

Соблюдение требований ASTM D 6591-06 (IP548/06) с использованием системы ВЭЖХ Agilent серии 1200

Методика

Углеводороды

Резюме

Основной характеристикой дизельного топлива является его воспламеняемость, известная также как цетановое число. Цетановое число обозначает объем (%) цетана (алифатического гексадекана) в смеси цетана и (ароматического) 1-метилнафталина. Как правило, для обеспечения наилучшей работы и максимального срока службы двигателя, дизельное топливо должно содержать минимальное количество ароматических углеводородов. Для анализа неароматических и ароматических углеводородов в дизельном топливе и дистиллятах нефти, имеющих температуру кипения в диапазоне от 150 °С до 400 °С, существует стандартный метод ASTM (D 6591-06) и идентичный метод IP548/06, для которого используется ВЭЖХ с рефрактометрическим детектором. Оба класса соединений (ароматические и неароматические углеводороды) разделяются методом нормально-фазовой ВЭЖХ с использованием колонки, которая имеет низкое сродство к неароматическим углеводородам и в то же время характеризуется ярко выраженной селективностью к классам ароматических углеводородов [1]. Использование именно рефрактометрического детектора обусловлено тем, что он реагирует как на неароматические, так и на ароматические углеводороды.

Авторы

Майкл Вудман (Michael Woodman)
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Уилмингтон, Делавэр 19808

Малгожата Сероцинська
(Malgorzata Sierocinska)
Agilent Technologies
European Field Support Centre
Вальдброн
Германия



Agilent Technologies

О стандартном методе ASTM D 6591-06

«Данный метод распространяется на определение содержания моноароматических, диароматических, полиароматических и полициклических ароматических углеводородов в дизельном топливе и дистиллятах нефти, имеющих температуру кипения в диапазоне от 150 до 400 °С, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Общее содержание ароматических углеводородов, выраженное в % (масс.), рассчитывается как сумма отдельных типов ароматических углеводородов.

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Авиационное топливо и дистилляты нефти с точкой кипения в диапазоне от 50 до 300 °С данным методом не определяются, поэтому они должны анализироваться методом D 6379 или соответствующим эквивалентным методом.

- 1.2 Прецизионность данного метода была определена для дизельного топлива различных видов и компонентов их смешения, содержащих от 4 до 40% (масс.) моноароматических углеводородов, от 0 до 20% (масс.) диароматических углеводородов, от 0 до 6% (масс.) полиароматических углеводородов, от 0 до 26% (масс.) полициклических ароматических углеводородов и с общим содержанием ароматических углеводородов от 4 до 65% (масс.).
- 1.3 Соединения, содержащие серу, азот и кислород, могут являться мешающими компонентами. Моноалкены не создают помехи и, соответственно, не мешают определению, а сопряженные диалкены и полиалкены, при наличии, могут являться мешающими компонентами.
- 1.4 Условно считается, что данный стандарт определяет типы ароматических углеводородов на основании характеристик их элюирования из определенной колонки для жидкостной хроматографии относительно эталонных ароматических соединений. Количественное определение проводится путем внешней калибровки с использованием одного ароматического соединения, которое может представлять (а может и не представлять) ароматические углеводороды в образце, для каждого типа ароматических углеводородов. В альтернативных методах и методиках классификация и количественное

определение отдельных типов ароматических углеводородов может проводиться иначе.

- 1.5 Метилловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), при наличии, могут создавать помехи для определения полиароматических углеводородов. Если данный метод используется для анализа дизельного топлива, содержащего МЭЖК, данные по количеству полиароматических углеводородов будут завышены.»[2]

Этот метод также известен как IP548/06. Он является официальным методом организации American Society of Testing Methods (США, www.astm.org). Для данного метода требуется конфигурация прибора с колонкой, предусматривающей возможность обратной промывки, и схема анализа. Данный метод является аналогичным другим методам анализа групп углеводородов. По причине этого сходства конфигурация прибора (в отношении подвижной фазы и стратегии обнаружения) легко настраивается для других подобных методов.

Различные методы, связанные с анализом средних дистиллятов топлива, приведены в Табл. 1.

Оборудование и условия

Хроматограф:	ЖХ Agilent серии 1200
Бинарный насос:	G1312B, используется в изократическом режиме, с уплотнениями крышек насоса для нормальной фазы, Agilent кат. № 0905-1420
Автосамплер:	G1367C с промывкой иглы
Термостат колоночного отделения:	G1316C с двухпозиционным/шестипортовым краном переключения
Рефрактометрический детектор:	G1362A
Программное обеспечение:	Agilent ChemStation с ПО версии В.04.02
Колонки:	Agilent ZORBAX NH ₂ , 4,6 x 250 мм, 5 мкм (кат. № 880952-708)
Подвижная фаза:	n-гептан, хроматографической степени очистки
Расход:	1 мл/мин
Объем инъекции:	10 мкл
Температура термостата:	20 °С
Детектор:	рефрактометрический

