

Analyse de biodiesel selon les normes ASTM D6751 et EN 14214 à l'aide de l'ICP-OES Agilent 5100 SVDV

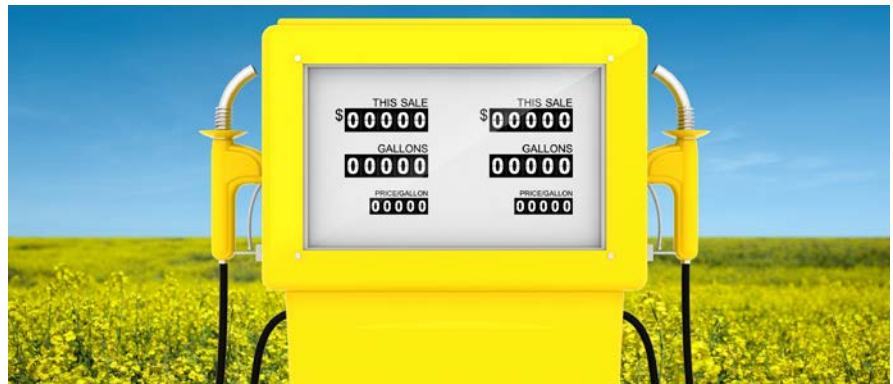
Note d'application

Pétrochimie

Auteur

Neli Drvodelic

Agilent Technologies
Melbourne, Australie



Introduction

L'utilisation de carburants renouvelables à base d'esters d'alkyle dérivés de sources « biologiques », telles que des huiles d'origine végétale ou animale, est en constante augmentation depuis les années 1990. Le biodiesel est classifié en faisant appel à une échelle d'évaluation « B ». B100 désigne un biodiesel pur à 100 % et B20 représente un mélange comprenant 20 % de biodiesel et 80 % de pétrodiesel. Typiquement, un mélange de carburants, comprenant un B20 ou une teneur moindre en biodiesel, peut être utilisé dans un équipement à moteur diesel, notamment des moteurs d'automobiles, sur lesquels n'a été effectuée aucune modification ou qu'une modification mineure. Les contaminants métalliques dans les biocarburants sont rigoureusement contrôlés dans le cadre de tests d'assurance qualité du produit final et les producteurs de biocarburants sont tenus de respecter diverses spécifications, y compris les teneurs maximales en Na & K, Ca & Mg, S et P dans les carburants. Les teneurs réglementées spécifiées dans la norme US ASTM D6751 (pour le composant biodiesel d'un mélange de carburants) et dans la norme de l'Union Européenne EN 14214 (pour le B100 ou le mélange de biocarburants) sont présentées dans le tableau 1.

La détermination de métaux dans le biodiesel par ICP-OES équipé d'un plasma à visée radiale ou axiale est une technique bien établie et utilisée régulièrement dans l'industrie.



Agilent Technologies

Cette note d'application présente l'utilisation de l'ICP-OES Agilent 5100 à double visée verticale simultanée (Synchronous Vertical Dual View, SVDV) pour l'analyse du biodiesel.

En faisant appel à l'ICP-OES Agilent 5100 à double visée verticale simultanée (SVDV), l'opérateur a la flexibilité de choisir la direction de visée du plasma (radiale ou axiale), en fonction des éléments à mesurer et des limites de détection à atteindre.

L'ICP-OES 5100 SVDV offre également un niveau élevé de robustesse de plasma, apportant une stabilité analytique à long terme. Son analyse rapide des échantillons réduit la consommation en argon et les coûts de fonctionnement associés, et l'instrument permet d'obtenir d'excellentes performances analytiques globales.

Tableau 1. Spécifications U.S. et UE pour les contaminants élémentaires dans le biodiesel.

