

# **Детальный анализ углеводородов в топливах для двигателей с искровым зажиганием по стандарту ASTM D6730-1 с использованием инертных капилляров Agilent**

## **Методическая информация**

Энергетика и топливная промышленность

### **Авторы**

Pat Sasso (Пет Сассо) и Ken Lynam  
(Кен Линам)  
Agilent Technologies, Inc.

### **Резюме**

Топлива для двигателей с искровым зажиганием содержат очень сложную смесь углеводородов. Смеси включают кислородсодержащие соединения, такие как этанол, МТБЭ, ЭТБЭ и трет-бутилалкоголи. Эти компоненты могут вызывать проблемы при применении стандарта ASTM-6730-01 для подробного анализа углеводородов, который подразумевает использование предколонки, например Agilent J&W HP-5ms. Использование Agilent Ultimate Union с фитингами SilTite вместе с колонками для ГХ Agilent J&W HP-1 PONA или Agilent J&W CP-Sil PONA СВ обеспечивает гарантированное решение, давая исключительную симметрию пиков, даже для спиртов, и удобную установку. Это позволяет разделить все критические пары, включая 2,3,3- trimetilpentan и толуол. Колонки Agilent J&W GC и удобные фитинги соответствуют всем требованиям стандартов ASTM D6730-01 и CAN/CGSB 3.0 № 14.3-99 Комитета Канады по стандартизации для подробного анализа углеводородов и даже превосходят их благодаря высоконертному газовому тракту без реактивных поверхностей.



**Agilent Technologies**

## Введение

ASTM D6730-01 [1] и CAN/CGSB 3.0 № 14.3-99 Комитета Канады по стандартизации — два стандартных метода детального анализа углеводородов. Выбор колонок и соединительных фитингов для детального анализа углеводородов традиционно был проблематичным и сфокусированным, главным образом, на вопросах инертности и селективности. Для хроматографии полярных соединений с активной гидроксильной группой требуются колонки с инертным покрытием высокого качества [2], и возможные реактивные поверхности в тракте могут ухудшить симметрию пиков. Кроме того, для топливных смесей двигателей с искровым зажиганием, введенных в колонку неразбавленными, требуется предколонка из 5% фенилметилсилоксана длиной от 2 до 5 м, чтобы обеспечить адекватную селективность для разделения близко элюируемых критических пар, например 2,3,3-триметилпентана и толуола. Обе эти проблемы должны быть преодолены, поскольку они ухудшают точность и являются затратными по времени, приводя к более медленному циклу обработки и снижению прецизионности метода. В нефтепереработке требуется принятие решений по составлению смесей и выпуску продукта для каналов дистрибуции. Наличие надежных инструментов для хроматографии реакционноспособных кислородсодержащих соединений позволяет лабораториям идентифицировать возможные ситуации, в которых загрязнения линии в результате небрежной транспортировки могут привести к разрушению и повреждению чувствительных катализаторов или оборудования для подачи топлива. Как дополнительное преимущество, поставщики могут дополнительно защитить себя от ответственности за качество выпускаемой продукции, связанной с перспективными обогащенными кислородом смесями, например E15 [3].

Можно значительно улучшить время анализа, переключившись на водород в качестве газа-носителя (на целых 20% быстрее гелия), без потерь в эффективности хроматографии [4]. Колонки для ГХ J&W HP-1 PONA и J&W CP-Sil PONA CB соответствуют всем критериям стандартных методов в уменьшении времени анализа при применении водорода или превосходят их. Эти преимущества в сочетании с более низкой стоимостью могут обеспечить лаборатории существенный выигрыш в производительности. Благодаря усиленным средствам безопасности Agilent 6890N, включая отключение газа-носителя (водорода) и отключение при возгорании, а также газосберегающий режим для уменьшения риска, исключается несоблюдение техники безопасности. Все, что необходимо — это соответствующая вентиляция деления потока, чтобы водород не мог превысить уровня нижнего предела взрывоопасности в замкнутых пространствах.