Таблица 1. Методы анализа топлива

Метод IP и редакция	Обзор метода	Специальные параметры	Метод ASTM	Комментарии
IP391/07	150–400 °С дизельное топливо нефте-/бiodизельные смеси В-5	Без обратной промывки, колонка с амино и/или цианогруппой	Нет действующих эквивалентов	Как и в методе EN12916:2006 *МАН, ДАН, Tri+АН сообщаются
IP436/01	50–300 °С авиационное топливо, керосин	Без обратной промывки, колонка с амино-и/или цианогруппой	D-6379-04	МАН и ДАН не для проб с Tri+АН
IP548/06	150–400 °С дизельное топливо	Обратная промывка требуется, колонка с амино- и/или цианогруппой	D-6591-06	МАН, ДАН, Tri+АН МЭЖК мешает определению результата

*МАН – моноароматический углеводород, ДАН – диароматический углеводород, Tri+АН – ароматические углеводороды с тремя и более кольцами

Пробоподготовка

Пробы и стандарты были подготовлены в соответствии с опубликованными в методе методическими указаниями, используя гептан в качестве разбавителя. Квалификация системы и конечные количественные результаты были

получены с использованием смесей стандартов Agilent ASTM D 6591-06 (кат. № 5190-0483 — стандарт для определения характеристик системы SPS, а также кат. № 5190-0482 — стандарты для количественной калибровки А–D).

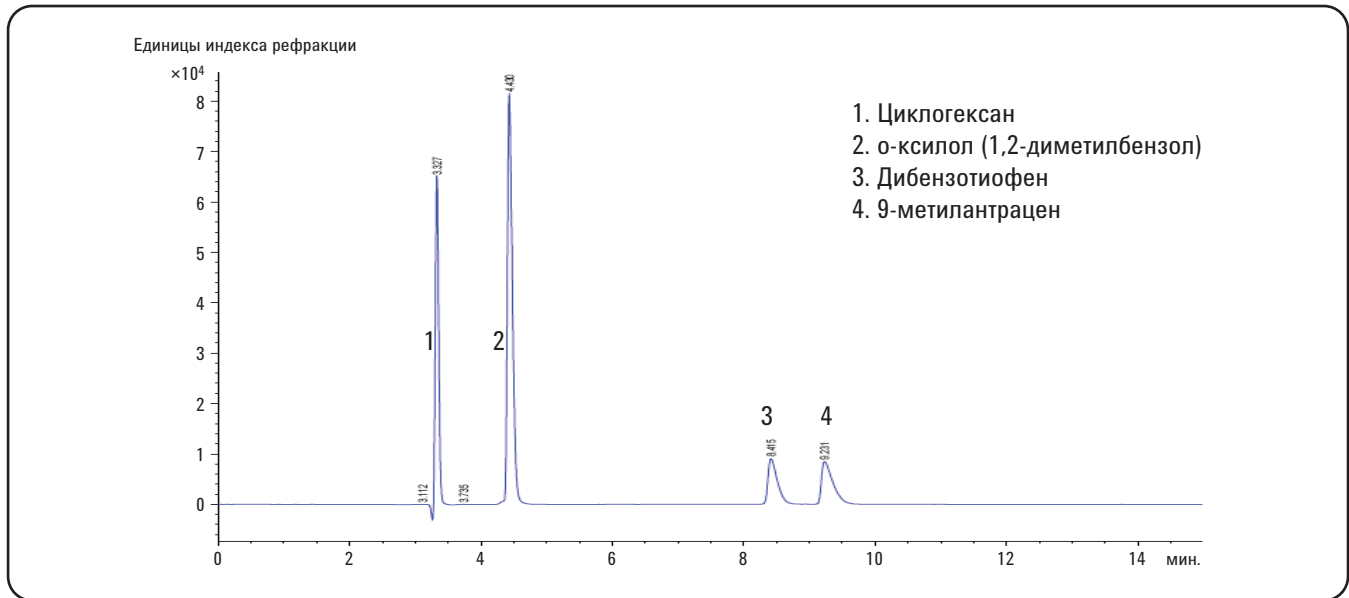


Рисунок 1. Хроматограмма стандарта для определения характеристик системы (SPS).

