскопией и одним методом ASTM D8368.

Эксперимент

Условия ГХ

Объем вводимой пробы: 1 мкл
Температура на впуске: 300˚C
Коэффициент разделения: 100:1
Колонка: 100 % неполярная колонка PDMS (30 м X 0,25 X 0,25 мкм)
Газ-носитель: гелий
Программа термостата: 50 ˚C, выдержка 0,1 мин; увеличение со скоростью 15 ˚C/мин до 260 ˚C, удерживать 10,9 мин
Время хроматографирования: 25 минут

Условия ВГА

Давление подпиточного газа: N2 (давление определяется в приборе)
Температура проточной ячейки: 275 ˚C
Температура соединительной линии: 275 ˚C
Частота регистрации данных: 7 Гц
Диапазон регистрации данных: 125–240 нм

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для анализа смеси обычного биодизельного топлива используют пятиступенчатый аналитический рабочий процесс (рисунок 1). В отличие от альтернативных методов, требующих разбавления пробы, анализ дизельного и биодизельного топлива с применением ВУФ-анализатора для топлива по стандарту ASTM D8368 основан на методе прямого впрыска и не требует подготовки проб.

1	ВАЛИДАЦИЯ СИСТЕМЫ	Используется единый стандарт для проверки линейности разделения и исходного уровня. Автоматизированное создание RI-файлов и отчётов.
2	ПОДГОТОВКА ПРОБ	Данный метод не требует подготовки проб.
3	СБОР ДАННЫХ	Автоматический сбор всех данных осуществляется программным обеспечением VUVision и автоматизированы. Калибровочная кривая не требуется.
4	СОГЛАСОВАНИЕ ПО СПЕКТРУ	Автоматизировано с помощью программного обеспечения VUV Analyze с приложением для дизельного топлива на основе стандарта ASTM D8368.
5	КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА	Автоматизировано с помощью программного обеспечения VUV Analyze. Коэффициенты относительного отклика > масс.%. Плотность > объем.%.

Рисунок 1: Последовательность анализа дизельного топлива ГХ-ВУФ на основе ASTM D8368

Сбор и анализ данных осуществляются с помощью ВУФ-анализатора для топлива, в состав которого входит спектрометр VGA-100, соединенный с газовым хроматографом, а также программное обеспечение VUVision и VUV Analyze, настроенное для работы на основе ASTM D8368.

