

Сверхбыстрая имитированная дистилляция средних дистиллятов по стандарту ASTM D7798 на ГХ Agilent Intuvo

Автор

Джеймс Д. МакКарри
(James D. McCurry)
Agilent Technologies, Inc.

Аннотация

Стандарт ASTM D7798 предназначен для определения диапазона температур кипения средних нефтяных дистиллятов менее чем за три минуты по методу сверхбыстрой газовой хроматографии. Этот стандарт был реализован на ГХ Agilent 9000 Intuvo с помощью уникальной колонки с прямым непосредственным нагревом и высокоточным контролем скорости потока газа через колонку. Это позволило достичь точности воспроизведения времен удерживания, достаточной для этого стандарта, без дополнительной обработки данных после анализа. Воспроизводимость была продемонстрирована тремя способами:

- Несколько калибровочных анализов показали почти идеальное совпадение времен удерживания и отсутствие неоднородности ввода.
- Хроматограф Intuvo с легкостью прошел валидацию по протоколу ASTM.
- Определенные для трех различных проб диапазоны температур кипения совпали с указанными в отчете об исследовании по стандарту ASTM D7798 и с результатами отдельного исследования с использованием стандарта D2887 в качестве арбитражного.

Введение

Имитированная дистилляция позволяет быстро получить надежные данные диапазона температуры кипения нефтяного сырья и готовой продукции. ASTM D2887 — это широко распространенный стандарт имитированной дистилляции, специально предназначенной для топливных средних нефтяных дистиллятов, таких как керосин, авиационное, дизельное и печное топливо. ¹ Этот стандарт позволяет получить качественные результаты всего за восемь минут и используется в качестве арбитражного при анализе средних нефтяных дистиллятов. Не так давно ASTM представила стандарт D7798 имитированной дистилляции средних нефтяных дистиллятов с использованием укороченных колонок, с повышенной скоростью потока газа-носителя и увеличенной скоростью нагрева термостата, которая позволила сократить продолжительность анализа примерно до трех минут. ²

ГХ Agilent 9000 Intuvo специально предназначен для реализации стандартов сверхбыстрой ГХ, например D7798, на обычных капиллярных колонках для ГХ. Уникальный модуль прямого нагрева колонки и электронный регулятор давления (ЕРС) шестого поколения позволяют точно контролировать как быстрый нагрев колонки, так и высокие скорости газа через колонку. Результатом этого является необыкновенно хорошая воспроизводимость времен удерживания, необходимая для сверхбыстрой имитированной дистилляции. Кроме того, простое техническое обслуживание хроматографов Intuvo и их интеллектуальные функции автоматизированной диагностики делают их идеально подходящими для лабораторий, которые хотят увеличить свою производительность.

Экспериментальная часть

Конфигурация прибора и условия проведения эксперимента

ГХ Agilent Intuvo 9000 был сконфигурирован в соответствии с требованиями стандарта ASTM D7798 (см. табл. 1).

В табл. 2 приведены условия проведения эксперимента хроматографа Intuvo для выполнения стандарта ASTM D7798. В этих условиях максимальная продолжительность анализа не превышала трех минут.

Калибровочный стандарт температур кипения, содержащий углеводороды с длиной цепи от C5 до C44, готовился растворением калибровочной смеси Agilent D2887 (кат. № G3440-85037) в 15 мл сероуглерода. Калибровочный стандарт затем пять раз анализировался с помощью ГХ Intuvo с перечисленными в табл. 2 условиями проведения эксперимента. После выполнения калибровки пригодность системы проверялась путем анализа

эталонного образца газойля 1, партия 2 (RGO, кат. № 5060-9086). После этого анализировались по три пробы средних нефтяных дистиллятов с диапазонами температур кипения, равномерно покрывающими диапазон температур кипения, охватываемый стандартом D2887. Пробы RGO и трех средних нефтяных дистиллятов анализировались без разбавления или предварительного подогрева.

Таблица 1. Конфигурация ГХ Agilent 9000 Intuvo для выполнения стандарта ASTM D7798.

Автосамплер	Автосамплер Agilent 7650A
Шприц	Шприц к автосамплеру объемом 10 мкл (кат. № G4513-80203)
Испаритель	Универсальный многорежимный испаритель (ММИ)
Лайнер испарителя	Ultra Inert, с малым падением давления, набитый стекловолокном (кат. № 5190-2295)
Хроматографический тракт Intuvo	Agilent Intuvo Guard Chip (кат. № G4587-60565) Чип потока Agilent Intuvo (кат. № G4581-60031) Чип потока Agilent D1 Intuvo (кат. № G4581-60032)
Аналитическая колонка	Agilent J&W DB-Sim-Dist, 4 м × 0,25 мм внутр. диам., 0,25 мм (кат. № 122-4002-INT)
Детектор	Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)

Таблица 2. Условия проведения эксперимента ГХ Agilent 9000 Intuvo для выполнения стандарта ASTM D7798.

