

УДК 576.312.32.38:612.014.482

ДЖЕЙМС Д. МАККЕРРИ

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧИСТОТЫ ТОПЛИВНОГО ДЕНАТУРИРОВАННОГО ЭТАНОЛА ПОСРЕДСТВОМ ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Двомірна газова хроматографія (2М-ГХ) забезпечує не тільки підвищення розділення, але й значне скорочення тривалості аналізу. Хроматограф для 2М-ГХ на основі найпростішого перемикача потоків «Deans» використаний для аналізу вмісту спирту у денатурованому паливному етанолі. Завдяки наявності двох коротких колонок різної селективності, аналіз за допомогою 2М-ГХ вдалося прискорити у 10 разів порівняно з типовою методикою D 5501 ASTM (Товариства з питань досліджень і матеріалів), США, вилучивши при цьому криогенне охолодження термостата. Хроматограф не тільки досить простий в експлуатації, але й забезпечує високу точність якісних і кількісних визначень.

Two dimensional gas chromatography (2D-GC) provides not only increase of the resolution, but also significant reduction time of analysis. Chromatograph for 2D-GC on the basis of the elementary switch of streams «Deans» is used for the analysis on the spirit contents in denaturated fuel ethanol. Due to presence of two short columns of different selectivity, the analysis by means of 2D-GC was possible to be sped up in 10 times in comparison with typical technique D5501 ASTM (Societies on tests and materials) USA, having excluded thus cryogenic cooling thermostat. Chromatograph not only is simple in operation, but also provides high accuracy of qualitative and quantitative determination.

Введение

С целью повышения октанового числа и уменьшения содержания в выхлопных газах веществ, задымляющих воздушную среду, в бензин добавляют кислородсодержащие соединения. До недавнего времени в качестве присадки к бензину использовался метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). Однако МТБЭ присущ важный недостаток – он загрязняет грунтовые воды, поэтому в качестве присадки предпочтительно использовать этанол.

Для производства топливного этанола, в котором содержание собственно этанола составляет от 85 до 98 % (остальное – естественные примеси, например, вода и метанол) используют процесс ферментации и дистилляции биомассы. Прежде чем применять как присадку к бензину, этанол денатурируют, добавляя от 2 до 5 % (объёмная доля) нефтяного бензина, не содержащего присадок, чтобы сделать его непригодным для приёма внутрь. Полученный продукт называют денатурированным топливным этанолом. Технические условия (ТУ) на денатурированный топливный этанол изложены в документе D4806 ASTM [2].

Денатурированный топливный этанол исследуют на общую чистоту методом газовой хроматографии (ГХ), чтобы убедиться в его соответствии требованиям ТУ и определить содержание метанола. Необходимость в определении содержания метанола обусловлена тем, что он также содержит кислород и его содержание сказывается на характеристиках получаемого бензина с присадками. Однако использование бензина в качестве денатурирующего вещества усложняет анализ, поскольку метанол и этанол трудно отделить от содержащихся в бензине углеводородов. Для отделения метанола и этанола от низкокипящих углеводородов методика D5501 ASTM предписывает использование ГХ со 150-метровой метилсиликоновой капиллярной колонкой, при температуре термостата ниже комнатной [1]. Хотя такой подход эффективен, продолжительность анализа превышает 40 мин. и имеется необходимость в криогенном хладагенте. Иное решение задачи, к тому же значительно ускоряющее анализ, даёт двумерная газовая хроматография (2М-ГХ). Сочетание двух коротких колонок с разной селективностью обеспечивает полное разделение полярных спиртов и неполярных углеводородов, причём за гораздо более короткое время, чем требуется для этой цели использование одной длинной колонки. Первичная колонка осуществляет быстрое, хотя и неполное, отделение целевых соединений от большинства компонентов матрицы. Когда целевые соединения и часть сопутствующих добавок выходят из первичной колонки, их можно избирательно перенести во вторичную колонку. В этой колонке достигается полное отделение целевых веществ от сопутствующих. Такой приём успешно использован для анализа проб бензина из больших объёмов – на содержание кислородсодержащих и ароматических соединений [3].