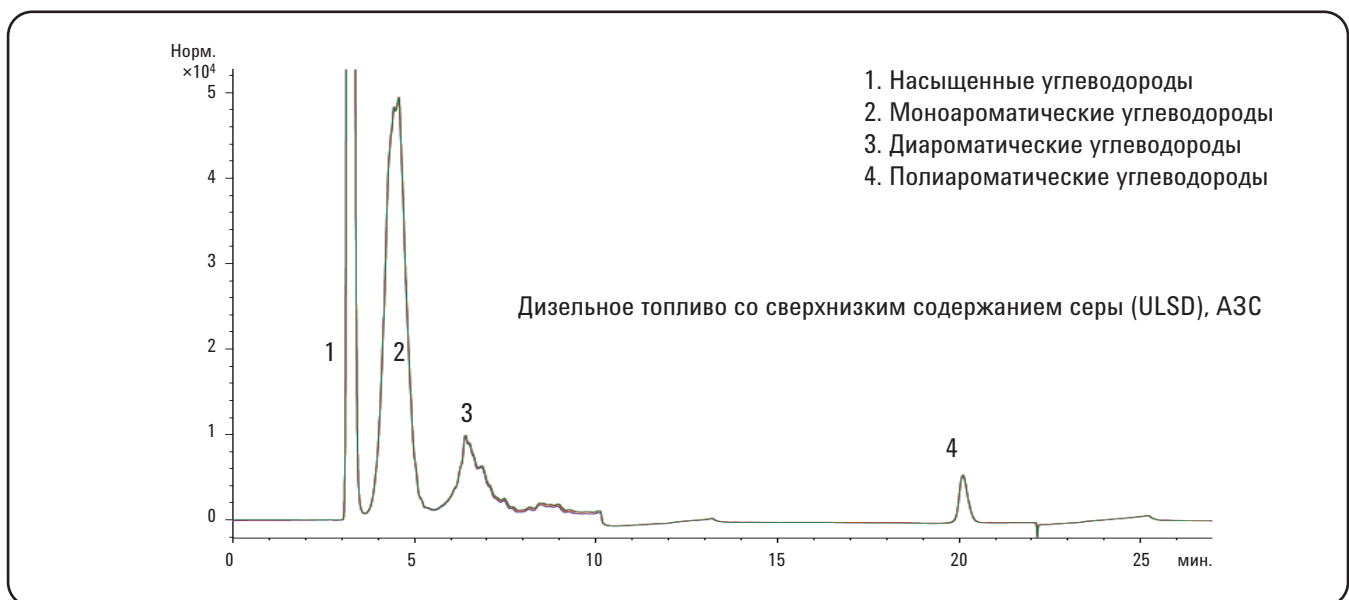


Рисунок 2. Проба дизельного топлива на основе нефти, наложение n=3: показаны точки переноса для различных групп соединений, которые обычно присутствуют в этих пробах.

Результаты и обсуждение

Первыми шагами применения метода являются анализ стандарта SPS, который устанавливает селективность и разрешение полного разделения, а также создание таблицы времен событий для обратной промывки колонки в процессе анализа. (Разделы 9.4 и 9.6 данного метода). На Рис. 1 показаны результаты анализа SPS с использованием системы Agilent.

Стандарт SPS используется для определения селективности и данных об удерживании для насыщенных ароматических маркеров, служащих критериями приемлемости метода. Он также используется для определения времени обратной промывки для элюирования полиароматических углеводородов в виде одного пика. Разрешение между циклогексаном и ортоксиллом (1,2-диметилбензол) является частью спецификации метода и должно достичь минимального значения 5.

При анализе образца подлинного топлива, в данном случае нефтесодержащего топлива торгового качества, наблюдается большая степень сложности и перекрытия пиков различных классов соединений. В рамках определений метода существуют особые «точки переноса», определяющие группировку, которая будет выполнена в количественных отчетах. Метод предусматривает ручное интегрирование пиков для установления базовой линии и опускания перпендикуляров в точках минимума.

Результаты и обсуждение

Эффективность метода

Как и для большинства официальных методов, для данного метода существуют конкретные критерии эффективности, позволяющие квалифицировать систему разделения и в дальнейшем использовать ее для сообщения количественных результатов анализа дизельного топлива.

- 6.4 Колоночная система. Любые колонки для ВЭЖХ из нержавеющей стали, заполненные рекомендуемой кварцевой неподвижной фазой с привитой аминогруппой (или полярной амино-/цианогруппой), которые отвечают требованиям разрешения, приведенным в разделе 9.4.3. [2]
- 9.4.1 Убедитесь, что между всеми компонентами SPS получено разделение по базовой линии.
- 8.9 Убедитесь, что разрешение между циклогексаном и 1,2-диметилбензолом равно 5 или больше, согласно разделу 9.4.3.
- 9.4.3.1 Разрешение колонки
Рассчитайте разрешение R между циклогексаном и 1,2-диметилбензолом по следующему уравнению.
- 10.1.5: $R = >0,999$; пересечение $<0,01$ г/100 мл).