Métal	ASTM D6751 mg/kg	EN 14214 – 2012 mg/kg
Métaux du groupe I : Na & K	5 (combinés)	5 (combinés)
Métaux du groupe II : Ca & Mg	5 (combinés)	5 (combinés)
Phosphore	10	4
Soufre	15	10

Données expérimentales

Instrumentation

L'ICP-OES Agilent 5100 SVDV est équipé d'un nébuliseur concentrique en verre et du kit Agilent pour composés organiques qui comprend une torche pourvue d'un injecteur de 1,4 mm de d.i., des tuyaux de pompe résistants aux solvants et une chambre de nébulisation cyclonique à double passage. L'instrument utilise un système RF à état solide (SSRF) fonctionnant à 27 MHz pour délivrer un plasma stable et robuste présentant une excellente stabilité analytique à long terme, même pour l'analyse d'échantillons organiques. Comme le système RF peut s'adapter rapidement aux variations des conditions de plasma, l'ICP-OES 5100 SVDV peut analyser facilement une large gamme d'échantillons organiques, des composés organiques volatils tels que le méthanol et l'essence aux composés semi-volatils comme le kérosène et d'autres solvants, avec des débits de gaz dans le plasma faibles et identiques à ceux utilisés lors d'analyses de solutions aqueuses. L'ensemble des mesures ont été mises en œuvre avec une visée axiale du plasma. Un passeur automatique Agilent SPS 3 est utilisé pour l'analyse automatique des échantillons.

L'ICP-OES 5100 SVDV comprend un module de gaz trois ports, permettant l'ajout automatique d'un mélange de gaz Ar/O₂ au gaz auxiliaire. L'ajout d'oxygène dans le plasma est parfois nécessaire pour éliminer les dépôts de carbone dans la torche. Toutefois, en utilisant du kérosène comme solvant primaire, l'ajout d'oxygène n'est pas nécessaire du fait de l'orientation verticale du plasma.

Technique de déconvolution spectrale automatisée (FACT)

Lors de l'analyse d'échantillons dilués dans un solvant organique, les interférences spectrales provenant du carbone sont connues pour interférer avec certains éléments. Dans cette analyse du biodiesel, une correction par le FACT est appliquée aux raies de K et de Na afin d'améliorer les limites de détection. Une correction classique de fond gauche-droite ne peut pas déterminer de manière efficace le signal de fond du pic d'analyte avec une justesse ou une précision appropriées. La correction de fond FACT brevetée par Agilent simplifie le développement de méthodes en éliminant la nécessité de déterminer manuellement les points de correction pour l'ensemble des éléments. Une mesure plus précise du signal d'analyte est possible à l'aide de la technique FACT permettant de modéliser la structure de fond complexe due aux émissions de C. Les modèles FACT peuvent être créés facilement, sur la base du spectre d'un blanc et d'un analyte. Pour la détermination de teneurs faibles de Na dans une matrice de biodiesel dissoute dans un solvant à base de kérosène, le FACT peut abaisser les limites de quantification d'un ordre de grandeur, sans pour autant augmenter le temps d'analyse. Les limites de détection de la méthode de dosage du Na et du K, en utilisant la correction de fond FACT et ensuite la correction de fond polynomiale, sont présentées dans le tableau 3, révélant de meilleures limites de quantification possibles avec la correction de fond par le FACT.

La méthode et les conditions opératoires de l'instrument utilisées sont résumées dans le tableau 2. Les longueurs d'onde et les paramètres d'étalonnage choisis pour l'analyse sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 2. Méthode et paramètres opératoires de l'ICP-OES Agilent 5100 SVDV.

Paramètres	Réglages
Ajout d'Ar/O ₂	Non nécessaire
Tuyaux pour échantillons	Solva Flex noir/noir
Tuyaux de drain	Solva Flex bleu/bleu
Rinçage du SPS 3	Kérosène
Correction de fond	Polynomiale et FACT
Temps de lecture (s)	10
Nombre de répliques	3
Délai de transfert d'échantillon (s)	20
Temps de stabilisation (sec)	10
Temps de rinçage (sec)	20 (pompage rapide : en marche)
Vitesse de pompe (t/m)	10
Puissance RF (kW)	1,40
Débit aux. (L/min)	1,0
Débit de plasma (L/min)	12,0
Débit du nébuliseur (L/min)	0,55

Préparation d'étalons et d'échantillons

Des étalons de 0,5 ppm, 1 ppm et 2 ppm ont été préparés à partir d'un étalon de biodiesel Conostan comprenant un mélange de plusieurs éléments contenant 20 ppm de Ca, de Mg, de Na, de K et de P (Conostan Division, Conoco Specialty Products Inc., Ponca City, OK, États-Unis). Les solutions sont agitées avant la mesure pour garantir un bon mélange du P en solution.

Le blanc de l'étalonnage est préparé en diluant le blanc de biodiesel avec le diluant à 1:10.

