



Определение группового состава углеводородов методом газовой хроматографии с помощью детектора вакуумной ультрафиолетовой абсорбции (GC-VUV)

Введение

Измерение группового и индивидуального углеводородного состава бензинов важно для контроля качества топлив и обеспечения соответствия действующим нормативам по их производству. Существует ряд методов контроля отдельных параметров в пробах бензинов, многие из которых ограничены определением отдельных параметров - групп углеводородов или отдельных индивидуальных компонентов. Наиболее широкими методами среди них традиционно являются ASTM D6730 и ASTM D6839, использующие сложное инструментальное и программное обеспечение и процедуры настройки. Эти методы не обладают возможностями самостоятельной верификации правильности получаемых результатов, основываясь на надежности идентификации, стабильности времен удерживания и контроле элюирования компонентов и групп, что в результате может приводить к ошибкам в измерениях.

Данный метод используется для определения общего содержания нормальных парафинов, содержания индивидуальных парафинов и общего содержания ненормальных парафиновых углеводородов в керосиновых и дизельных нефтяных дистиллятах.

Новое решение - Газовый хроматограф «Хроматэк Кристалл 9000» с вакуумным ультрафиолетовым детектором для детальной и групповой идентификации углеводородов в углеводородных топливах (GC-VUV PIONA+) по методу ASTM D8071-17.

Метод GC-VUV PIONA+ использует относительно простой метод газовой хроматографии со стандартной 30 метровой неполярной колонкой и детектором VGA-100. В результате определяются группы углеводородов: парафины, изопарафины, олефины, нафтены, ароматика (PIONA). Отдельные компоненты также могут быть выделены при дальнейшей обработке, например, оксигенаты или ароматические углеводороды.



Процедура настройки прибора проста. Она не требует установки или настройки предколоники, а также настройки времен переключения кранов. Анализы выполняются быстрее, и метод позволяет различать совпадающие по времени пики разных классов углеводородов.

Метод использует алгоритм деконволюции по временным интервалам (ДВИ) для обеспечения надежной идентификации совпадающих пиков в сложных смесях.

ДВИ алгоритм позволяет автоматически проводить деконволюцию совпадающих пиков. Хроматографические данные настраиваются и делятся на отдельные временные интервалы, каждый из которых анализируется индивидуально методом общей линейной регрессии наименьших квадратов, позволяющей трансформировать хроматограмму в сигналы, отличительные для индивидуальных компонентов или групп анализируемых соединений.

Методы анализа

1. 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)

Определяемые компоненты и показатели: Парафины, Изопарафины, Олефины, Нафтенy, Ароматика в ряду углеводородов от C1 до C15, Метанол, Этанол, Бензол, Толуол, Этилбензол, Ксилолы, Нафталин, Метилнафталины, Изооктан.

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 9000
- Испаритель капиллярный
- VUV анализатор топлив (включающий VGA-100 детектор)
- ПО Хроматэк Аналитик
- PIONA+ специализированное ПО
- Колонка Rxi-1ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), Кат.№ 13323
- Дозатор автоматический ДАЖ-2М
- Газ-носитель – гелий или азот

Режим анализа

Хроматограф		
Время анализа	33.6 мин	
Колонка		
Поток	1 мл/мин	
Деление потока	1:300	
Температура колонки		
Изотерма 1:	35 °C	10 мин 7 °C/мин
Изотерма 2:	200 °C	
Порт ввода		
Температура	250 °C	
Детектор VUV VGA-100		
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	
Проба		
Объем пробы	1 мкл	

Как работает VUV Детектор

Практически любые соединения поглощают в вакуумном ультрафиолетовом спектре (120 – 240 нм), измеренном детекторами VUV. Высокоэнергетический коротковолновый световой поток VUV индуцирует электронные переходы в большинстве химических связей в газовой фазе, включая основное состояние, в возбужденное состояние $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$. Спектры VUV специфичны для химической структуры и

отражают собственное сечение поглощения отдельных соединений. ВУФ-детекторы обеспечивают непревзойденную селективность изомеров и совместно элюируемых аналитов без необходимости хроматографического базового разрешения. VUV-детектор предназначен для детектирования методом газовой хроматографии и анализа газа в потоке.