Экспериментальная установка

Использован газовый хроматограф модели Agilent 6890N, оснащённый инжектором (ИРБ) с возможностью ввода пробы как с разделением, так и без разделения потока, блоком управления пневматикой (БУП), двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПВД) и автоматическим пробоотборником для жидкостей. В качестве первичной использована короткая неполярная колонка HP-1, в качестве вторичной – полярная INNOWax. Колонки соединены через простейшей конструкции переключатель потоков жидкостей «Deans». На рис. 1

показана общая структурная схема установки, характеристики её составляющих – описаны в табл. 1.

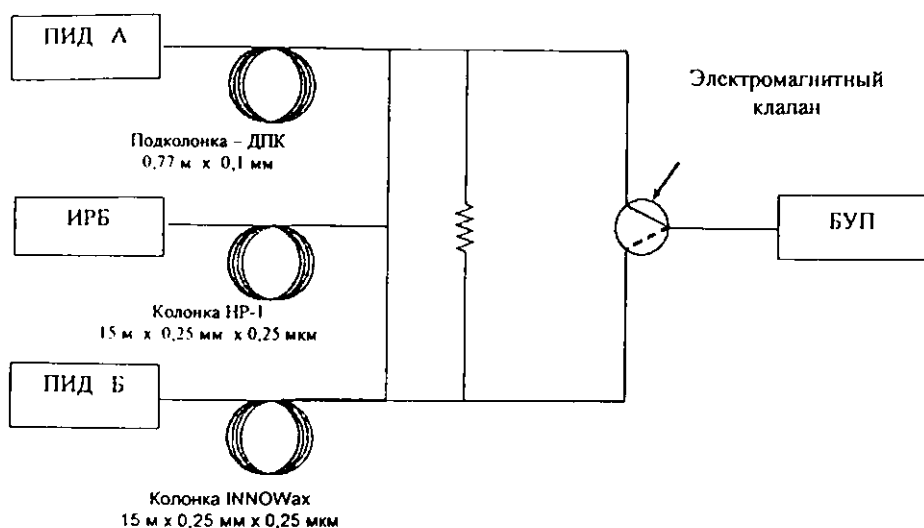


Рис. 1. Газовый хроматограф с ПИД и переключателем потоков «Deans» для анализа денатурированного топливного этанола

Таблица 1

**Конфигурация прибора Agilent 6890
для двумерной газовой хроматографии**

Типовая комплектация газового хроматографа 6890 N	
Газовый хроматограф (ГХ)	Модель 6890 N, Agilent Technologies, кат. № G1540 N
Инжектор капиллярный	С возможностью ввода пробы с разделением или без разделения потока и регулирования давления от ЭРД, опция 112
ПИД, 2 шт.	С возможностью регулирования давления от ЭРД, опция 210
БУП	Блок управления пневматикой – с возможностью регулирования давления от ЭРД, опция 309
Переключатель потоков «Deans» общего назначения	В комплекте, заводская установка. Кат. № SP1 2310-0129 Может быть заказан дополнительно для ранее приобретённых ГХ (мод. Agilent 6890, Agilent Technologies, кат. № G2855 A)
Инжектор автоматический	Модель Agilent 7683, кат. № G2613 A