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{1,699(y_1 + y_2)}$$

разница во времени удерживания
усреднение ширины пиков

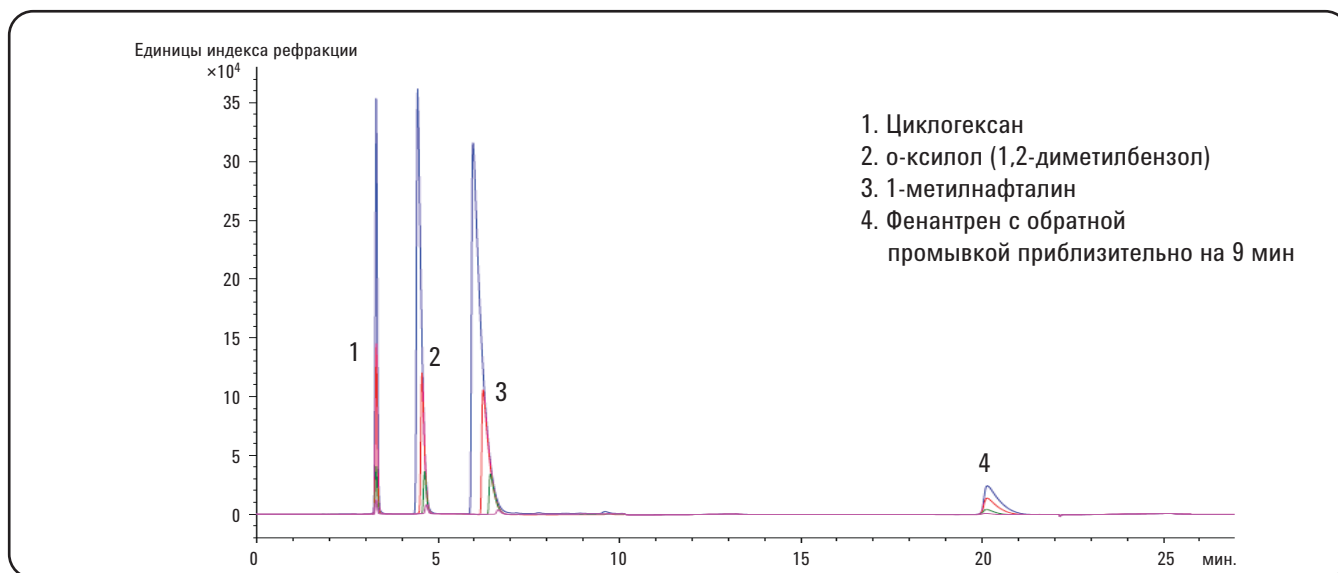


Рисунок 3. Хроматограммы капибровочных стандартов A–D, наложенные друг на друга.

На Рис. 3 представлены хроматограммы калибровочных стандартов А–D, наложенные друг на друга. Время обратной промывки было определено исходя из инъекций SPS в начале последовательности анализа.

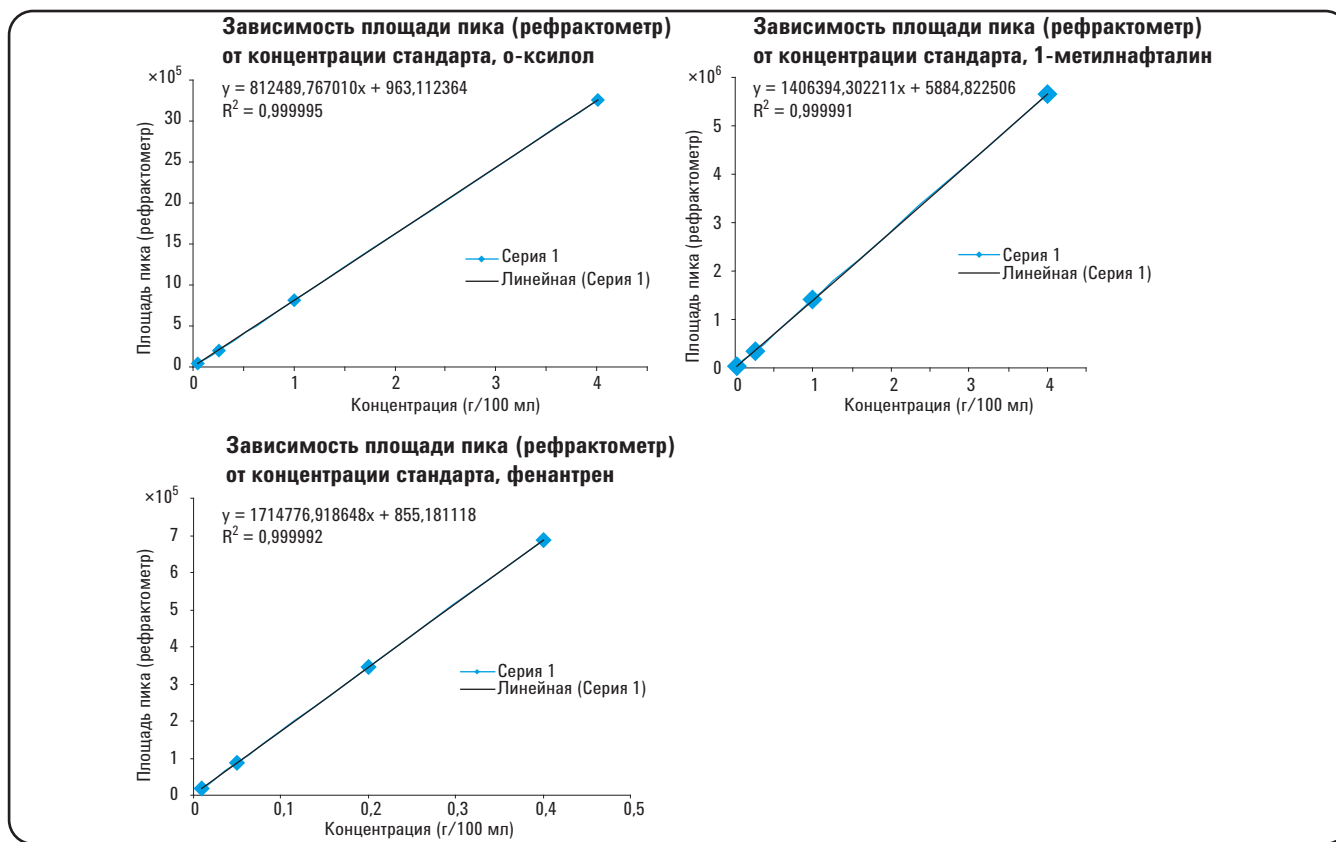


Рисунок 4. Калибровочные графики для ортоксилола, 1-метилнафталина и фенантрена — трех компонентов с четырьмя уровнями калибровки, которые указаны в методе.