Параметры автосамплера	
Объем вводимой пробы	0,2 мкл
Промывка растворителем перед вводом	5 × 0,5 мкл сероуглерода
Промывка пробой перед вводом	Нет
Перемешивание пробы	5
Промывка растворителем после ввода	5 × 0,5 мкл сероуглерода
Параметры испарителя	
Режим	Коэффициент деления потока 30:1
Температура	360 °C
Параметры аналитической колонки	
Газ-носитель	Гелий
Расход газа через колонку	Постоянный, 4 мл/мин
Параметры хроматографического тракта Intuvo	
Guard Chip	350 °C
Линия передачи	350 °C
Параметры термостата для колонок	
Начальная температура	40 °C
Скорость изменений	160 °C/мин
Конечная температура	360 °C
Время выдержки после разогрева	1 мин
Параметры ПИД	
Температура	400 °C
Расход водорода	30 мл/мин
Расход воздуха	400 мл/мин
Расход газа подпитки	N ₂ 25 мл/мин

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены наложенные друг на друга пять калибровочных хроматограмм, полученных на ГХ Agilent 9000 Intuvo. Рисунок демонстрирует высочайшую точность воспроизведения времен удерживания с наибольшей погрешностью 0,002 минуты для пика *n*-C44. Этот уровень воспроизводимости достигается уже в исходных данных, без необходимости дополнительной постобработки для искусственной синхронизации пиков. В ходе эксперимента не было замечено никакой значимой неравномерности ввода, и все алканы передавались в колонку практически количественно. Средняя степень обнаружения для *n*-C44 составляла 94%.

Перед анализом проб пригодность системы проверялась путем анализа пробы RGO и сравнения экспериментальных температур выкипания фракций с эталонными значениями. На рис. 2 приведены наложенные друг на друга пять хроматограмм RGO, полученных на ГХ Intuvo. Для выполнения анализа RGO потребовалось менее 2,5 минут. Хроматограмма на врезке демонстрирует ту же точность воспроизведения времен удерживания, что и для калибровочного стандарта. Кроме того, стабильный профиль высоты пиков доказывает полную передачу пробы из испарителя через хроматографический тракт хроматографа Intuvo.

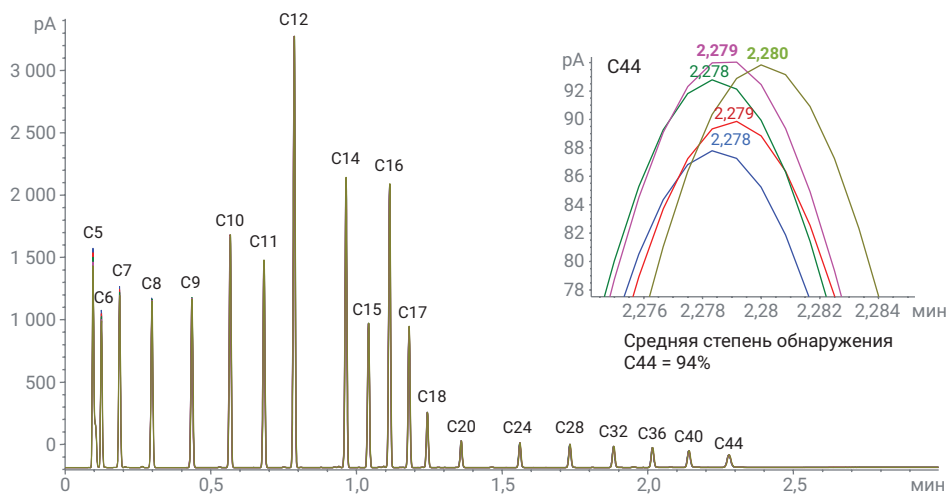


Рис. 1. Наложенные друг на друга хроматограммы пяти анализов калибровочного стандарта на ГХ Agilent 9000 Intuvo. Врезка показывает точность воспроизведения времен удерживания и среднюю степень обнаружения для пика *n*-C44.

