

www.chromatec.ru



ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

VUV ДЕТЕКТОР

НОВЫЙ ПОДХОД В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ





Найти ответ на 2 вопроса:

- Качественный состав
- Количественный состав

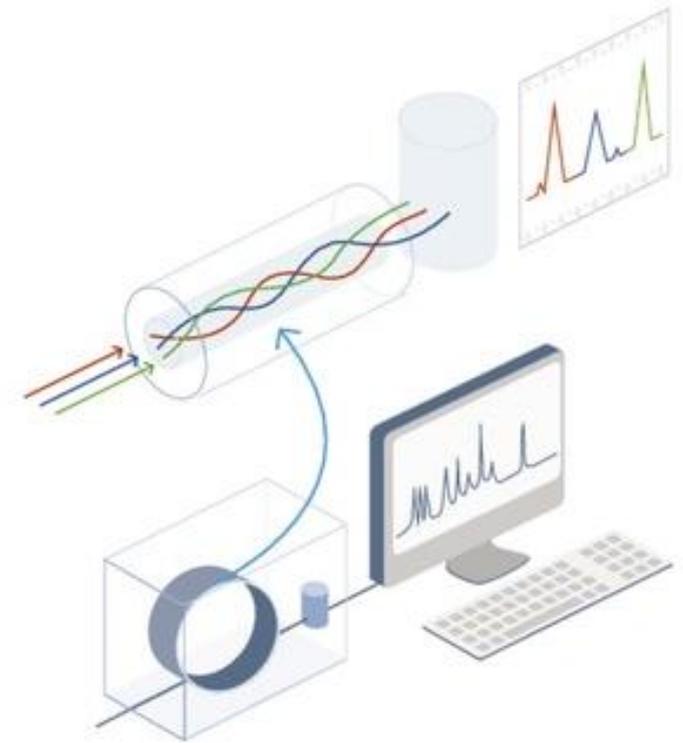
Надежность качественного анализа при исследовании сложных образцов !!! ???

Качественные характеристики:

- Время / Индекс удерживания
- Спектр

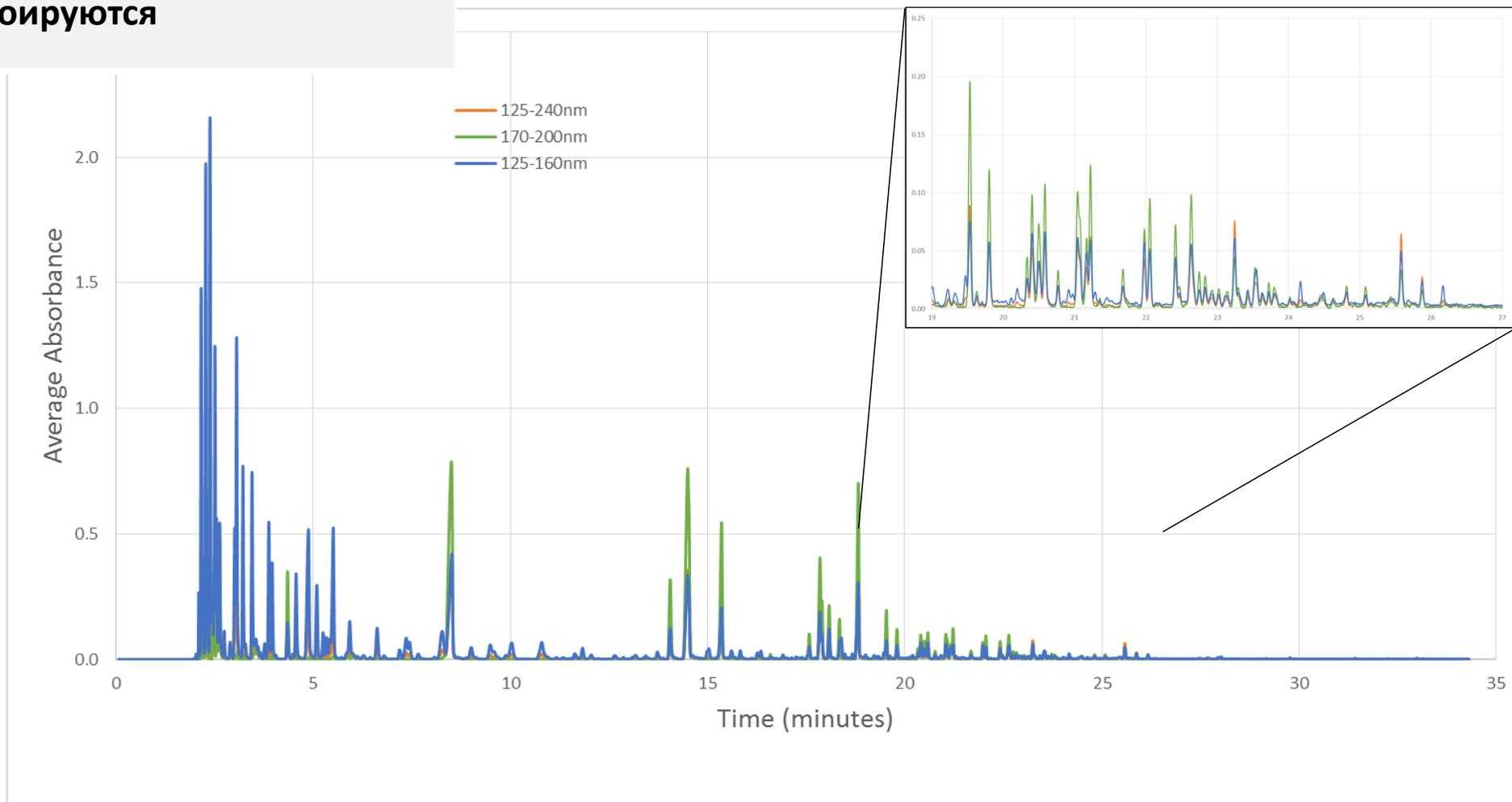
Количественные характеристики:

- Отклик (площадь или высота)





В сложных пробах компоненты разных классов со-элюируются





Принцип действия ГХ-VUV

Принцип действия ГХ-VUV

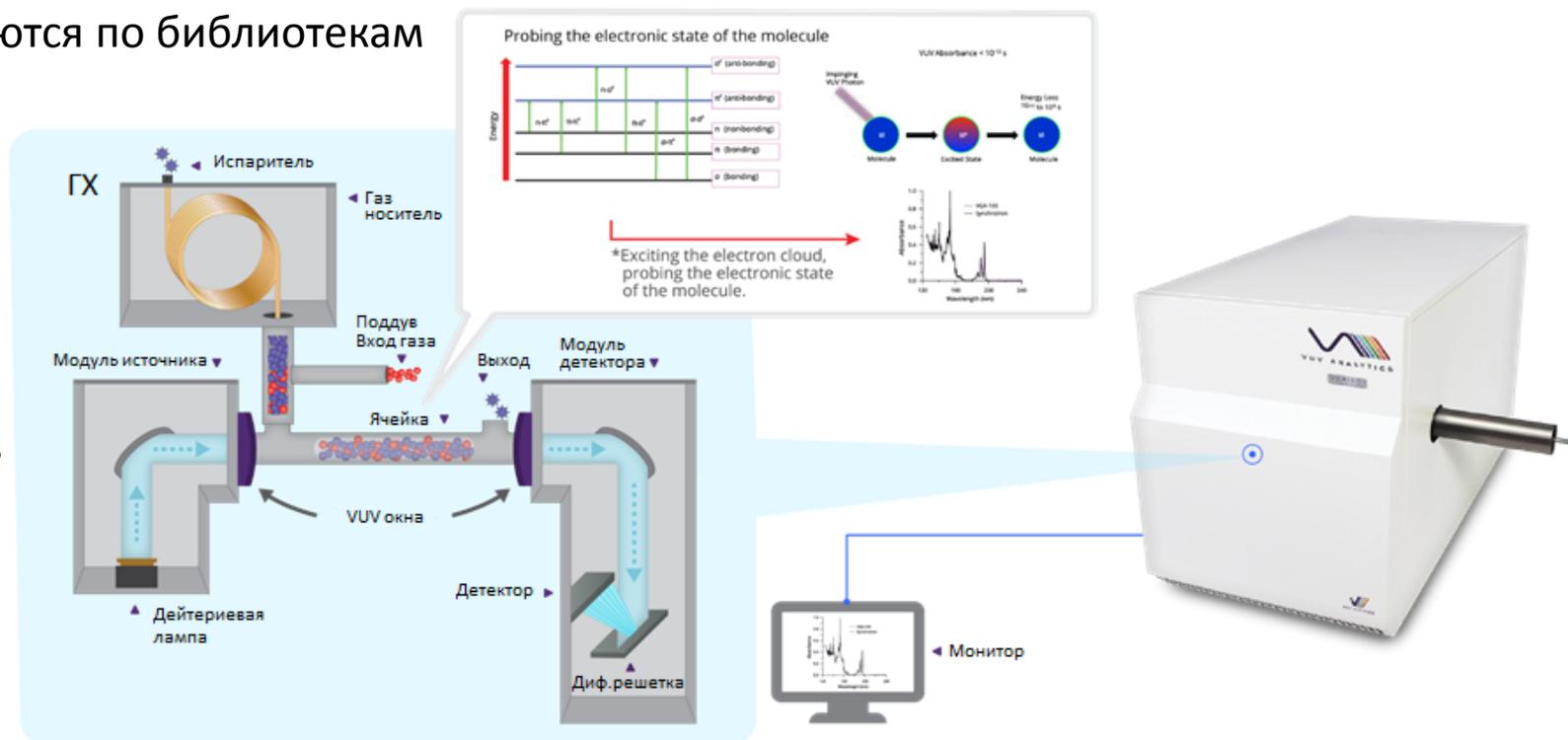


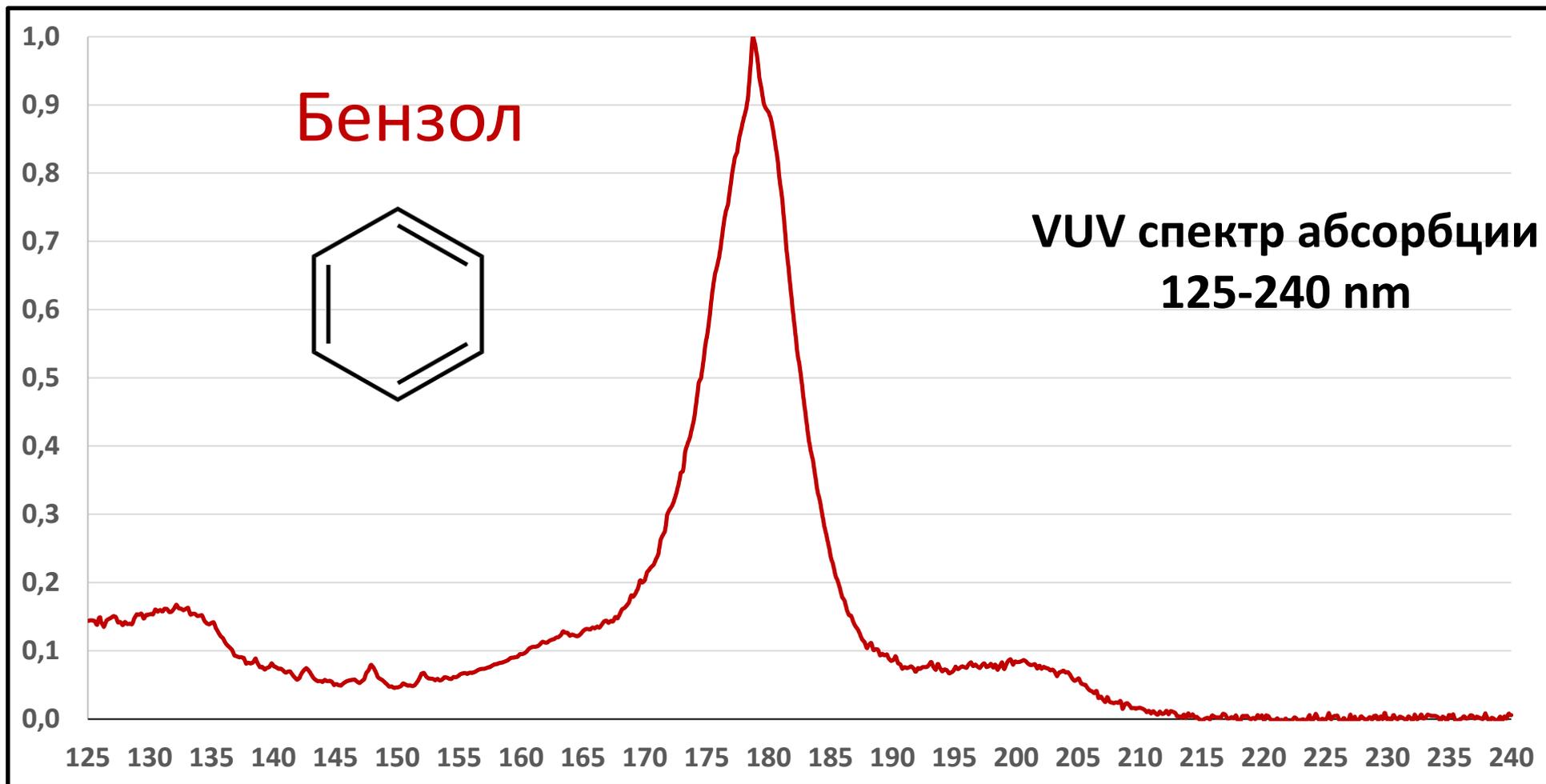


Принцип действия VUV детектора

- Поглощение в области УФ в газовой фазе (125 – 240 нм).
- Детектор чувствителен ко всем соединениям включая воду кроме H₂, He, N₂
- Сочетается с ГХ – Кап. Колонками
- Спектры поглощения идентифицируются по библиотекам
- Спектры «новых» соединений могут быть добавлены в библиотеку
- Ключевое преимущество – идентификация изомеров и близких по свойствам соединений
- «Разделение» неразделенных пиков
- По чувствительности примерно в 5 – 50 раз уступает детектору ПИД