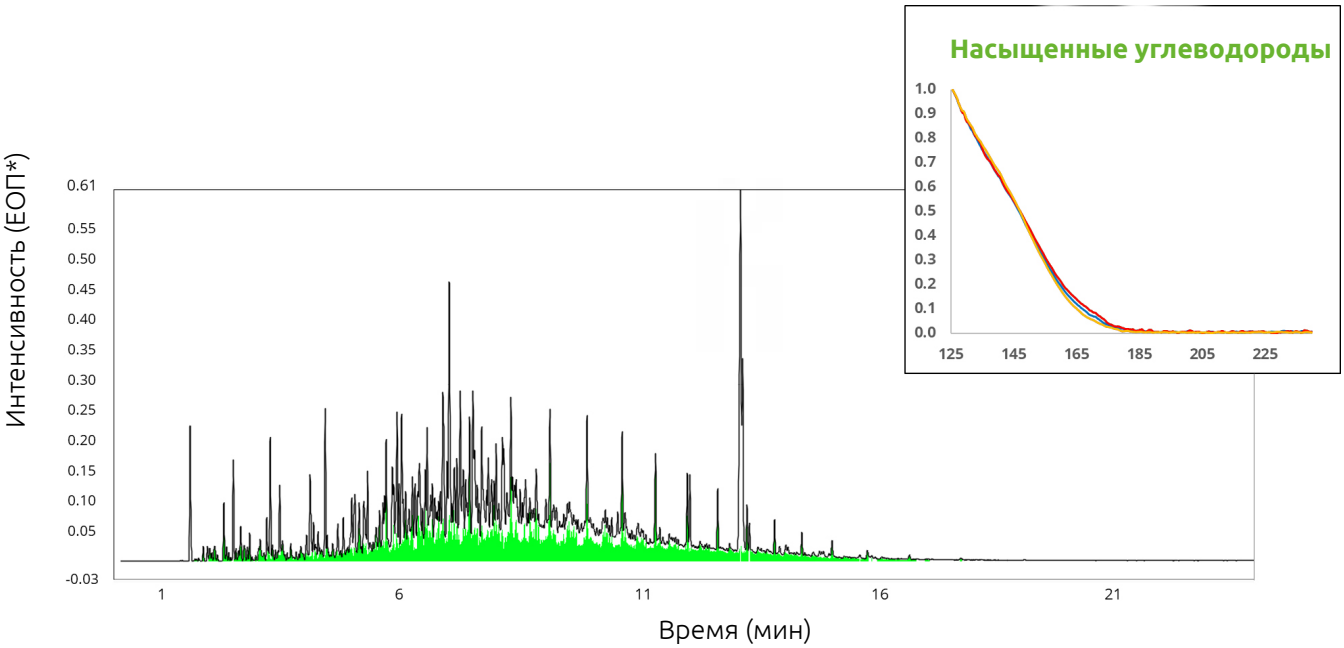
Подготовка прибора требует обработки смеси для валидации системы. Это сертифицированный гравиметрический стандарт, изготовленный в соответствии с ISO 17034 и содержащий известные количества линейных алканов (от C7 до C30) и маркеры классов соединений. Эта смесь для проверки системы используется для автоматического создания файла маркеров времени удерживания и для оценки линейности разделения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После валидации систему ГХ-ВУФ используют для получения и анализа стандартной хроматограммы биодизельного топлива из образца, известного как VUV-QCD.

Сбор данных занимает приблизительно 25 минут для одного образца, последующая обработка – приблизительно 60 секунд. Последующая обработка представляет собой автоматизированный процесс с использованием программного обеспечения VUV Analyze, в котором каждая хроматограмма делится на 2400 равных интервалов времени. Затем каждый из этих временных интервалов анализируют по отдельности с разделением свертки, идентификацией и количественной оценкой каждого перекрывающегося спектра с использованием подхода, называемого обратной сверткой временных интервалов – Time Interval Deconvolution™.

В отличие от традиционных хроматографических методов, которые требуют идентификации и количественной оценки представляющих интерес соединений с использованием пикового времени удерживания и интеграции, ГХ-ВУФ предоставляет данные в трех измерениях – время удерживания в колонке, поглощение и спектральный отклик в диапазоне длин волн. ГХ-ВУФ использует спектральную проверку на основе библиотеки соединений, в которой каждому классу соединений присвоена уникальная форма спектра, при этом демонстрирует спектральное сходство между соединениями одного и того же класса. Это обеспечивает точную отчетность на основе классов. На рисунках 2–8 представлены отдельные хроматограммы с выделенными классами соединений и некоторыми примерами их спектрального сходства.



*Единицы оптической плотности

Рисунок 2: Хроматограмма смеси обычного биодизеля с примененным спектральным фильтром насыщения. На вставке показаны ВУФ-спектры поглощения нескольких распространенных насыщенных соединений, содержащихся в дизельном топливе.

