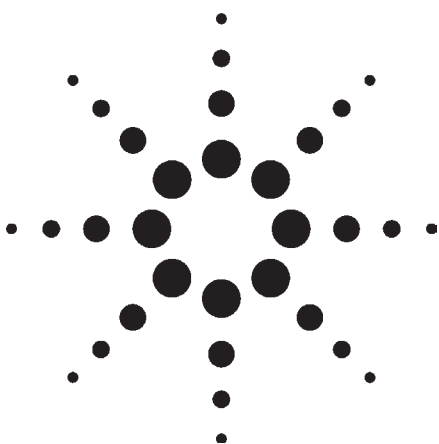




Анализ кислородсодержащих и ароматических соединений методом двумерной газовой хроматографии

Методика

Нефтехимическая промышленность, обеспечение и (или)
контроль качества на производстве

Авторы

James D. McCurry (Джеймс Д. Мак-Карри)
Bruce D. Quimby (Брюс Д. Квимби)
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
США

Резюме

Описан метод двумерной ГХ для анализа кислородсодержащих присадок и ароматических веществ в бензине. В этом методе используется система ГХ Agilent 6890N, оснащенная переключателем Deans для динамического переноса определяемых веществ из бензиновой матрицы в дополнительную колонку для газовой хроматографии. Данная методика позволяет улучшить разрешение, благодаря чему обеспечивается полное разделение кислородсодержащих или ароматических соединений и углеводородной матрицы. Уникальная конструкция устройства для вырезания хроматографического пика дает возможность быстро и просто настраивать метод при определении времени переноса. Электронный регулятор давления (ЭРД) Agilent 6890N, используемый в данной системе, гарантирует высокую точность времени удерживания, обеспечивающую более узкие значения времени переноса для лучшего разрешения и количественной точности. Эта конструкция также значительно сокращает активность системы, которая может привести к неполному элюированию и плохой форме пиков, повышая достоверность результатов для низких концентраций полярных присадок. Показана превосходная эффективность калибровки и количественного определения данной системы для нескольких распространенных кислородсодержащих присадок и ароматических соединений. Представленный ЭРД ГХ Agilent 6890N позволяет повысить производительность за счет уменьшения времени анализа с помощью методики обратной продувки.

Введение

Бензин представляет собой сложную химическую смесь, которая содержит низкокипящие ароматические соединения и полярные присадки, например эфиры или спирты, используемые для повышения эксплуатационных характеристик и уменьшения выбросов. Количественное определение этих присадок методом газовой хроматографии затруднительно из-за отсутствия единственной колонки, позволяющей быстро и полностью разделить целевые вещества из сложной углеводородной матрицы. Двумерная газовая хроматография может решить эту проблему благодаря использованию двух колонок для ГХ с разной селективностью для увеличения общей разрешающей способности метода. Две колонки соединены с помощью переключателя, который переносит неразрешенную часть хроматограммы, элюированную из первой колонки, на дополнительную колонку, где можно добиться полного разделения.

Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM) разработано несколько методов анализа кислородсодержащих и ароматических соединений в бензине на основе двумерной ГХ [1, 2]. В качестве устройства для переноса в этих методах используется кран для переключения газа. Для этих надежных и широко распространенных методов требуются дорогостоящие высококачественные краны, способные обеспечить хорошую форму хроматографических пиков. Эти краны также нуждаются в регулярном обслуживании с обязательным выключением системы для ремонта или замены.



Agilent Technologies

Альтернативой устройству на основе крана является использование струйного переключателя, который селективно отводит поток через основную колонку с детектора на дополнительную колонку, исключая контакт пробы с переключающим оборудованием. Этот тип устройств именуется переключателем Deans и служит основой двух методов, опубликованных Европейским комитетом по стандартизации (CEN), для определения кислородсодержащих соединений и бензола в бензине [3, 4]. Область применения этих методов охватывает концентрации бензола от 0,05% (об.) до 6% (об.) и отдельных кислородсодержащих органических соединений от 0,17% (масс.) до 15% (масс.).

Экспериментальная часть

Конструкция системы

На рис. 1 показана система ГХ Agilent 6890N, в конфигурацию которой входит переключатель Deans. Образец бензина вводится в испаритель с делением и без деления потока и подвергается начальному разделению на первой колонке ТСЕР. Когда струйный переключатель находится в положении «Выкл.», блок управления пневматикой обеспечивает поток гелия со скоростью 4 мл/мин через нижние соединительные капилляры.

При этом через колонку DB-1 подается 3 мл/мин гелия. Оставшийся 1 мл/мин отводится на выход колонки ТСЕР, в результате чего подвижная фаза колонки ТСЕР направляется на ПИД (пламенно-ионизационный детектор) А.

На рис. 2 показаны соединительные капилляры при переносе хроматографического пика с помощью переключателя Deans. Непосредственно перед элюированием интересующих пиков из колонки ТСЕР струйный переключатель переводится в положение «Вкл.». Теперь гелий из блока управления пневматикой направляется через верхние соединительные капилляры, так что 3 мл/мин проходит через ограничитель, а 1 мл/мин отводит неразрешенные пики из колонки ТСЕР на колонку DB-1 для разделения и обнаружения в ПИД В. После загрузки этих пиков в колонку DB-1 струйный переключатель возвращается в положение «Выкл.», поэтому все пики, оставшиеся в колонке ТСЕР, вымываются в ПИД А. Этот процесс переключения может быть многократно повторен в течение анализа, так что другие неразрешенные пики отводятся с колонки ТСЕР на колонку DB-1. Время струйного переключения автоматически управляется с помощью таблицы хронометрированных событий.

