

# Увеличение чувствительности и воспроизводимости при анализе следовых количеств сложных метиловых эфиров жирных кислот в авиационном топливе

## Автор

Ванесса Аберкромби  
(Vanessa Abercrombie)

Методика IP 585 Энергетического института  
с использованием ГХ-колонок Agilent J&W  
DB-HeavyWAX

## Аннотация

Эти рекомендации по применению демонстрируют возможность увеличения чувствительности определения метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в авиационном топливе при использовании ГХ-колонок Agilent J&W DB-HeavyWAX в методике IP 585 Энергетического института. Увеличение температурного диапазона колонок DB-HeavyWAX (до 270 или 280 °C) обеспечило особо низкий унос неподвижной фазы, благодаря чему они идеально подходят для ГХ-МС. Увеличенная термическая стабильность колонок DB-HeavyWAX делает их наилучшим выбором для работы в режиме мониторинга выбранного иона (selective ion monitoring, SIM). Колонка демонстрирует увеличенную долговременную воспроизводимость времен удерживания даже если конечная температура градиента превышает 250 °C, т. е. максимальную рабочую температуру для колонок типа WAX.

## Введение

Определение сложных метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в биодизеле по методике IP 585 используется для подтверждения того, что авиационное топливо не было загрязнено в процессе перевозки. Для этого анализа лучше всего подходят колонки типа WAX<sup>1</sup>. Колонки для газовой хроматографии с неподвижной фазой на основе 100% полиэтиленгликоля широко используются при химическом анализе в промышленности. По сравнению с неподвижными фазами на основе полисилоксанов максимальная рабочая температура ГХ-колонок типа WAX значительно ниже, не более 250 °С для толстопленочных колонок.

При температурах выше установленной максимальной рабочей температуры традиционные ГХ-колонки типа WAX проявляют плохую термическую стабильность, и наблюдается высокая степень уноса неподвижной фазы<sup>2</sup>. Методика IP 585 устанавливает конечную температуру градиента 252 °С, что предполагает некоторую потерю термостабильности традиционных колонок типа WAX. Толстопленочные колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX имеют расширенный разрешенный диапазон рабочих температур (до 270 °С в изотермическом режиме и до 280 °С в градиентном режиме). Это делает колонки DB-HeavyWAX идеальным выбором для определения МЭЖК в авиационных топливах по методике IP 585.

Расширенный диапазон рабочих температур этих колонок позволяет им выдерживать температуру 252 °С без повреждения неподвижной фазы. Увеличение конечной температуры до 270 °С (для длительных периодов времени) или до 280 °С (в градиентном режиме) позволяет увеличить воспроизводимость эффекта за счет уменьшения эффекта памяти для соединений с большой молекулярной массой. Увеличенная термическая стабильность колонок DB-HeavyWAX позволяет реже корректировать методику в режиме мониторинга выбранного иона из-за того, что унос неподвижной фазы привел к получению более стабильных времен удерживания в течении длительного периода.

Так как колонки DB-HeavyWAX, в отличие от традиционных колонок типа WAX, не подвержены повышенному уносу неподвижной фазы при температурах выше 250 °С, их базовая линия находится значительно ниже, что позволяет увеличить точность количественного определения МЭЖК в диапазоне низких концентраций.

## Экспериментальная часть

### Материалы и методы

В работе использовался газовый хроматограф Agilent 7890 с ПИД и испарителем с делением и без деления потока, масс-спектрометрический детектор Agilent 7010 и автосамплер Agilent 7693. Результаты ГХ-МСД регистрировали и обрабатывали с помощью программы Agilent MassHunter.