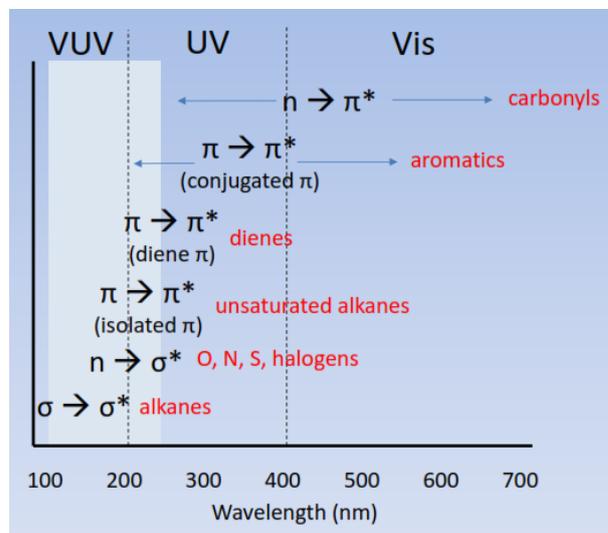


Рисунок 1

Результаты и их обсуждение

Рисунок 2 показывает хроматограмму анализа бензина, компоненты PIONA элюируются между 1.5 и 25 минутой на 30 метровой неполярной колонке. Светофильтры используются как инструмент для визуализации и идентификации классов компонентов. В этом процессе светофильтры 125 - 160 нм, 140 - 160 нм и 200 - 240 нм применяются при детектировании для улучшения чувствительности целевых компонентов. Рисунок во вставке показывает увеличенный фрагмент начального участка хроматограммы.

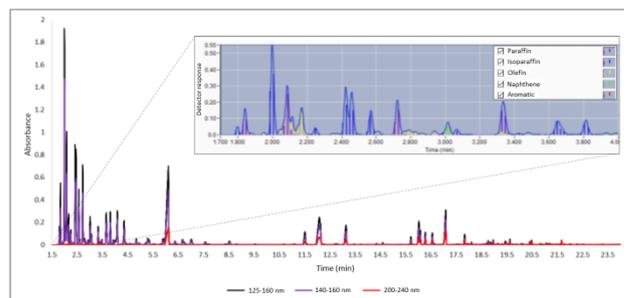


Рисунок 2

Многие из элюируемых пиков не имеют полного разделения. Но при этом все группы точно идентифицируются и определяются количественно. Более того, специализированное программное обеспечение VUV PIONA+ идентифицирует каждый пик по группе и указывает соответствующим цветом. При использовании этого же метода с 60 метровой

колонкой дополнительно индивидуально определяются компоненты до C6.

Рисунок 3 показывает спектры, свойственные VUV абсорбционной спектроскопии и обработанные в ПО VUV PIONA+. Каждый класс компонентов имеет свои отличительные спектральные характеристики, при этом индивидуальные компоненты внутри класса могут быть идентифицированы и количественно определены по уникальному профилю абсорбции. Эти иногда незначительные отличия в спектрах между классами компонентов делают возможным надежную идентификацию и надежное определение накладывающихся по времени удерживания компонентов или групп в сложных смесях.

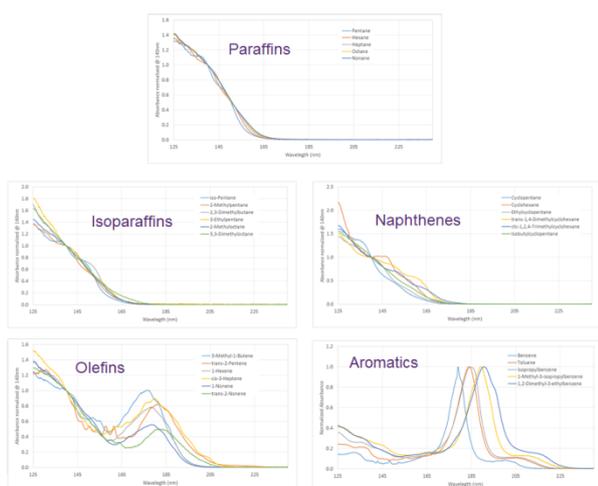


Рисунок 3

Рисунок 4 показывает распределение фракционного состава групп компонентов, описанных на рисунке 2. Отчет VUV PIONA+ показывает распределение каждой группы углеводородов по числу углеродных атомов, а также относительное массовое распределение. Небольшое количество кислородсодержащих соединений (около 4%), которые были идентифицированы и количественно определены при обработке, не показаны в таблице.