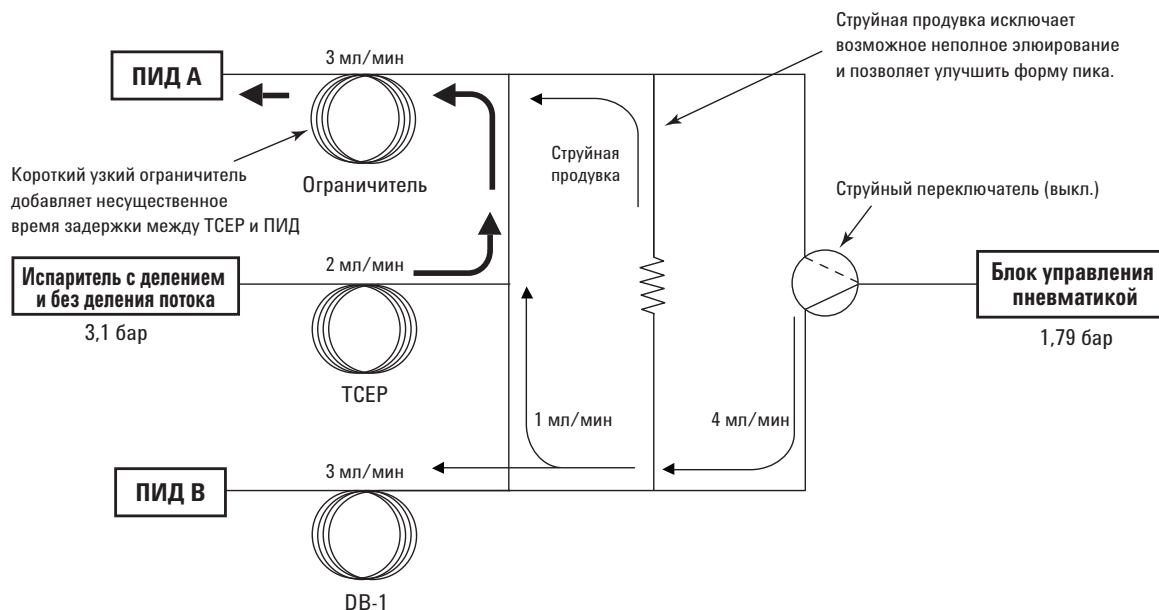


Рисунок 1. Конфигурация переключателя Deans на ГХ Agilent 6890N для анализа бензола и кислородсодержащих присадок в соответствии с методами Европейского комитета по стандартизации (CEN) EN 12177 и EN 13132. В этом режиме струйный переключатель находится в положении «Выкл.», поэтому перенос пика не происходит. Жирными стрелками показаны соединительные капилляры пути подачи пробы.

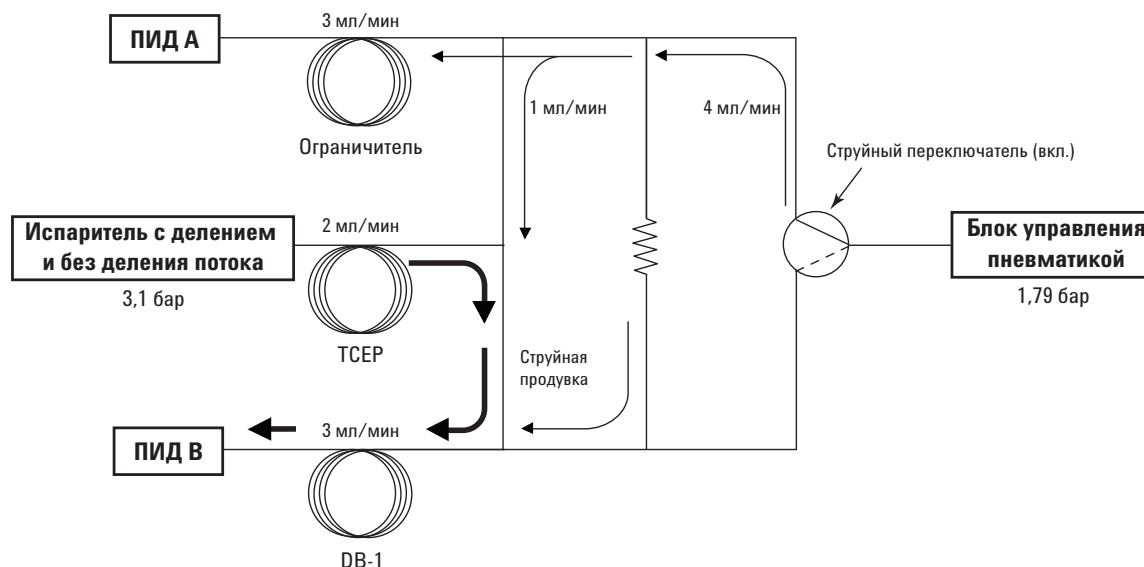


Рисунок 2. В этом режиме струйный переключатель находится в положении «Вкл.», поэтому поток из блока управления пневматикой приводит к перенаправлению потока через колонку ТСЕР на колонку DB-1. Жирными стрелками показаны соединительные капилляры пути подачи пробы.

Кислородсодержащие и ароматические соединения в бензине

Сведения об оборудовании системы для этого анализа представлены в таблице 1, а условия проведения анализа перечислены в таблице 2. Значения времени удерживания в колонке ТСЕР и времени переноса для отдельных кислородсодержащих и ароматических соединений определялись путем ввода стандарта смеси для квалификации идентификаторов D4815 при струйном переключателе, установленном в положение «Выкл.» на протяжении всего анализа.