### Параметры оборудования

Условия ГХ	
Колонка	Agilent J&W DB-HeavyWAX, 60 м × 0,25 мм, 0,5 мкм (кат. № 122-7132) Традиционная коммерчески доступная колонка типа WAX, 60 м × 0,25 мм, 0,5 мкм
Газ-носитель	Гелий, постоянный поток, 12 мл/мин
Термостат	150 °С (5,0 минут), 12 °С/мин до 200 °С (выдержка 17,0 мин), 3 °С/мин до 252 °С (выдержка 10,0 мин)
Ввод	С делением потока, 260 °С, коэффициент деления 50:1
Лайнер испарителя	Agilent Ultra Inert, с делением потока, с малым перепадом давления, стекловата (кат. № 5190-2295)
ГХ-ПИД	ГХ колонки Agilent 7890B GC с ПИД
Автосамплер	Автосамплер Agilent 7693
Расходные материалы тракта	
Септа	С оптимизированными температурными и герметизирующими характеристиками (ВТО), 11 мм (кат. № 5183-4757, 50 шт./уп.)
Позолоченное уплотнение	Позолоченное уплотнение Agilent Ultra Inert (кат. № 5190-6145, 10 шт./уп.)
Флаконы	2 мл, завинчивающаяся крышка, темное стекло, с местом для надписей, сертифицированные (кат. № 5182-0716, 100 шт./уп.)
Вкладыши для флаконов	250 мкл, стеклянные, деактивированные (кат. № 5181-8872, 100 шт./уп.)
Крышки для флаконов	9 мм, голубые, завинчивающаяся крышка, ПТФЭ/силиконовый каучук (кат. № 5185-5820, 500 шт./уп.)
Испаритель/ПИД/МСД	Феррулы Vespel/графит 85/15 (кат. № 5062-3508, 10 шт./уп.)
Режим ПИД	
Температура	280 °С
Водород	30 мл/мин
Воздух	400 мл/мин
Поток газа через колонку + вспомогательный газ	25 мл/мин
Режим МСД	
Режим	SIM/Scan
Диапазон сканирования	33–320 а. е. м.
Задержка для устранения эффектов растворителя	20,0 мин
Температура источника	230 °С
Температура квадрупольного масс-фильтра	150 °С

## Пробоподготовка

Калибровочные стандартные растворы приобретали в компании AccuStandard; гексан был приобретен в компании Sigma. Рабочие стандартные растворы с концентрациями 2, 10, 25, 50 и 75 мг/г в гексане готовили в соответствии с IP 585.

## Результаты и их обсуждение

Стандартные смеси МЭЖК вводили в колонку DB-HeavyWAX в соответствии с IP 585; конечная температура термостата была 252 °С. Тестовую смесь предварительно анализировали с помощью ПИД для определения уноса неподвижной фазы. Рис. 1 демонстрирует снижение уноса неподвижной фазы для колонки DB-HeavyWAX по сравнению с традиционной толстопленочной колонкой типа WAX. Снижение уноса неподвижной фазы для колонки DB-HeavyWAX характеризует общее увеличение термической стабильности этой колонки по сравнению с традиционной колонкой типа WAX.

Таблица 1. Диапазоны сканирования SIM.

Группа SIM	Определяемое соединение	Синоним	Символ	Ионы SIM	Задержка
1	Метилгексадеканат	Метилпальмитат	C16:0	227*	75
				239	75
				270	75
				271	75
2	d33-Метилгептадеканат	d33-Метилмаргарат	C17:0-d33 (IS)	317	300
3	Метилгептадеканат	Метилмаргарат	C17:0	241*	100
				253	100
				284	100
4	Метилоктадеканат	Метилстеарат	C18:0	255*	100
				267	100
				298	100
5	Метилоктадеценат	Метилолеат	C18:1	264*	100
				265	100
				296	100
6	Метилоктадекадиеноат	Метиллинолеат	C18:2	262	60
				263*	60
				264	60
				294	60
				295	60
7	Метилоктадекатриеноат	Метиллиноленат	C18:3	236*	75
				263	75
				292	75
				293	75

\*Звездочка указывает ион, использованный для количественного анализа.