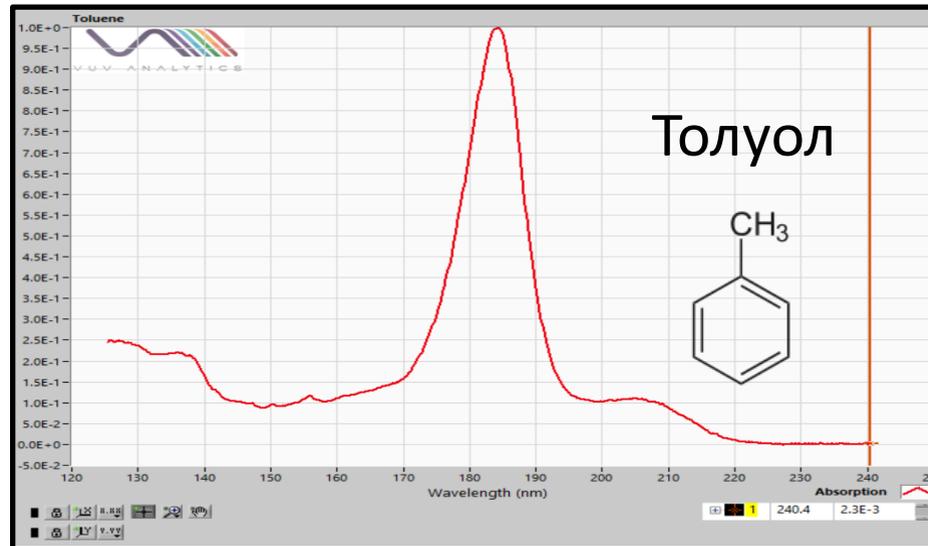
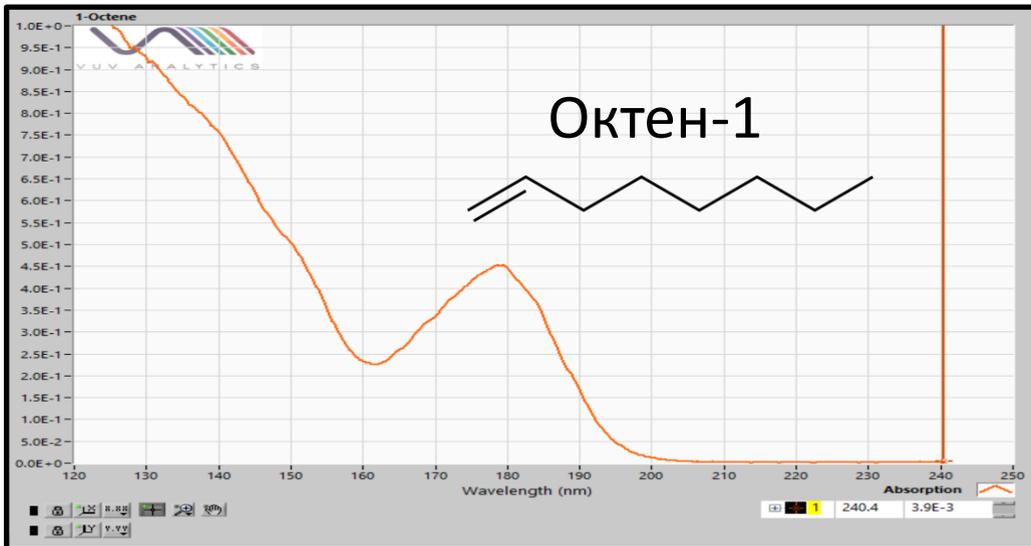
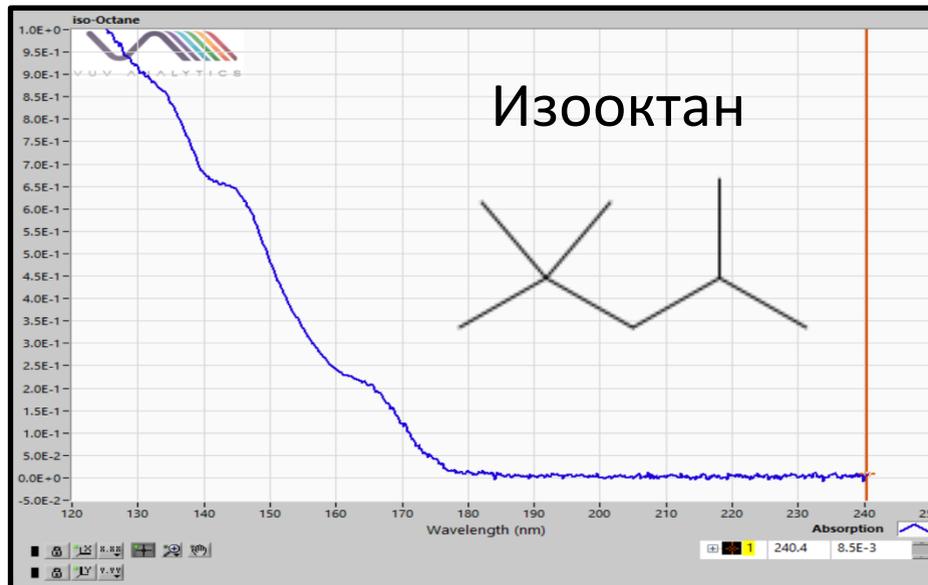
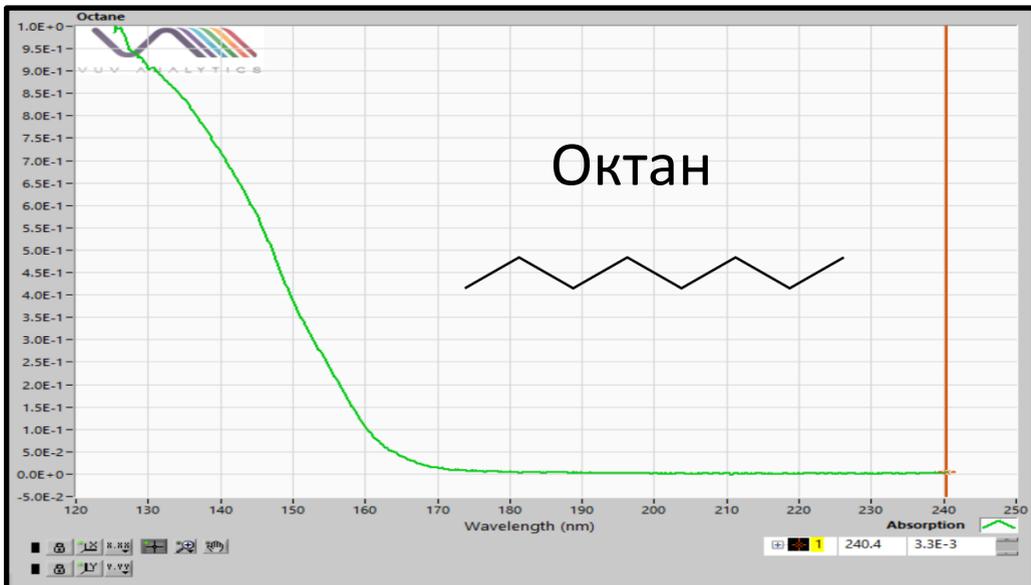
Лучший детектор для анализа углеводородов!





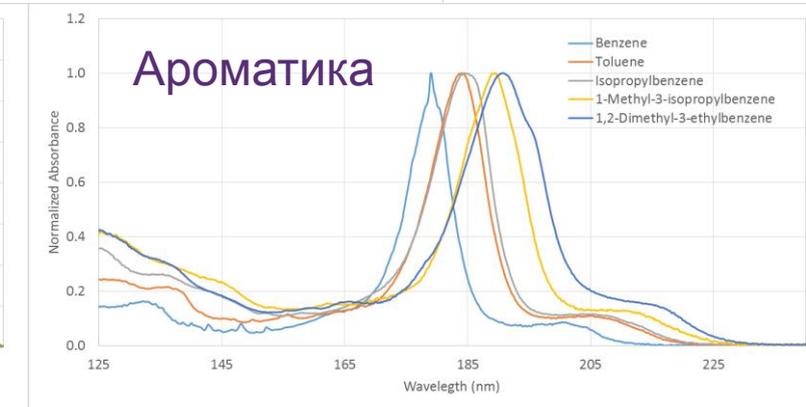
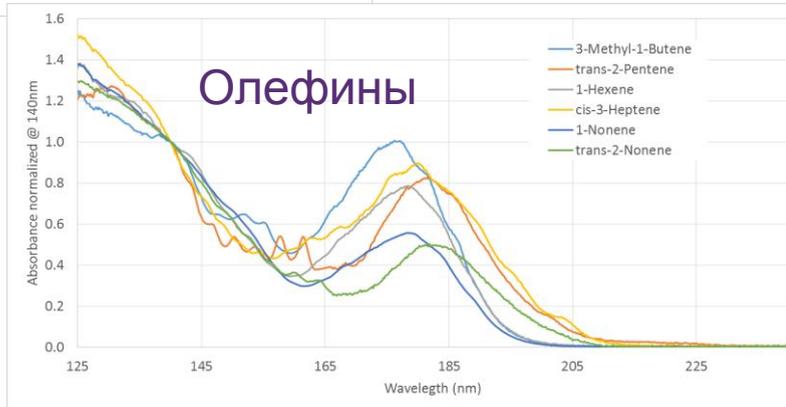
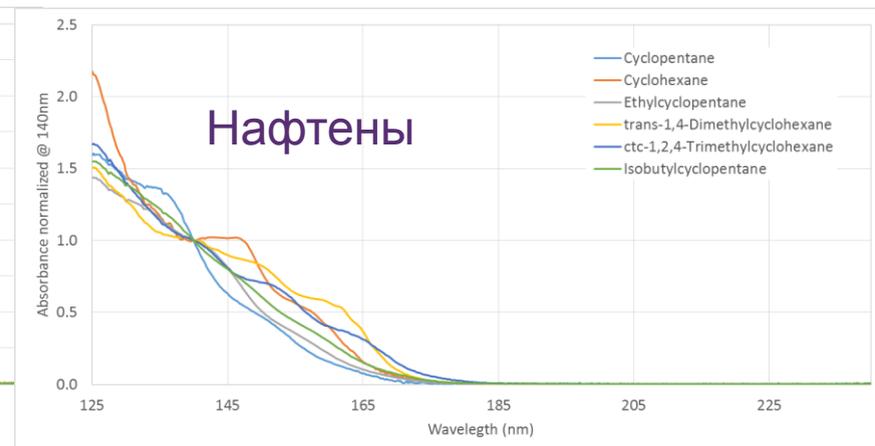
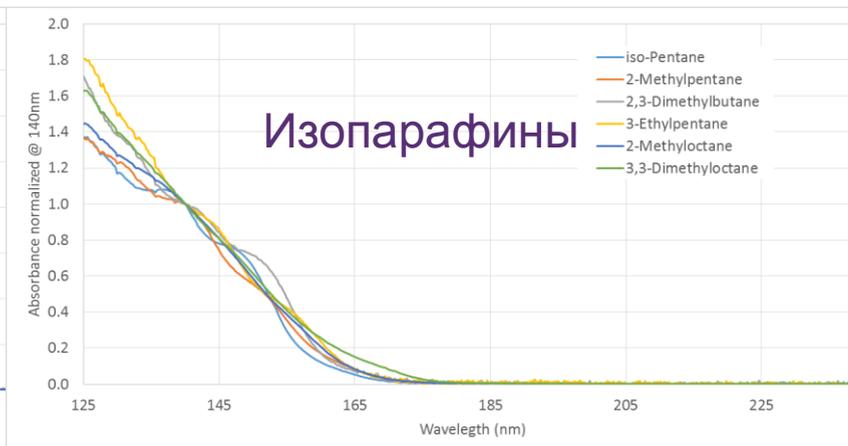
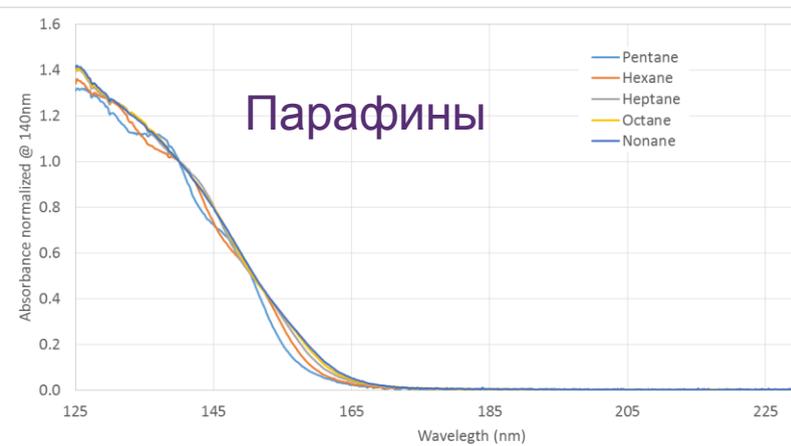


VUV спектры 125 – 240 нм





VUV спектры 125 – 240 нм



Компоненты PIONA имеют уникальные спектры поглощения

VUV детектирование обеспечивает надежную идентификацию индивидуальных соединений и групп

VUV Analyze™ программа позволяет проводить автоматический анализ по группам PIONA



PIONA анализ бензина с помощью ГХ-VUV



Анализ групп углеводородов (PIONA),
индивидуальных углеводородов и оксигенатов
в бензине с использованием ГХ-VUV





Детальный углеводородный анализ бензина



- **Парафины, Изопарафины, Олефины, Нафтены, Ароматика**

Контроль качества бензина (как товарный продукт и продукты при производстве)

- **Детальный углеводородный анализ - ДНА (ГХ-ПИД)**

ASTM D6730, 6729

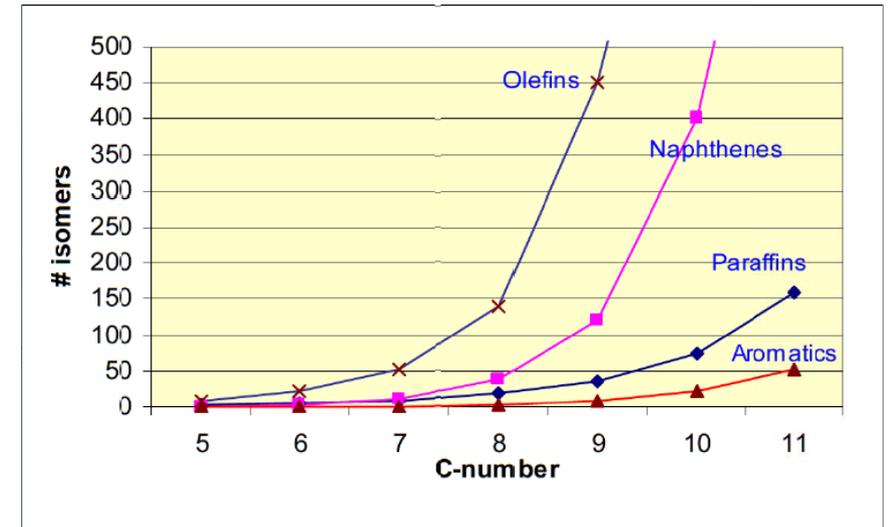
100м ГХ колонка, длительный анализ, требуется предколонка для лучшего разделения некоторых компонентов

