

Соблюдение требований EN12916:2006 (IP391/07) с использованием системы ВЭЖХ Agilent серии 1200

Методическая информация

Углеводороды

Авторы

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

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

Важное замечание: Для надежной работы колонки крайне важно следовать публикации Agilent 5990-9202EN.

Резюме

Основной характеристикой дизельного топлива является его воспламеняемость, известная также как цетановое число. Цетановое число обозначает объем (%) цетана (гексадекана) в смеси цетана и 1-метилнафталина. Как правило, для обеспечения наилучшей работы и продления 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 до 400 °С, существует стандартный метод IP (391/07), 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 ароматическим углеводородам [1]. Из-за роста производства биодизельного топлива в последние годы возник спрос на анализ нефтесодержащих и нефтесодержащих/биодизельных смесей. В этой редакции метода метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), попадающие из источников биодизельного топлива, должны элюировать после пика тетраароматического маркера, хризена, который способствует точному определению больших молекул полиароматических углеводородов без помех МЭЖК. Использование именно рефрактометрического детектора обусловлено тем, что он реагирует как на неароматические, так и на ароматические углеводороды.



Agilent Technologies

О стандартном методе IP391/07

«Данный европейский стандарт устанавливает метод определения концентрации моноароматических, диароматических и полиароматических углеводородов в дизельном топливе, которое может содержать метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) до 5% (об.) и в дистиллятах нефти, имеющих температуру кипения в диапазоне от 150 до 400 °С. Содержание полициклических ароматических углеводородов рассчитывается как сумма диароматических и полиароматических углеводородов, а общее содержание ароматических соединений рассчитывается как сумма отдельных типов ароматических углеводородов. Соединения, содержащие серу, азот и кислород, могут мешать определению; моноалкены не мешают, а сопряженные диалкены и полиалкены, если присутствуют, также могут мешать определению.

Прецизионность данного метода была определена для дизельного топлива с и без МЭЖК компонентов смешения, с содержанием моноароматических углеводородов в диапазоне от 6% (масс.) до 30% (масс.), содержанием диароматических углеводородов от 1% (масс.) до 10% (масс.), содержанием полиароматических углеводородов от 0% (масс.) до 2% (масс.), содержанием полициклических ароматических углеводородов от 1% (масс.) до 12% (масс.) и общим содержанием ароматических углеводородов от 7% (масс.) до 42% (масс.).» [2]

Этот метод также известен как EN12916:2006. Он является официальным методом Института энергетики (Великобритания, www.energyinst.org.uk) и поддерживает стандарты IP (Институт нефти) с момента приобретения последнего. Ранние редакции IP391 аналогичны ASTM D-6591-06 и включают конфигурацию прибора с колонкой, предусматривающей возможность обратной промывки, и схему анализа. Это требование было отменено в текущей редакции IP391/07 из-за ошибочного сообщения о наличии полиароматических углеводородов в присутствии МЭЖК. Основные изменения в IP391, по сравнению с прошлыми редакциями, включают отсутствие крана

Оборудование и условия

| | |
|--------------------------|--|
| Хроматограф: | ЖХ Agilent серии 1200, включает |
| G1312B: | бинарный насос, работающий в изократическом режиме, с уплотнениями крышек насоса для нормальной фазы, Agilent кат. № 0905-1420 |
| G1367C: | автосамплер с промывкой иглы |
| G1316C: | термостат колоночного отделения |
| G1362A: | рефрактометрический детектор |
| Программное обеспечение: | Agilent ChemStation с ПО версии B.04.01 |
| Колонки: | ZORBAX NH ₂ 4,6 мм x 150 мм, 5 мкм (кат. № 883952-708) и ZORBAX SB-CN 4,6 мм x 150 мм, 5 мкм (кат. № 883975-905) соединенные последовательно с помощью соединителя 0,12 x 70 мм (нерж. сталь), Agilent кат. № G1316-87303 |
| Подвижная фаза: | n-гептан, хроматографической степени очистки |
| Расход: | 1 мл/мин |
| Объем инъекции: | 10 мкл |
| Температура термостата: | 25 °С |
| Детектор: | рефрактометрический |

обратной промывки, что позволяет использовать его для нефтесодержащих/биодизельных смесей (до 5% об. МЭЖК), а также модификацию калибровочных стандартов для повышения точности данных.

