



Определение примесей оксигенатов по методу ASTM 7423-16

Введение

Метод ASTM 7423-16 описывает процедуру определения примесей оксигенатов с углеводородной матрицей C2, C3, C4 и C5 методом газовой хроматографии на пламенно-ионизационном детекторе.

Метод применим к углеводородным смесям с температурой конца кипения до 200°C.

Линейный диапазон для оксигенатов составляет от 0,5 мг/кг до 100 мг/кг.

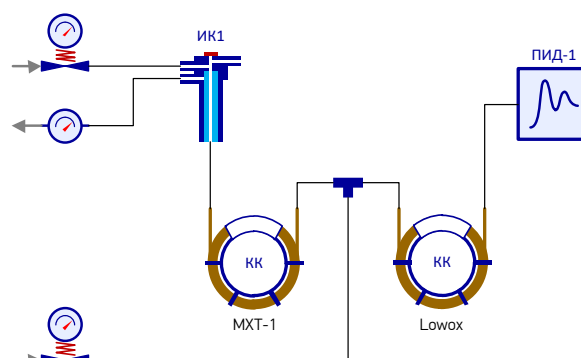


Рисунок 1 – Схема газовая для определения оксигенатов по ASTM 7423-16

Методы анализа

1. ASTM D7423-16. Standard test method for determination of oxygenates in C2, C3, C4 and C5 hydrocarbon matrices by gas chromatography and flame ionization detection.
2. UOP 960-06. Trace oxygenated hydrocarbons in liquid hydrocarbon streams by gas chromatography.
3. ASTM D7754-11. Standard test method for determination of trace oxygenates in automotive spark-ignition engine by multidimensional gas chromatography.

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000/9000".
- Капиллярные колонки МХТ-1 25m×0.53mm×1µm и Lowox 10m×0.53mm×10µm
- Испаритель капиллярный
- Детектор ПИД
- Клапан обратной продувки
- Дозатор ДАЖ-2М
- Программное обеспечение "Хроматэк Аналитик"

Описание метода

Газовый хроматограф конфигурируется капиллярным испарителем, клапаном обратной продувки и пламенно-ионизационным детектором. Хроматографические колонки соединяются последовательно через тройник обратной продувки.

Ввод пробы осуществляется автоматическим дозатором ДАЖ-2М. Неполлярная колонка выполняет функцию предколонки, где удерживаются тяжелые компоненты пробы. Колонка Lowox обеспечивает разделение оксигенатов и легких компонентов пробы. После переключения клапана обратной продувки тяжелые компоненты выдуваются из системы, а оксигенаты регистрируются на пламенно-ионизационном детекторе.

Количественное определение осуществляется методом абсолютной градуировки.

Время удерживания оксигенатов определяется по градуировочным растворам. Для проведения градуировки готовят 4-5 растворов. Концентрации оксигенатов в растворах должны охватывать рабочий диапазон определения.