Les étalons de soufre sont préparés séparément à partir d'un étalon mono-élémentaire contenant 20 ppm de soufre (Conostan). Le kérosène (Recosol D60) a été utilisé comme diluant. La reconstitution de la viscosité des solutions a été effectuée; un blanc Biodiesel (Conostan) est utilisé et une concentration finale en huile de 10% en poids est obtenue pour toutes les solutions. L'échantillon de biodiesel B100 a été fourni par un distributeur local de biodiesel. Afin de mesurer le recouvrement des éléments à une teneur de 0,5 ppm, l'échantillon de B100 (0,75 g) a été dopé avec 0,25 g d'étalons de biodiesel (20 ppm) puis dilué à 1:10 avec du kérosène (10 g). L'échantillon de B100 a été préparé de la même manière, mais en utilisant un blanc de biodiesel au lieu de l'étalon de biodiesel.

Résultats et discussion

Les limites de détection de la méthode (MDL) présentées dans le tableau 3 sont basées sur trois écarts-types obtenus sur dix mesures répétées du blanc étalon au cours de l'analyse. Les résultats montrent que la méthode a la sensibilité nécessaire pour aller au-delà des spécifications U.S. et UE pour la détermination du Ca, du K, du Mg, du Na, du P et du S dans le biodiesel.

Tableau 3. Longueurs d'onde et paramètres d'étalonnage de l'ICP-OES Agilent 5100 utilisés tout au long de l'analyse. Les limites de détection de la méthode (MDL) sont également présentées. Tous les résultats sont donnés en solution.

Éléments	λ (nm)	Correction de fond utilisée	Gamme d'étalonnage (mg/kg)	Coefficient de corrélation	MDL (ppm)
Ca	422,673	Polynomiale	0-2	0,99995	0,004
K	766,491	FACT	0-2	0,99996	0,008
K	766,491	Polynomiale	0-2	0,99935	0,048
Mg	279,553	Polynomiale	0-2	0,99994	0,0004
Na	588,995	FACT	0-2	0,99991	0,002
Na	588,995	Polynomiale	0-2	0,99996	0,048
P	213,618	Polynomiale	0-2	0,99986	0,013
S	181,972	Polynomiale	0-2	0,99967	0,031

Linéarité d'étalonnage

Les figures 1 et 2 présentent les courbes d'étalonnage du Na et du P, et le tableau 3 résume la gamme d'étalonnage et les coefficients de corrélation pour l'ensemble des 6 éléments. Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,999 avec une erreur d'étalonnage inférieure à 10 % pour chaque point d'étalonnage.