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

Пробоподготовка

Пробы и стандарты были подготовлены в соответствии со стандартным методом IP391/07 с использованием гептана для разведения. Конечные количественные результаты были получены с использованием смесей стандартов Agilent IP391/07 (кат. № 5190-0485 — стандарты для калибровки системы SCS1 и SCS2, и кат. № 5190-0484 — стандарты для количественной калибровки A–D).

Таблица 1. Методы анализа среднего дистиллята топлива

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

*MAH – моноароматический углеводород, DAN – диароматический углеводород, Tri+AH – ароматические углеводороды с тремя и более кольцами

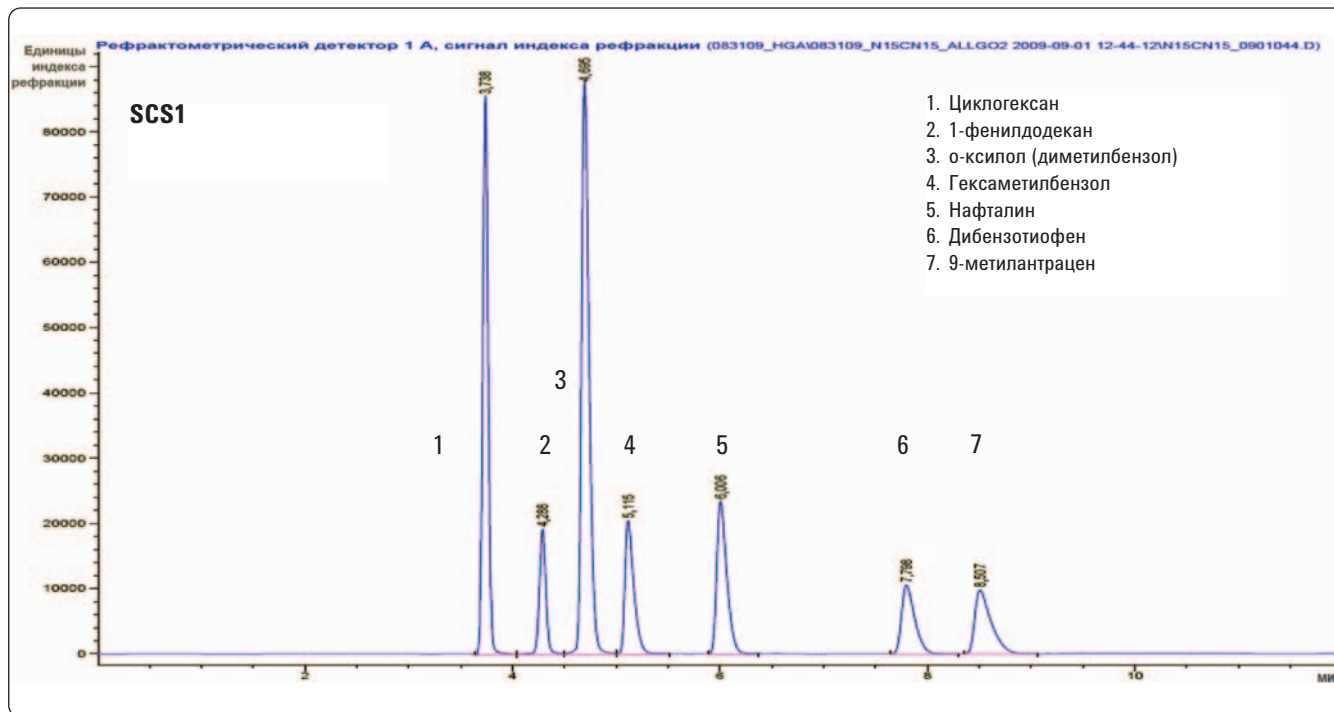


Рисунок 1. Хроматограмма стандарта SCS1.

Результаты и обсуждение

Первым этапом реализации IP391/07 является анализ калибровочных стандартов, который устанавливает селективность и разрешение полного разделения, а также подтверждение порядка элюирования компонентов калибровочного стандарта. (разделы 8.6, 8.7, 8.9 IP391/07). На рис. 1 показаны результаты анализа этих калибровочных стандартов с использованием системы Agilent.

Стандарт для калибровки системы 1 (SCS1) определяет селективность и время удерживания для насыщенных ароматических маркеров, служащих критериями приемлемости метода. SCS1 также определяет параметры группирования времен удерживания, которые будут использоваться в отчетах. Разрешение между циклогексаном и ортоксилолом (1,2-диметилбензол) является частью спецификации метода и должно соответствовать минимальному и максимальному значению.