Таблица 2.

Название	ВУ [мин]	Полуширина	Разрешение
1. Циклогексан	3,307	0,059	
2. 1,2-диметилбензол	4,477	0,097	8,79
3. Дибензотиофен	8,907	0,186	
4. 9-метилантрацен	18,905	0,282	

(ВУ с обратной промывкой)

Из Рис. 1 видно, что маркеры, указанные в разделах 9.4 и 9.6 данного метода, хорошо разделены. Табл. 2 подтверждает соответствие требованию минимального разрешения, указанного в разделе 9.4. Также в ней

приведены данные времени удерживания, которые были получены в результате запрограммированной обратной промывки, рассчитанной согласно разделу 9.6. Располагая этими данными, можно приступить к оценке калибровочных стандартов.

Для рассчитанных результатов линейность всех графиков калибровки превосходит 0,9999, а вычисленные значения пересечений гораздо ниже 0,01 г/100 мл, — значения, определенные в разделе 10.1.5 данного метода.

Прецизионность времени удерживания и площади пиков приведена в Табл. 3, которая иллюстрирует превосходную общую эффективность метода.

Таблица 3. Точность калибровки

Калибровочный стандарт А

Аналит	Ср. ВУ, n=3	Станд. откл. ВУ	ОСО % ВУ	Ср. площадь, n=3	Станд. откл. площади	ОСО % площади
Ксилол	4,44	0,0005	0,01%	3,29E+06	755,9	0,02%
1-метилнафталин	5,96	0,001	0,02%	5,76E+06	2 299,2	0,04%
Фенантрен	20,14	0,0020	0,01%	7,12E+05	8 351,8	1,17%

Калибровочный стандарт В

Аналит	Ср. ВУ, n=3	Станд. откл. ВУ	ОСО % ВУ	Ср. площадь, n=3	Станд. откл. площади	ОСО % площади
Ксилол	4,55	0,0020	0,05%	8,33E+05	5 263,9	0,63%
1-метилнафталин	6,24	0,0041	0,07%	1,46E+06	14 197,7	0,97%
Фенантрен	20,13	0,0023	0,01%	3,55E+05	849,5	0,24%

Калибровочный стандарт С

Аналит	Ср. ВУ, n=3	Станд. откл. ВУ	ОСО % ВУ	Ср. площадь, n=3	Станд. откл. площади	ОСО % площади
Ксилол	4,63	0,0017	0,04%	2,06E+05	536,3	0,26%
1-метилнафталин	6,44	0,0036	0,06%	3,66E+05	1 830,7	0,50%
Фенантрен	20,12	0,0040	0,02%	8,87E+04	139,0	0,16%

Калибровочный стандарт D

Аналит	Ср. ВУ, n=3	Станд. откл. ВУ	ОСО % ВУ	Ср. площадь, n=3	Станд. откл. площади	ОСО % площади
Ксилол	4,67	0,0005	0,01%	4,03E+04	214,7	0,53%
1-метилнафталин	6,65	0,0020	0,03%	2,96E+04	334,1	1,13%
Фенантрен	20,10	0,0025	0,01%	1,76E+04	176,5	1,00%

Среднее ОСО % всех анализов **0,028%** **0,555%**

Результаты для конкретных нефтешликовых и нефте-/биодизельных смесей

Различные пробы были собраны на местных заправочных станциях. На Рис. 5 представлены хроматограммы трех проб, наложенные друг на друга.

Несмотря на некоторые очевидные различия в составе проб, общее разрешение и точки минимума совпадают. Поэтому обработка данных должна проходить относительно просто.