Колонки	
Первичная колонка HP-1	Длина - 15 м, внутренний диаметр - 0,25 мм. Толщина плёнки - 0,25 мкм Agilent Technologies, кат. № 19091S-931
Вторичная колонка INNOWax	Длина - 15 м, внутренний диаметр - 0,25 мм. Толщина плёнки - 0,25 мкм Agilent Technologies, кат. № 19091N-131
Подколонка*	Трубка с дезактивированным плавленым кремнезёмом (ДПК), длина - 0,38 м, внутренний диаметр - 0,1 мм. Agilent Technologies, кат. № 160-2635-10
Система обработки данных	
Компьютер	Multitechnique ChemStation, Agilent Technologies, кат. № G2070 A
Расходные материалы	
Шприц для автоматического инжектора	Вместимость - 10 мкл, конусная игла - несъёмная, Agilent Technologies, кат. № 5181-1267
Вставка в инжектор	Внутреннее покрытие оптимизировано для работы без разделения потока, Agilent Technologies, кат. № 5183-4647
Мембрана	Усовершенствованная модель, цвет - зелёный, Agilent Technologies, кат. № 5183-4759

*Для расчёта надлежащих давлений на ЭРД с учётом расхода газа-носителя через колонку и размеров ограничителя использована специальная программа для переключателя потоков «Deans».

На основе химически чистого этанола был приготовлен денатурированный топливный этанол, в котором объёмная доля метанола составляла 0,3 %, этанола - 95,2 %, бензина, не содержащего присадок, - 4,0 %. Содержание воды не измеряли. Было также приготовлено денатурирующее вещество для холостого опыта, представлявшее собой изоктан с объёмной долей бензина, не содержащего присадок, 4,0 %. Указанные вещества были использованы в методе 2М-ГХ - для определения отрезка времени извлечения.

Параметры хроматографического опыта приведены в табл. 2. Пробы вводили с помощью инжектора с возможностью ввода как с разделением, так и без разделения потока (ИРБ), и разделялись на первичной 15-метровой колонке HP-1. Когда электромагнит переключателя потоков отключён, элюент из колонки HP-1 поступает на ПИД А. Непосредственно перед началом выхода пиков

метанола и этанола электромагнит переключателя автоматически включается, вследствие чего элюент из колонки HP-1 перенаправляется в колонку INNOWax. После извлечения пика этанола в колонку INNOWax электромагнит переключателя вновь отключается. Затем при помощи колонки INNOWax спирты окончательно отделяются от углеводородов, и элюент поступает на ПИД Б для детектирования.

Таблица 2

Параметры хроматографического опыта

Режимы работы инжектора с разделением и без разделения потока

Температура	225 °С
Давление*	172,4 кПа, гелий
Разделение потока	600 : 1
Объём пробы	0,2 мкл
Расход через колонку HP-1	2,0 мл/мин, режим – изобарический
Блок управления пневматикой (БУП)*	131,0 кПа, гелий,
Давление	режим – изобарический
Расход через колонку INNOWax	3,0 мл/мин
Температура ПИД	250 °С
Программа поддержания температуры в термостате	70 °С в течение 3 мин 25 °С/ мин; до 225 °С

** Величины давления рассчитаны при помощи специальной программы для переключателя потоков «Deans» таким образом, чтобы получить требуемые значения расхода через колонки.*

Результаты и их обсуждение

Руководствуясь методикой D5501 ASTM, нетрудно отделить метанол и этанол от углеводородов денатурирующего вещества, т. е. бензина. По данной методике, требуемое хроматографическое разрешение достигается за счёт большого числа теоретических тарелок на длинной капиллярной колонке при температуре ниже комнатной.

На рис. 2 показана характерная хроматограмма, полученная при анализе денатурированного топливного этанола по вышеупомянутой методике. Хотя разделение метанола и этанола заканчивается за 12 мин, время, необходимое для элюирования всех компонентов бензина, может растянуться до 60 мин.