Стандарт для калибровки системы 2 (SCS2) устанавливает селективность для компонентов, присутствующих в нефте-/биодизельных смесях, которая демонстрирует, что МЭЖК не мешают определению полиароматических углеводородов. Нефте-/биодизельные смеси требуют более длительного анализа, чтобы все пики МЭЖК элюировали, прежде чем начнется следующий анализ. Это условие следует соблюдать, если требуется количественное определение МЭЖК. Если МЭЖК присутствуют в пробе, но их определение не требуется, то время анализа можно сократить, запрограммировав увеличение скорости потока через колонку во времени. Таким образом, МЭЖК быстро элюируются из колонки.

Согласно требованиям метода хризен, пик тетраароматического маркера должен элюировать вместе с первым пиком МЭЖК или перед ним. Как показано на рис. 2, выбранные рабочие условия обеспечивают достаточное разделение хризена и первого пика МЭЖК (C16:0 и C18:0 частично разрешены).

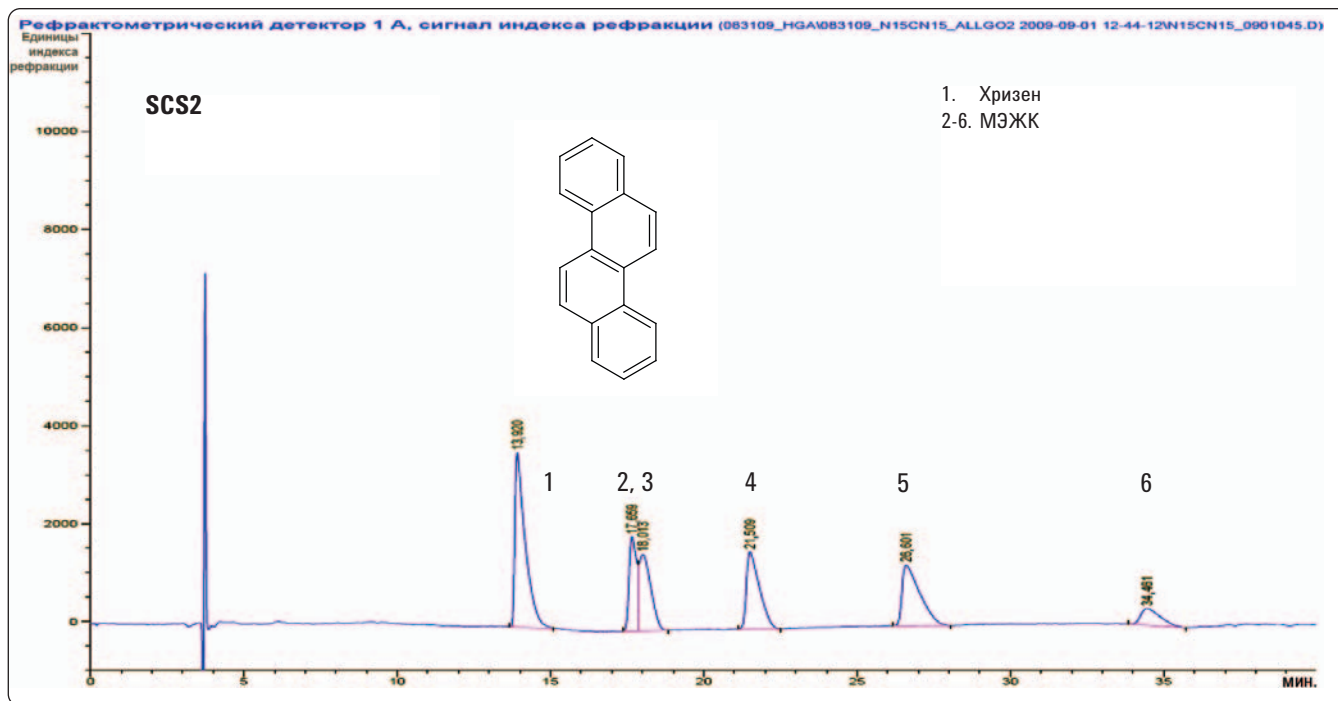


Рисунок 2. Хроматограмма стандарта SCS2.