В таблице 3 перечислены значения времени удерживания каждого пика в колонке ТСЕР, времени удерживания каждого пика, перенесенного на колонку DB-1, а также время начала и окончания переноса. При задании значений времени переноса важно использовать стандарт, который содержит максимальную концентрацию целевых веществ, которые могут ожидать в пробах, без перегрузки колонки. При перегрузке колонки необходимо скорректировать соотношение деления и (или) размер вводимой пробы для поддержки приемлемой формы пиков. Это гарантирует, что время переноса окажется достаточным для максимальной ширины пиков, которые могут быть обнаружены.

Таблица 1. Конфигурация аппаратных средств Agilent 6890

Стандартные аппаратные средства ГХ Agilent 6890

G1540N	ГХ Agilent серии 6890N
Опция 112	капиллярный испаритель с делением и без деления потока с системой электронного управления пневматикой
Опция 210 (две шт.)	ПИД с системой электронного управления пневматикой
Опция 309	блок управления пневматикой с системой электронного управления пневматикой
SP1 2310-0098	специальная конфигурация продукта, включающая: основную колонку (см. ниже), дополнительную колонку (см. ниже), предварительно установленную систему соединений и аппаратные средства, руководства по анализатору, метод, смесь для контрольных испытаний.
G2613A	автосамплер Agilent 7683

Колонки

Основная колонка	капиллярная колонка ТСЕР, пленка 0,4 мкм, 60 м х внутр. диаметр 0,25 мм
Дополнительная колонка	капиллярная колонка DB-1, пленка 0,5 мкм, 30 м х внутр. диаметр 0,25 мм

Система обработки данных

G2070A	многофункциональное ПО Agilent ChemStation, версия A.08.01
--------	--

Дополнительные расходные материалы

5182-3442	септа Merlin Microseal высокого давления
5182-0875	шприц автосамплера с фиксированной прямой иглой объемом 5 мкл для Merlin Microseal
5183-4647	лайнер испарителя, оптимизированный для операции разделения

Стандарты и образцы

47213 [#]	смесь идентификаторов пиков для количественного определения D4815
4815-OXYCAL [*]	калибровочный набор для кислородсодержащих соединений 4815
DCK-2-(10) [*]	контрольная проба МТБЭ
DCK-3-(10) [*]	контрольная проба этанола
5580CAL [*]	калибровочный набор для ароматических соединений 5580
5580DCK [*]	контрольная проба ароматических соединений 5580

[#] Доступно в компании Supelco, Supelco Park, Bellefonte, Пенсильвания 16823-0048, США

^{*} Доступно в Spectrum Quality Standards Inc., п/я 2346, Sugarland, Техас 77487-2346, США

Таблица 2. Условия проведения анализа

Порт для ввода пробы с делением и без деления потока	
Температура	225 °C
Давление	3,1 бар, гелий
Коэффициент деления потока	300:1
Поток через колонку ТСЕР	2,0 мл/мин, режим постоянного давления
Блок управления пневматикой	1,79 бар, гелий, режим постоянного давления
Поток через колонку HP-1	3,0 мл/мин
Температуры ПИД	250 °C
Программа температуры термостата	40 °C за 6 мин, 5 °C/мин до 120 °C, 120 °C за 20 мин

После определения времени удерживания и времени переноса для определяемого вещества выполняется анализ холостой пробы матрицы с использованием этих значений времени переноса. Это позволит определить любые возможные помехи от матрицы, не разрешенные на дополнительной колонке. В данной работе в качестве матрицы для кислородсодержащих и ароматических веществ использовался бензин RFA (Ассоциация возобновляемых источников топлива). Были проанализированы образцы данного бензина без кислородсодержащих присадок с использованием значений времени переноса, приведенных в таблице 3.

Количественный анализ кислородсодержащих и ароматических соединений в бензине RFA был выполнен с использованием коммерческих калибровочных стандартов, перечисленных в таблице 2. При анализе кислородсодержащих соединений в качестве внутреннего стандарта добавлялось 5 весовых процентов диметоксиэтана (DME). В качестве внутреннего стандарта при анализе ароматических соединений использовалось 10 весовых процентов 2-гексанона. Эффективность количественного определения метода измерялась с использованием коммерческих стандартов с известными концентрациями МТБЭ, этанола, бензола, толуола, этилбензола и ортоксилола в бензине RFA.

Таблица 3. Значения времени удерживания и времени переноса пика кислородсодержащих и ароматических соединений в бензине

Соединение	ВУ ТСЕР (мин)	Начало переноса (мин)	Окончание переноса (мин)	ВУ DB-1 (мин)
ДИПЭ	5,209	5,15	5,44	7,117
ЭТБЭ	5,388	5,35	5,61	7,448
МТБЭ	5,533	5,48	5,76	7,158
ТАМЭ	6,436	6,37	6,72	8,896
Метанол	9,295	9,21	9,72	10,339
t-Бутанол	9,358	9,26	9,64	10,592
Ацетон	9,698	9,57	10,10	10,850
Изопропанол	9,986	9,89	10,34	11,147
Бензол	10,251	10,14	10,60	11,996
Этанол	10,302	10,22	10,58	11,400
t-Амиловый спирт	12,676	12,55	13,17	14,128
s-Бутанол	12,873	12,77	13,28	14,191
ДМЭ (внутр. станд.)	13,393	13,31	13,62	14,937
n-Пропанол	13,414	13,30	13,75	14,635
Толуол	13,521	13,41	13,90	15,587
i-Бутанол	14,740	14,63	15,05	16,076
МИБК	14,946	14,82	15,32	16,636
n-Бутанол	16,964	16,86	17,30	18,309