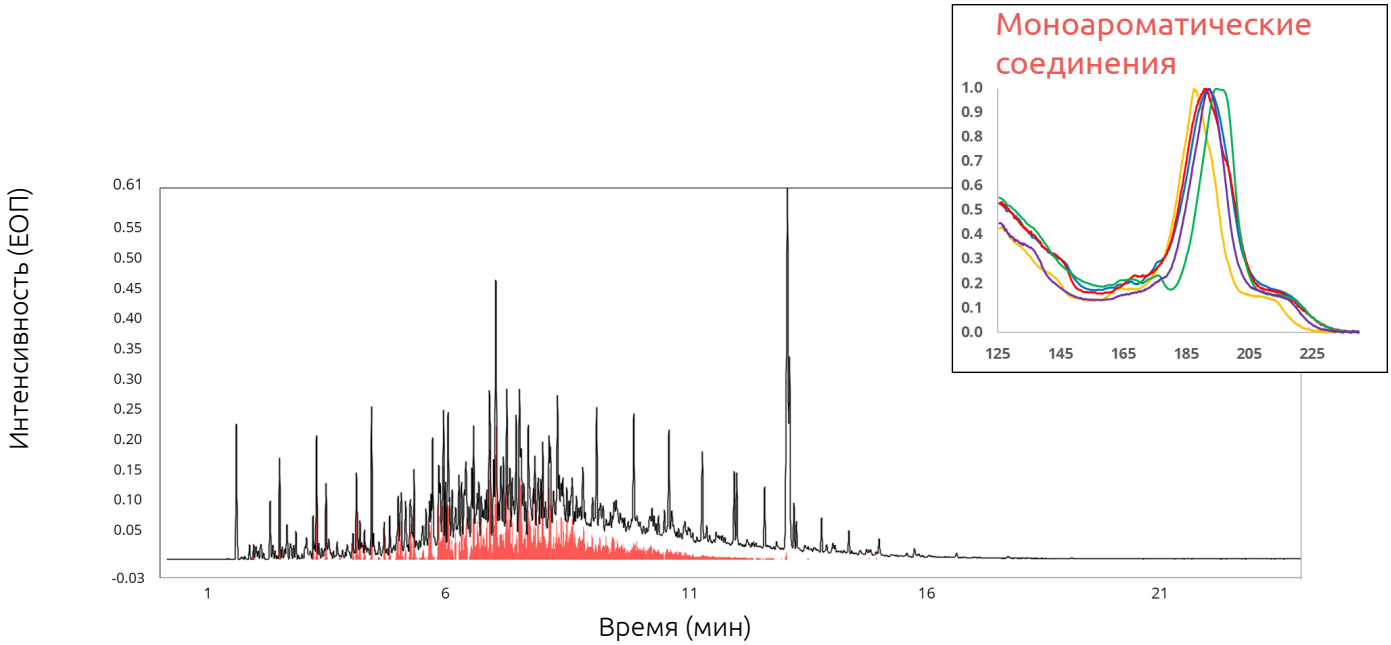


Рисунок3: Хроматограмма смеси обычного биодизеля с примененным моноароматическим спектральным фильтром. На вставке показаны ВУФ-спектры поглощения некоторых распространенных моноароматических соединений, содержащихся в дизельном топливе.