При анализе образца подлинного топлива, в данном случае нефтесодержащего топлива торгового качества, наблюдается большая степень сложности и перекрытия пиков различных классов соединений (рис. 3). В рамках

определений метода существуют особые точки переноса, определяющие группировку, которая будет выполнена в количественных отчетах. Эти точки рассчитываются исходя из данных об удерживании и ширине пиков в SCS1.

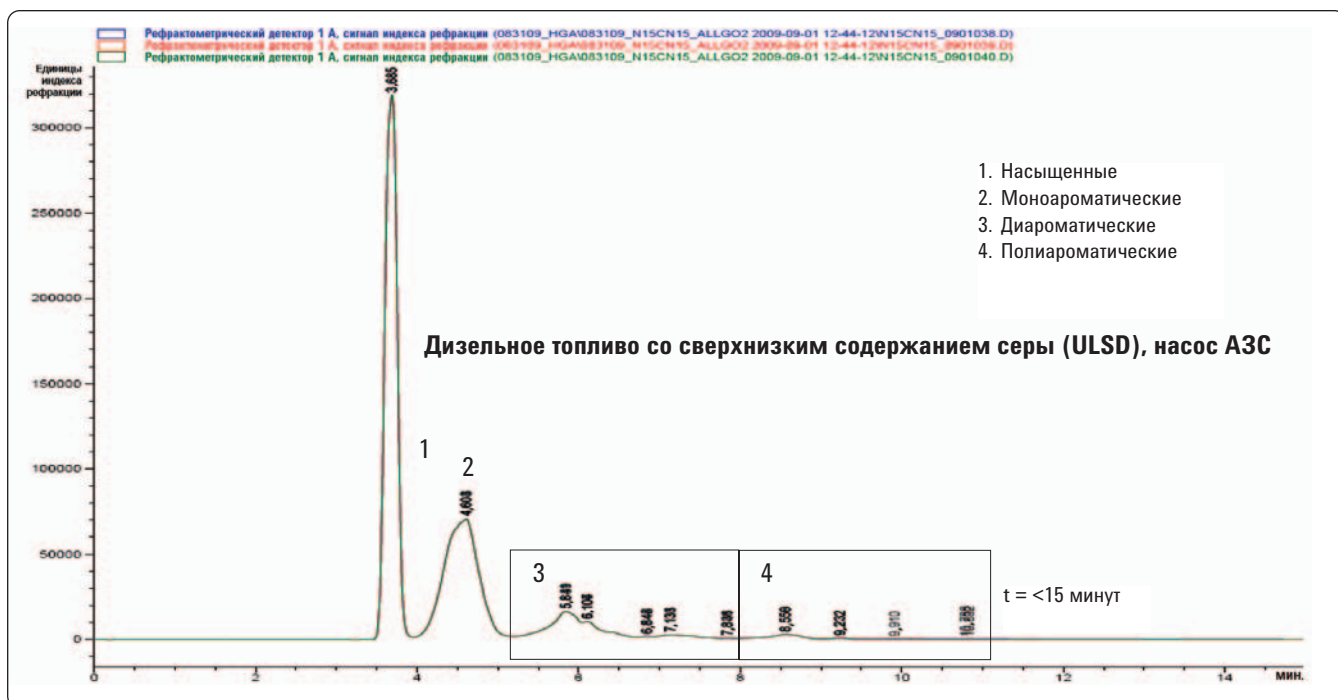


Рисунок 3. Образец дизельного топлива на основе нефти: показаны точки переноса для различных групп соединений, которые обычно в них присутствуют.

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 получения количественных результатов анализа дизельного топлива.

- 6.4 Колоночная система, состоящая из колонки (колонок) для ВЭЖХ из нержавеющей стали, заполненной кварцевой неподвижной фазой 3 мкм, 5 мкм или 10 мкм, с привитой amino- или amino-/цианогруппой, которая отвечает требованиям разрешения, приведенным в разделах 8.6, 8.7 и 8.9.
- 8.6 Убедитесь, что компоненты SCS1 элюируют в следующем порядке: циклогексан, фенилдодекан, 1,2-диметилбензол, гексаметилбензол, нафталин, дибензотиофен и 9-метилантрацен.
- 8.7 Убедитесь, что между всеми компонентами SCS1 получено разделение по базовой линии.
- 8.9 Убедитесь, что разрешение между циклогексаном и 1,2-диметилбензолом находится в пределах от 5,7 до 10 [Рассчитывается согласно разделу 11.2].
- 11.2 Разрешение колонки.