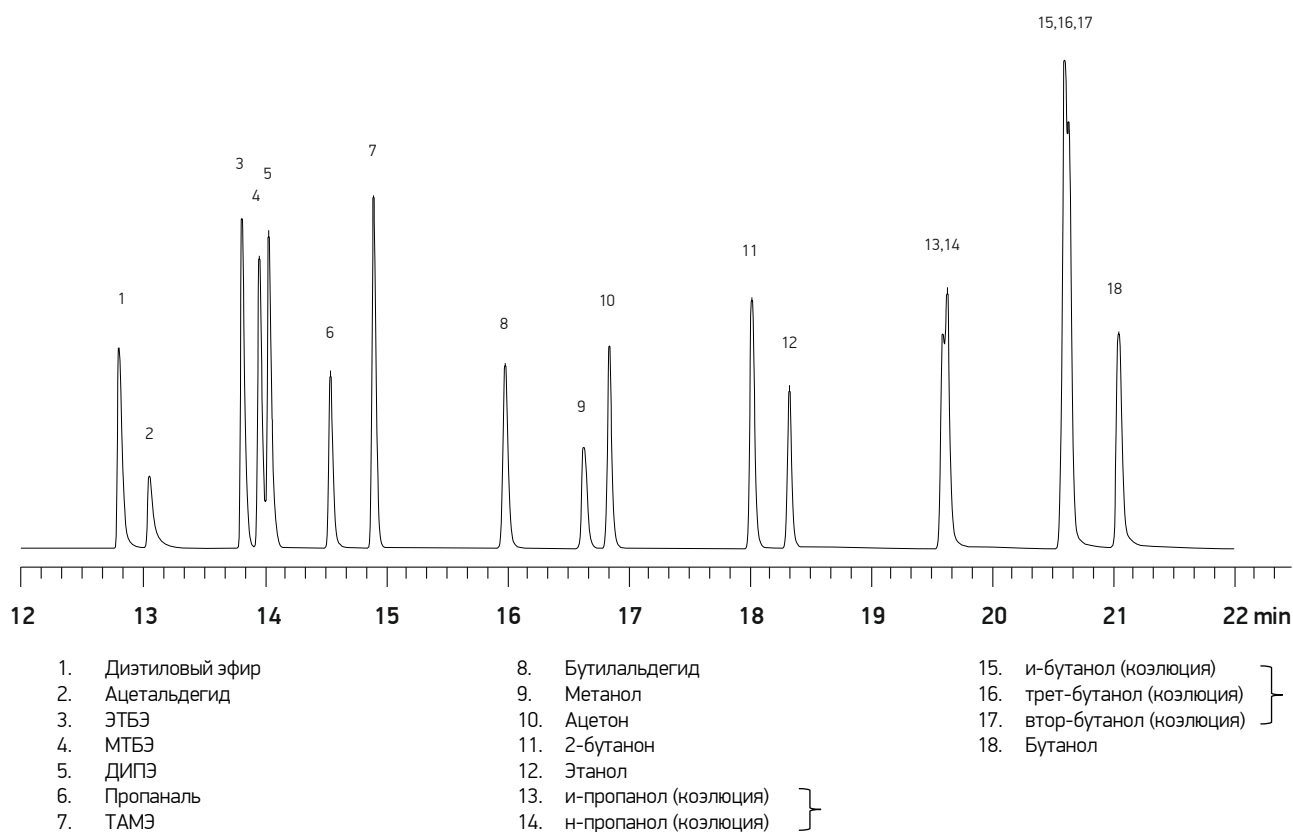


Рисунок 2 – Хроматограмма градуировочного раствора. 25 ppm каждого компонента

Оценка хроматографической системы

Пригодность системы к проведению анализа проверяется по нескольким критериям: разделительная способность, стабильность времен удерживания, линейность откликов и предел чувствительности детектора.

Разделительная способность оценивается в первую очередь по разделению эфиров ЭТБЭ, МТВЭ и ДИПЭ. Хорошее разделение этих компонентов имеет решающее значение для точного количественного определения каждого отдельного компонента.

Стабильность времен удерживания компонентов системой имеет важнейшее значение. Правильность качественного определения проб неизвестного состава в первую очередь зависит от этого параметра.

№	Время, мин МТВЭ	Время, мин Methanol	Время, мин МЕК
1	13.59	16.64	18.24
2	13.60	16.64	18.24
3	13.59	16.63	18.23
4	13.60	16.65	18.25
5	13.58	16.64	18.23
6	13.60	16.64	18.24
7	13.59	16.65	18.23
8	13.59	16.64	18.24
9	13.60	16.63	18.25
10	13.58	16.64	18.23
СКО, %	0.05	0.04	0.04

Таблица 1 – Стабильность времен удерживания МТВЭ, Methanol, МЕК

Линейность отклика детектора и системы в целом оценивается анализом нескольких растворов с концентрациями, охватывающими весь диапазон определения согласно ASTM 7423-16.

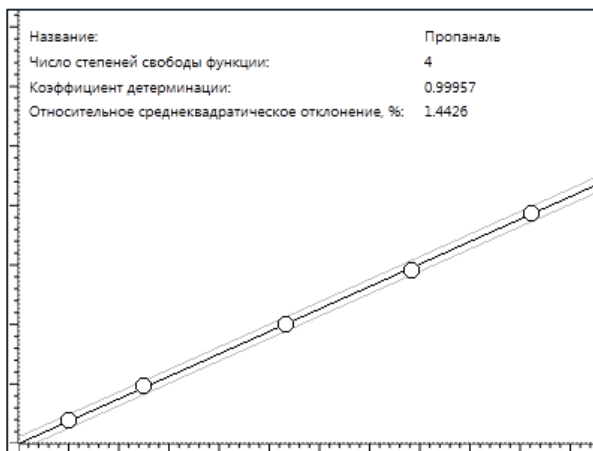


Рисунок 3. Линейность отклика для Пропанала

На рисунках 3 и 4 показана линейность отклика для некоторых компонентов. Растворы с концентрацией компонентов 10, 20, 50, 75 и 100 ppm. Характеристика линейности > 0,999.

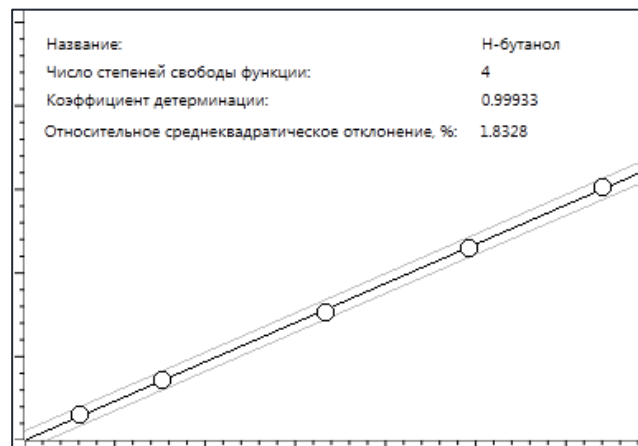


Рисунок 4. Линейность отклика для Н-бутанола