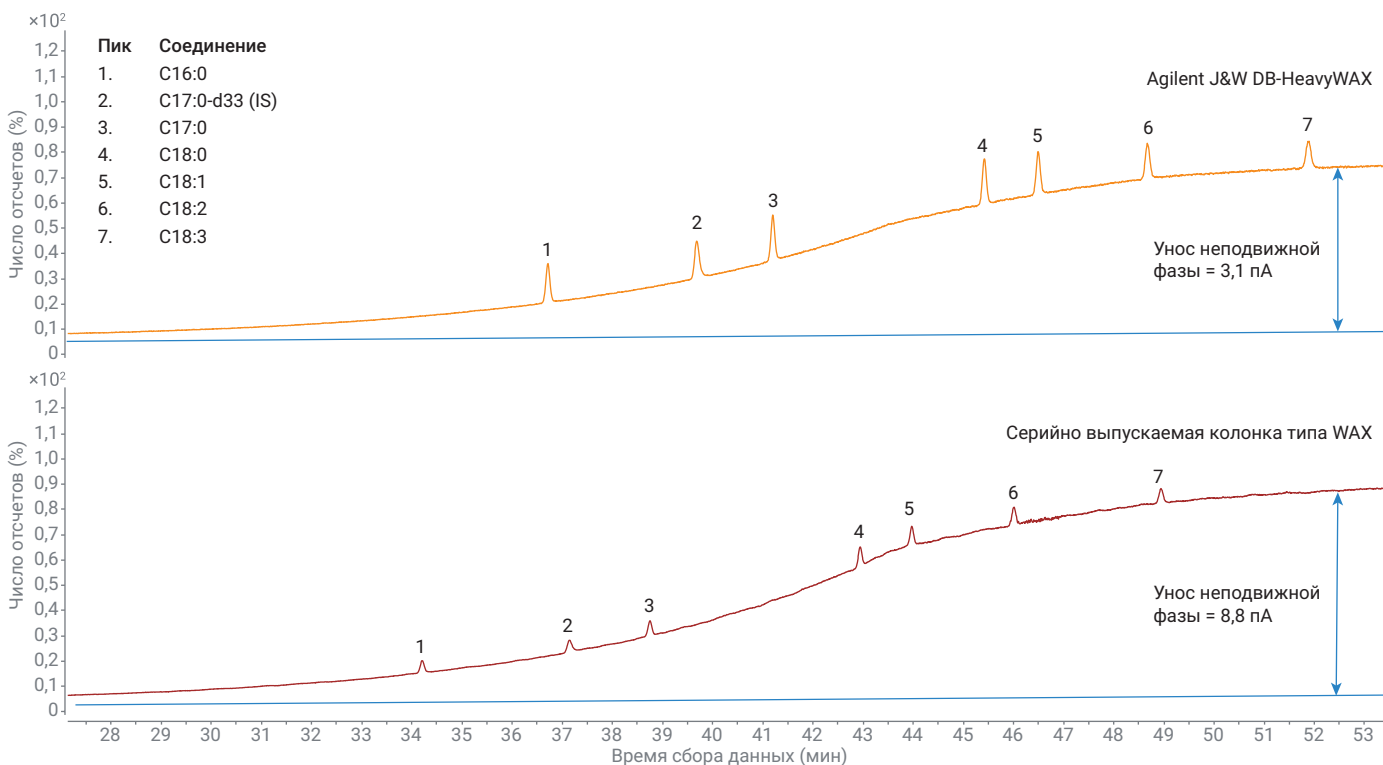


Рис. 1. Стандарт МЭЖК 10 мг/г, пламенно-ионизационный детектор, колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX и серийно выпускаемая колонка типа WAX.