Рассчитайте разрешение R между циклогексаном и 1,2-диметилбензолом по следующему уравнению.

$$R = \frac{2(t_3 - t_1)}{1,699(y_1 + y_3)} \quad \begin{array}{l} \text{(разница во времени удерживания)} \\ \text{(усреднение ширины пиков)} \end{array}$$

| Название | ВУ [мин] | Разрешение | Полуширина [мин] | Перенос |
|----------------------|----------|------------|------------------|---------|
| 1. Циклогексан | 3,738 | – | 0,0558 | t1 |
| 2. 1-фенилдодекан | 4,288 | – | 0,0648 | t2 |
| 3. 1,2-диметилбензол | 4,695 | 8,57 | 0,0756 | t3 |

- 8.11 Убедитесь, что пик времени удерживания хризена выше, чем ... пик 9-метилантрацена ..., и проверьте, что пик хризена элюирует непосредственно перед или вместе с первым пиком МЭЖК.

Из рис. 4 видно, что маркеры, указанные в разделе 8.11 данного метода, хорошо разделены. Располагая этими данными, можно приступать к оценке калибровочных стандартов.

- 9.4 R = >0,999; пересечение <0,01 г/100 мл)

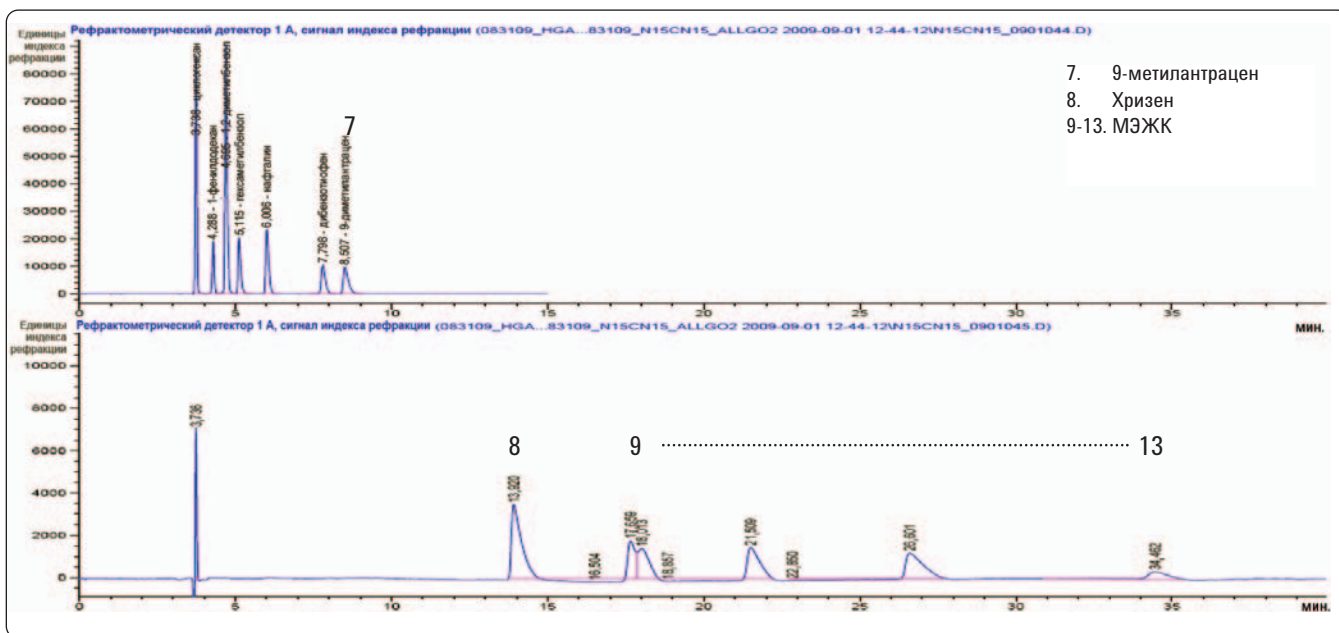


Рисунок 4. Сопоставление хроматограмм SCS1 и SCS2 подтверждает соответствие условиям раздела 8.11.