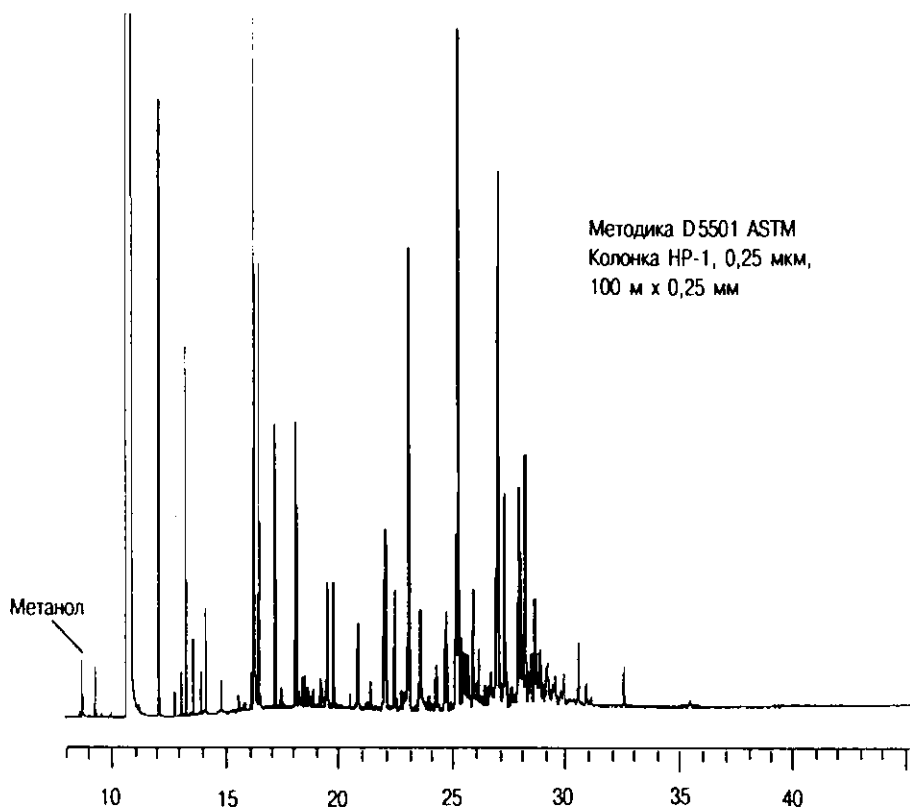


Рис. 2. Технические результаты анализа денатурированного топливного этанола по методике D5501 ASTM

Вследствие большой длины колонки HP-1 (0,25 мкм, 100 м x 0,25 мм) и необходимости использования температуры ниже комнатной (15 °С), продолжительность анализа составляет 40 мин и более.

Простейший способ сократить продолжительность хроматографического анализа – использовать более короткие колонки, но выигрыш в скорости оборачивается проигрышем в разрешении (рис.3) [4].

На 15-метровой метилсиликоновой колонке анализ топливного этанола занимает менее 7 мин. Однако пики метанола и этанола не полностью разрешены. Кроме того, ещё несколько соединений также не разрешены с двумя пиками спиртов. На рисунке 3а приведено сравнение хроматограмм денатурированного топливного этанола и холостой пробы бензина без присадок. Бензин содержит ряд углеводородов, выходящих из рассматриваемой короткой колонки одновременно с метанолом и этанолом.