Идентификация по времени / индексам удерживания

- **Реформулайзер – Многомерная хроматография (ASTM D6839)**

Сложная система колонок, ловушек, кранов, и катализаторов

Нет индивидуального разделения



Сложность идентификации растет с ростом числа углеводородных атомов



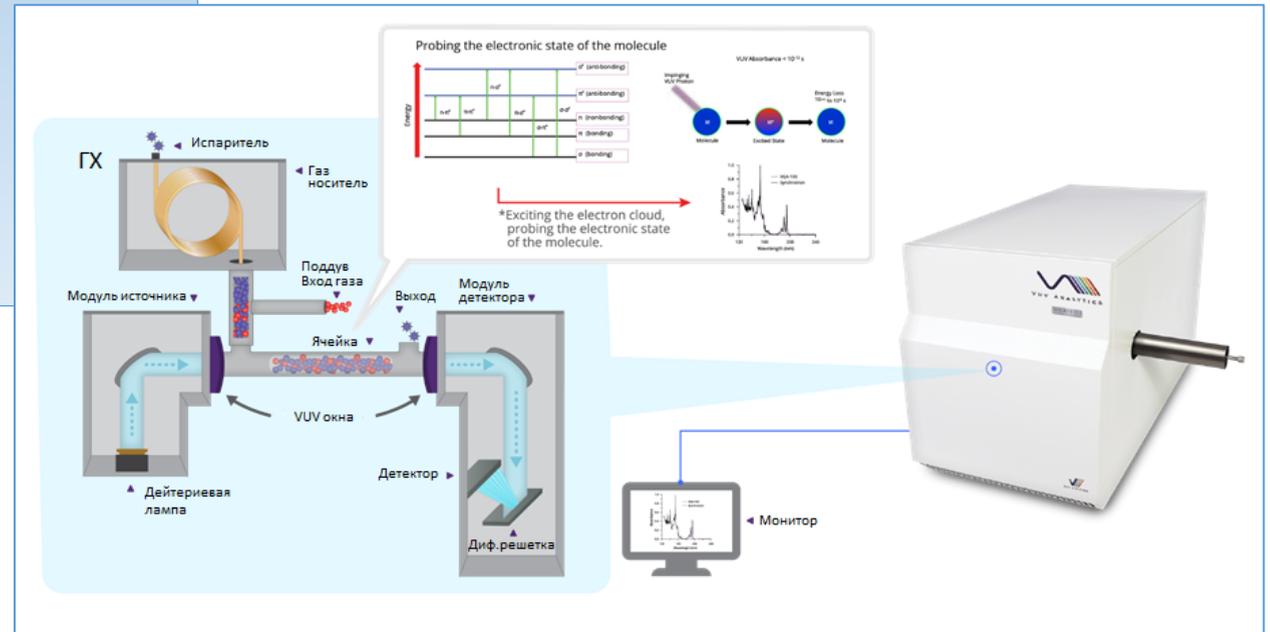
PIONA анализ бензина с помощью ГХ-VUV



- Простая система: Испаритель – Колонка – Детектор
- Неполярная колонка 30 м
- ~30 минут время анализа
- Нет ловушек как в Реформулайзере
- Нет настройки предколонки
- Нет градуировки
- Нет специальной настройки

Обработка хроматограммы «Одной кнопкой»
Надежная идентификация групп соединений
«Разделение» неразделенных пиков

Настройка детектора включает подстройку зеркала и проверку правильности длины волны
Расходные материалы: только Дейтериевая лампа





ASTM INTERNATIONAL
Helping our world work better

Новый ASTM метод

SIGN IN



PRODUCTS & SERVICES | GET INVOLVED | ABOUT | NEWS

Languages | Contact | Cart

Products and Services / Standards & Publications / Standards Products

Standards & Publications

All Standards & Publications

Standards Products

Symposia Papers & STPs

Manuals, Monographs, &
Data Series

Journals

Reading Room

Authors

Book of Standards

Reading Room

Product Updates

Catalogs

Digital Library

Enterprise Solutions

ASTM D8071 - 17

Стандартный метод определения групп углеводородов, отдельных углеводородов и оксигенатов в топливах для двигателей с искровым зажиганием с использованием Газовой хроматографии со спектрометрическим детектором вакуумной ультрафиолетовой абсорбции (GC-VUV)

Recommended

[Standards Tracker](#)

[Standards Subscriptions](#)

Парафины, Изопарафины, Олефины, Нафтены, Ароматика в ряду углеводородов от C1 до C15
Метанол, Этанол, Бензол, Толуол, Этилбензол, Ксилолы, Нафталин, Метилнафталины, Изооктан

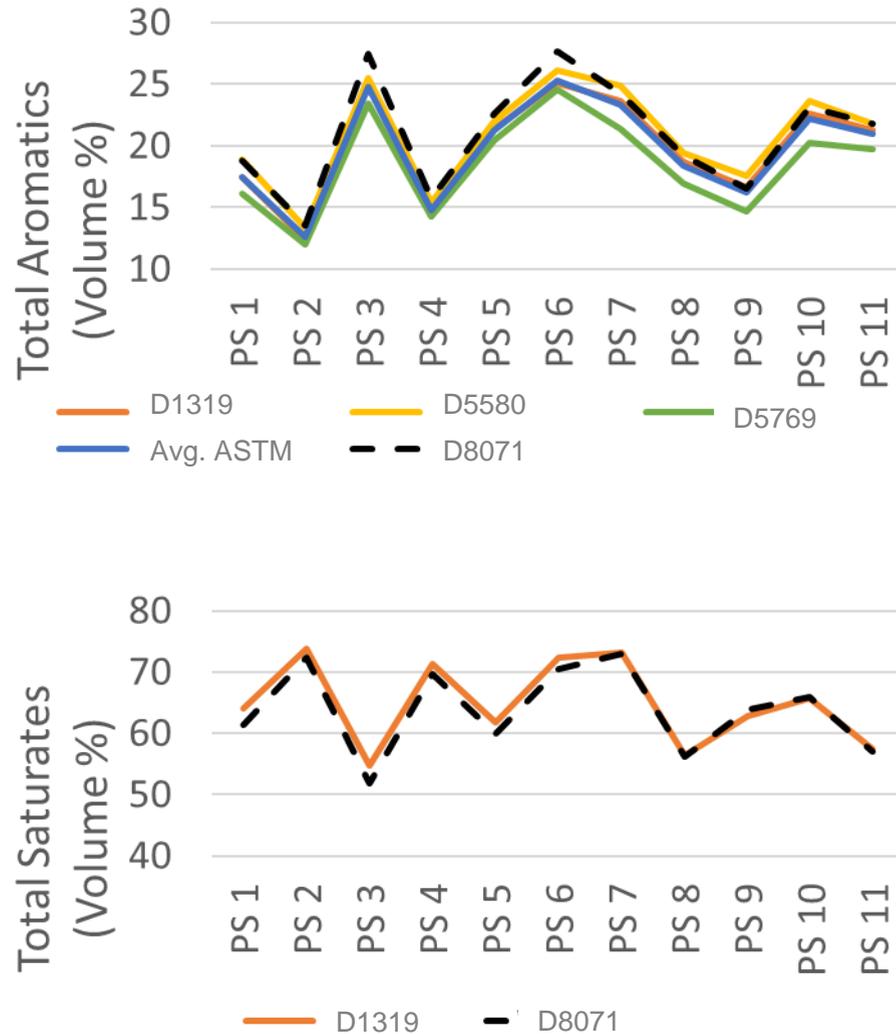


ASTM D8071 определяемые параметры

PIONA+	ASTM методы	
Парафины, Изопарафины	ASTM D6839 ASTM D6730 ASTM D8071	
Олефины		ASTM D1319 ASTM D6550
Нафтены		
Ароматика		ASTM D1319, ASTM D5580, ASTM D5769
Этанол		ASTM D4815, ASTM D5599, ASTM D5845
Нафталин		PMI
1 и 2- Метилнафтали		PMI
Бензол		ASTM D3606, ASTM D5580, ASTM D5769, EN 12177
Толуол		ASTM D3606, ASTM D5580, ASTM D5769
Этилбензол		ASTM D5580
m,p,o-Ксилолы		ASTM D5580
Общее содержание непредельных	ASTM D1319	

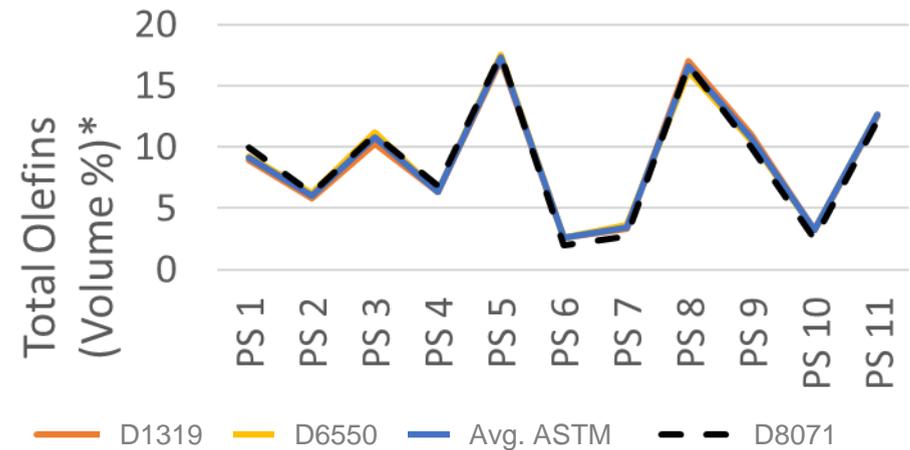


ASTM D8071 соответствие результатов



Межлабораторное исследование (ILS) проводилось в рамках утверждения ASTM B8071 метода.

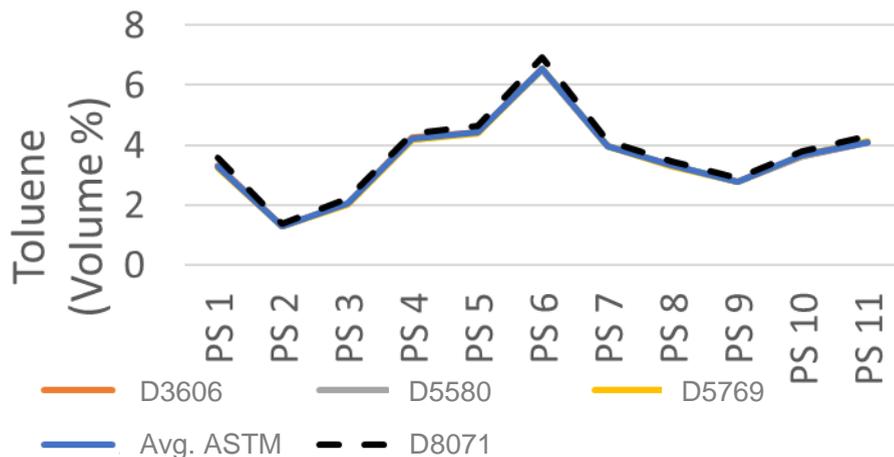
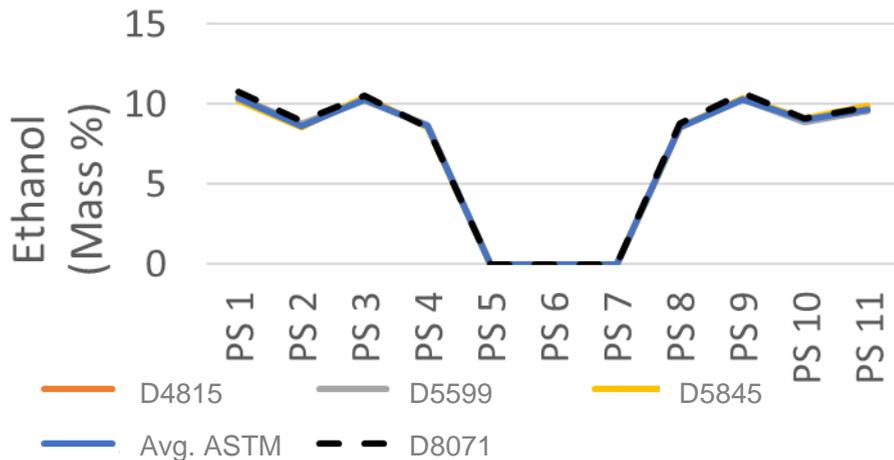
Исследование включало разнообразные испытания 27 проб в 19 лабораториях разных континентов



Сравнение измерений суммарной ароматики, олефинов, насыщенных УВ методом D8071 и другими методами ASTM

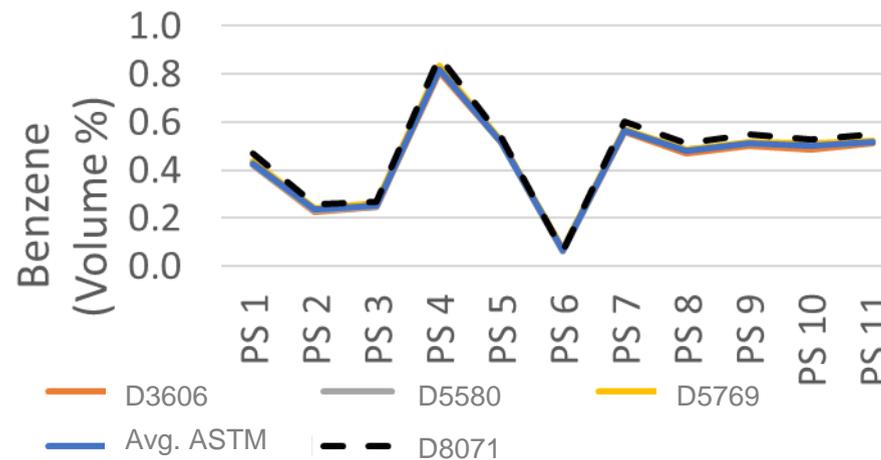


ASTM D8071 соответствие результатов



Метод ASTM D8071 включен в перечень методов контроля анализа бензина в США наряду с методом ASTM D6839.

В планах проведение аналогичных процедур по EN228



Сравнение измерений этанола, бензола, толуола при анализе методом D8071 и другими методами ASTM



- Хроматограф «Хроматэк-Кристалл 9000»
- Испаритель капиллярный
- Детектор VUV VGA-100
- ПО VUV Analyze PIONA +
- ГХ колонка 30m x 0.25mm x 0.25µm Rxi-1ms



Режим ГХ

Гелий 1 mL/min (постоянный поток)

250°C, 1 µL

Split 1:300

Термостат колонки: 35°C (10 мин), 7°C/мин до 200°C

Время анализа: ~33.6 мин

Режим VUV детектора

Температура переходной линии 275°C

Температура ячейки 275°C

Давление газа поддува 0.25 psi

Диапазон длин волн 125 – 240 нм

Частота снятия данных 4.5 спектра/сек



Обработка данных VUV PIONA+



VUV Analyze™

Status: RRF File Loaded: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Relative response factors - with oxygenates.txt
Last Mod Date: 2017/09/20 17:14:55

Current Run File: [Empty]

VUV PIONA+™
v1.0.9 (1551)

Analyze Results

Бензин (октановое число 87)

Detector Response

Time (min)

Log Chi²

125 - 240 Spectra Ave.

125 - 240 Avg.

Aromatics

Saturates

Di-Olefins

Fit Info	0.000
Background Begin	1.400
Background End	1.600
Analyze Begin	1.800
Analyze End	30.000

Input Files Reverse Search Create RI File Analytes to Include Advanced Peaks Spectra Fit Info

Run File (*.db) or Directory: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Gasoline 87 D8071.db

Retention Index Markers File: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\WUV1 Gasoline RI D8071.txt

Reference Library File: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\WUV lib ASTM D8071 ver 1.0.db

Relative Response Factors File: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Relative response factors - with oxygenates.txt

Analysis Parameters

Initial Background Time (min)	Analysis Time (min)	Methods	Tiered Search Limit	Chi ² Min	Chi ² delta (%)	Abs Threshold	<input type="checkbox"/> Use Peak Detection <input type="checkbox"/> Analyze Spectra Within Peaks <input type="checkbox"/> Use Initial Background Time	RI window +/- 25
Begin 1.400	Begin 1.800	PIONA	3 Analytes	1.0000E-9	40	0.0010		
End 1.600	End 30.000	DHA	Chromatogram Filter	Chi ² Max	R ² Limit	BG Threshold		

Time Step: 0.020
Oxygenates 140-160 | 1.0000E-1 | 0.8000 | 0.0003 |

Analyze Load Parameters Save Parameters Stop Analyzing



Обработка данных VUV PIONA+



VUV Analyze™

Status: RRF File Loaded: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Relative response factors - with oxygenates.txt
Last Mod Date: 2017/09/20 17:14:55

Current Run File: [Empty]

VUV PIONA+™
v1.0.9 (1551)

Analyze Results

Detector Response

Time (min)

Log Chi²

125 - 240 Spectra Ave.