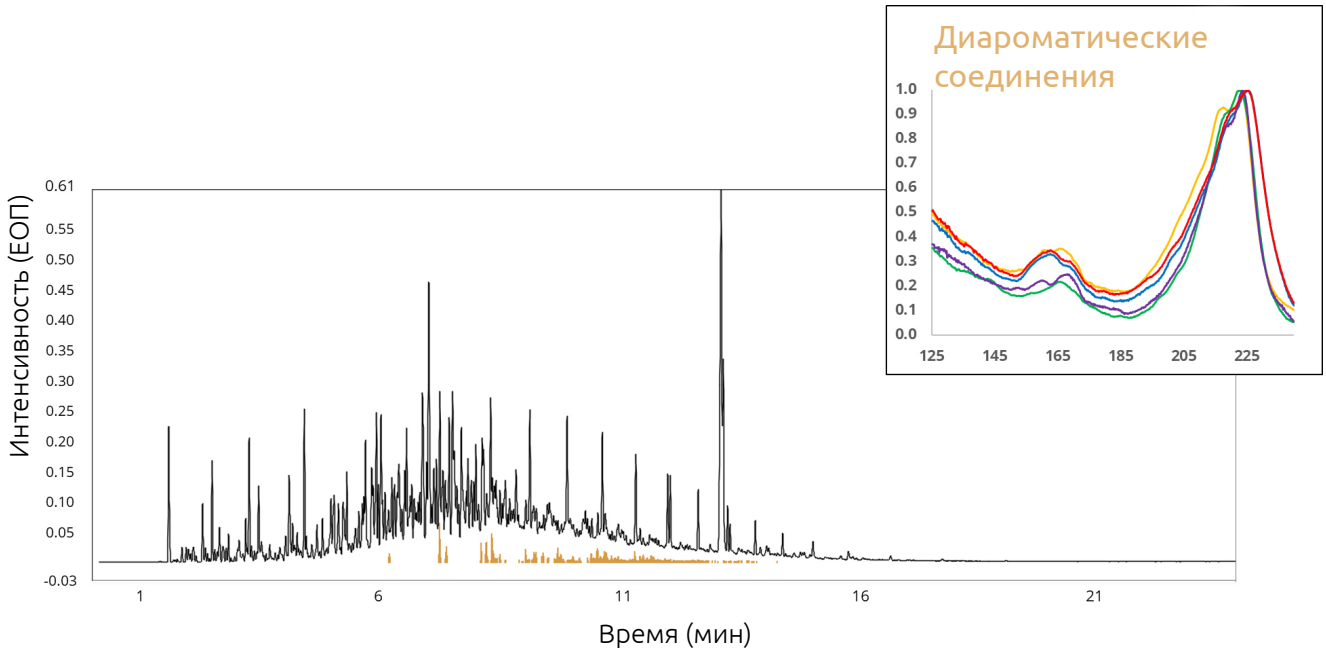


Рисунок 4: Хроматограмма смеси обычного биодизельного топлива с примененным диароматическим спектральным фильтром. На вставке показаны ВУФ-спектры поглощения некоторых распространенных диароматических соединений, содержащихся в дизельном топливе.