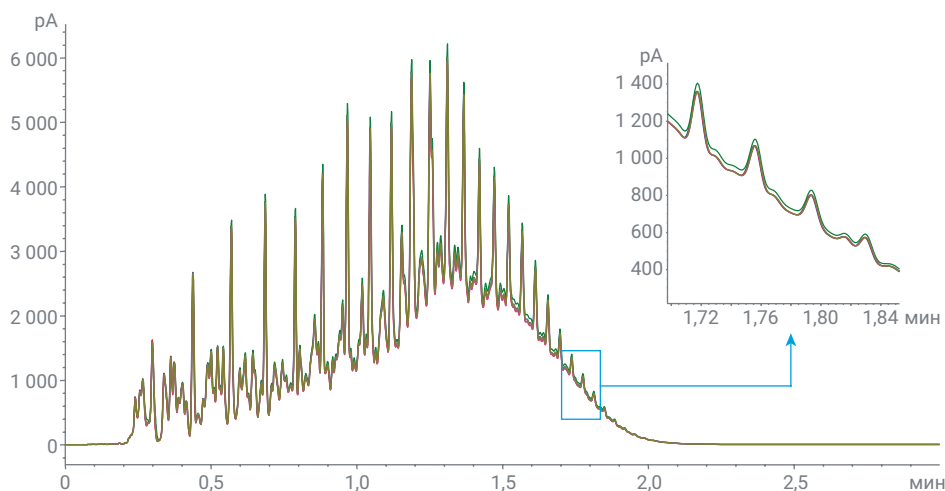


Рис. 2. Наложенные друг на друга хроматограммы пяти анализов RGO на ГХ Agilent 9000 Intuvo. Врезка демонстрирует ту же точность воспроизведения времен удерживания, что и для калибровочного стандарта.

В табл. 3 экспериментальные значения температур выкипания фракций RGO сравниваются с эталонными значениями ASTM. Общая точность определения температур кипения границ отдельных фракций была исключительно высокой с ОСО значительно ниже 0,5%. Определенные в эксперименте температуры кипения границ фракций почти точно совпадали с эталонными значениями ASTM, а погрешность их определения была значительно ниже разрешенной.

После валидации системы Intuvo на соответствие требованиям D7798 анализировались три пробы. Для эксперимента были выбраны авиационное топливо, дизельное топливо и высокопарафиновый дистиллят, полученные по программе межлабораторной проверки (ILS) стандарта ASTM D7798. ³ На рис. 3 приведены хроматограммы всех трех проб, полученные на хроматографе Intuvo по методике D7798. Анализы были очень быстрыми – продолжительностью от 1,5 до 2,5 минут.

Таблица 3. Валидация результатов анализа RGO на GX Agilent 9000 Intuvo.

% выкипания	Эталон ASTM		Экспериментальные результаты *			
	°C	Разрешенная погрешность (°C)	Среднее значение (°C)	Стандартное отклонение (°C)	ОСО (%)	Средняя погрешность (°C)
НТК 0,5%	115	7,5	114	0,00	0,000	1,0
5	151	3,8	151	0,00	0,000	0,0
10	176	4,1	175	0,00	0,000	1,0
15	201	4,5	202	0,55	0,272	0,6
20	224	4,9	225	0,45	0,199	1,2
25	243		244	0,55	0,224	
30	259	4,7	261	0,45	0,171	1,8
35	275		276	0,00	0,000	
40	289	4,3	290	0,45	0,154	1,2
45	302		304	0,55	0,180	
50	312	4,3	314	0,00	0,000	2,0
55	321	4,3	323	0,00	0,000	2,0
60	332	4,3	333	0,00	0,000	1,0
65	343	4,3	344	0,45	0,130	1,2
70	354	4,3	355	0,00	0,000	1,0
75	365	4,3	367	0,00	0,000	2,0
80	378	4,3	380	0,45	0,118	1,8
85	391	4,3	393	0,45	0,114	1,8
90	407	4,3	409	0,45	0,109	1,8
95	428	5	431	0,45	0,104	2,8
КТК 99,5%	475	11,8	477	2,24	0,469	2,8

* средние значения, стандартные отклонения, ОСО и средние погрешности рассчитывались из результатов пяти анализов RGO.