125 - 240 Avg.

Aromatics

Saturates

Di-Olefins

Fit Info	0.000
Background Begin	1.400
Background End	1.600
Analyze Begin	1.800
Analyze End	30.000

Input Files Reverse Search Create RI File Analytes to Include Advanced Peaks Spectra Fit Info

Run File (*.db) or Directory: [Empty] Refresh

Retention Index Markers File: [Empty] Refresh

Reference Library File: [Empty] Refresh

Relative Response Factors File: [Empty] Refresh

Analysis Parameters

Initial Background Time (min)	Analysis Time (min)	PIONA	3 Analytes	1.0000E-9	Chi ² delta (%)	Abs Threshold	<input type="checkbox"/> Use Peak Detection	RI window +/-
Begin 1.400	Begin 1.800	DHA	Chromatogram Filter	1.0000E-1	40	0.0010	<input type="checkbox"/> Analyze Spectra Within Peaks	25
End 1.600	End 30.000	Oxygenates	140-160		R ² Limit	BG Threshold	<input type="checkbox"/> Use Initial Background Time	
Time Step 0.020					0.8000	0.0003		

Analyze Load Parameters Save Parameters Stop Analyzing

Опорные пики с индексами удерживания

Библиотека спектров абсорбции PIONA

Относительные коэффициенты чувствительности PIONA

Загрузка и сохранение параметров



Обработка данных VUV PIONA+



VUV Analyze™

Status: RRF File Loaded: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Relative response factors - with oxygenates.txt
Last Mod Date: 2017/09/20 17:14:55

Current Run File

VUV PIONA+™
v1.0.9 (1551)

Analyze Results

Бензин (октановое число 87)

Detector Response

Time (min)

Log Chi²

R²

125 - 240 Spectra Ave.

125 - 240 Avg.

Aromatics

Saturates

Di-Olefins

Fit Info 0.000

Background Begin 1.400

Background End 1.600

Analyze Begin 1.800

Analyze End 30.000

Input Files Reverse Search Create RI File Analytes to Include Advanced Peaks Spectra Fit Info

Reference Library File C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\VUV lib ASTM D8071 ver 1.0.db

Relative Response Factors File C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Relative response factors - with oxygenates.txt

Analysis Parameters

Initial Background Time (min) Begin 1.400 End 1.600

Analysis Time (min) Begin 1.800 End 30.000 Time Step 0.020

Methods PIONA DHA Oxygenates

Tiered Search Limit 3 Analytes

Chromatogram Filter 140-160

Chi² Min 1.0000E-9

Chi² Max 1.0000E-1

Chi² delta (%) 40

R² Limit 0.8000

Abs Threshold 0.0010

BG Threshold 0.0003

Use Peak Detection

Analyze Spectra Within Peaks

Use Initial Background Time

RI window +/- 25

Analyze Load Parameters Save Parameters Stop Analyzing

Простая обработка данных



Обработка данных VUV PIONA+



VUV Analyze™

Status: Results file saved:
C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Gasoline 87 D8071\Gasoline 87 D8071 VUV Analyze Report 0005.VUV_R

Current Run File: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Gasoline 87 D8071.db

Report File: C:\Users\Jack Cochran\Desktop\PIONA Plus\Gasoline 87 D8071\Gasoline 87 D8071 VUV Analyze Report 0005.VUV_R

VUV PIONA+™
v1.0.9 (1551)

Analyze Results

View Report

Response	Mass %					Volume %	Amount
	P	I	O	N	A		
C0						Paraffin	9.5133
C1						Isoparaffin	28.4770
C2						Olefin	12.0796
C3						Naphthene	11.0598
C4	1.5284	0.3821	0.4780			Aromatic	28.2774
C5	2.1306	5.0583	3.6453	0.0948		Methanol	0.0000
C6	1.9071	6.4362	3.3967	1.3755	0.3114	Ethyl Alcohol	10.5928
C7	1.4871	5.2484	2.4679	2.3877	3.7044	iso-octane	0.7898
C8	0.9067	5.0149	0.9587	2.5642	4.5316	Naphthalene	0.2510
C9	0.7317	2.3738	0.5346	1.4652	9.5859	Methylnaphthalenes	0.6954
C10	0.3381	1.6927	0.4439	1.4199	5.0987	Benzene	0.3114
C11	0.1592	0.6234	0.0441	1.4383	2.9608	Toluene	3.7044
C12	0.1470	0.3781	0.0853	0.3141	1.1470	Ethylbenzene	0.6225
C13	0.1088	0.9513			0.9375	Xylenes	3.9008
C14	0.0685	0.3180	0.0253				
C15							
Total	9.5133	28.4771	12.0796	11.0598	28.2774		

Отчет по массам % PIONA, отдельных индивидуальных углеводородов и этанола

Analysis Parameters

Initial Background Time (min): Begin 1.400, End 1.600

Analysis Time (min): Begin 1.800, End 30.000, Time Step 0.020

Methods: PIONA, DHA, Oxygenates

Tiered Search Limit: 3 Analytes

Chromatogram Filter: 140-160

Chi² Min: 1.0000E-9, Chi² Max: 1.0000E-1

Chi² delta (%): 40

R² Limit: 0.8000

Abs Threshold: 0.0010

BG Threshold: 0.0003

Use Peak Detection
 Analyze Spectra Within Peaks
 Use Initial Background Time

RI window +/-: 25

Analyze Load Parameters Save Parameters Stop Analyzing



Не только PIONA



Анализ сопряженных диолефинов в бензине и бензиновых фракциях с использованием ГХ-VUV





Анализ сопряженных диолефинов

Проблемы связанные с сопряженными диолефинами в бензине и потоках производства топлива

- **Легко полимеризуются при высоких концентрациях**

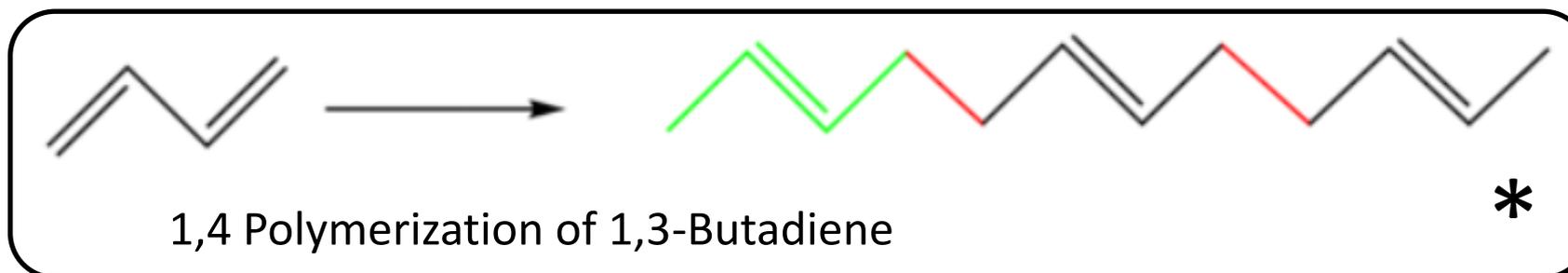
Из них хорошо делать резину (например, полибутадиен*), но плохо для топлив

- **Образование смол в бензине**

Отложения в двигателе, износ и проблема эффективности

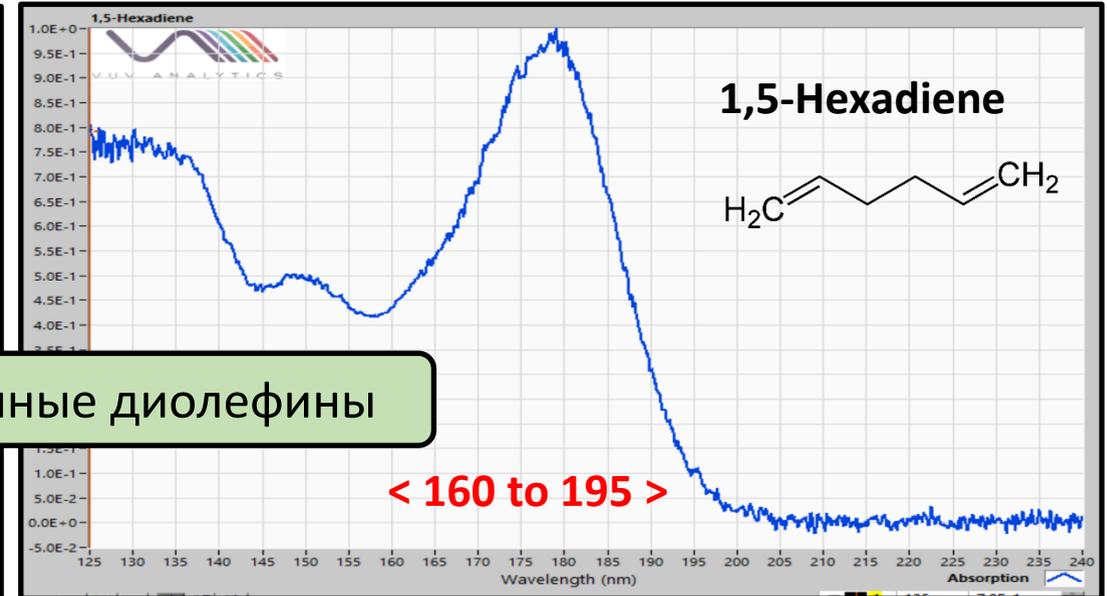
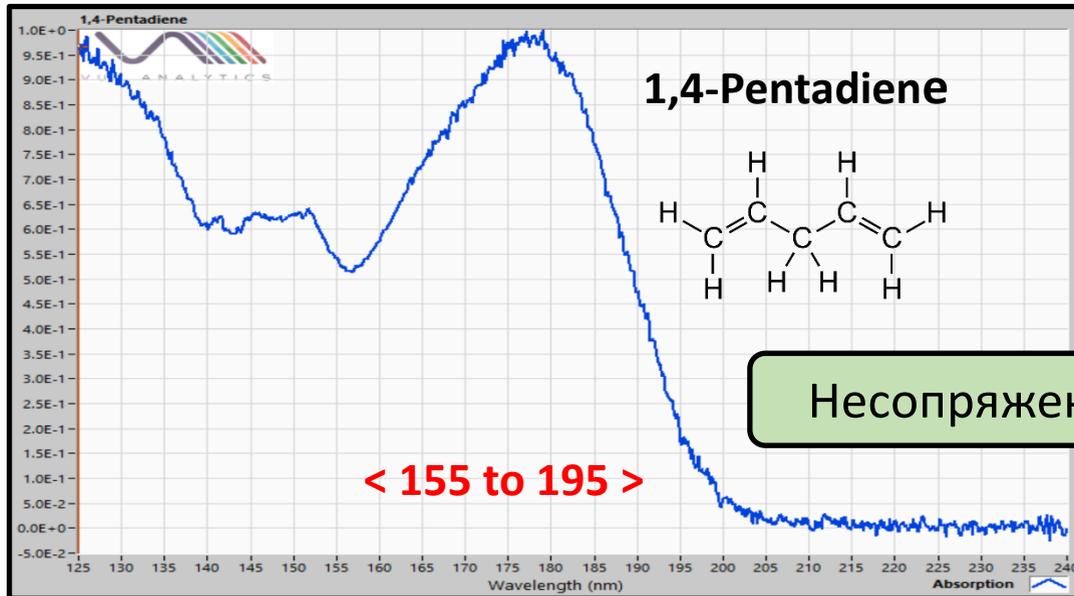
- **Образование полимеров при переработке коксовой нефти**

Засорение реактора и простой в работе

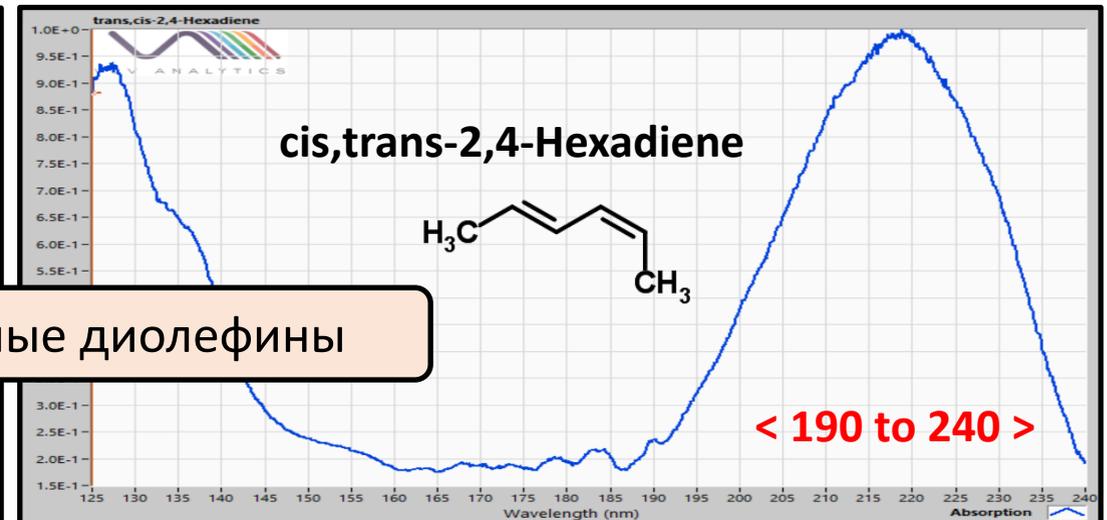
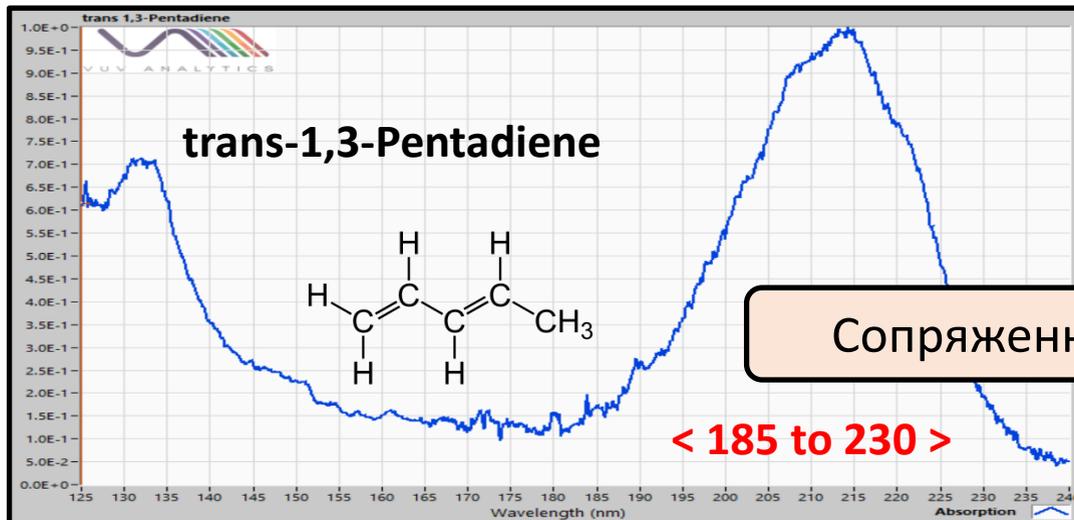