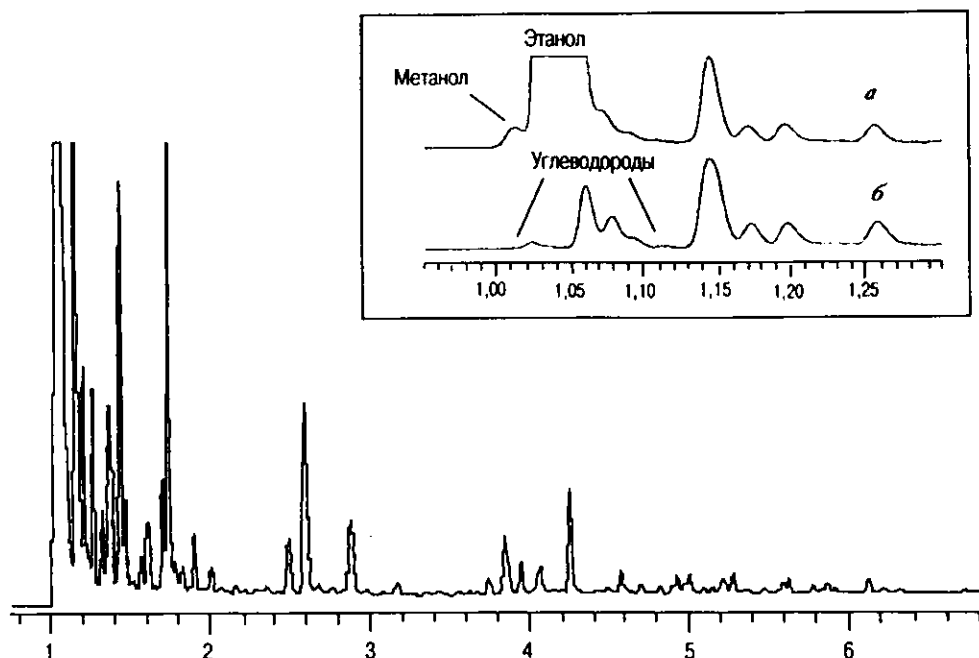


Рис. 3. Анализ денатурированного топливного этанола на значительно более короткой (15 м) колонке НР-1.

Время анализа сократилось, но метанол и этанол не разделяются.

Кроме того, совместно с пиками спиртов элюируются пики углеводородов бензина:

а – хроматограмма денатурированного топливного этанола;

б – хроматограмма холостой пробы бензина без присадок

Этот недостаток помогает устранить двумерный ГХ за счёт использования двух коротких колонок с разной селективностью. В приведенном случае в 15-метровой колонке НР-1 осуществляется предварительное разделение спиртов и большинства компонентов бензина, отличающихся по температурам кипения. Затем с помощью переключателя потоков «Deans» пики спиртов и не разделяемых с ними примесей переносятся в полярную колонку INNOWax, где неполярные углеводороды быстро элюируются, а полярные спирты удерживаются и разделяются.

Результаты разделения на хроматографе 2М-ГХ показаны на рис. 4. В колонке НР-1 время удерживания метанола и этанола составило от 0,97 до 1,10 мин. В этом промежутке времени осуществлено извлечение пиков спиртов из колонки НР-1 в колонку INNOWax, и она полностью разделилась.