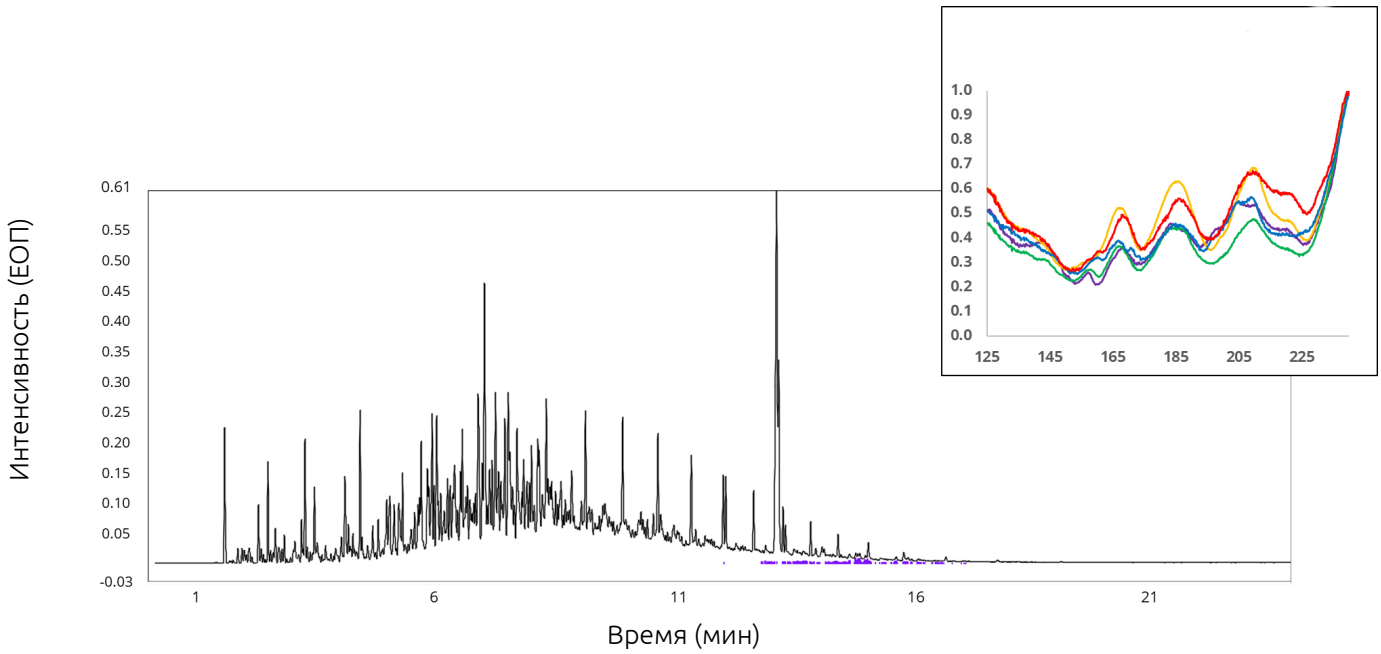


Рисунок 5: Хроматограмма смеси обычного биодизельного топлива с примененным трехкомпонентным ароматическим спектральным фильтром. На вставке показаны ВУФ-спектры поглощения нескольких распространенных три(+)ароматических углеводородов, содержащихся в дизельном топливе.

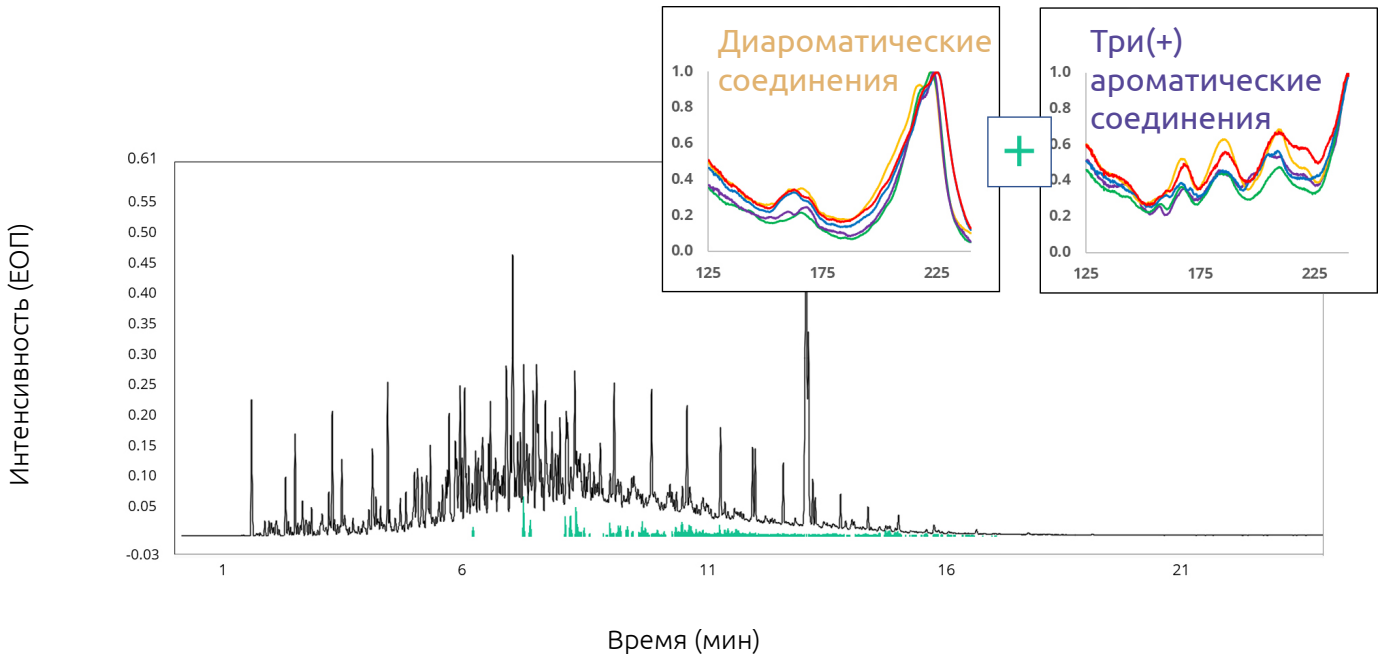


Рисунок 6: Хроматограмма смеси обычного биодизельного топлива с примененным спектральным фильтром ПАУ.