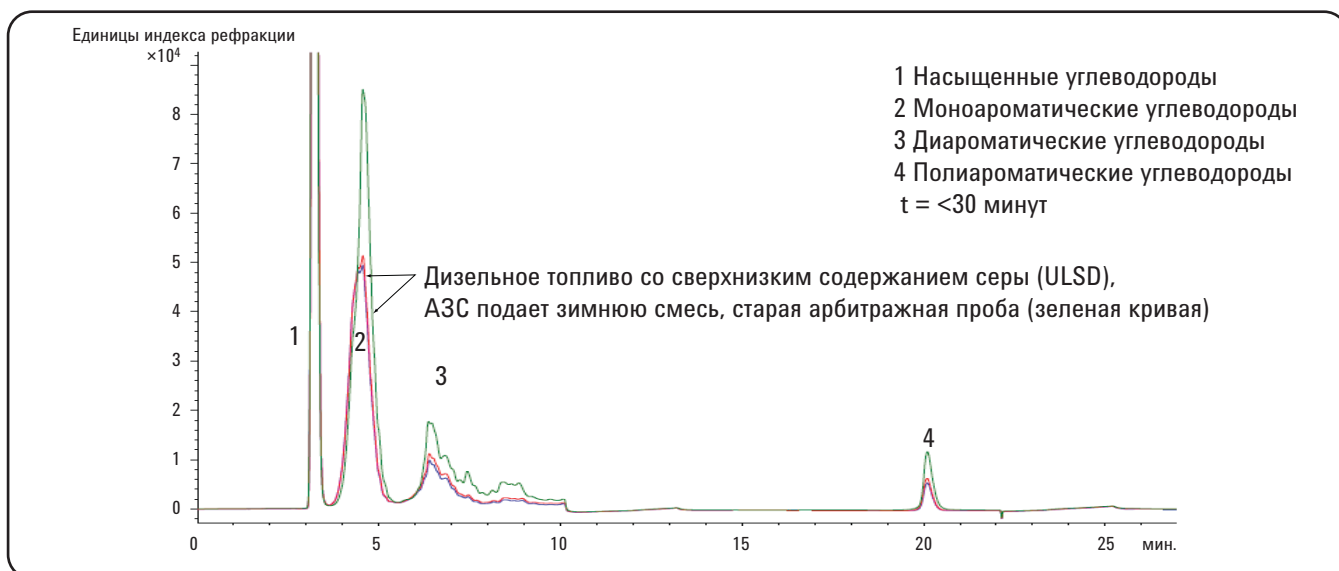


Рисунок 5. Наложенные хроматограммы трех проб.

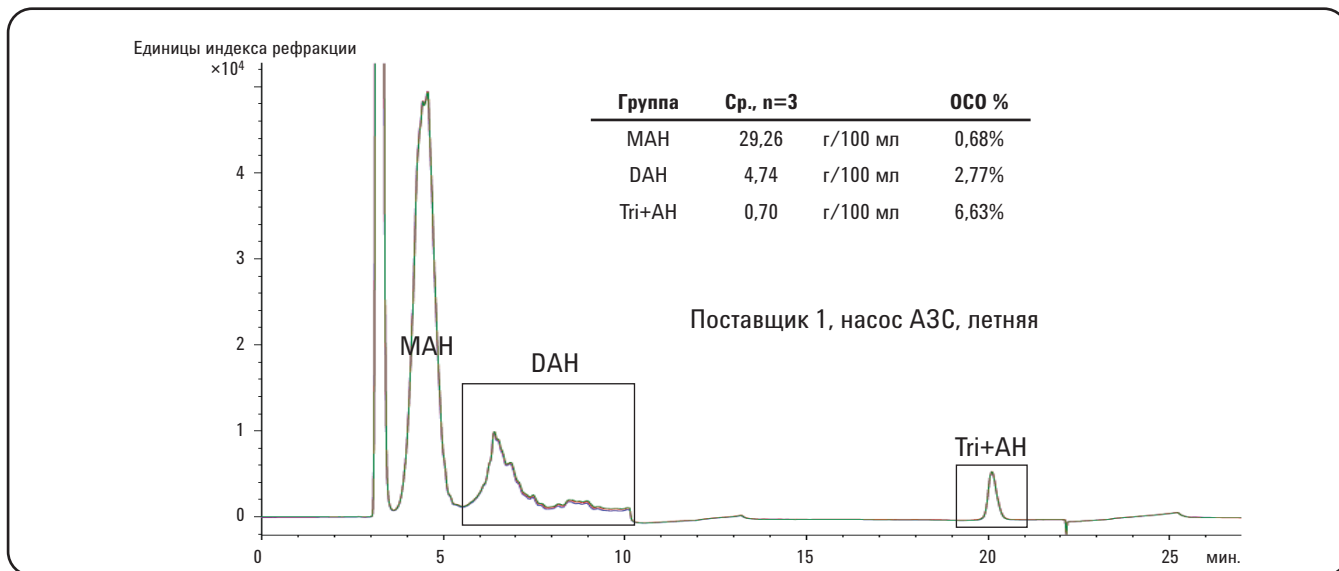


Рисунок 6. Результаты и данные о точности для образца «Поставщик 1».