Низкий унос неподвижной фазы для колонки DB-HeavyWAX, зафиксированный ПИД, увеличивает отношение сигнал/шум при использовании колонки с масс-спектрометрическим детектором (рис. 2). Увеличенное отношение

сигнал/шум колонки DB-HeavyWAX по сравнению с традиционной колонкой типа WAX улучшает чувствительность и повышает точность количественного определения МЭЖК в биодизелях при температурах выше 250 °С в течение длительного периода времени.

Как видно из рис. 3, низкий унос неподвижной фазы из колонки DB-HeavyWAX благотворно сказывается на определении МЭЖК в режимах сканирования и мониторинга выбранного иона. В режиме сканирования на колонке DB-HeavyWAX определяемые вещества обнаруживаются даже при концентрациях 2 мг/г.

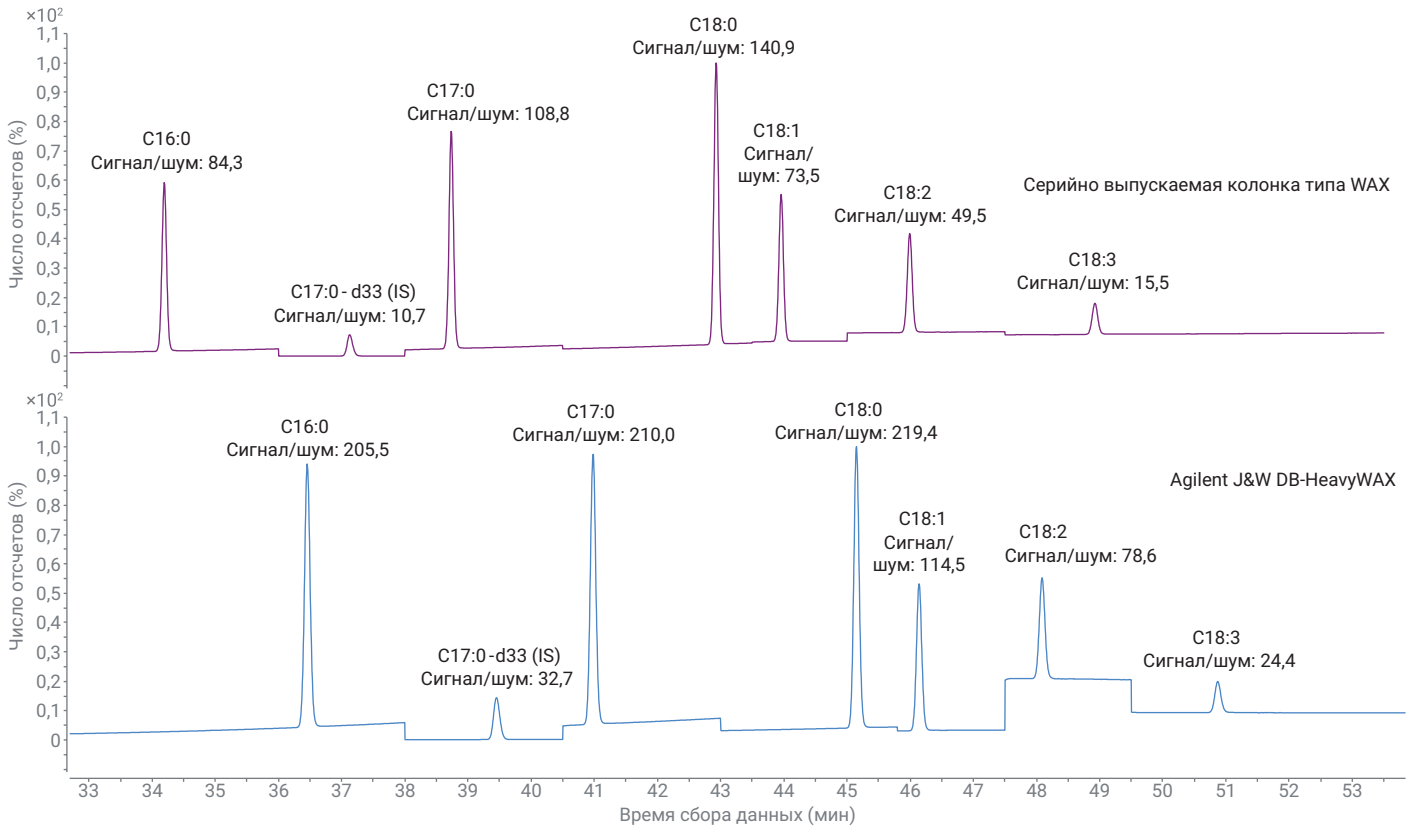


Рис. 2. Стандарт МЭЖК 25 мг/г, режим мониторинга выбранного иона, колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX и серийно выпускаемая колонка типа WAX.