Результаты и обсуждение

Использованная в настоящей работе конструкция подключения переключателя Deans обеспечивает ряд преимуществ для разработки и эффективности метода. Во-первых, ограничитель между колонкой ТСЕР и ПИД А позволяет создать одинаковое обратное давление в колонках ТСЕР и DB-1. Благодаря этому удается добиться согласованных значений времени удерживания в колонке ТСЕР при положении струйного переключателя «Вкл.» и «Выкл.». Это помогает поддерживать воспроизводимые значения времени начала и окончания переноса хроматографического пика. Ограничитель предназначен также для обеспечения незначительного времени задержки между колонкой ТСЕР и ПИД А, что упрощает определение времени переноса. Для этого требуется только выполнить анализ тестовой смеси, содержащей определяемые вещества, на колонке ТСЕР со струйным переключателем, установленным в положение «Выкл.» (без переноса хроматографического пика). Время начала и окончания элюирования каждого пика из колонки ТСЕР можно затем использовать как время начала и окончания переноса хроматографического пика. На рис. 3 показан типичный результат при переносе пика МТБЭ с колонки ТСЕР на колонку DB-1. На верхней хроматограмме показано, что МТБЭ элюируется из колонки ТСЕР в интервале между 5,48 и 5,76 мин и быстро передается через резистор в ПИД А. На средней хроматограмме с использованием этого времени элюирования в качестве времени переноса пика показано, что весь МТБЭ отводится на колонку DB-1 для завершения хроматографического анализа (нижняя хроматограмма).

Другим преимуществом конструкции соединений является «струйная продувка» между верхней и нижней ветвями соединительных капилляров блока управления пневматикой. Такой небольшой поток гелия исключает наличие любых невытесняемых объемов, которые могут отрицательно сказываться на результатах анализа. В случае полярных соединений, таких как метанол и этанол, активность системы и невытесненные объемы могут привести к значительному размытию хвоста пика, что будет сказываться на ошибках количественного анализа, особенно при низких концентрациях. Была исследована форма пиков для этих двух спиртов и МТБЭ, которые являются наиболее распространенными кислородсодержащими присадками для бензина. На рис. 4 показана форма пиков этих трех соединений при концентрациях на уровне 0,1% (вес.), что является минимальным количественным пределом обнаружения для области применения метода. При этой концентрации для метанола и этанола наблюдалось некоторое размытие хвоста пика, не вызывающее проблем для

количественного определения. Форма пиков метанола и этанола была ожидаемой, поскольку для этих соединений характерно незначительное размытие хвоста пика на полиметилсилоксановых колонках. Для МТБЭ не наблюдалось сколько-нибудь значимое размытие хвоста пика, который имеет практически правильную гауссовскую форму. Эти результаты свидетельствуют о возможности простого выполнения анализа, воспроизводимого в диапазонах концентраций, определенных европейскими стандартами.

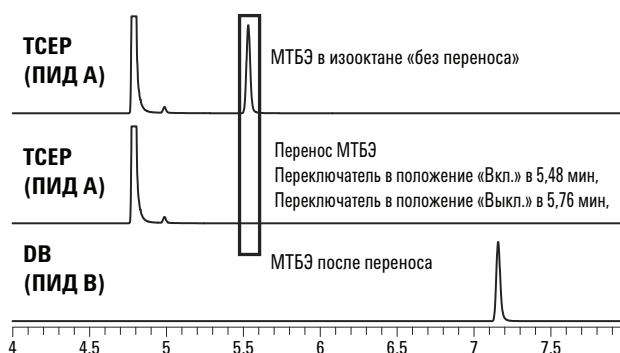


Рисунок 3. Результаты переноса пика МТБЭ из основной колонки ТСЕР на дополнительную колонку DB-1. Струйный переключатель находится в положении «Вкл.» между 5,48 и 5,76 мин. В течение этого времени элюент из колонки ТСЕР, который содержит пик МТБЭ, переносится на колонку DB-1.

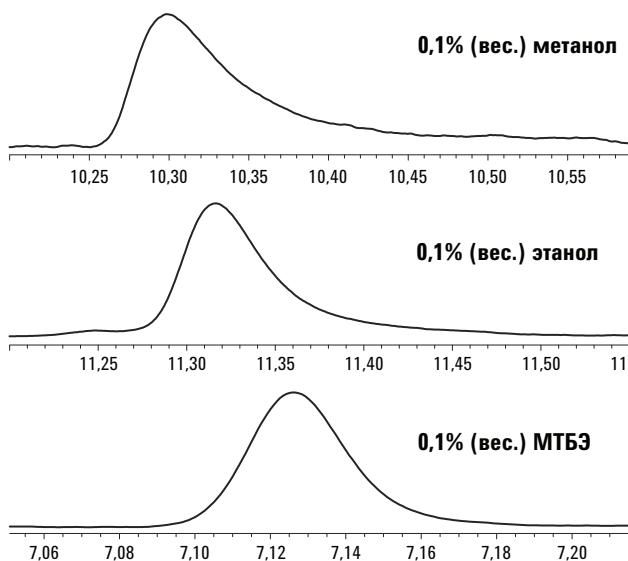


Рисунок 4. Форма пиков распространенных кислородсодержащих присадок при низких уровнях концентраций.

Для всех кислородсодержащих и ароматических соединений, перечисленных в таблице 3, не обнаружено влияние матрицы из бензина RFA. На рис. 5 показан типичный результат оценки устойчивости к матрице. В этом примере время переноса для ЭТБЭ составляло от 5,35 до 5,61 мин. Углеводороды, которые элюируются совместно с ЭТБЭ на колонке TCEP, хорошо разделяются с ЭТБЭ на колонке DB-1 после переноса.