Анализ сопряженных диолефинов



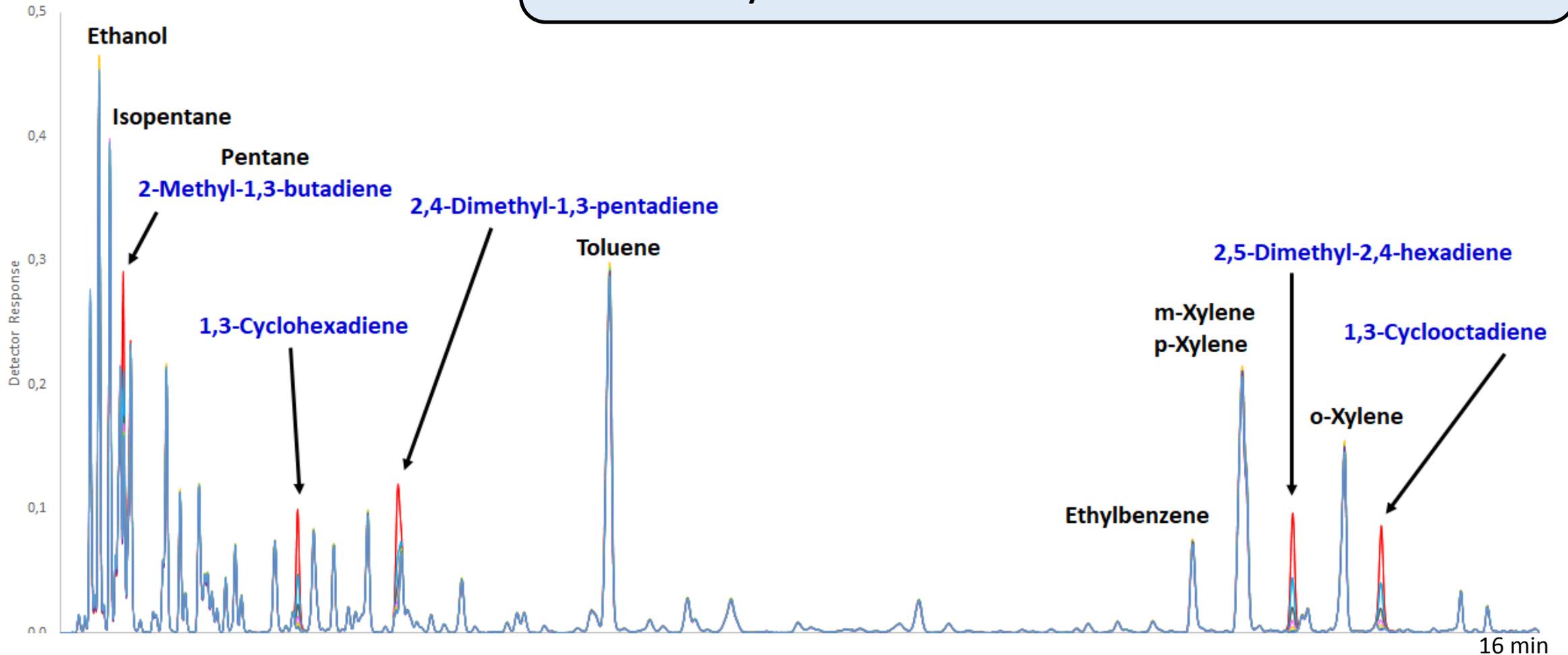
Несопряженные диолефины



Сопряженные диолефины



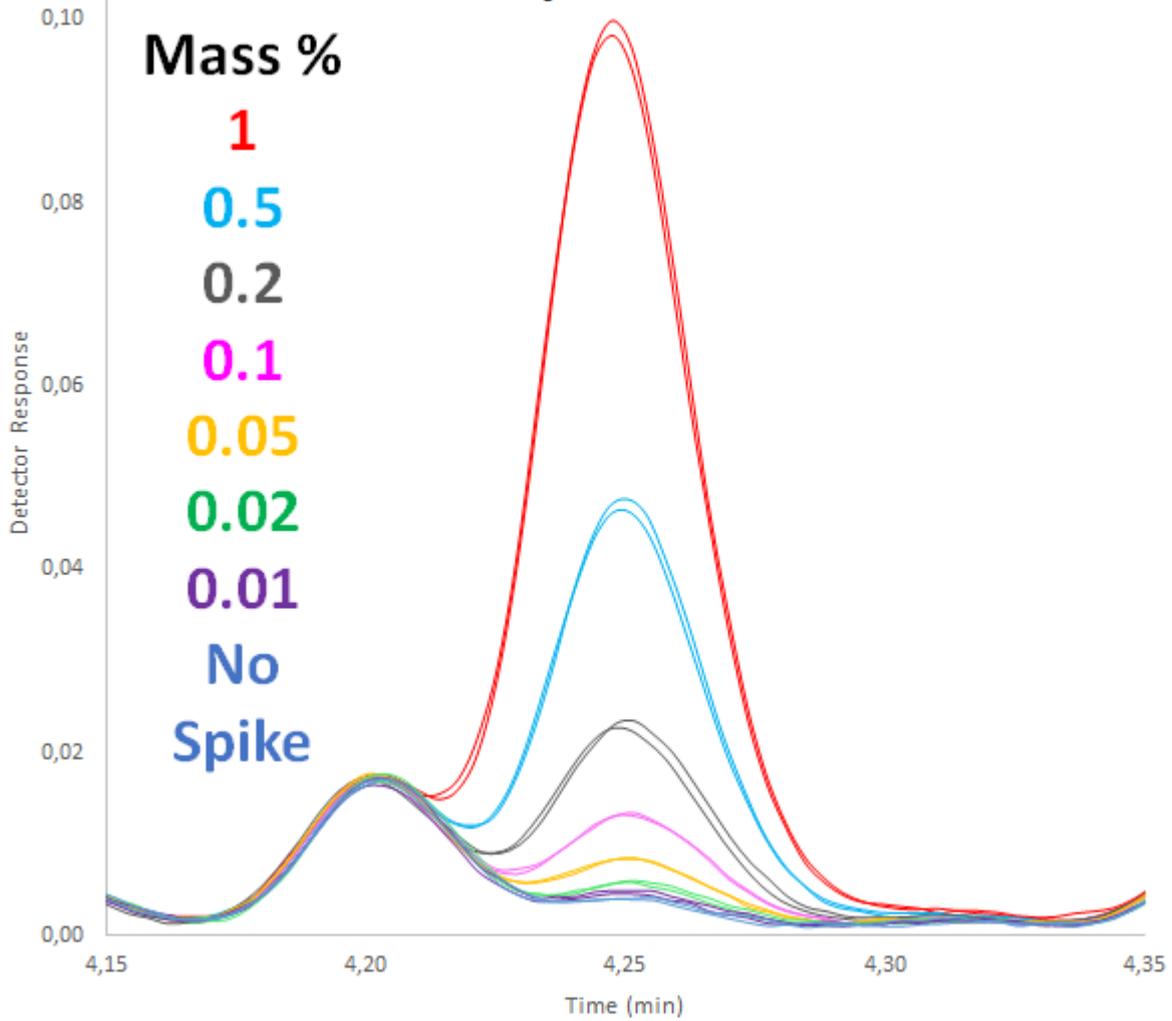
Наложения по сопряженным диолефинам
в условиях ASTM D8071 GC-VUV