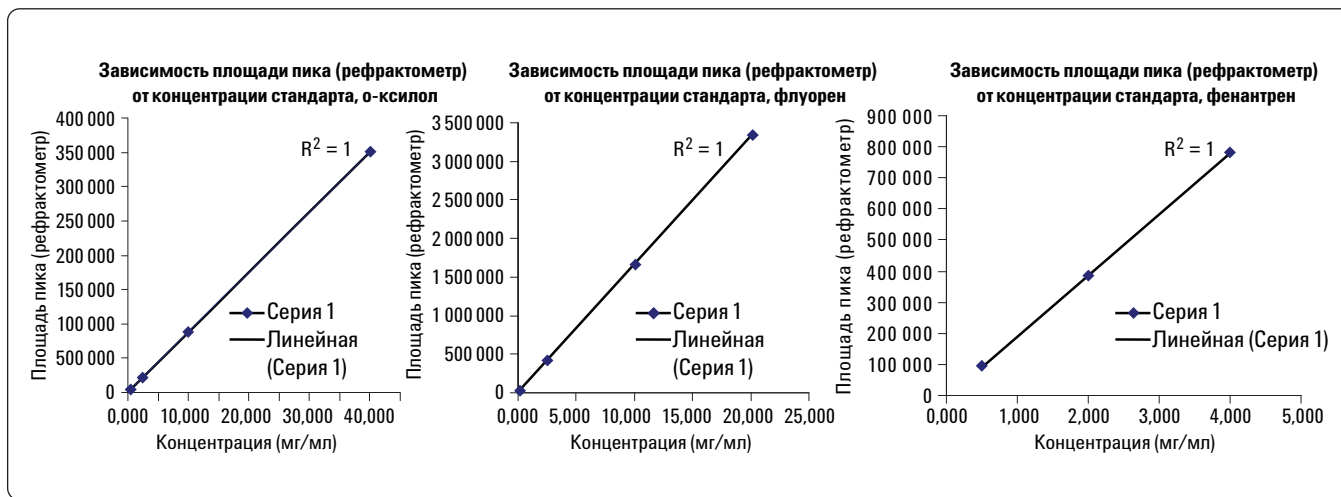


Рисунок 5. Калибровочные графики для ортоксилола, флуорена и фенантрена — трех компонентов с четырьмя уровнями калибровки, которые указаны в методе.

Для рассчитанных результатов линейность всех графиков калибровки превосходит 0,9999, а вычисленные значения пересечений гораздо ниже 0,01 г/100 мл, определенных в разделе 9.4.

Прецизионность времени удерживания и площади пиков приведена в табл. 2, из которой видно, что общая эффективность метода очень хорошая.

Таблица 2. Точность времени удерживания и площади пиков.

Калибровочный стандарт А

| Аналит | Ср. ВУ, n=3 | Станд. откл. ВУ | ОСО % ВУ | Ср. площадь, n=3 | Станд. откл. площади | ОСО % площади |
|-----------|-------------|-----------------|----------|------------------|----------------------|---------------|
| Ксилол | 4,57 | 0,003 | 0,06 | 3,54E+06 | 5 829,9 | 0,16 |
| Флуорен | 6,82 | 0,004 | 0,05 | 3,38E+06 | 2 500,5 | 0,07 |
| Фенантрен | 8,32 | 0,004 | 0,04 | 8,05E+05 | 594,03 | 0,07 |

Калибровочный стандарт В

| Аналит | Ср. ВУ, n=3 | Станд. откл. ВУ | ОСО % ВУ | Ср. площадь, n=3 | Станд. откл. площади | ОСО % площади |
|-----------|-------------|-----------------|----------|------------------|----------------------|---------------|
| Ксилол | 4,65 | 0,001 | 0,02 | 9,23E+05 | 636,28 | 0,07 |
| Флуорен | 6,95 | 0,001 | 0,02 | 1,70E+06 | 1 731,17 | 0,10 |
| Фенантрен | 8,44 | 0 | 0,00 | 4,00E+05 | 473,79 | 0,12 |

Калибровочный стандарт С

| Аналит | Ср. ВУ, n=3 | Станд. откл. ВУ | ОСО % ВУ | Ср. площадь, n=3 | Станд. откл. площади | ОСО % площади |
|-----------|-------------|-----------------|----------|------------------|----------------------|---------------|
| Ксилол | 4,70 | 0,002 | 0,03 | 2,24E+05 | 474,36 | 0,21 |
| Флуорен | 7,15 | 0,002 | 0,03 | 4,29E+05 | 507,38 | 0,12 |
| Фенантрен | 8,62 | 0,002 | 0,02 | 1,00E+05 | 291,04 | 0,29 |