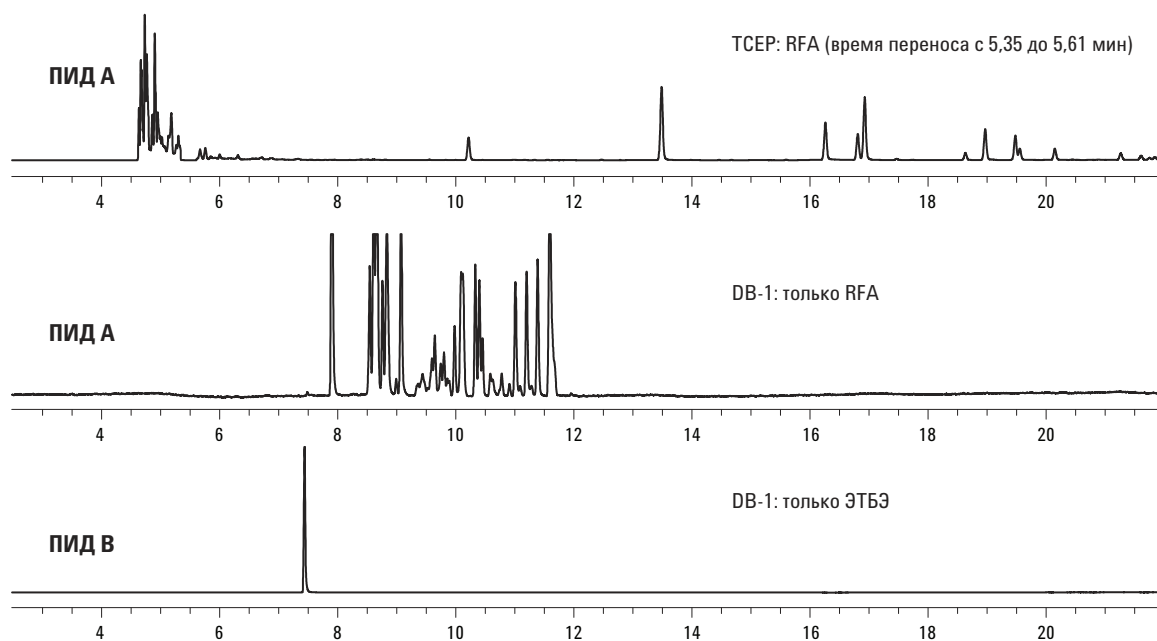


Рисунок 5. На верхней хроматограмме показан анализ образца бензина RFA с использованием времени переноса для ЭТБЭ. На средней хроматограмме представлено разделение углеводородов бензина, перенесенных из матрицы на колонку DB-1. На нижней хроматограмме показан перенос ЭТБЭ из стандарта. Как видно из рисунка, любой перенос пика углеводородов с ЭТБЭ из образца бензина хорошо разделяется от пика ЭТБЭ.

Для нескольких кислородсодержащих и ароматических соединений были построены линейные калибровочные кривые по пяти точкам с использованием доступных коммерческих стандартов, приготовленных в бензине RFA. Эти кривые и регрессионные статистические данные представлены на рис. 6 и 7 и были использованы для расчета концентрации данных соединений. Была определена эффективность количественного определения для системы с использованием образцов бензина, содержащих известные количества нескольких кислородсодержащих и ароматических соединений.

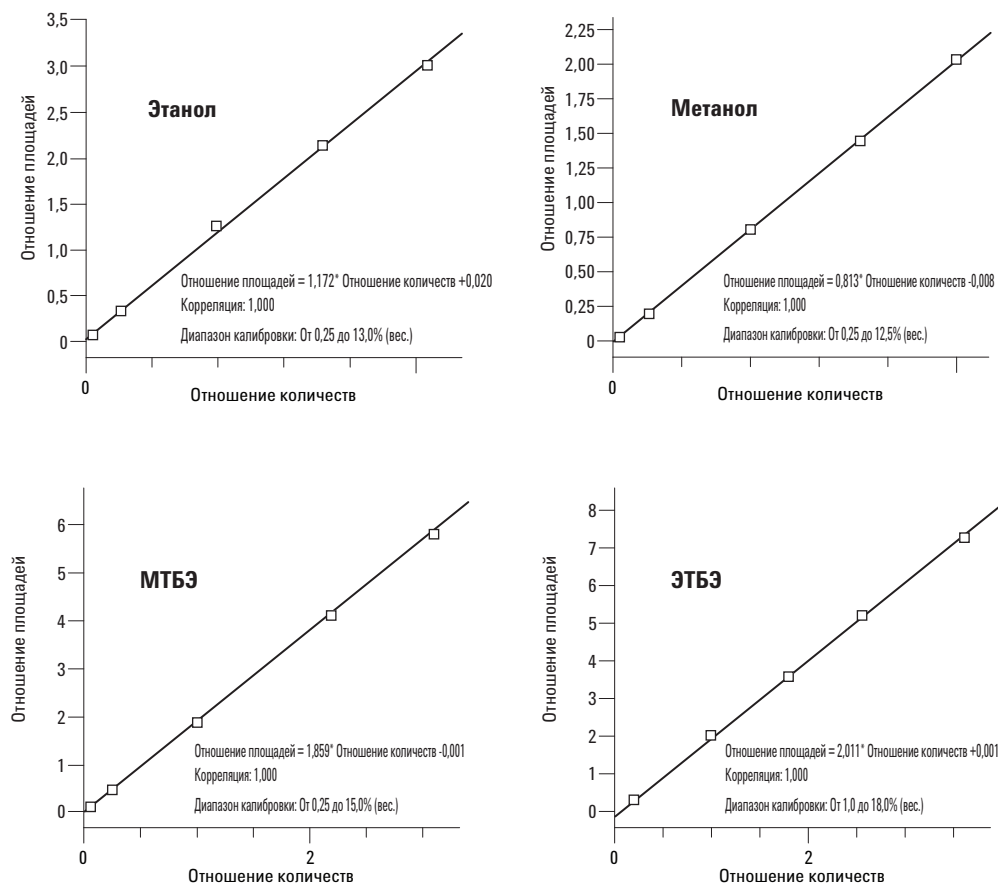


Рисунок 6. Калибровочные кривые внутреннего стандарта по пяти точкам для распространенных кислородсодержащих присадок в бензине, проанализированных с использованием методики ГХ с переносом пика.