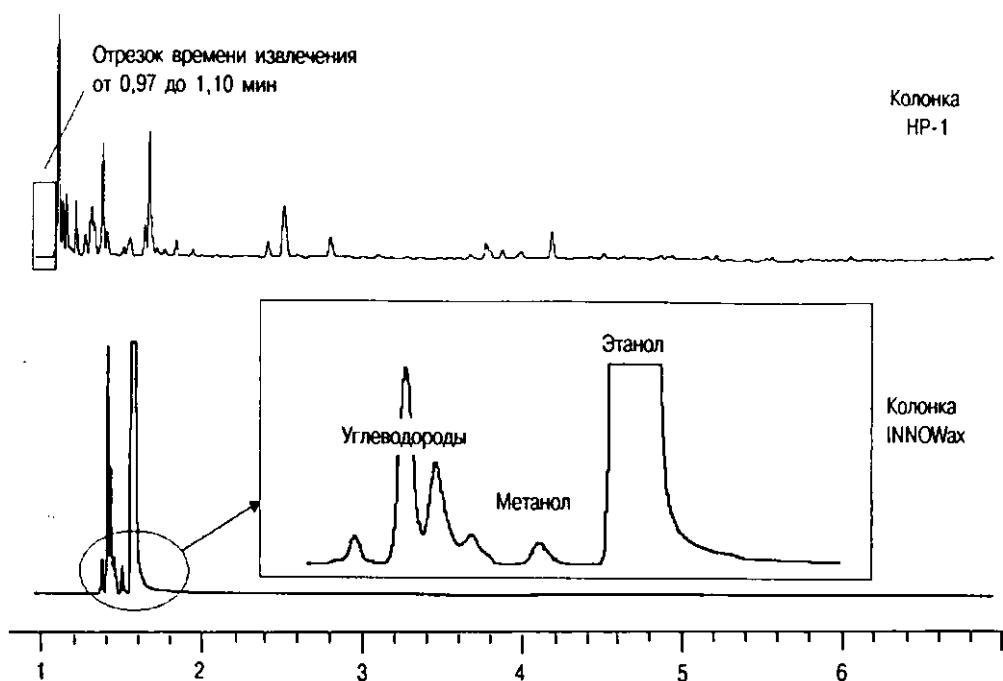


Рис. 4. Анализ денатурированного топливного этанола посредством 2М-ГХ с использованием переключателя "Deans" для извлечения спиртов с 15-метровой колонки HP-1 и переноса в 15-метровую колонку INNOWax. Извлечение осуществляется в отрезок времени от 0,97 до 1,10 мин

Хроматограмма на верхней части рис. 4 показывает, что сопутствующие углеводороды отделены от спиртов, а метанол и этанол полностью разделены. Такая методика позволяет провести хроматографический опыт менее чем за 7 мин. При условиях, аналогичных анализу денатурированного топливного этанола, посредством 2М-ГХ была проанализирована проба бензина без присадок. Цель опыта – убедиться в отсутствии элюирования других углеводородов одновременно с пиками спиртов после извлечения части пробы в колонку INNOWax.

Как видно из рис. 5, установка 2М-ГХ с колонками HP-1 и INNOWax позволила полностью устранить всякое влияние денатурирующего вещества, т. е. бензина, на пики спиртов.

Продолжительность анализа методом 2М-ГХ также гораздо меньше, чем по методике D5501 ASTM. Выбор колонки INNOWax позволил начать работу при температуре в термостате 70, а не 15 °С (как в исходной методике). При такой высокой температуре время восстановления хроматографа между опытами сокращается на 10 мин, что также способствует уменьшению общей продолжительности анализа. Работа при повышенной температуре исключает необходимость в хладогентах, благодаря чему анализ упрощается и удешевляется.