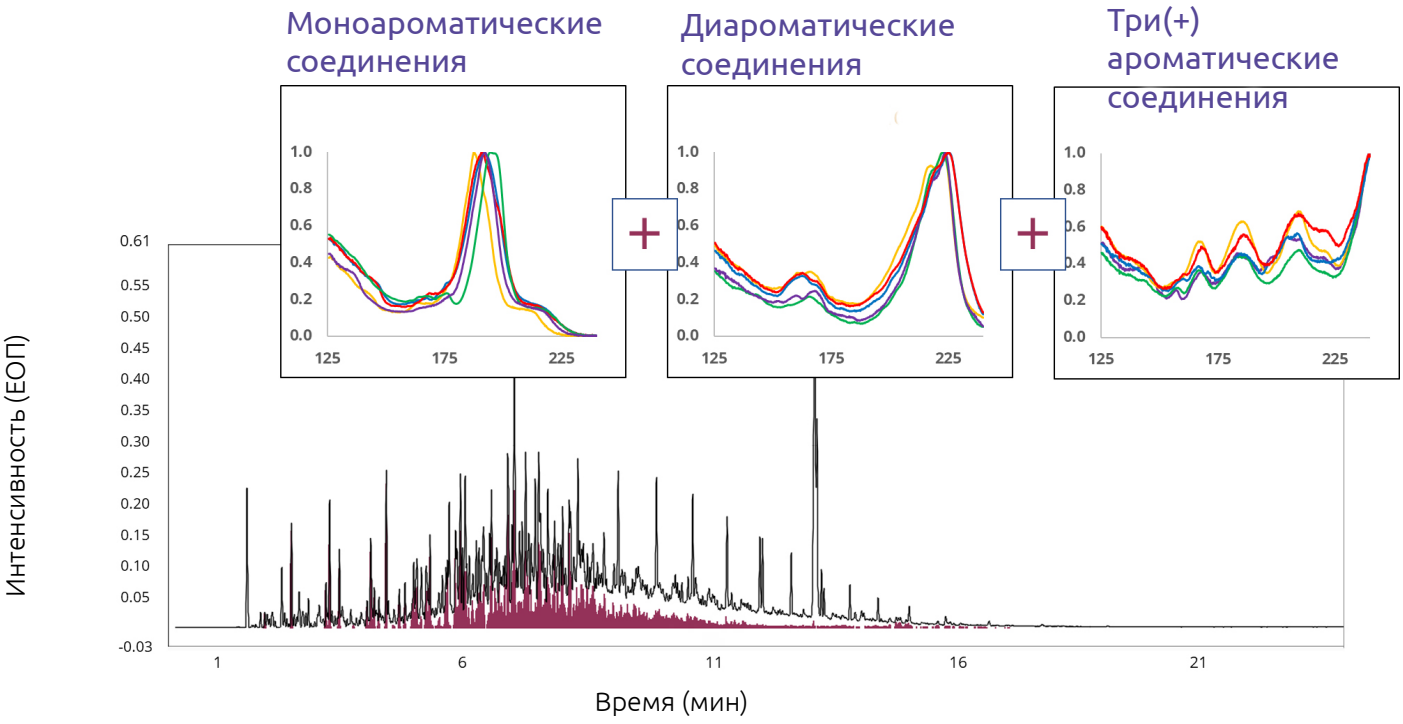


Рисунок 7: Хроматограмма стандартной смеси биодизеля с примененным полным ароматическим спектральным фильтром.