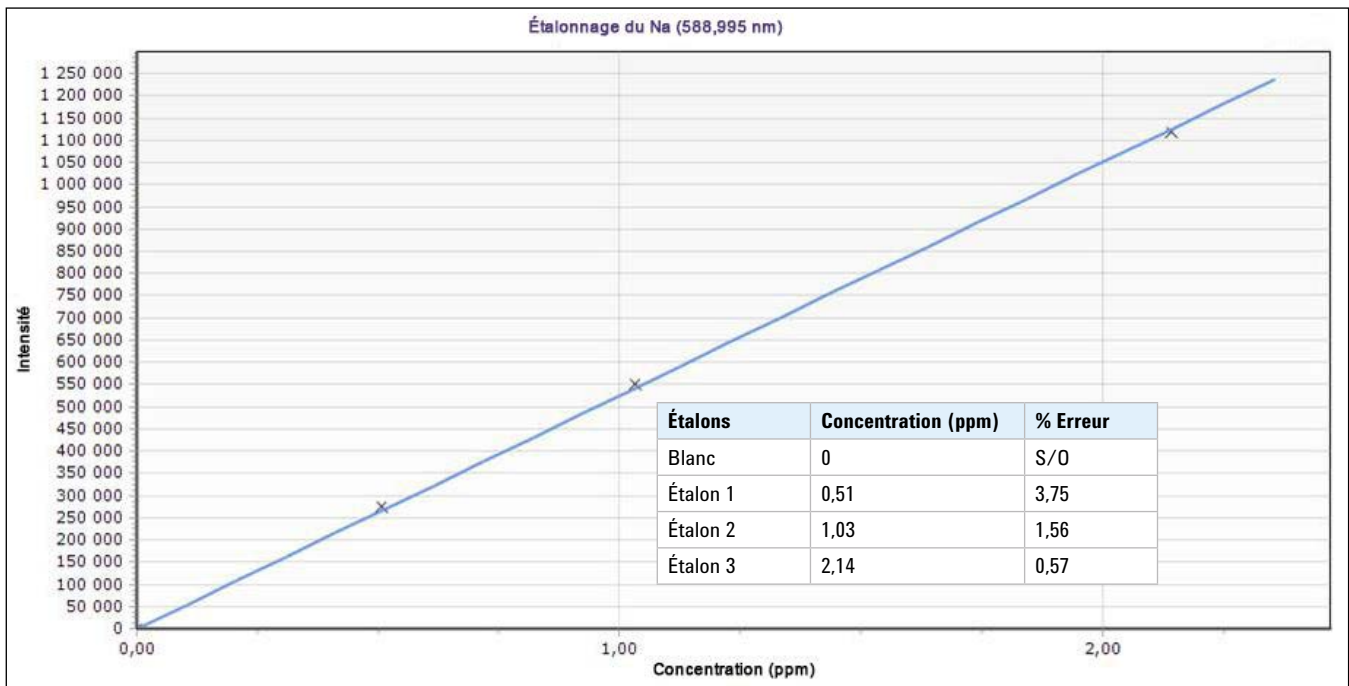


Figure 1. La courbe d'étalonnage pour la raie de Na 588,995 nm, obtenue à l'aide d'une correction de fond FACT, présente une excellente linéarité sur toute la gamme d'étalonnage, avec un coefficient de corrélation de 0,99991.