## Материалы и методы

В данной серии экспериментов использовался ГХ/ПИД Agilent 6890N и оборудованный автоматической системой ввода пробы Agilent 7683B.

### Условия

Предколонка:	Agilent J&W HP-5ms 15 м × 0,25 мм, 1,0 мкм (обрезана до 5 м) (кат. № 19091S-231)
Колонка 2:	Agilent J&W HP-1 PONA, 100 м × 0,25 мм, 0,5 мкм (кат. № 19091Z-530)
Колонка 2 (альтернативная):	Agilent J&W CP-Sil PONA CB, 100 м × 0,25 мм, 0,5 мкм (кат. № CP7530)
Проба:	Смесь для проверки настройки кислорода, ASTM D6730 SCE
Газ-носитель:	Водород, 38 см/сек, 2,0 мл/мин, режим постоянного потока
Термостат:	30 °C (выдерживается 8,5 минуты), до 48 °C при 22 °C/мин (выдерживается 27 минут), до 141 °C при 3 °C/мин (выдерживается 1 минуту), до 275 °C при 1 °C/мин (выдерживается 2 минуты)
Температура испарителя:	200 °C
Детектор:	ПИД, 275 °C
ГХ:	Сетевая система ГХ Agilent серии 6890N
Пробоотборник:	Автоматическая система ввода пробы Agilent 7683B, шприц 0,5 мкл, 0,01 мкл неразбавленной пробы с разделением ввода 150:1

### Расходные материалы:

Флаконы:	Желтая навинчивающаяся крышка (кат. № 5182-0716)
Колпачки:	Синяя навинчивающаяся крышка (кат. № 5282-0723)
Вкладыши для флакона:	100 мкл стекло / полимерное основание (кат. № 5181-1270)
Шприц:	0,5 мкл (кат. № G4513-80229)
Септа:	Advanced Green (кат. № 5183-4759)
Лайнер испарителя:	Прямое подсоединение, двойная конусность, деактивированный (кат. № G1544-80700)
Комплект Union:	Agilent Ultimate Union, деактивированный (кат. № G3182-61580)
Обжимной ключ:	(кат. № G2855-60200)
Увеличительное стекло:	20× увеличительное стекло (кат. № 430-1020)

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 показано, что колонки для ГХ Agilent J&W PONA и инертные коннекторы Agilent позволяют получить форму пиков, соответствующую критерию метода или превосходящую их. При внимательном рассмотрении рис. 2 видно, что разрешение одной отдельно взятой критической пары (2,3,3-триметилпентан/толуол) позволяет добиться разделения

наиболее проблемной тестируемой смеси. На рис. 3 продемонстрирована симметрия пиков низкомолекулярных кислородсодержащих спиртов, этанола и t-бутанола. В таблице 1 представлены дополнительные доказательства, что инертные компоненты Agilent достаточно эффективны для преодоления несимметричности пиков или изменений в селективности и порядке элюирования.