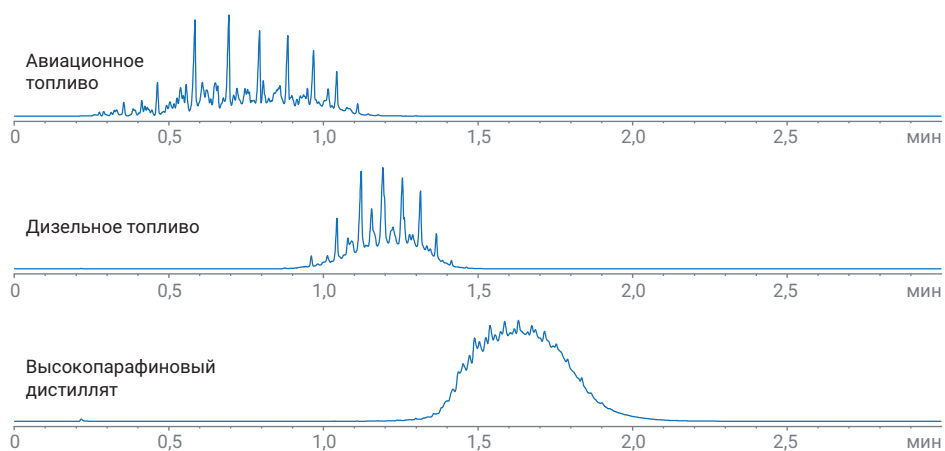


Рис. 3. Хроматограммы трех проб средних нефтяных дистиллятов, полученные на GX Agilent 9000 Intuvo по стандарту ASTM D7798 сверхбыстрой имитированной дистилляции.

Диапазон температур кипения рассчитывался из собранных данных с помощью модуля Agilent Simdis для ChemStation. Использование проб, полученных по программе ILS, позволило напрямую сравнить результаты, полученные на хроматографе Intuvo по методике D7798 с результатами из отчета о межлабораторной проверке. Так как ASTM D2887 является арбитражным стандартом имитированной дистилляции для средних нефтяных дистиллятов, результаты исследования по стандарту D7798 на хроматографе Intuvo также сравнивались с полученными в исследовании по стандарту D2887. На рис. 4, 5 и 6 приведены таблицы результатов исследования диапазона температур кипения для всех трех проб. Графически данные для каждой пробы представлены на кривых температур кипения. Для каждой пробы результаты, полученные на хроматографе Intuvo, практически идентичны полученным по стандарту D2887, а также результатам межлабораторной проверки стандарта D7798. Эти результаты демонстрируют точность и воспроизводимость расчетов диапазона температур кипения по стандарту ASTM D7798, выполняемых на хроматографе Intuvo. Кроме того, результаты, полученные на хроматографе Intuvo вместе с результатами из отчета о межлабораторной проверке стандарта D7798, демонстрируют, что стандарт сверхбыстрой ГХ показывает лучшие результаты по сравнению со стандартом D2887.

Заключение

Стандарт ASTM D7798 предназначен для сверхбыстрого определения диапазона температур кипения для широкого диапазона топливных средних нефтяных дистиллятов и углеводородов. Показано, что ГХ Agilent 9000 Intuvo отлично подходит для реализации данного стандарта. Нужная для этой методики высокая воспроизводимость времен удерживания была получена за счет установленного в хроматографе Intuvo модуля быстрого прямого нагрева колонки и точного контроля скорости потока колонки. В отличие от других систем, для анализа не требовалось применение ПО для постобработки данных для искусственной синхронизации времен удерживания пиков. ГХ Agilent 9000 Intuvo в точности соответствовал требованиям стандарта D7798, а результаты анализа проб были практически идентичными приведенным в исследовательском отчете ASTM D7798 и полученным в отдельном исследовании по стандарту D2887.

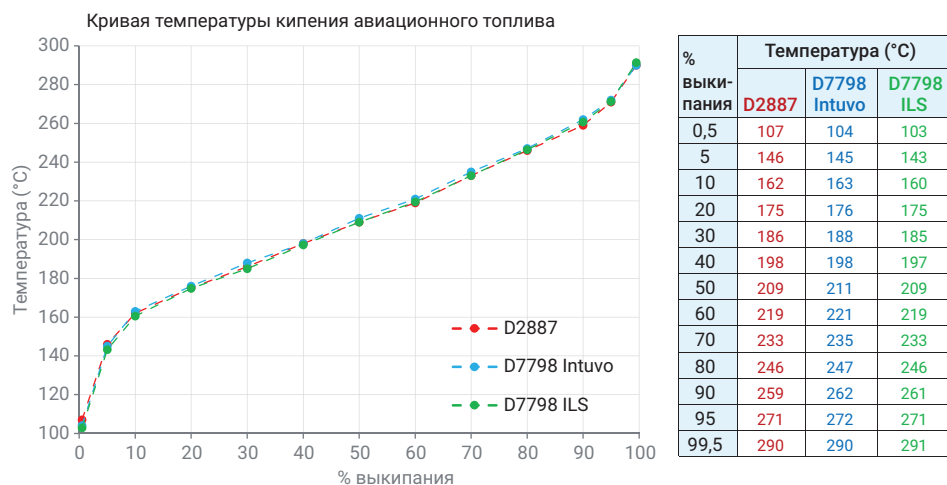


Рис. 4. Сравнение диапазонов температур кипения авиационного топлива, полученных на ГХ Agilent 9000 Intuvo по стандарту D7798 (голубая линия), из отчета о межлабораторном исследовании стандарта D7798 (зеленая линия) и по арбитражному стандарту D2887 (красная линия).