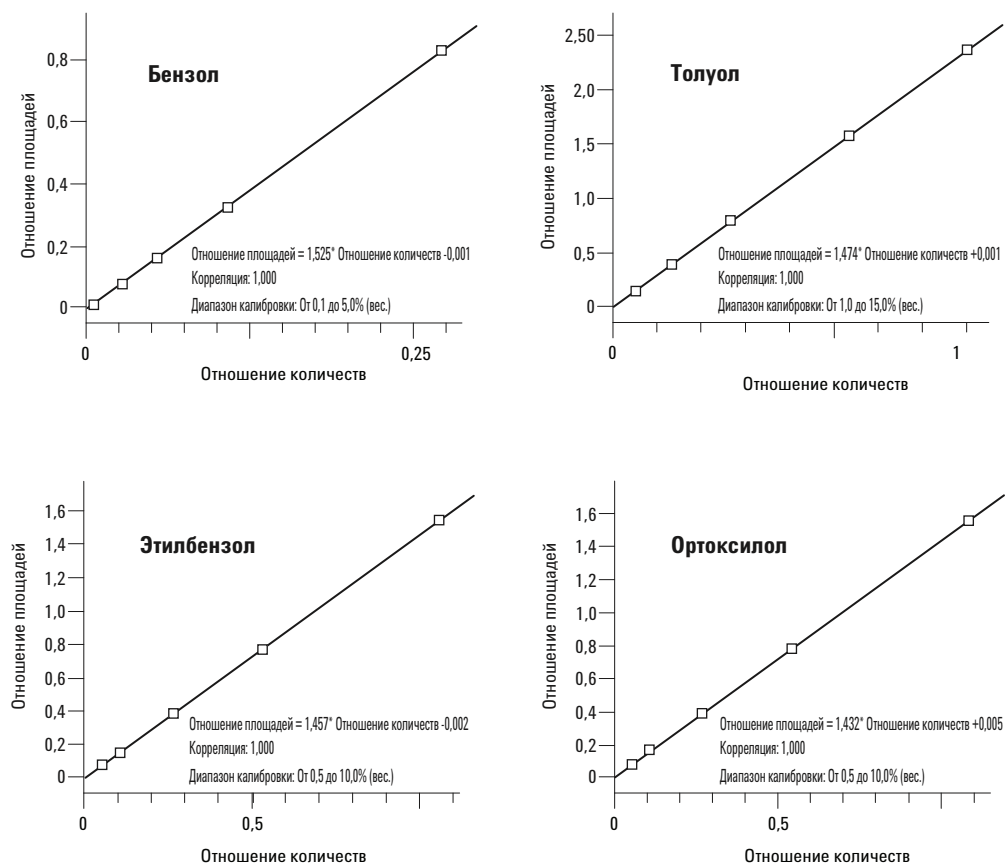


Рисунок 7. Калибровочные кривые внутреннего стандарта по пяти точкам для четырех обычно определяемых ароматических соединений в бензине с использованием методики ГХ с переносом пика.

Результаты данного исследования для МТБЭ и этанола показаны на рис. 8 и 9. На обоих образцах была продемонстрирована превосходная точность количественного определения данных двух соединений при концентрациях, обычно используемых в риформинг-бензине.

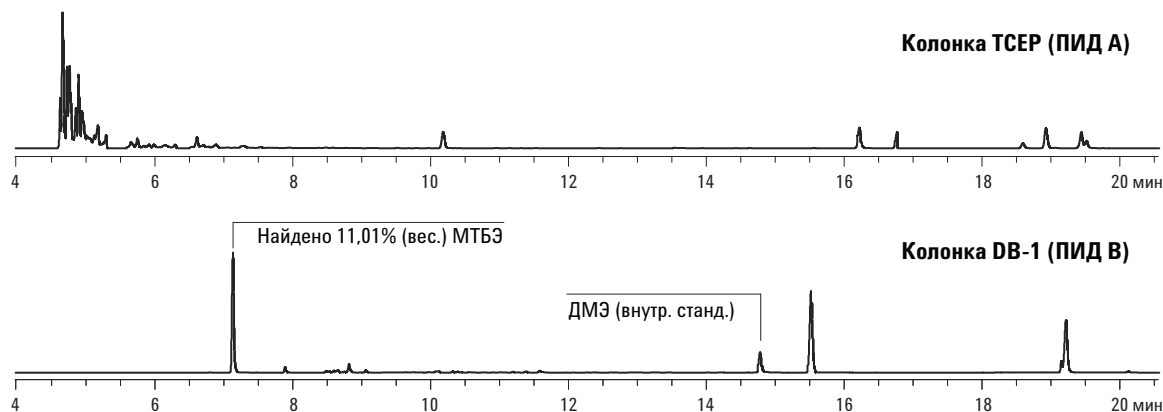


Рисунок 8. Анализ образца бензина, содержащего 11,10 весового процента МТБЭ. С использованием методики переноса хроматографического пика найдено 11,01% (вес.).