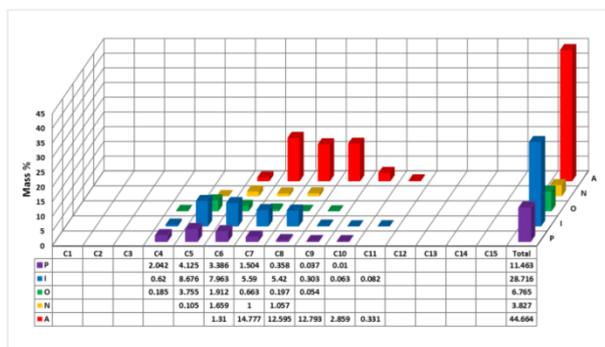


Рисунок 4

ДВИ алгоритм идентификации был проверен на 13 контрольных образцах ASTM на достоверность (Таблица 1).

Общее время анализа составило около 34 минут, хотя все целевые компоненты элюируются до 30 минут. Каждое измерение определяло группы PIONA в массовых %, а также индивидуальные компоненты: этанол, изооктан, бензол, толуол, этилбензол, ксилолы в сумме, нафталин и общее содержание метилнафталинов. Диапазоны концентраций, охваченные при тестировании, а также относительные факторы отклика (RRF), полученные в этом анализе, показаны в таблице.

Таблица 1

	RRFs	Min Mass %	Max Mass %	Avg. SD (mass %)
Paraffins	0.769	6.88	14.01	0.11
Isoparaffins	0.781	32.55	52.92	0.24
Olefins	0.465	1.95	16.09	0.19
Naphthenes	0.786	2.73	14.66	0.18
Aromatics	0.296	16.11	31.26	0.14
Ethanol	1.029	0.00	10.71	0.05
Iso-octane	0.674	2.67	21.97	0.07
Naphthalene	0.207	0.09	0.30	0.00
Methylnaphthalenes	0.250	0.06	0.52	0.00
Benzene	0.258	0.08	1.06	0.00
Toluene	0.267	1.70	8.13	0.03
Ethylbenzene	0.284	0.27	1.70	0.01
Total Xylenes	0.284	1.50	9.25	0.04

Результаты, полученные методом GC-VUV, сравнивались с данными других используемых методов ASTM измерений, все измерения достаточно хорошо согласовываются (рисунок 5).

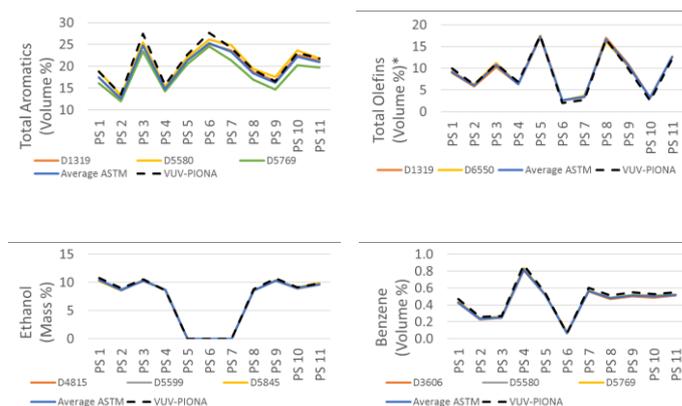


Рисунок 5

Заключение

Очень важно отметить, что традиционные методы ASTM в сравнении с вновь разработанным ASTM D8071 используют сложное аппаратное обеспечение или недостаточно надежны по идентификации или требуют длительного анализа при выполнении измерений PIONA. Метод GC-VUV требует всего 30 минут для анализа пробы, алгоритм ДВИ выполняет обработку хроматограммы в течение 30 секунд с использованием ПО VUV PIONA+. Более того, полный анализ методом GC-VUV выполняется за один цикл. Официальные методы ASTM D6730 и ASTM D6839 позволяют выполнять анализ групп углеводов и распределение по фракциям. Тем не менее, поскольку используется обычный пламенно-ионизационный детектор (ПИД), контроль правильности идентификации и точности условий разделения и времен удерживания требуется непрерывно. Таким образом, эти методы могут давать ошибки при выполнении анализа бензина. В противоположность, детектирование и идентификация, основанная на данных спектров VUV, обеспечивает надежность получаемых хроматографических данных в анализе PIONA.