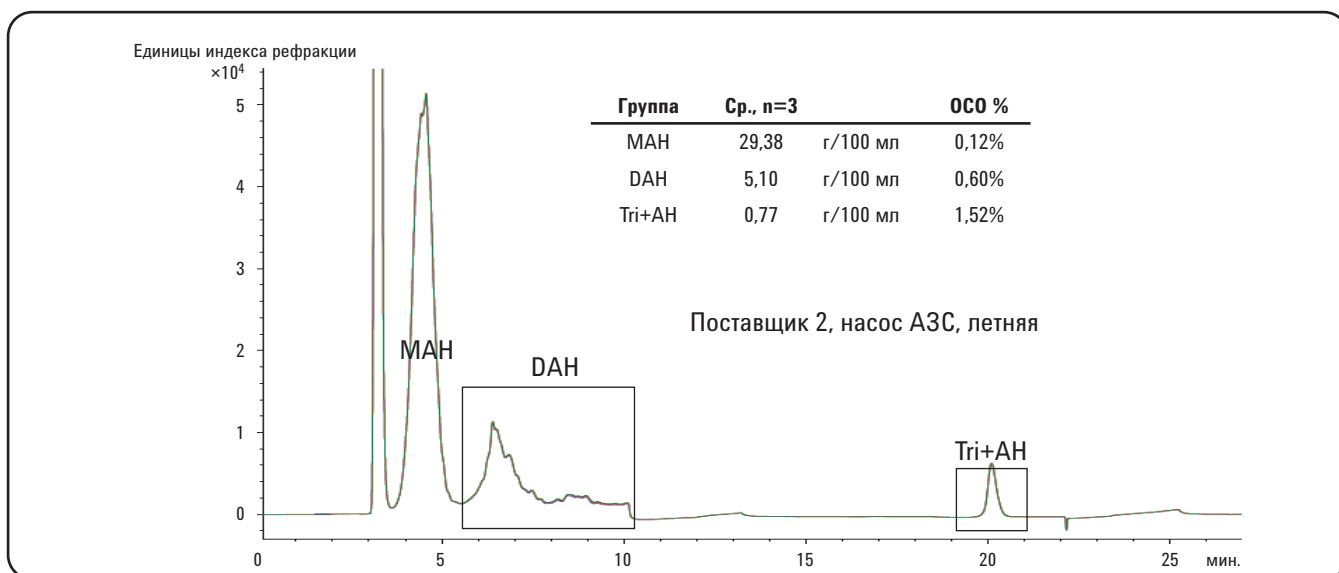


Рисунок 7. Результаты и данные о точности для образца «Поставщик 2».

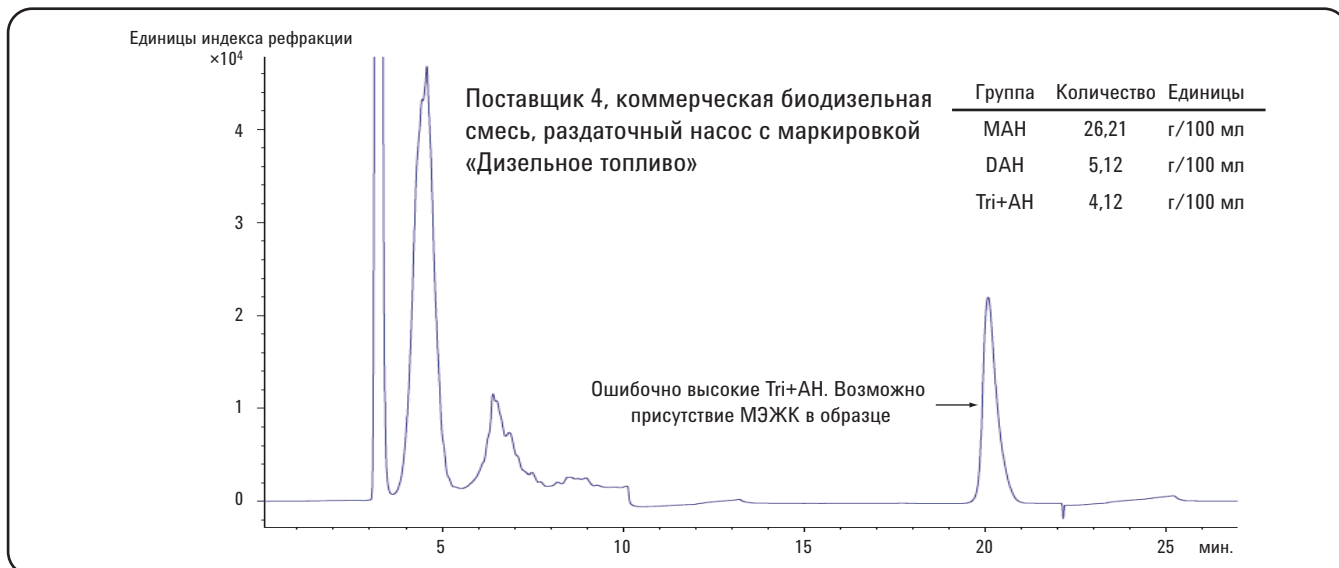


Рисунок 8. Этот образец представлял собой дизельное топливо и был проанализирован данным методом. Из-за подозрительно высоких значений для полиароматических углеводородов возникла необходимость в проведении анализа альтернативным методом IP391/07, утвержденным для биодизельного топлива.