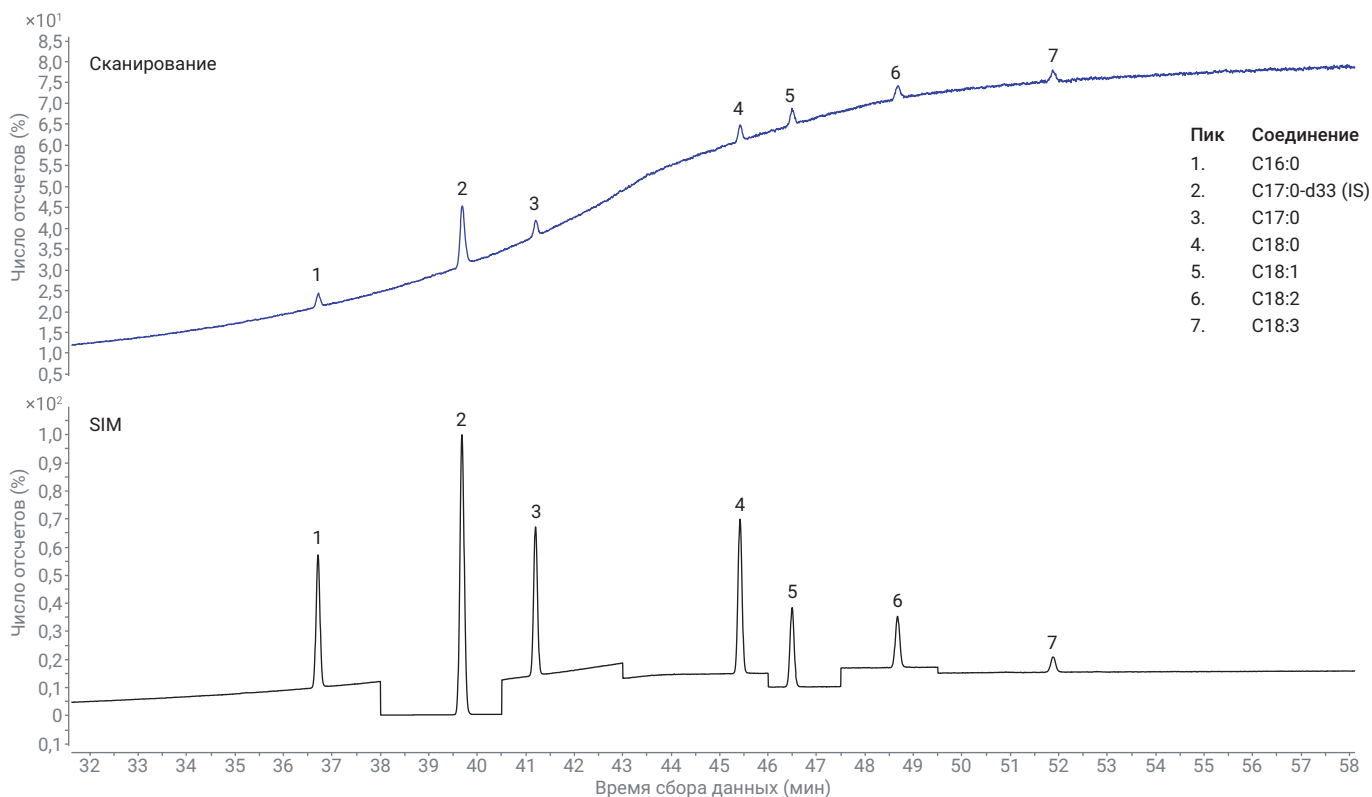


Рис. 3. Стандарт МЭЖК 2 мг/г, режимы сканирования и мониторинга выбранного иона, колонка Agilent J&W DB-HeavyWAX.

### Воспроизводимость и долговечность

В табл. 2 приводятся результаты девяти параллельных измерений стандарта МЭЖК с концентрацией 2 мг/г, полученных в режиме мониторинга выбранного иона, собранных в течение более чем 200 анализов, сделанных за период более 50 ч при температуре 260 °С. Для всех соединений относительное стандартное отклонение не превышает 0,15%, что демонстрирует стабильность и надежность колонки DB-HeavyWAX на протяжении длительных периодов времени.

Таблица 2. Девять параллельных измерений стандарта МЭЖК 2 мг/г в течение более 50 ч при температуре 260 °С, режим мониторинга выбранного иона, колонка Agilent J&W DB-HeavyWAX.

Соединение	Время работы при 260 °С									Среднее значение	Относительное стандартное отклонение (RSD), %
	1	5	7	13	22	39	42	46	49		
C16:0	36,58	36,47	36,45	36,44	36,43	36,43	36,43	36,43	36,42	36,45	0,13%
C17:0-d33 (ISTD)	39,57	39,47	39,45	39,44	39,44	39,44	39,44	39,44	39,44	39,46	0,11%
C17:0	41,09	40,99	40,98	40,96	40,97	40,97	40,97	40,97	40,96	40,98	0,10%
C18:0	45,26	45,16	45,15	45,13	45,14	45,15	45,15	45,15	45,14	45,16	0,08%
C18:1	46,25	46,15	46,14	46,12	46,13	46,13	46,13	46,13	46,13	46,15	0,09%
C18:2	48,20	48,10	48,09	48,07	48,08	48,07	48,08	48,08	48,07	48,09	0,09%
C18:3	51,01	50,89	50,87	50,85	50,84	50,86	50,86	50,86	50,86	50,88	0,10%