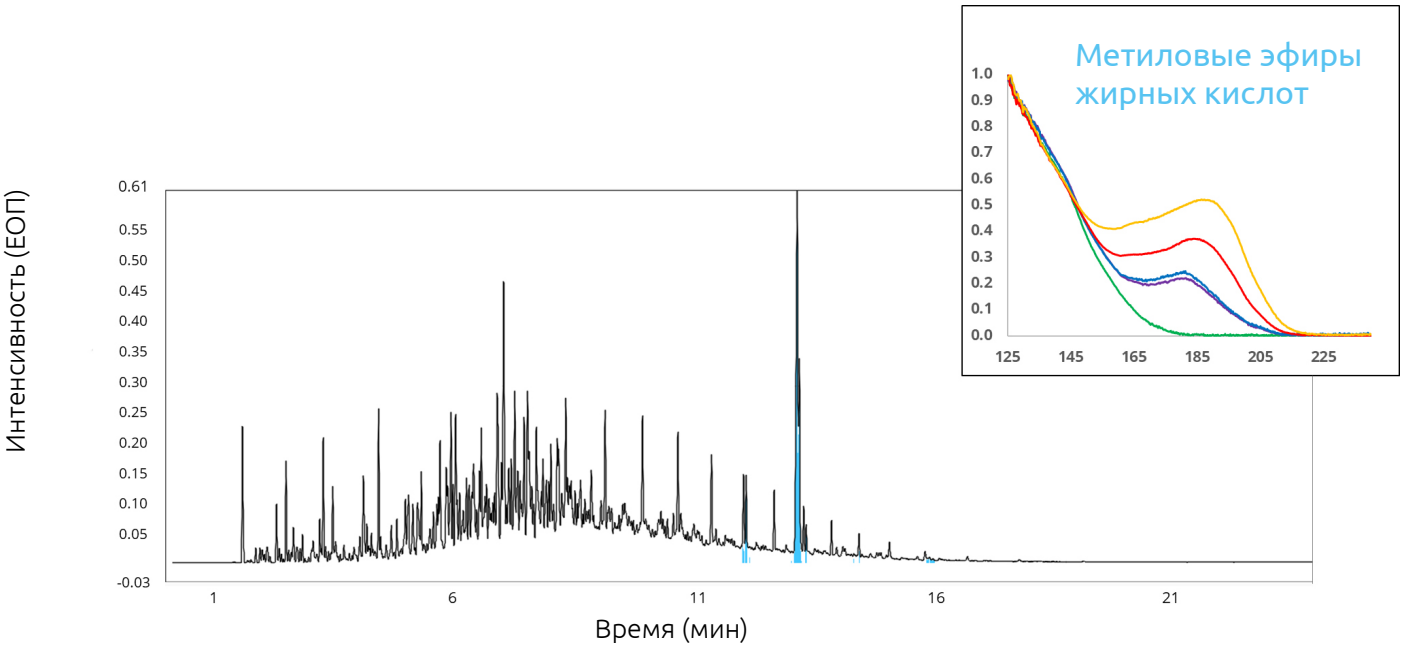


Рисунок 8: Хроматограмма смеси обычного биодизеля с примененным спектральным фильтром FAMEs. На вставке показаны ВУФ-спектры поглощения некоторых распространенных FAMEs, содержащихся в дизельном топливе.

Результаты анализа дизельного топлива с использованием ГХ-ВУФ и приложения для анализа дизельного топлива Diesel Analyze представлены в таблице 2. Все параметры указаны в объемных и массовых процентах.

ТИП ГРУППЫ	МИН. ОБЪЕМ, %	МАКС. ОБЪЕМ, %
Общее содержание насыщенных углеводородов	71.8156	69.4367
Общее содержание ароматических углеводородов	23.2108	25.0496
Общее содержание моноароматических углеводородов	21.8406	23.3264
Общее содержание ПАУ	1.3702	1.7233
Общее содержание диароматических углеводородов	1.1082	1.3803
Общее содержание три(+) ароматических углеводородов	0.2620	0.3430
Общее содержание МЭЖК	4.9736	5.5136

Таблица 2: Результаты анализа дизельного топлива с использованием ASTM D8368.