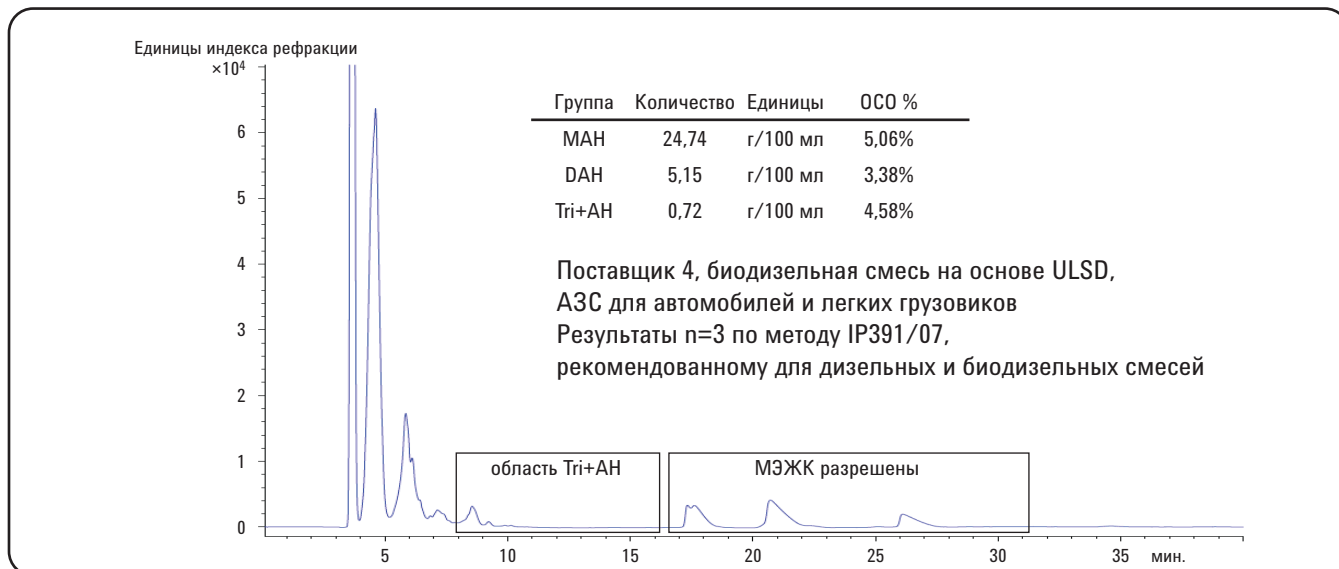


Рисунок 9. Анализ вызвавшего сомнения образца биодизельного топлива в условиях метода IP391/07 дает более ожидаемые результаты для типичного биодизельного топлива, тем самым подтверждая или загрязнение образца, или неправильную маркировку раздаточного насоса. Более подробную информацию об эффективности и практическом применении этого метода можно найти в методической информации Agilent 5990-4789RU. [3]

Надежность и стабильность метода ASTM D 6591-06

Как и при большинстве нормально-фазовых методов, колонка подвержена адсорбции высокополярных компонентов, что может отрицательно сказаться на общей эффективности разделения. Вода, присутствующая в пробе или подвижной фазе, также адсорбируется в колонке и с некоторой степенью предсказуемости снижает время элюирования всех компонентов пробы. Крайне важно использовать безводную подвижную фазу хроматографической степени очистки. Также, возможно, следует использовать осушитель, такой как молекулярное сито, для дегидратации подвижной фазы. Часто это делается добавлением молекулярного сита в емкость с растворителем. Тем не менее, возможно и предпочтительно подготовить колонку, пригодную для использования при высоком давлении, предварительно промытую осушающим реагентом, и поместить ее внутрь потока между насосом и инжектором.

Заключение

Эффективность системы ВЭЖХ серии Agilent 1200 с нормально-фазовым разделением и рефрактометрическим детектором соответствует требованиям метода ASTM D 6591-06 (или даже превосходит их) в диапазоне определенных в методе образцов. При анализе образцов нефтешельного топлива, содержащего биодизельные компоненты, следует внести соответствующие изменения в анализ, чтобы предотвратить получение ошибочно высоких результатов для полиароматических углеводов. Метод IP391/07 (EN12916:2006) необходимо использовать для образцов, в которых было выявлено содержание биодизельных компонентов МЭЖК. И все образцы, для которых при анализе по методу ASTM D 6591-06 были получены подозрительно высокие значения для полиароматических углеводов, следует повторно проанализировать по методу IP391/07.

Литература

1. Angelika Gratzfeld-Huesgen, "Analysis of Aromatic Hydrocarbons in Middle Distillates with HPLC using IP Standard Method 391/95", Agilent Application Note, 5965-9044E, 1997.
2. ASTM D 6591-06 "Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates—High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection" [ASTM D 6591-06 «Стандартный метод определения содержания ароматических углеводородов в газойле — жидкостная хроматография высокого разрешения с измерением показателя преломления»].
3. Michael Woodman and Malgorzata Sierocinska, "Meeting the Requirements of EN12916:2006 (IP391/07) Using Agilent 1200 Series HPLC Systems", Agilent Application Note 5990-4789EN, 2009 [«Соблюдение требований EN12916:2006 (IP391/07) с использованием систем ВЭЖХ Agilent серии 1200», Методическая информация Agilent 5990-4789RU, 2009].

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., 2010.
Напечатано в США
28 мая 2010 г.
5990-5867RU



Agilent Technologies