## Выводы

Толстопленочная колонка Agilent J&W DB-HeavyWAX демонстрирует увеличенный диапазон рабочих температур до 270–280 °C и низкий унос неподвижной фазы. Расширенный диапазон рабочих температур обеспечивает увеличенную чувствительность и улучшенную термостабильность. Увеличенная термическая стабильность и надежность колонок DB-HeavyWAX делает их идеально подходящими для методик, включающих мониторинг выбранного иона, таких как IP 585, для которых воспроизводимость времени удерживания влияет на производительность. Особо низкий унос неподвижной фазы колонок DB-HeavyWAX увеличивает отношение сигнал/шум для определяемых веществ, что увеличивает чувствительность и позволяет проводить анализ как в режиме сканирования, так и в режиме мониторинга выбранного иона.

## Литература

1. McCurry, J. GC/MS Analysis of Trace Fatty Acid Methyl Esters (FAME) in Jet Fuel Using Energy Institute Method IP585, *Agilent Technologies*, номер публикации 5990-9432EN, **2011**.
2. Abercrombie, V.; Provoost, L. Increased Thermal Stability and Maximum Temperature of the Agilent J&W DB-HeavyWAX Column (Повышенная термическая стабильность и максимальная рабочая температура колонки Agilent J&W DB-HeavyWAX), *Agilent Technologies*, номер публикации 5991-9035RU, **2018**.

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

Информация может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018.  
Напечатано в США 6 марта 2018 г.  
5991-9116RU