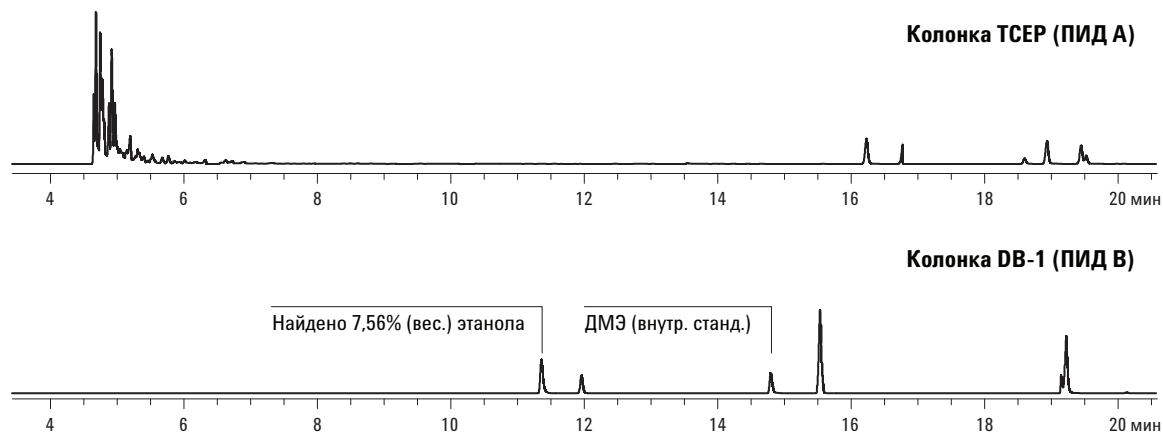


Рисунок 9. Анализ образца бензина, содержащего 7,77 весового процента этанола. При анализе методом переноса пика ГХ найдено 7,56% (вес.).

На рис. 10 представлены результаты анализа ароматических соединений. Конструкция системы с переносом интересующего пика снова показала превосходную эффективность разделения и количественного определения соединений в сложной матрице.

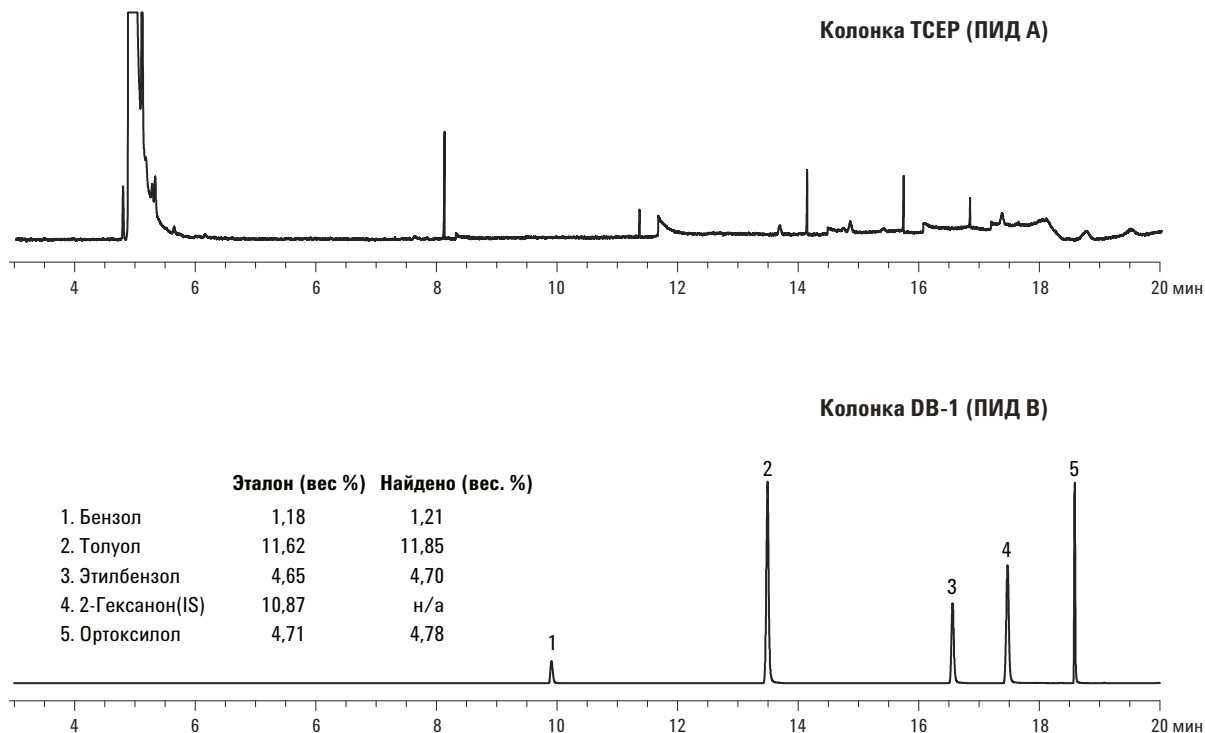


Рисунок 10. Образец бензина RFA, содержащий известные количества ароматических соединений, был проанализирован с использованием методики ГХ с переносом пика.

К недостаткам данного метода можно отнести время выполнения анализа, которое может составлять до 70 минут для некоторых образцов бензина. На основе значений времени удерживания, приведенных в таблице 3, анализ может быть выполнен в течение 20 минут или быстрее. Длительное время анализа объясняется, главным образом, ожиданием элюирования из колонки ТСЕР углеводородов с высокой температурой кипения. Поскольку верхний предел температуры ТСЕР составляет 120 °С, повышение температуры термостата для сокращения времени анализа нецелесообразно. Однако поскольку в конструкции системы ЭРД используется как для испарителя с делением и без деления потока, так и для блока управления пневматикой, после элюирования последнего пика определяемого вещества возможна обратная продувка основной

колонки (ТСЕР) сильным потоком. На рис. 11 показано, как легко выполняется обратная продувка с помощью этой конструкции для ГХ Agilent 6890. После элюирования последнего интересующего пика струйный переключатель находится в положении «Выкл.» и давление испарителя с делением и без деления потока автоматически снижается до 0,03 бар, а давление блока управления пневматикой увеличивается до 4,13 бар. Любые соединения с высокой температурой кипения, оставшиеся в колонке ТСЕР, в результате обратной продувки будут направлены в разделительный клапан, а оставшиеся в колонке DB-1 легко элюируются сильным потоком в ПИД В. Эта методика обратной продувки использовалась для всех стандартов и образцов, обсуждавшихся в настоящей статье.