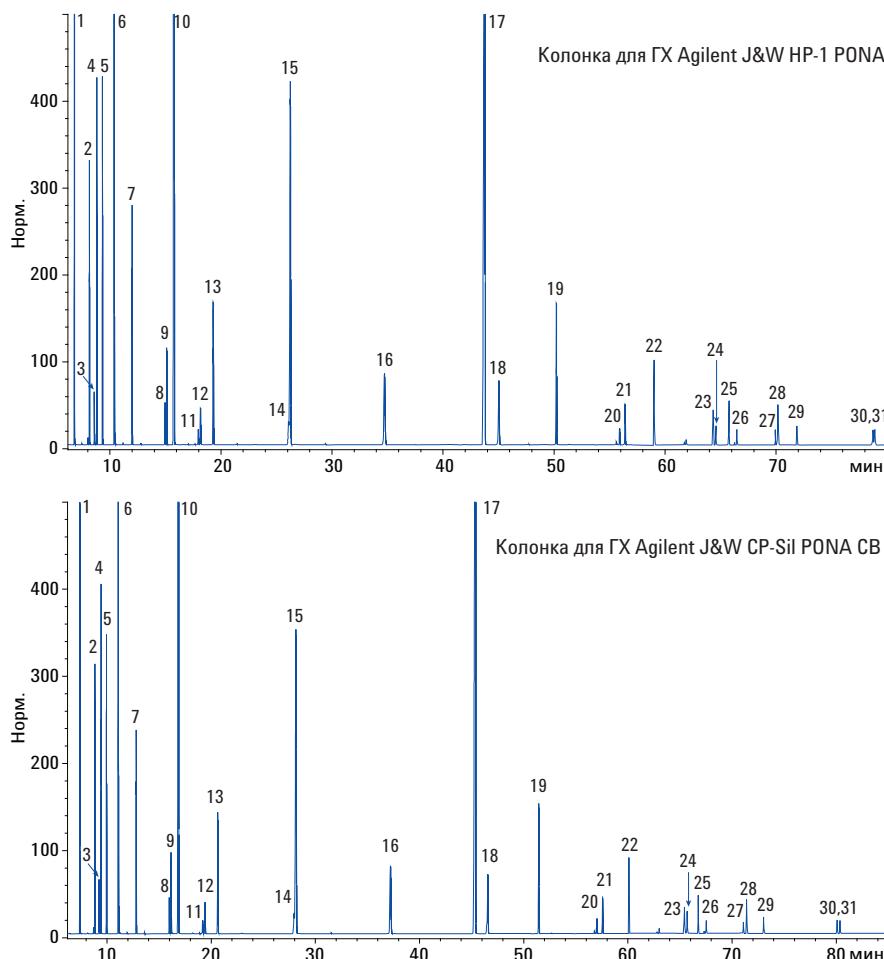


Рисунок 1. Тестовая смесь 31-компонентного топлива для двигателей с искровым зажиганием с разделением критических пар на колонках для ГХ Agilent J&W HP-1 PONA и Agilent J&W CP-Sil PONA CB длиной 100 м с предколонкой Agilent J&W HP-5ms длиной 4 м, коннектором Ultimate Union и феррулами SilTite.

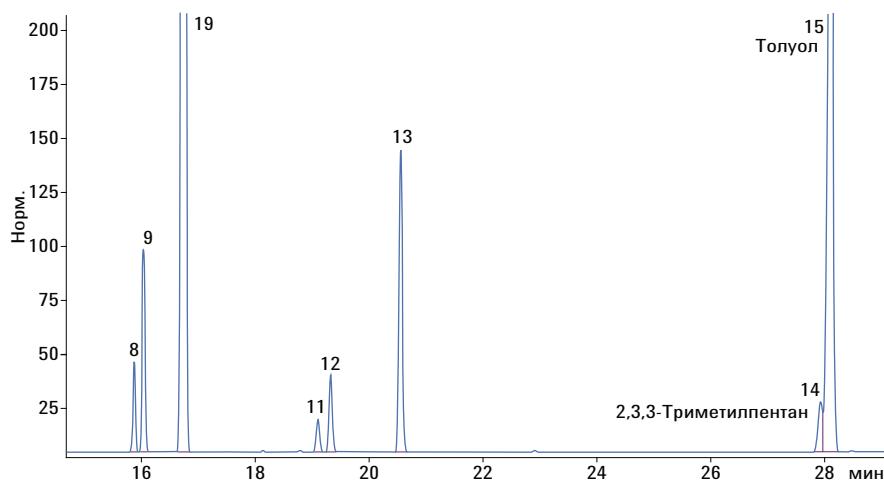


Рисунок 2. Разделение критической пары 2,3,3-триметилпентана и толуола на колонке для ГХ Agilent J&W CP-Sil PONA CB.