Калибровочный стандарт D

| Аналит | Ср. ВУ, n=3 | Станд. откл. ВУ | ОСО % ВУ | Ср. площадь, n=3 | Станд. откл. площади | ОСО % площади |
|-----------|-------------|-----------------|----------|------------------|----------------------|---------------|
| Ксилол | 4,72 | 0,001 | 0,02 | 4,45E+04 | 321,90 | 0,72 |
| Флуорен | 7,36 | 0,002 | 0,02 | 1,70E+04 | 145,91 | 0,86 |
| Фенантрен | 8,70 | 0,002 | 0,02 | 3,80E+04 | 551,43 | 1,45 |

| | | | | | | |
|------------------------------------|--|--|--------------|--|--|--------------|
| Среднее ОСО % всех анализов | | | 0,029 | | | 0,355 |
|------------------------------------|--|--|--------------|--|--|--------------|

Результаты для конкретных нефтешликовых и нефте-/биодизельных смесей

Различные образцы были собраны на местных заправочных станциях. На рис. 6 показаны наложенные хроматограммы четырех образцов.

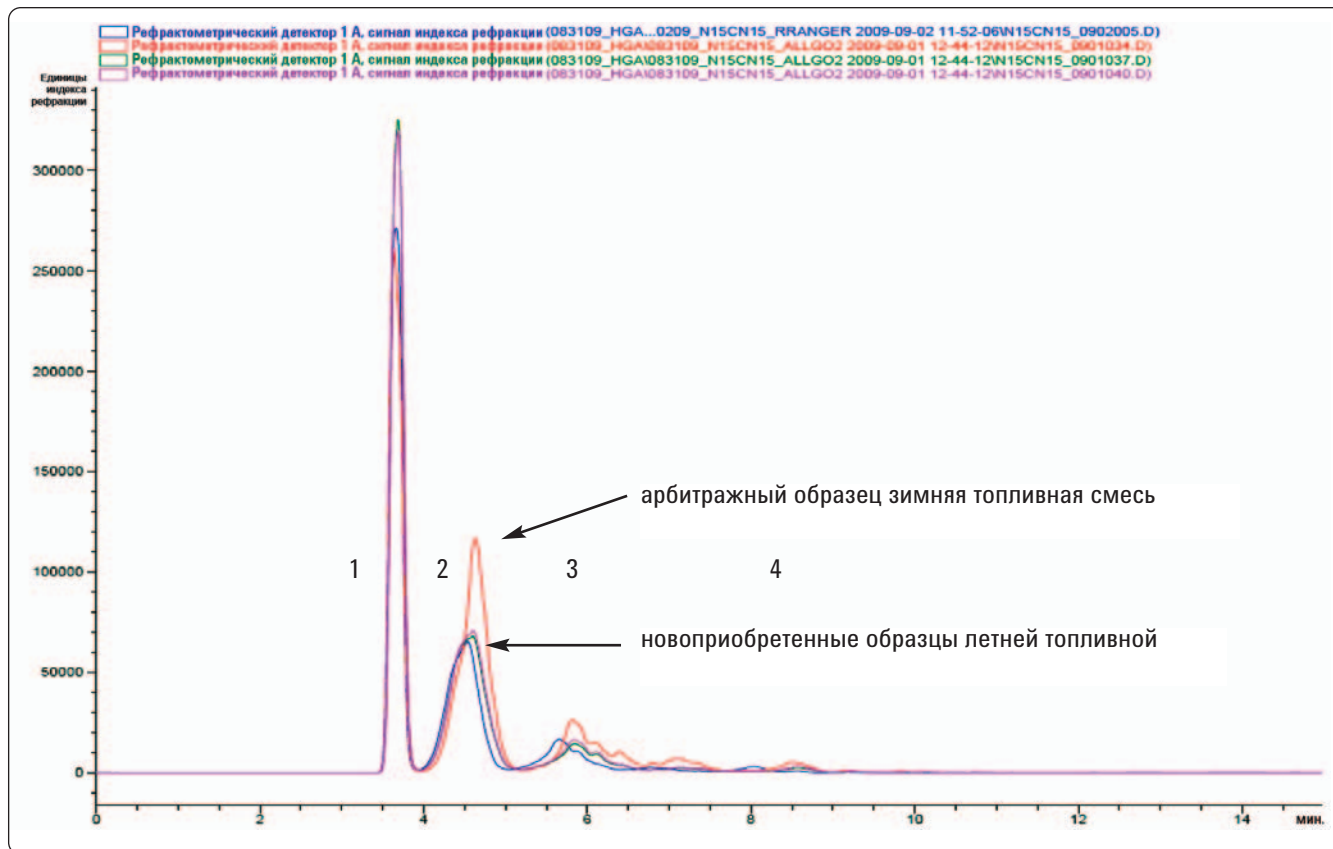


Рисунок 6. Наложённые хроматограммы четырех образцов.