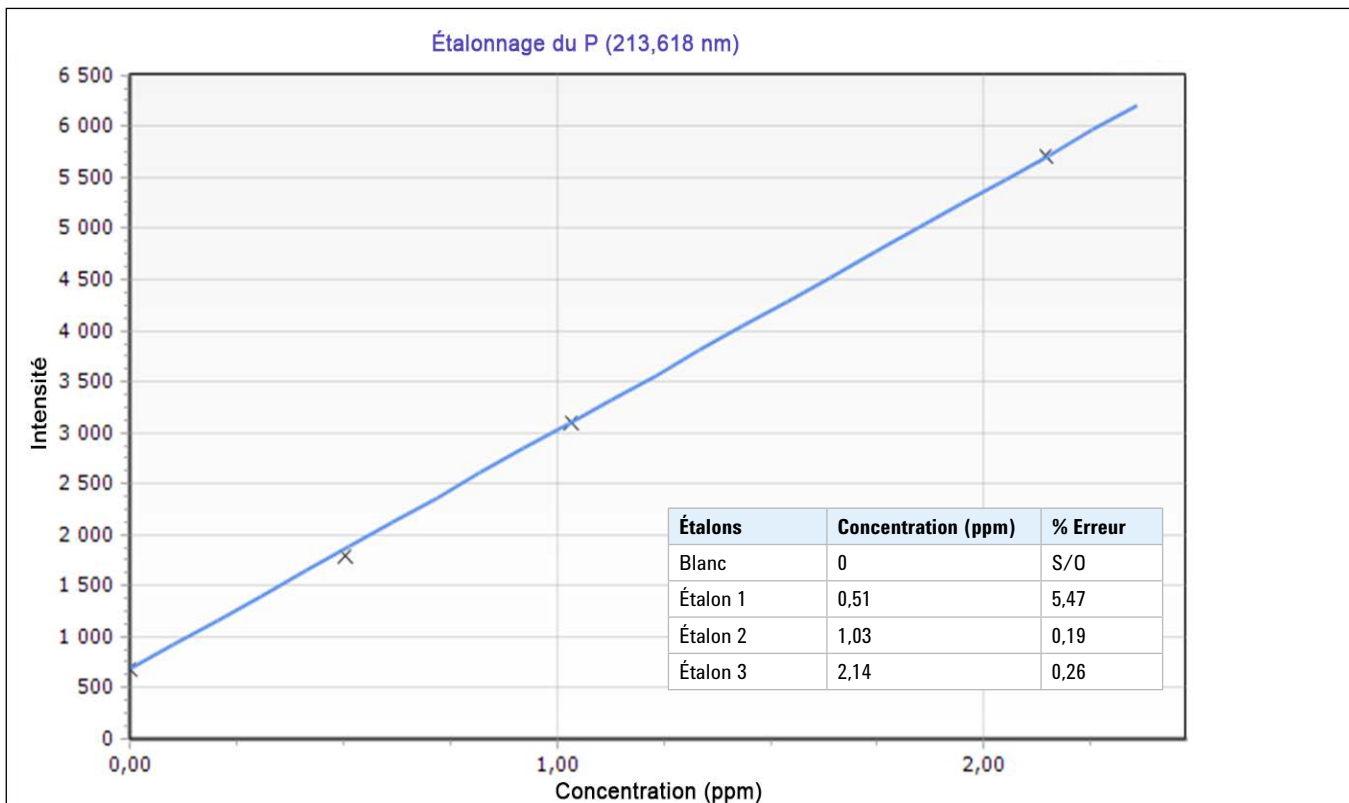


Figure 2. La courbe d'étalonnage pour la raie de P 213,618 nm, obtenue à l'aide d'une correction de fond polynomiale, présente une excellente linéarité sur toute la gamme d'étalonnage, avec un coefficient de corrélation de 0,99986.

Recouvrements des dopages

L'échantillon B100 a été dopé par une concentration d'environ 0.5 ppm pour tous les éléments d'intérêt. Des recouvrements à $\pm 5\%$ de la valeur cible ont été obtenus (Tableau 4). Les excellents recouvrements montrent la capacité de l'ICP-OES à quantifier avec précision le Ca, K, Mg, Na, P et S dans des échantillons de carburant biodiesel aux teneurs requises. Les valeurs mesurées pour le Ca, le K, le Mg, le Na, le P et le S dans l'échantillon de B100 étaient toutes inférieures aux limites réglementaires spécifiées dans les normes ASTM D6751 et EN 14214.

Tableau 4. Valeurs mesurées et recouvrements des dopages (0,5 ppm) pour 6 éléments dans l'échantillon de biodiesel B100, l'ensemble des résultats étant en solution.

Éléments	λ (nm)	Échantillon B100 (ppm)	Concentration du dopage (ppm)	% de recouvrement du dopage
Ca	422,673	0,005	0,52	105
K	766,491	< MDL	0,49	97
Mg	279,553	< MDL	0,50	100
Na	588,995	0,005	0,49	97
P	213,618	0,39	0,90	102
S	181,972	0,26	0,79	103

Cadence analytique élevée et faible consommation d'argon

Avec un temps d'analyse de 80 secondes par échantillon, l'ICP-OES 5100 SVDV est capable d'analyser 45 échantillons par heure, en ne consommant que 27 litres d'argon par échantillon. Ceci est possible grâce à l'utilisation d'un passeur automatique d'échantillons Agilent SPS 3, associé au détecteur rapide Vista Chip 2 équipant l'ICP-OES 5100 SVDV et permettant de lire l'ensemble des longueurs d'onde en une seule mesure.

Conclusions

L'ICP-OES Agilent 5100 SVDV équipé d'une torche verticale à visée axiale répond aux défis d'analyse de routine du biodiesel avec d'excellentes limites de détection de méthode et d'excellents recouvrements de dopage pour l'ensemble des longueurs d'onde choisies.

L'orientation verticale de la torche a permis de s'affranchir de l'ajout d'oxygène.

La méthode est très économique avec un temps d'analyse de 80 secondes par échantillon et une faible consommation d'argon de 27 L/échantillon.

La correction de fond FACT, disponible sur l'ICP-OES 5100 SVDV, permet de corriger l'ensemble des interférences spectrales qui ne pourraient pas être résolues autrement. Ceci permet d'améliorer les limites de détection de la méthode dans des échantillons de biodiesel, montrant une amélioration des MDL de près d'un ordre de grandeur pour le Na et le K après application de la correction de fond FACT.

L'échantillon de biodiesel B100 analysé dans cette étude est conforme aux exigences des normes EU et ASTM.

www.agilent.com/chem

Agilent décline toute responsabilité en cas d'erreurs dans le présent document, ainsi qu'en cas de dommages fortuits ou consécutifs à la fourniture, aux performances ou à l'utilisation de ce matériel.

Les informations, descriptions et spécifications de cette publication peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2014

Publié le 19 novembre 2014

Numéro de publication : 5991-5333FR



Agilent Technologies