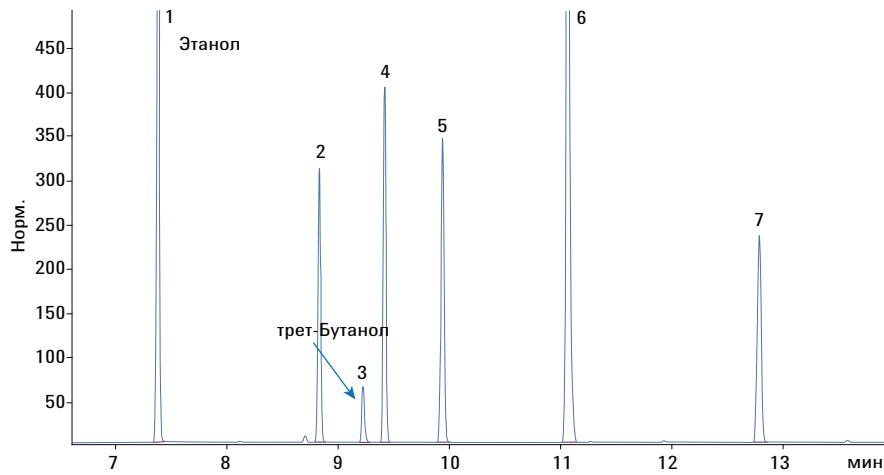


Рисунок 3. Симметрия пиков легких спиртов на колонке Agilent J&W CP-Sil PONA CB.

Наличие кислородсодержащих соединений в испытательной смеси позволяет провести достоверное сравнение с более сложными по составу топливами для двигателей с искровым зажиганием и однозначно доказывает, что колонки для ГХ Agilent J&W PONA демонстрируют исключительную симметрию пиков. Расчетная симметрия соглашается с основными принципами метода и должна обеспечить точное интегрирование пиков. Использование комплекта Ultimate Union и соответствующих феррул SilTite гарантирует, что эти соединители должным образом дезактивированы и достаточно инертны по отношению к компонентам топлива. Это позволяет осуществлять более точные и надежные расчеты содержания кислородсодержащих компонентов и гарантирует точность измерения для перспективных смесей, таких как E15.

Чтобы оценить, насколько водород в качестве газа-носителя соответствует критериям метода, и добиться сокращения времени хроматографического анализа, было проведено исследование идентичной тестовой смеси на колонках для ГХ HP-1 PONA и CP-Sil PONA CB с гелием в качестве газа-носителя. Водород подводился к линиям ввода газа-носителя ГХ. На рис. 1 показано, что последняя критическая пара элюировалась в системе приблизительно за 78 минут, тогда как этот процесс с использованием гелия в качестве газа-носителя занял 96 минут. Экономия времени в течение этого продолжительного анализа составила около 18 минут на один ввод пробы, или 25%. Для сравнения различных колонок использовалась унифицированная смесь компонентов с использованием для ввода объема неразбавленной пробы во избежание дрейфа удерживания из-за загрузки растворителя для разбавления [5].

Номер пика	Наименование	Симметрия	Селективность
1	Этанол	0,88	1,01
2	C5	0,96	1,20
3	<i>трет</i> -Бутанол	0,71	1,04
4	2-Метилбутен-2	0,96	1,02
5	2,2-Диметилбутан	0,93	1,06
6	2,3-Диметилбутан	0,76	1,11
7	Метил <i>трет</i> -бутиловый эфир (МТБЭ)	0,97	1,16
8	C6	0,97	1,25
9	1-Метилцикlopентен	0,97	1,01
10	Бензол	1,11	1,04
11	Циклогексан	0,98	1,14
12	3-Этилпентан	0,95	1,01
13	1- <i>трет</i> -2-Диметилцикlopентан	0,96	1,06
14	C7	1,29	1,36
15	2,3,3-Триметилпентан	1,01	1,01
16	Толуол	0,99	1,32
17	C8	1,44	1,22
18	Этилбензол	1,23	1,03
19	Параксиол	0,89	1,00
20	2,3-Диметилгептан	1,01	1,11
21	C9	0,97	1,11
22	5-Метилнонан	0,97	1,01
23	1,2-Метилэтилбензол	1,00	1,04
24	C10	0,95	1,09
25	C11 (ундекан)	0,92	1,00
26	1,2,3,5-Тетраметилбензол	1,02	1,02
27	Наftалин	0,97	1,01
28	1,3-ди- <i>p</i> -Пропилбензол	0,97	1,06
29	C12 (додекан)	0,99	1,02
30	1-Метилнаftалин	1,00	1,10
31	C13 (тридекан)	0,92	1,00