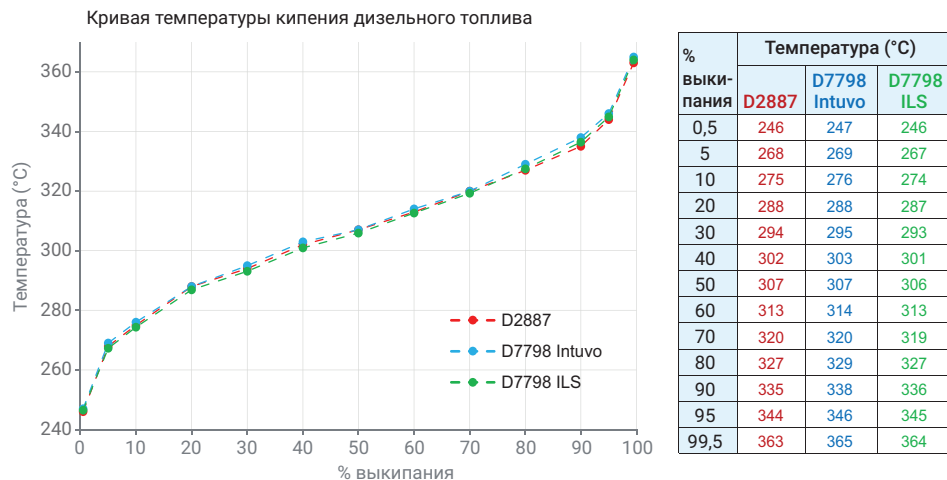


Рис. 5. Сравнение диапазонов температур кипения дизельного топлива, полученных на ГХ Agilent 9000 Intuvo по стандарту D7798 (голубая линия), из отчета о межлабораторном исследовании стандарта D7798 (зеленая линия) и по арбитражному стандарту D2887 (красная линия).

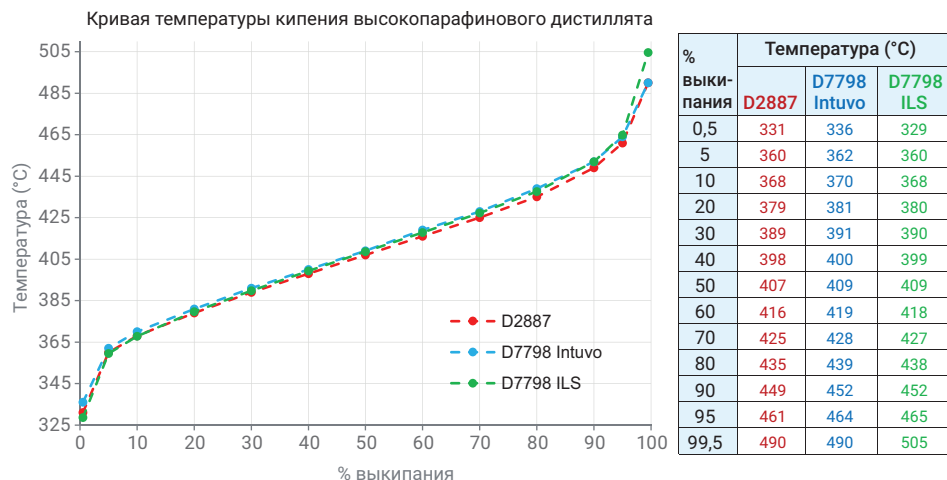


Рис. 6. Сравнение диапазонов температур кипения высокопарафинового дистиллята, полученных на ГХ Agilent 9000 Intuvo по стандарту D7798 (голубая линия), из отчета о межлабораторном исследовании стандарта D7798 (зеленая линия) и по арбитражному стандарту D2887 (красная линия).

Литература

1. ASTM D2887-16a, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2016**, www.astm.org.
2. ASTM D7798-15, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates with Final Boiling Points up to 538 °C by Ultra Fast Gas Chromatography (UF GC), ASTM International, West Conshohocken, PA, **2015**, www.astm.org.
3. Research Report RR:D02-1806, Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D7798, Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates With Final Boiling Points up to 538°C by Ultra Fast Gas Chromatography (UF GC), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org. October **2015**.

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без уведомления.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Напечатано в США 14 августа 2019 г.
5994-1190RU