Также представлена разбивка количества углерода по классам с указанием результатов как в объемных, так и в массовых процентах. В таблице 3 показано объемное процентное распределение образца VUV-QCD.

C#	ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ МОНО-АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИ-АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ТРИ(+)-АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ПАУ	ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ МЭЖК	ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ
C1-C5								
C6	0.2473	0.0361	0.0361					0.2835
C7	0.9138	0.2463	0.2463					1.1601
C8	1.6421	0.6034	0.6034					2.2455
C9	1.7471	0.9559	0.9559					2.7030
C10	2.8938	1.3584	1.3451	0.0133		0.0133		4.2522
C11	5.4398	3.13	3.0339	0.0962		0.0962		8.5699
C12	5.8022	5.2857	5.1273	0.1583		0.1583		11.0879
C13	10.2755	3.9538	3.6775	0.2764		0.2764		14.2294
C14	7.6295	3.0157	2.8634	0.1523		0.1523		10.6452
C15	10.0691	1.6959	1.6926		0.0032	0.0032		11.7649
C16	7.9786	1.2151	1.1852	0.0054	0.0245	0.0299		9.1937
C17	4.4697	0.8539	0.6676	0.1761	0.0101	0.1862	0.5479	5.8714
C18	3.4063	0.435	0.2496	0.1452	0.0402	0.1854		3.8413
C19	2.5743	0.1873	0.1012	0.0458	0.0403	0.0861	4.3812	7.1428
C20	1.9718	0.1498	0.0468	0.0186	0.0844	0.103		2.1216
C21	1.7648	0.0491	0.0014	0.0202	0.0275	0.0477	0.0444	1.8583
C22	1.1367	0.0308		0.0005	0.0303	0.0308		1.1675
C23	0.8856	0.0086	0.0071		0.0015	0.0015		0.8942
C24	0.5216							0.5216
C25	0.3847							0.3847
C26	0.0577							0.0577
C27	0.0035							0.0035
Всего	71.8156	23.2108	21.8406	1.1082	0.262	1.3702	4.9736	100

Таблица 3: Распределение углеродного числа образца VUV-QCD в объемных процентах. Обратите внимание на то, что в столбце «Общее содержание» представлена собой сумма параметров «Общее содержание насыщенных углеводородов», «Общее содержание ароматических углеводородов» и «Общее содержание FAMEs».

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Область применения метода ASTM D8368 указана в таблице 4.

ТИП ГРУППЫ	ПРИМЕНИМЫЙ ДИАПАЗОН ОБ.%	ПРИМЕНИМЫЙ ДИАПАЗОН МАСС.%
Насыщенные	64 - 99.5	60 - 99.3
Ароматические	0.5 - 36	0.7 - 40
Моноароматические	0.5 - 36	0.7 - 40
Диароматические	0.03 - 9	0.05- 11
Три(+)ароматические	0.03 - 1	0.03 - 1.5
Полиароматические	0.03 - 10	0.05 - 12.5
FAMEs	1 - 20	1 - 23

Таблица 2: Результаты анализа дизельного топлива с использованием ASTM D8368.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ВУФ-анализатор топлива, сконфигурированный для ASTM D8368, измеряет насыщенные, предельные ароматические углеводороды (моно-, ди-, три(+)-, поли-) и FAMEs в дизельном и биодизельном топливе с простым в использовании подходом.

Определение общего содержания насыщенных, ароматических, полиароматических и метиловых эфиров жирных кислот (FAMEs) может быть выполнено с помощью одного анализа.

Анализ дизельного топлива с помощью ВУФ-анализатора для топлива выполняется быстро. Сбор данных и анализ занимает всего 25 минут.

ВУФ-анализатор топлива, работающий на основе ASTM D8368, может анализировать как дизельное, так и биодизельное топливо без каких-либо ограничений. изменения конфигурации или параметров анализа.

ВУФ-анализатор топлива поддерживает стандартные методы ASTM D8071, D8267 и D8368 без каких-либо изменений в аппаратном обеспечении или настройке.

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