Таблица 1. Компоненты, коэффициенты симметрии связанных пиков и селективность для топлив, используемых в двигателях с искровым зажиганием. Асимметрия при 10% от высоты пика  $A_s = B/A$  ( $A$  = полуширина фронтального отрезка,  $B$  = полуширина «тылового» отрезка горизонтальной линии, проведенной на высоте 10% от основания пика). Селективность рассчитана с использованием ПО Agilent ChemStation.

## Выводы

Бензиновые смеси для двигателей с искровым зажиганием — это сложные смеси углеводородов, анализ которых ранее представлял определенную сложность из-за присутствия активных кислородсодержащих соединений. В настоящее время появилась возможность создать абсолютно инертные соединительные элементы с использованием колонок для ГХ Agilent J&W HP-1 PONA и CP-Sil PONA CB, комплектов Ultimate Union и фитингов SilTite. Эта комбинация обеспечивает успешный детальный анализ углеводородов с исключительной селективностью, симметрией пиков и разрешением критических пар.

## Литература

1. ASTM D6730 - 01(2011) Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Meter Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography [Стандартный метод высокоточного определения состава топлива для двигателей внутреннего сгорания средствами газовой хроматографии на 100-метровой капиллярной колонке (с предколонкой)]. ASTM International, West Conshohocken, PA, США (2011). <http://www.astm.org/Standards/D6730.htm>
2. Fast Detailed Hydrocarbon Analysis of Naptha. Coen Duvekot [Скоростной детальный анализ углеводородов. Коэн Дувекот] <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/SI-01285.pdf>
3. E15 ethanol fuel can damage auto engines – compared with typical gasoline. Hydrocarbon Processing, Houston TX, USA (2012) [Этаноловое топливо E15 может повреждать двигатели автомобилей — сравнение с обычным бензином. Химическая переработка углеводородов, Хьюстон, Техас, США (2012)]. <http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/3029925/E15-ethanol-fuel-can-damage-auto-engines-study.html>
4. Hydrogen as a Carrier Gas for GC and GC-MS Ronald E. Majors [Водород в качестве газа-носителя для ГХ и ГХ-МС. Рональд Е. Майорс] Agilent Technologies Inc. <http://www.chromatographyonline.com/lcgc/Column+Column+Watch/Hydrogen-for-GC-and-GC-MS/ArticleStandard/Article/detail/>
5. J. D. McCurry "A Unified Gas Chromatography Method for Aromatic Solvent Analysis" Publication Number 5988-3741EN, Agilent Technologies, Inc, Santa Clara, CA, USA (2001) [Дж. Д. МакКарри. «Универсальный метод газовой хроматографии для анализа ароматических растворителей». № публикации 5988-3741RU, Agilent Technologies, Inc, Santa Clara, CA, США (2001)]. <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5988-3741EN.pdf>

## Дополнительные сведения

В настоящем документе приведены типичные результаты. Подробно о продуктах и услугах компании Agilent: [www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem).



[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные или являющиеся следствием получения настоящего документа, ознакомления с ним и его использования.

Информация, описания и технические характеристики в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2012.  
Напечатано в США  
16 августа 2012 г.  
5991-0931RU



**Agilent Technologies**