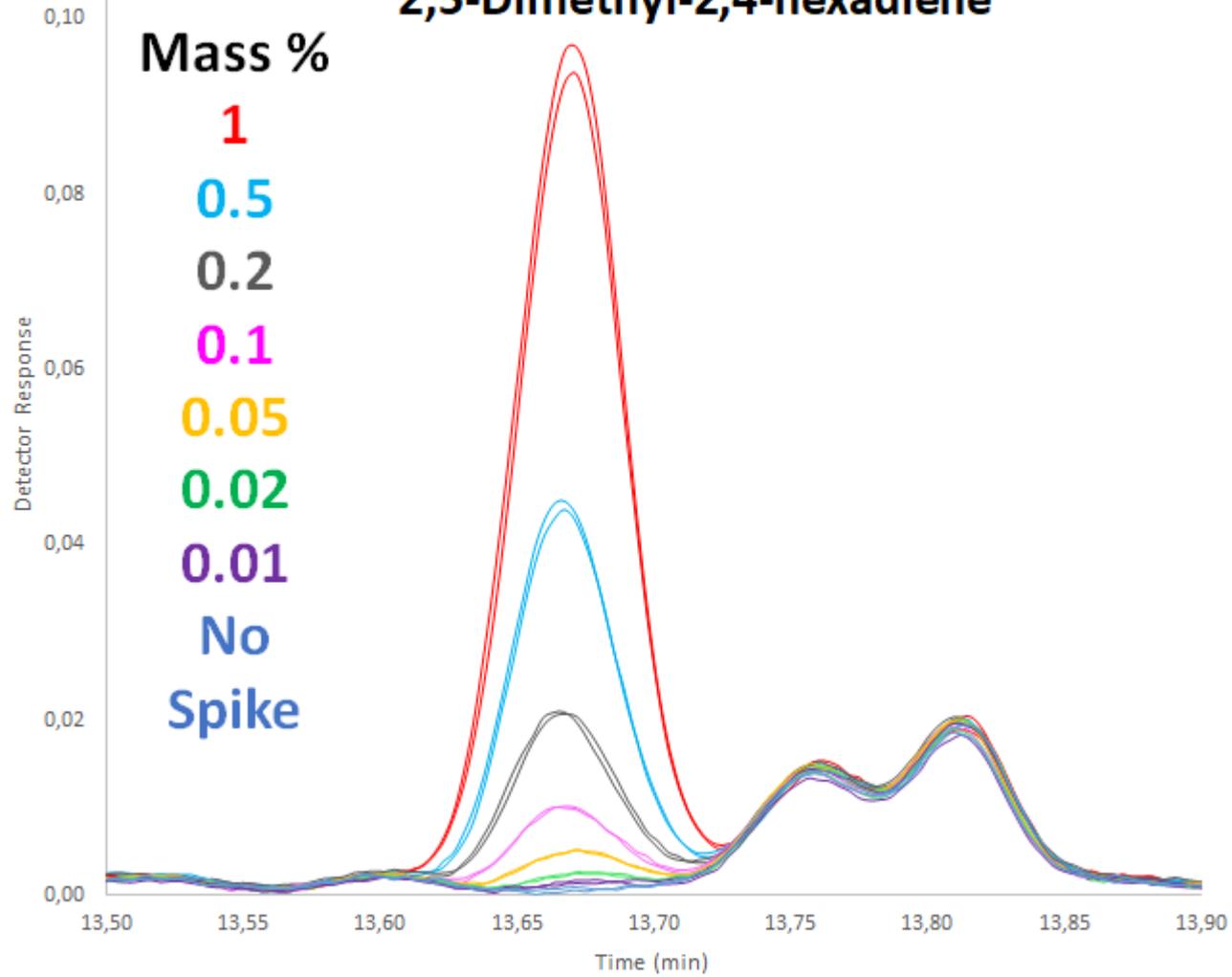


Анализ сопряженных диолефинов

1,3-Cyclohexadiene

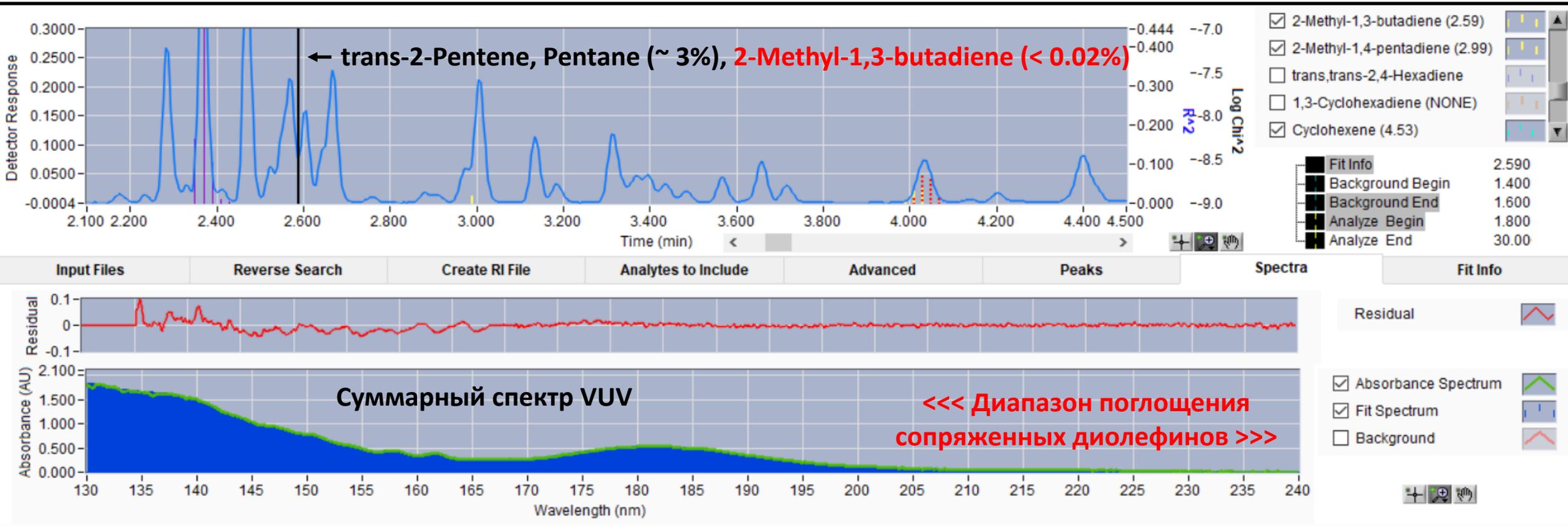


2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene





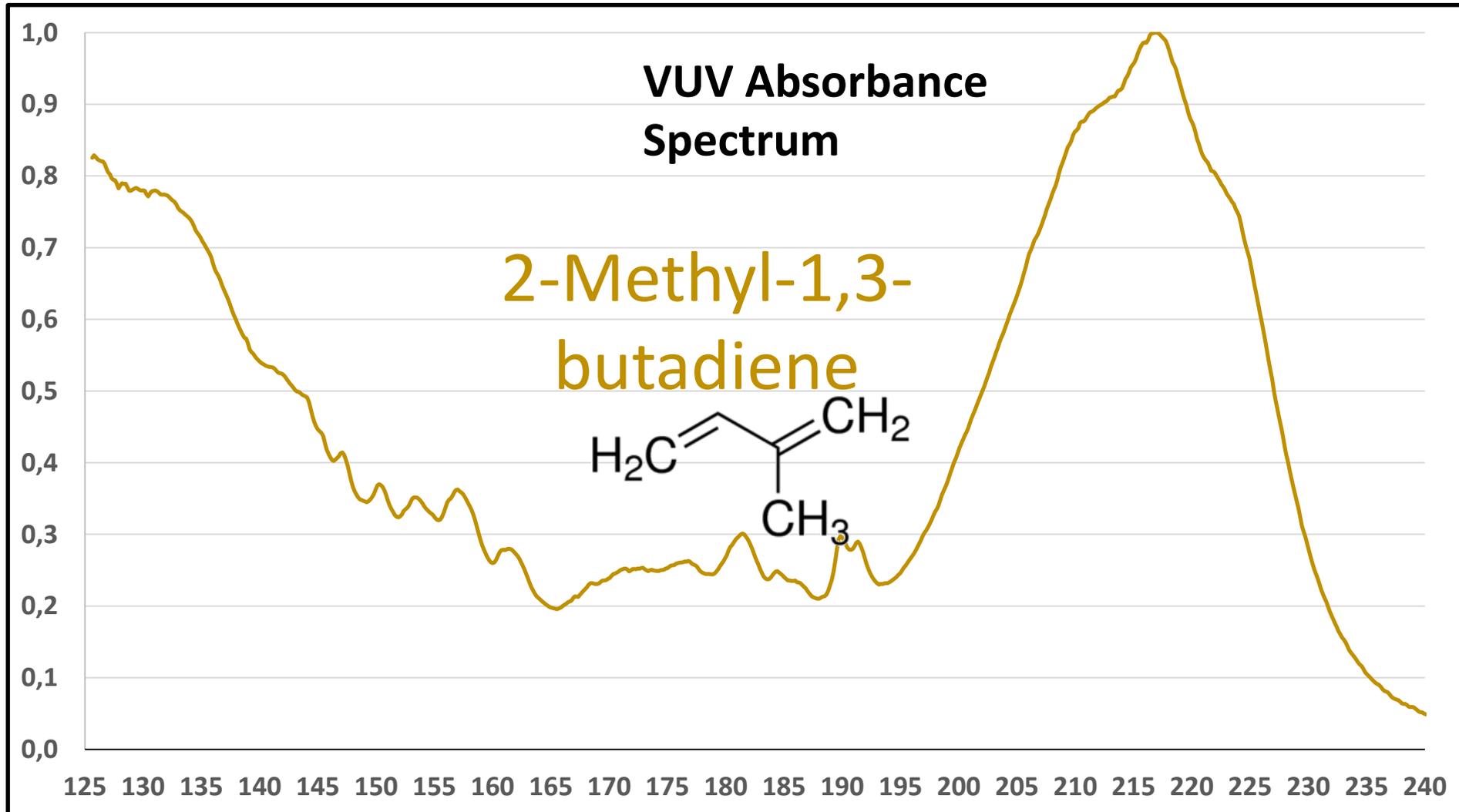
Анализ сопряженных диолефинов



Analyte Table							
Chi ² 2	1.854E-4						
R ²	0.9992						
RRF Display	Analyte Name	Analyte Category	Fit Values	Spectra Ave.	Response	Area	Ret. Index
Olefin	trans-2-Pentene	Olefin	0.81936	0.35124	0.28779	0.001065	506.73599
Paraffin	Pentane	Linear alkane	1.08084	0.18176	0.19646	0.0007269	500.00000
2-Methyl-1,3-butadiene	2-Methyl-1,3-butadiene	Olefin	0.03380	0.45053	0.01523	5.634E-5	503.70239

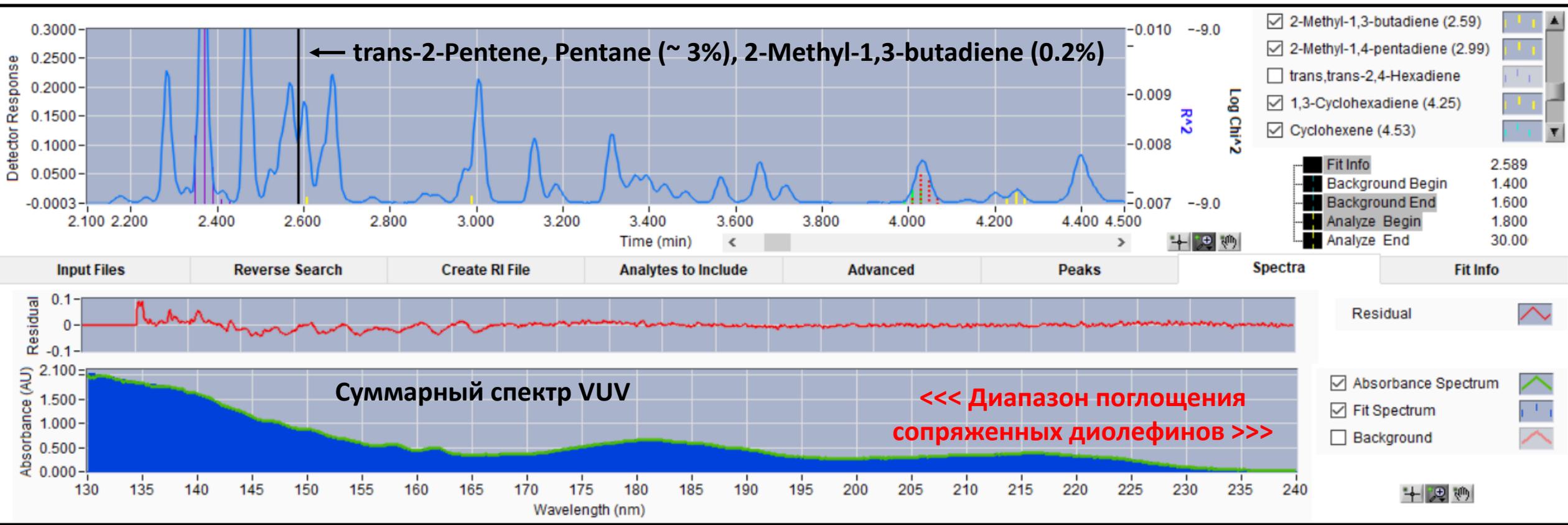


Анализ сопряженных диолефинов





Анализ сопряженных диолефинов

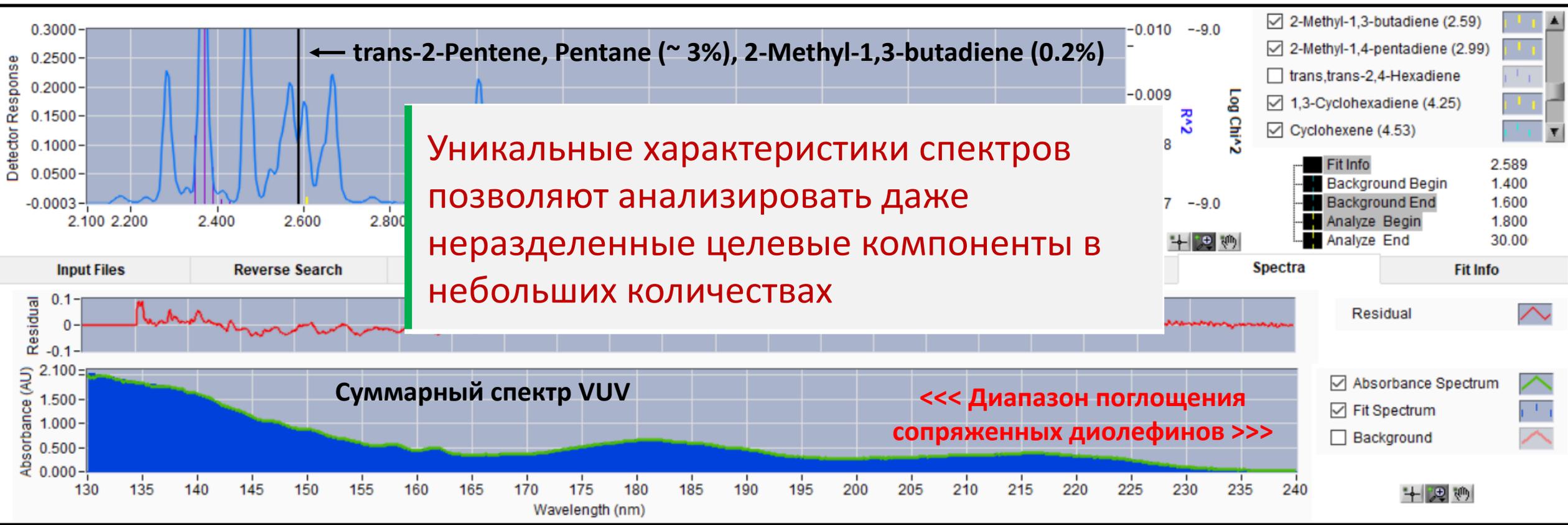


Chi² 2: 1.735E-4
R²: 0.9992

Analyte Table								
RRF Display	Analyte Name	Analyte Category	Fit Values	Spectra Ave.	Response	Area	Ret. Index	
Olefin	trans-2-Pentene	Olefin	0.85770	0.35124	0.30126	0.001115	506.73599	
Paraffin	Pentane	Linear alkane	0.96550	0.18176	0.17549	0.0006493	500.00000	
2-Methyl-1,3-butadiene	2-Methyl-1,3-butadiene	Olefin	0.36569	0.45053	0.16476	0.0006096	503.70239	



Анализ сопряженных диолефинов



Chi² 2: 1.735E-4

R²: 0.9992

Analyte Table								
RRF Display	Analyte Name	Analyte Category	Fit Values	Spectra Ave.	Response	Area	Ret. Index	
Olefin	trans-2-Pentene	Olefin	0.85770	0.35124	0.30126	0.001115	506.73599	
Paraffin	Pentane	Linear alkane	0.96550	0.18176	0.17549	0.0006493	500.00000	
2-Methyl-1,3-butadiene	2-Methyl-1,3-butadiene	Olefin	0.36569	0.45053	0.16476	0.0006096	503.70239	



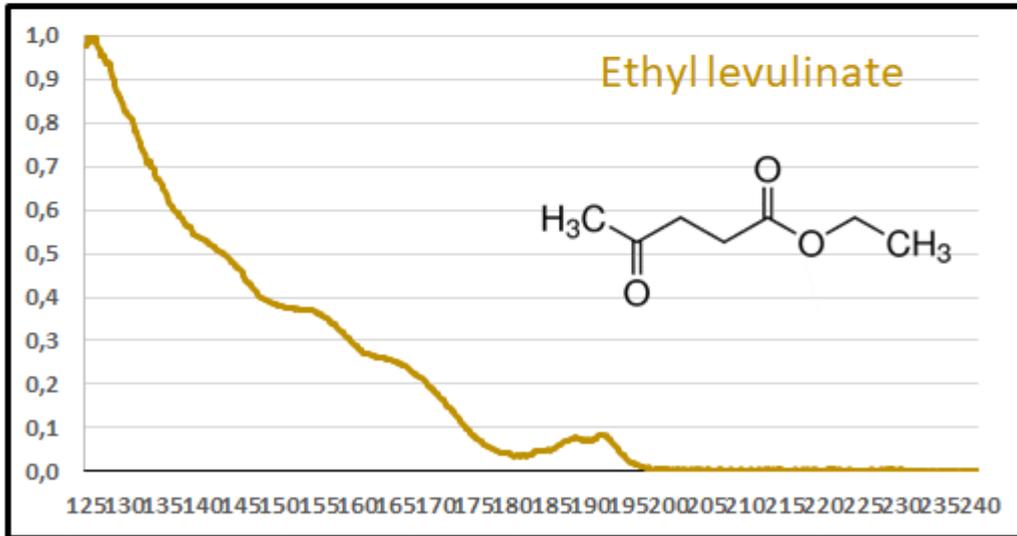
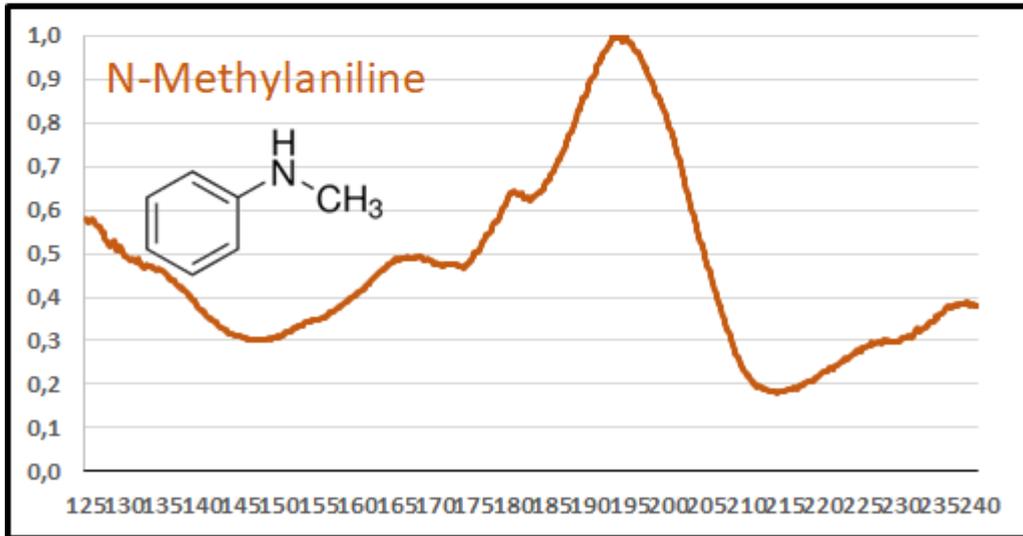
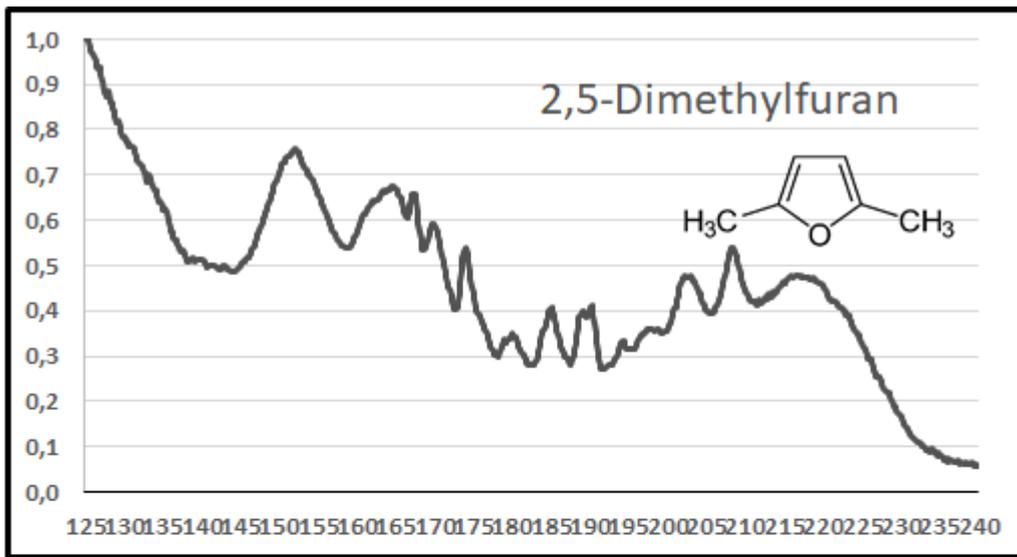
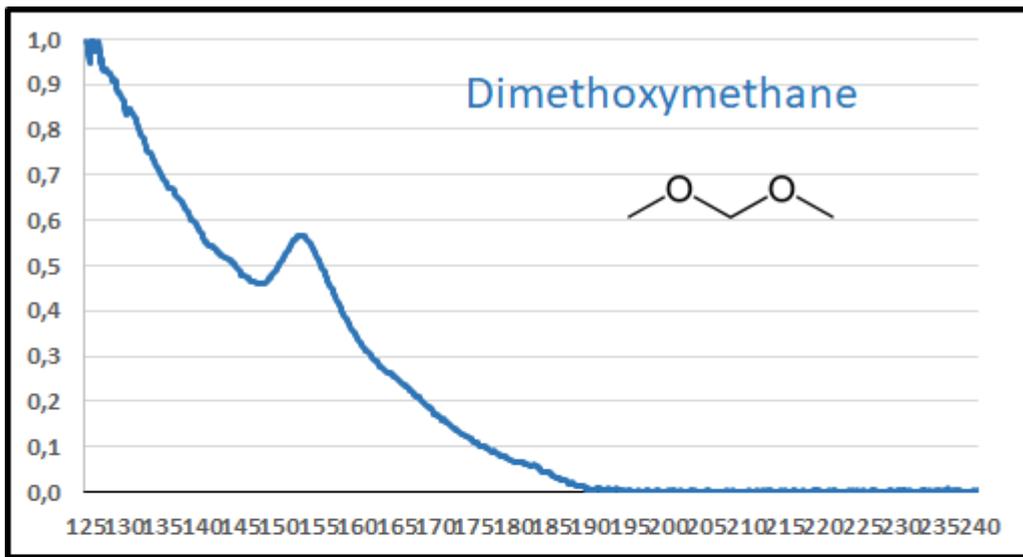
Не только PIONA