Результаты ($n=3$ для каждого образца) и данные о точности приведены в табл. 3, где для поставщика 4 результаты $n=3$ основаны на отборе проб на каждой из трех заправочных станций биодизельного топлива В-11 (коммерческая для тяжелых грузовиков, коммерческая для автомобилей и легких грузовиков и розничная для автомобилей и легких грузовиков).

Таблица 3. Результаты (n=3 для каждого образца) и данные о точности для четырех поставщиков.

| Поставщик | Группа | Ср., n=3 | ОСО % | Станд. откл. | |
|-----------|--------|----------|----------|--------------|-------|
| 1 | МАН | 36,0 | г/100 мл | 0,06 | 0,022 |
| | ДАН | 8,4 | г/100 мл | 0,09 | 0,008 |
| | Tri+АН | 1,2 | г/100 мл | 2,78 | 0,033 |
| 2 | МАН | 28,5 | г/100 мл | 0,05 | 0,016 |
| | ДАН | 4,8 | г/100 мл | 0,48 | 0,023 |
| | Tri+АН | 0,6 | г/100 мл | 3,24 | 0,020 |
| 3 | МАН | 29,0 | г/100 мл | 0,07 | 0,021 |
| | ДАН | 5,3 | г/100 мл | 0,37 | 0,020 |
| | Tri+АН | 0,7 | г/100 мл | 6,81 | 0,047 |
| 4 | МАН | 24,7 | г/100 мл | 5,06 | 1,252 |
| | ДАН | 5,1 | г/100 мл | 3,38 | 0,174 |
| | Tri+АН | 0,7 | г/100 мл | 4,58 | 0,033 |

Из-за очень низкого уровня отклика и уширенных пиков намного сложнее достичь высокой точности для группы полиароматических компонентов. Если биодизельные компоненты отсутствуют, стоит рассмотреть применение метода IP548/01, в котором используется кран обратной промывки для элюирования группы полиароматических углеводородов в виде одного пика посредством конфигурации обратной промывки.

Надежность и стабильность метода IP391/07

Как и при большинстве нормально-фазовых методов, колонка подвержена адсорбции высокополярных компонентов, что может отрицательно сказаться на общей эффективности разделения. Вода, присутствующая в образце или подвижной фазе, также адсорбируется в колонке и с некоторой степенью предсказуемости снижает время элюирования всех компонентов пробы. Крайне важно использовать подвижную фазу хроматографической степени очистки. Также целесообразно 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 ВЭЖХ серии Agilent 1200 с нормально-фазовым разделением и рефрактометрическим детектором соответствует требованиям метода IP391/07 (или даже превосходит их) в диапазоне определенных в методе проб. Следует соблюдать осторожность при анализе проб нефтешельного топлива, в котором могут содержаться биодизельные компоненты, обеспечивая адекватное время анализа, прежде чем перейти к следующему аналитическому циклу.

Литература

1. ASTM 6591-06 and ASTM6379-04, www.astm.org
Стандарты ASTM 6591-06 и ASTM6379-04, www.astm.org.
2. IP391/07, Energy Institute (formerly Institute of Petroleum Test Methods)
Стандарт IP391/07, Energy Institute (ранее Institute of Petroleum Test Methods)
3. EN12916/06, Energy Institute (formerly Institute of Petroleum Test Methods)
Стандарт EN12916/06, Energy Institute (ранее Institute of Petroleum Test Methods)
4. Agilent Technologies publication 5965-9044EN, (1997)
Публикация Agilent Technologies 5965-9044EN (1997)

Дополнительные сведения

Дополнительную информацию о продуктах и услугах нашей компании см. на веб-сайте www.agilent.com/chem.

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., 2009.
Напечатано в США
2 декабря 2011 г.
5990-9534RU



Agilent Technologies