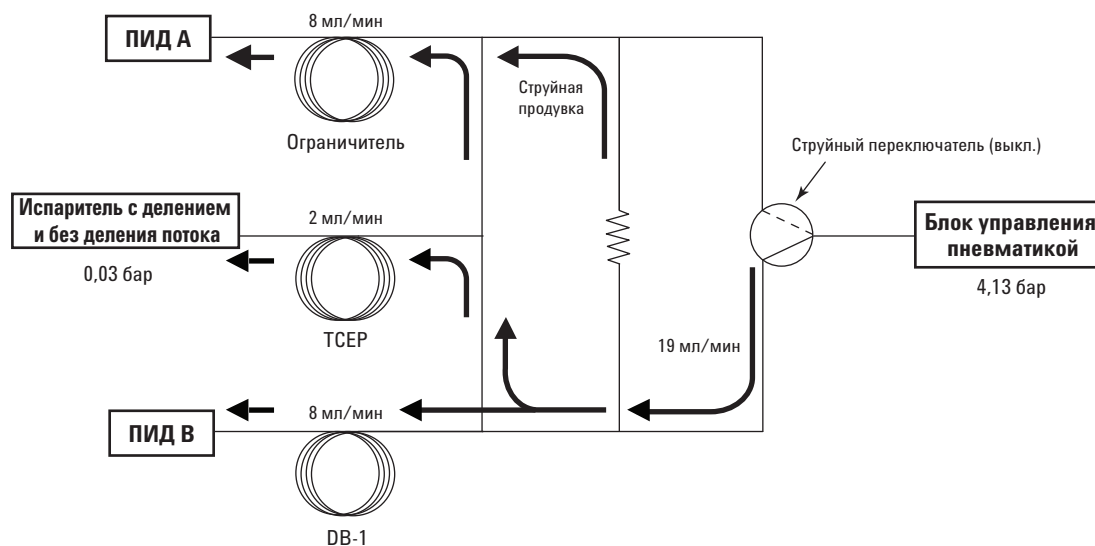


Рисунок 11. Время анализа было существенно уменьшено в результате обратной промывки системы после элюирования интересующих пиков из колонки DB-1. Это стало возможным благодаря конструкции системы, в которой для испарителя с делением и без деления потока и для блока управления пневматикой использовался электронный регулятор давления (ЭРД) Agilent 6890.

Выводы

Показано соответствие метода двумерной ГХ европейским стандартам EN 13132 для кислородсодержащих присадок и EN 12177 для бензола в бензине. Для переноса пиков неразрешенных определяемых веществ с одной колонки на другую был использован переключатель Deans, что позволило добиться полного хроматографического разделения для всех целевых веществ из углеводородов в матрице. Уникальная конструкция соединений, используемая в системах ГХ Agilent 6890N, обеспечивает простой способ настройки метода и надежную работу, исключая неполное элюирование и сводя к минимуму размытие хвоста пика для сильно полярных соединений. Результаты калибровки системы и количественного определения продемонстрировали превосходную эффективность системы. Кроме того, было показано повышение производительности при использовании модулей электронного регулятора давления (ЭРД) Agilent 6890N для уменьшения времени анализа при применении методики обратной продувки.

Литература

1. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.03 "Petroleum Products and Lubricants (III), D 4928 - D 5950", ASTM, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA [Ежегодный сборник стандартов ASTM, т. 05.03 «Продукты нефтепереработки и смазочные материалы (III), D 4928 - D 5950», ASTM, 100 Bar Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, США].
2. J.D. McCurry and D. Townsend, "Enhancements in the Operation and Precision of an ASTM D4815 Analyzer for the Determination of Oxygenates in Gasoline", Agilent Technologies Application Note, Publication 5988-4745EN, November 2001 [Дж. Д. Мак-Карри и Д. Таунсенд «Усовершенствования работы и точности анализатора по стандарту ASTM D4815 для определения кислородсодержащих соединений в бензине», техническая информация Agilent Technologies, публикация 5988-4745RU, ноябрь 2001 г.].

3. "Liquid petroleum products - unleaded petrol - Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using column switching" Ref No. EN 13131:2000 E, European Committee for Standardization, rue de Stassart 36, B-1050 Brussels [«Жидкие продукты нефтепереработки – неэтилированный бензин – определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключения колонок», № справочного док. EN 13131:2000 E, European Committee for Standardization, rue de Stassart 36, B-1050, Брюссель].
4. "Liquid petroleum products - unleaded petrol - Determination of benzene content by gas chromatography" Ref No. EN 12177:1998 E, European Committee for Standardization, rue de Stassart 36, B-1050 Brussels [«Жидкие продукты нефтепереработки – неэтилированный бензин – определение содержания бензола методом газовой хроматографии», № справочного док. EN 12177:1998 E, European Committee for Standardization, rue de Stassart 36, B-1050, Брюссель].

Дополнительные сведения

Дополнительную информацию о продуктах и услугах нашей компании см. на веб-сайте 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., 2002

Напечатано в США
15 мая 2002 г.
5988-6696RU



Agilent Technologies