Анализ нетривиальных добавок в бензине с
использованием GX-VUV



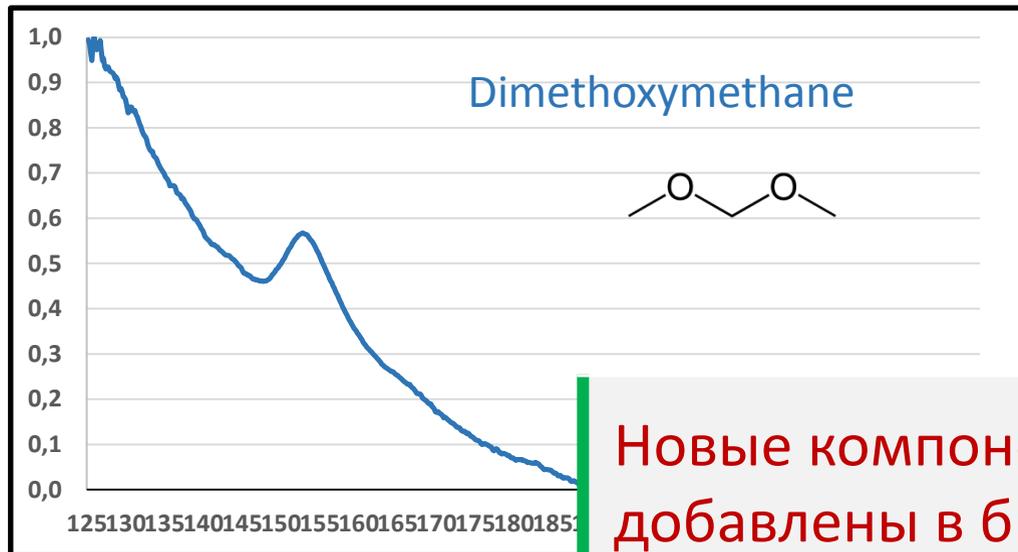


Например N-Метиланилин ...

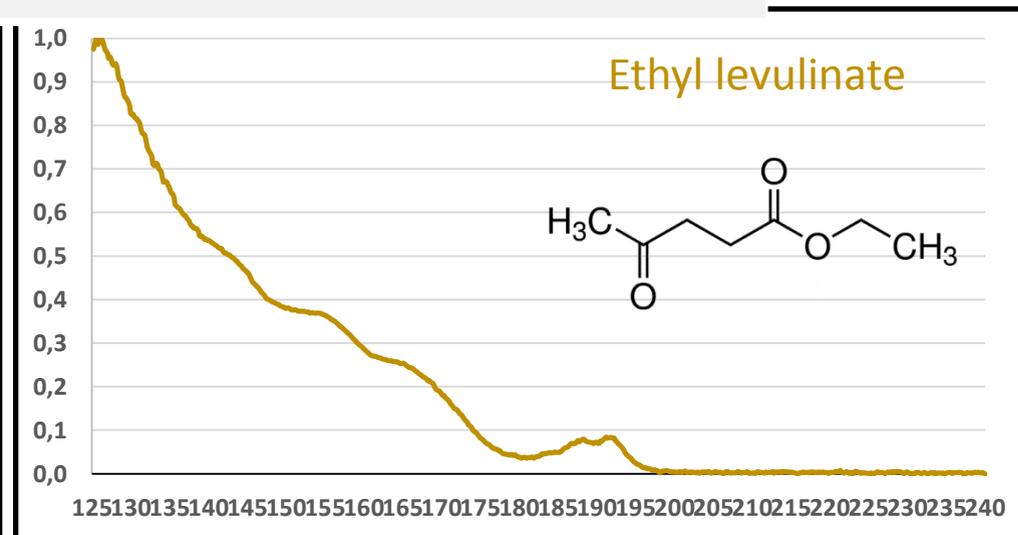
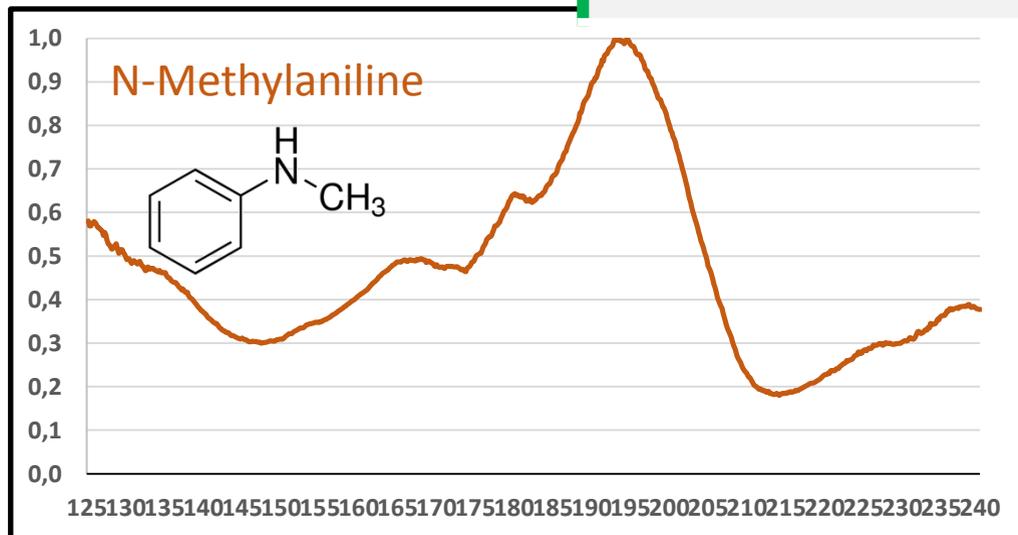




Например N-Метиланилин ...



Новые компоненты могут быть добавлены в библиотеку пользователем





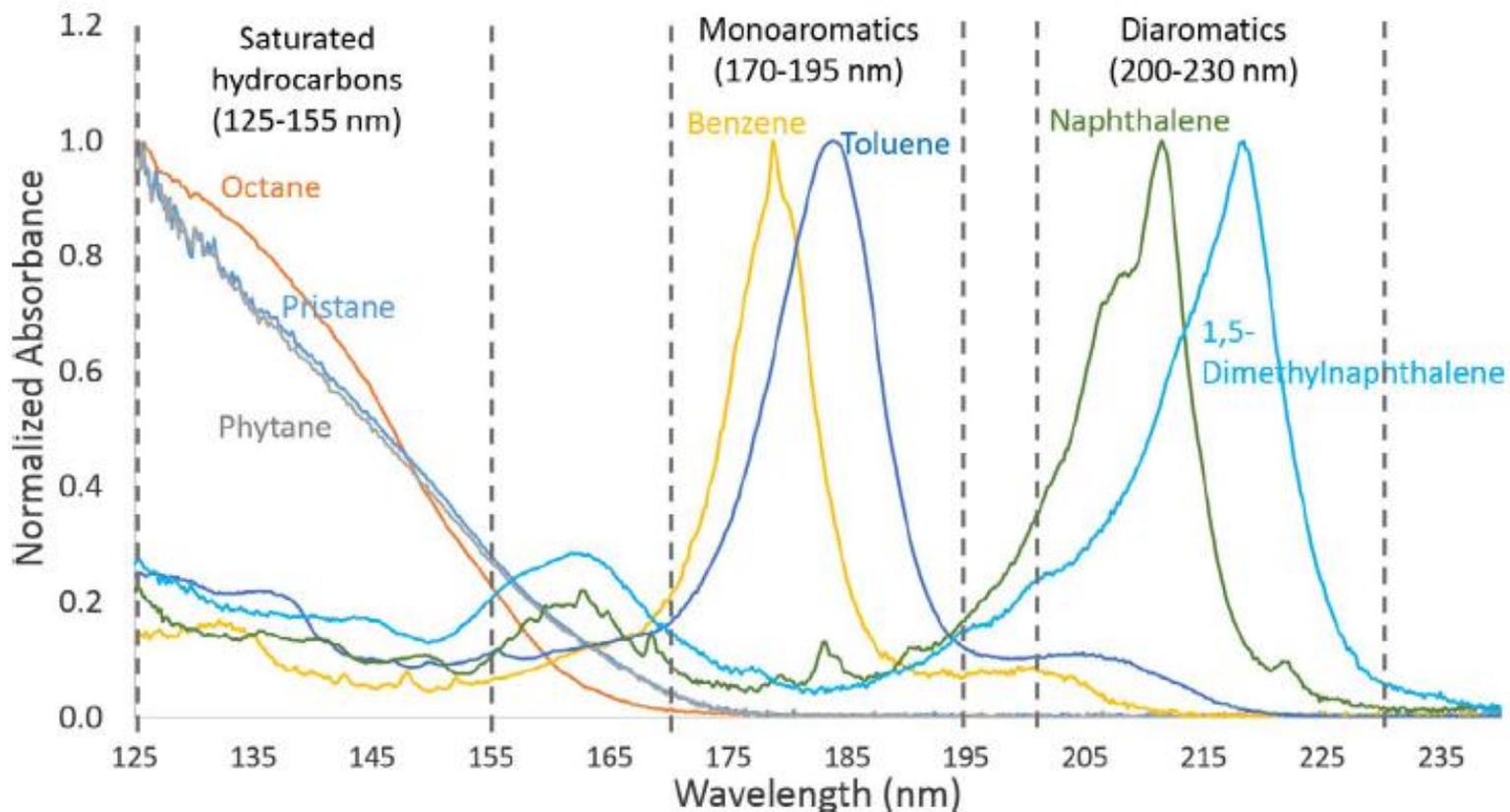
Не только PIONA

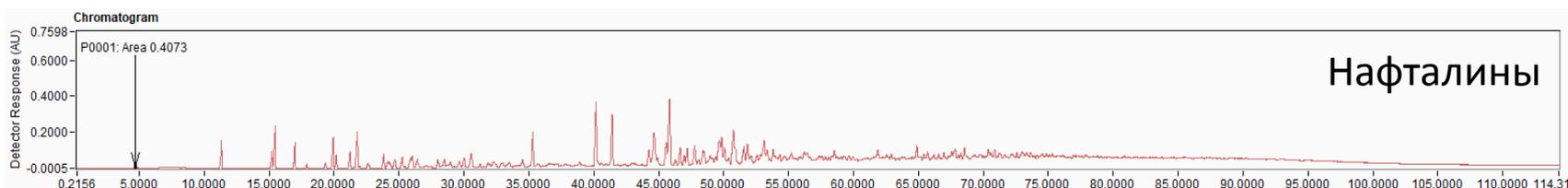
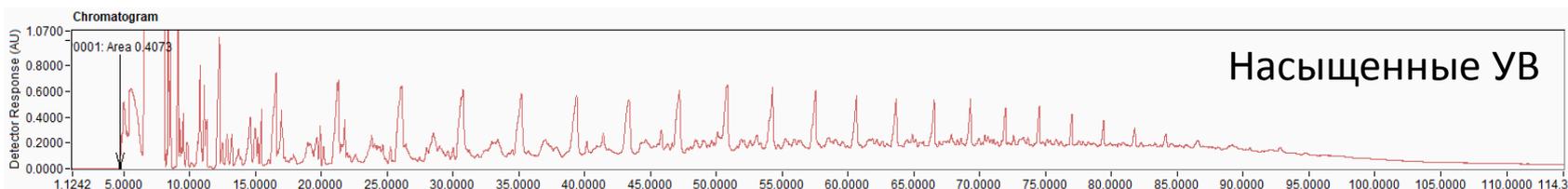
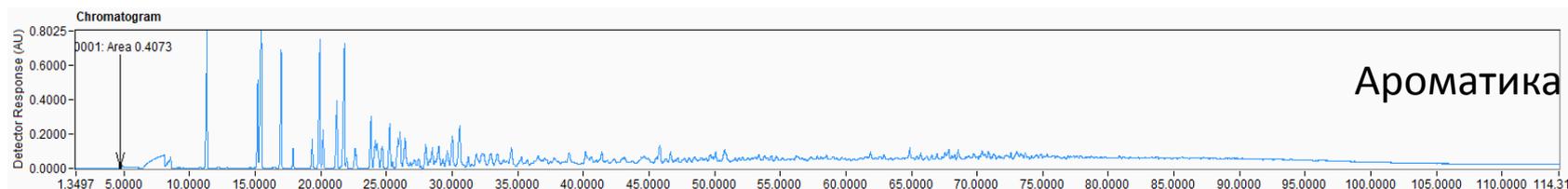
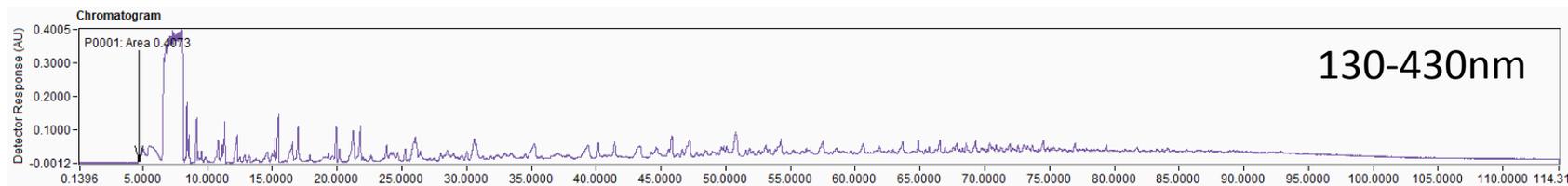
Идентификация ароматических углеводородов в бензине с использованием ГХ-VUV, сравнение с ГХ-МС





Метилнафталины и сравнение с МСД





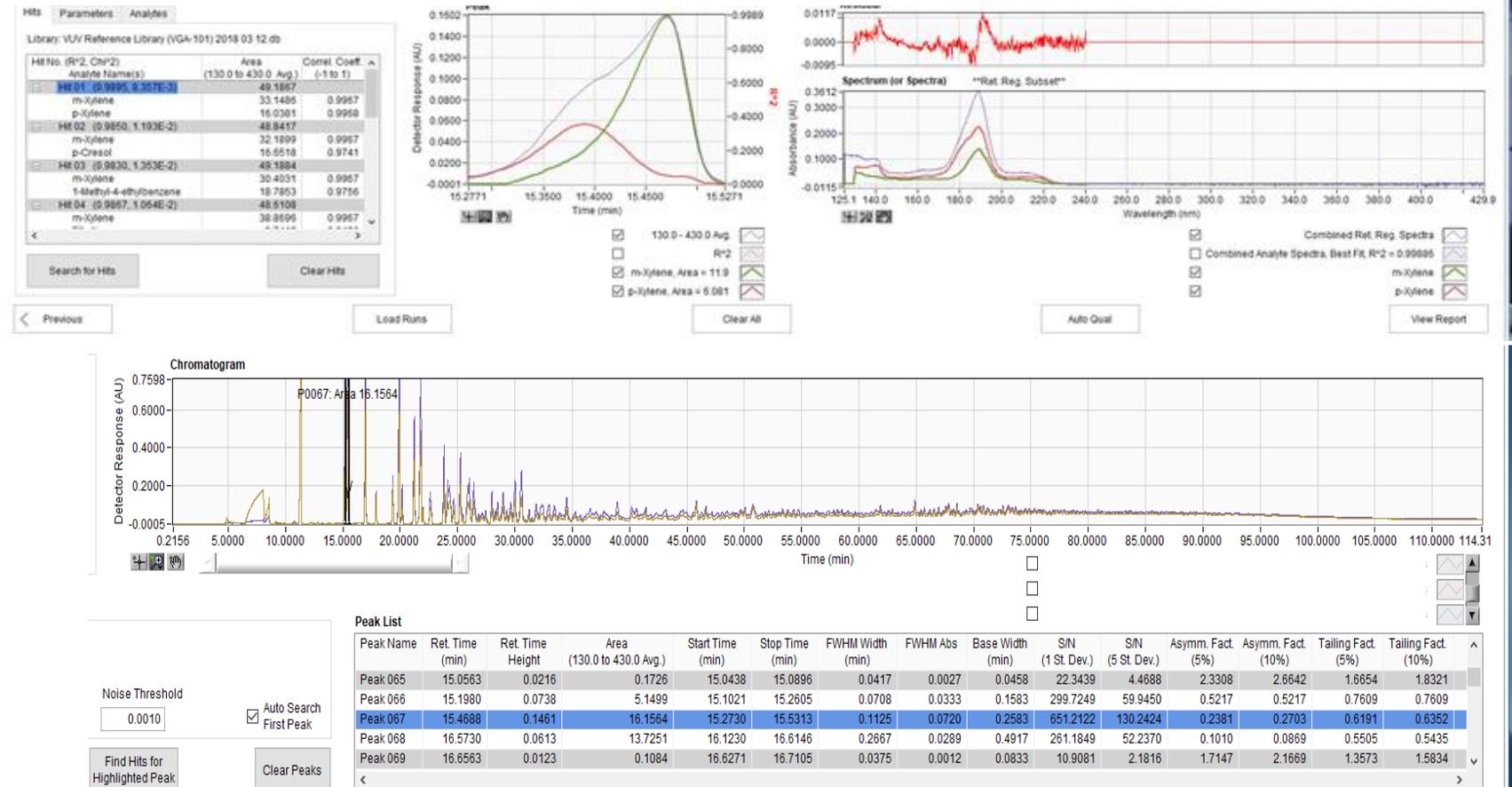
Каждая хроматограмма интегрируется и пики выводятся в списке компонентов



Разделение мета- и пара-ксилолов

Различие в спектрах VUV для мета- и пара-ксилолов позволяет «разделить» их с помощью деконволюции.

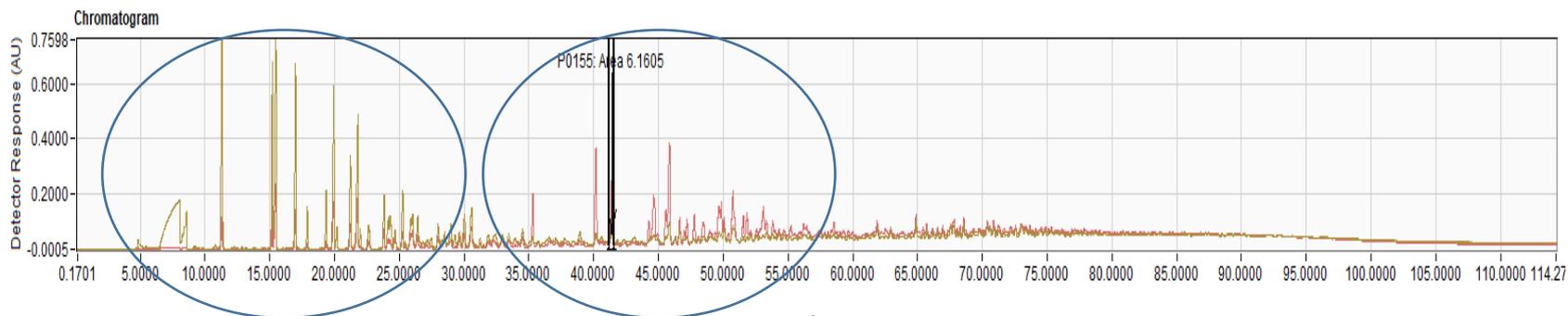
В масс-спектрометрии такая задача не решается.





Идентификация алкилбензолов и нафталинов

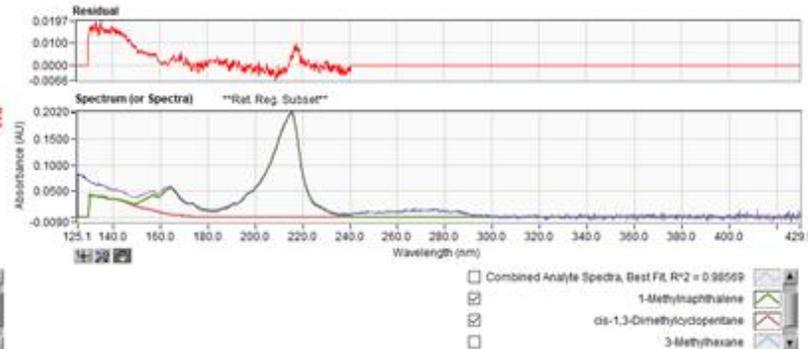
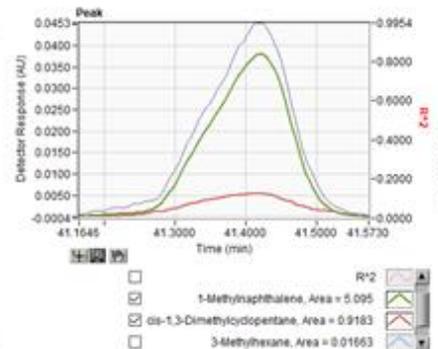
Аналогично алкилбензолам идентифицируются нафталины



Алкилбензолы

нафталины

Hit No. (R ² , Chn ²)	Area	Correl. Coeff. (-1 to 1)
Hit 01: (0.9966, 3.647E-3)	15.4117	
1-Methylnaphthalene	13.9231	0.9989
cis-1,3-Dimethylcyclopentane	1.1476	0.9896
3-Methylhexane	0.3411	0.9871
Hit 02: (0.9966, 3.671E-3)	15.4129	
1-Methylnaphthalene	13.9081	0.9989
cis-1,3-Dimethylcyclopentane	1.5048	0.9896
Hit 03: (0.9964, 3.895E-3)	15.4016	
1-Methylnaphthalene	13.9775	0.9989
3-Methylhexane	1.4241	0.9871
Hit 04: (0.9948, 5.691E-3)	15.3703	

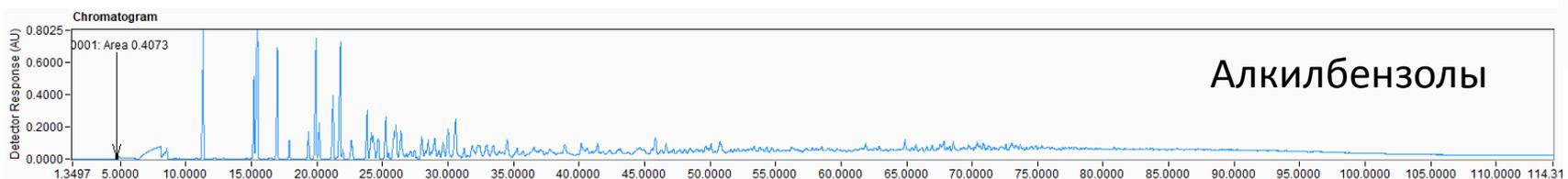
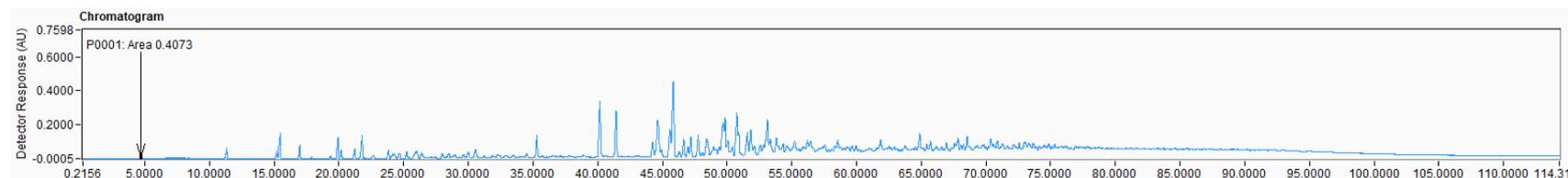




Идентификация алкилбензолов и нафталинов

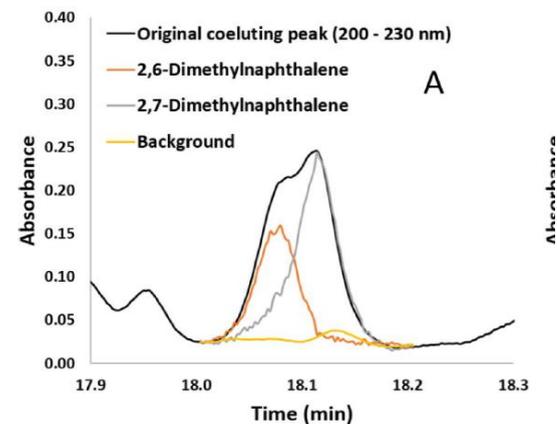
Аналогично алкилбензолам идентифицируются нафталины

C4-нафталины



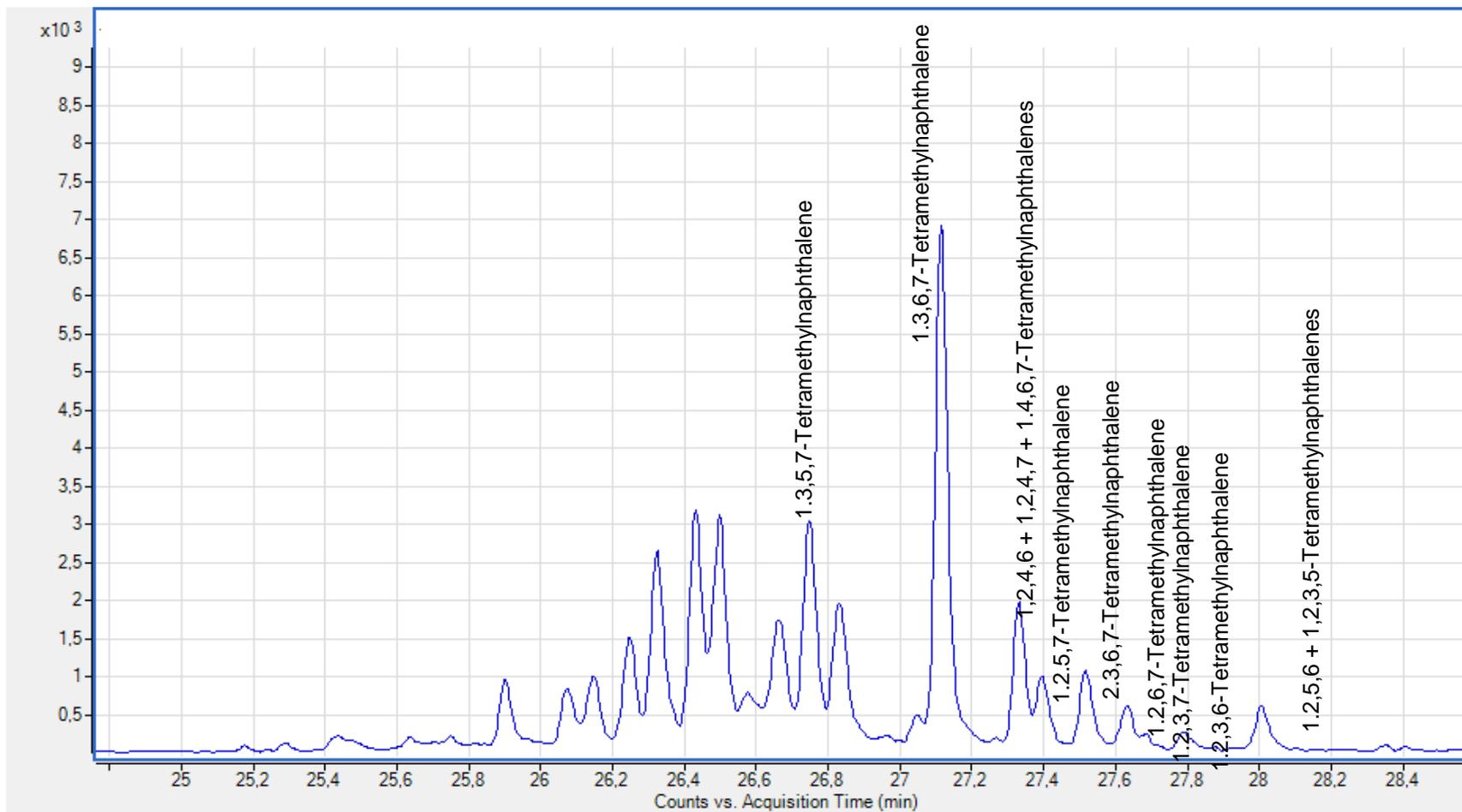
Алкилбензолы

С возможностями деконволюции сигналов нет необходимости разделения пиков





Не только PIONA





- PIONA Метод анализа бензина обеспечивает хорошие результаты при сравнении с методами ASTM D6839 (Реформулайзер), ASTM D6730 (ГХ-ПИД, ДНА) и других селективных методов ASTM D1319, D3606, D5599, D4815, D5580, D5769, D6550.
- Вместе с тем показана лучшая надежность идентификации компонентов и простота в эксплуатации прибора.
- Вышеуказанные факторы определяют тенденцию поставки ГХ-VUV в лаборатории вместо Реформулайзеров в мировой практике
- В случаях когда не критична чувствительность, ГХ-VUV несет массу уникальных преимуществ при анализе углеводородных матриц, особенно изомеров.
- В сравнении с МСД, детектор VUV дает альтернативный подход к анализу органических соединений показывая результаты, которые невозможно получить на МСД. Поэтому ГХ-VUV рассматривается как дополняющий к МСД аналитический метод



Спасибо за внимание!

424000

Российская Федерация

г. Йошкар-Ола,

ул. Строителей, 94

[http:// www.chromatec.ru](http://www.chromatec.ru)

e-mail: mail@chromatec.ru

тел. +7 (8362) 68-59-68