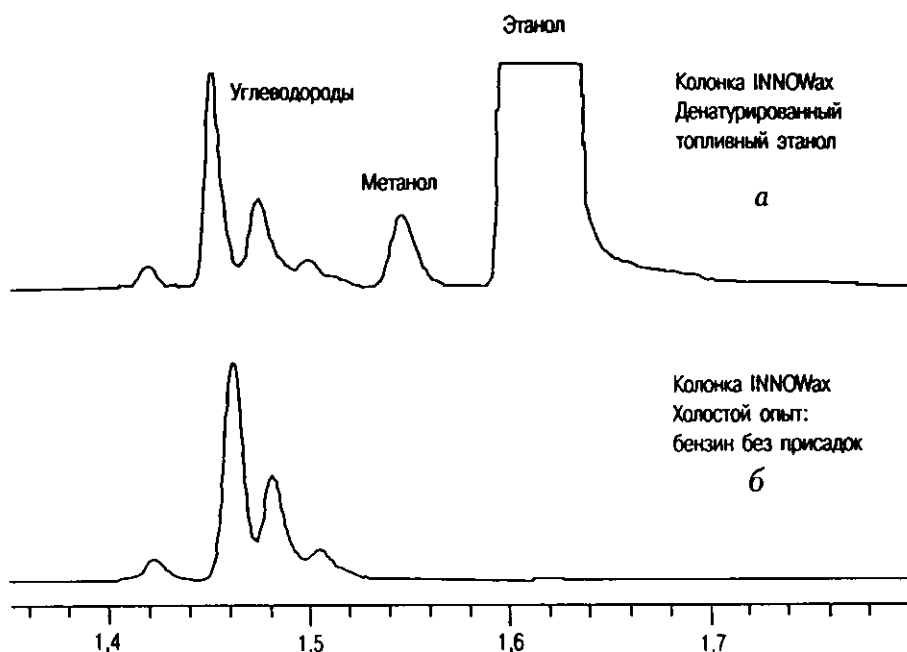


Рис. 5. Хроматограммы, полученные на установке для 2М-ГХ
 Одновременно с метанолом и этанолом из колонки INNOWax
 никакие углеводороды не элюируются:
 а – анализ денатурированного топливного этанола;
 б – анализ денатурирующего вещества, т. е. бензина без присадок

Для оценки точности методик 2М-ГХ в течение 5 дней были проанализированы 30 проб денатурированного топливного этанола. В таблице 3 показаны погрешности измерения времён удерживания (RT), отклика детектора и объёмных долей метанола и этанола. Высокая точность как качественного, так и количественного определений говорит о стабильности использованной установки 2М-ГХ в течение длительного времени.

Таблица 3

**Погрешности измерений при анализе
 денатурированного топливного этанола посредством 2М-ГХ**

Погрешности измерений	Метанол			Этанол		
	RT, мин	Площадь, отн. ед.	Объёмная доля, %	RT, мин	Площадь, отн. ед.	Объёмная доля, %
Среднее значение	1,5520	47,92	0,300	1,6220	20410,55	95,4
Стандартное отклонение	0,0004	0,35	0,002	0,0004	118,93	0,6
Среднеквадратическое стандартное отклонение, %	0,0250	0,74	0,700	0,0230	0,58	0,6

Заключение

По сравнению с методами ГХ высокого разрешения, основанными на использовании одной капиллярной колонки большой длины, двумерная газовая хроматография обеспечивает как высокое разрешение целевых соединений в сложной матрице, так и значительное увеличение скорости анализа. Это подтверждает анализ денатурированного топливного этанола на содержание этанола и метанола. Хроматограф 2М-ГХ с простейшим переключателем потоков «Deans» и двумя короткими колонками разной селективности позволил за короткое время отделить спирты топливного этанола от углеводородов бензина без присадок, использовавшегося как денатурирующее вещество. Показано, что продолжительность анализа (7 мин) почти в 10 раз меньше, чем по стандартной методике ASTM. Сократилась и общая продолжительность опыта, т. к. методика 2М-ГХ работает при начальной температуре в термостате значительно выше комнатной и не требует применения криогенных хладагентов. Методика 2М-ГХ обеспечивает также высокую точность в течение длительного времени.

Список литературы

1. Annual Book of ASTM Standards (Ежегодник стандартов ASTM). Том 05.03. Petroleum Products and Lubricants (III) (Нефтепродукты и смазочные материалы), D4928-D5950. ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428 USA.
2. Annual Book of ASTM Standards (Ежегодник стандартов ASTM. Том 05.02). Petroleum Products and Lubricants (II) (Нефтепродукты и смазочные материалы), D2597-D4927. ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA.
3. *McCurry J.D and Quimby B.D.* Two-dimensional Gas Chromatographic Analysis of Oxygenates and Aromatics in Gasoline Using a Heart-Cutting Technique (Анализ бензина на содержание кислородсодержащих и ароматических веществ посредством двумерной газовой хроматографии с вычленением отрезка). Agilent Technologies, publication 5988-6696EN, www.agilent.com/chem.
4. *Klee M. S. and Giarrocco V.* Predictable Translation of Capillary Gas Chromatography Methods for Fast GC (Прогнозируемый переход от методик капиллярной газовой хроматографии к газохроматографическим экспресс-методикам). Agilent Technologies, publication 5965-7673EN, www.agilent.com/chem.

*Фирма Agilent Technologies,
Вилмингтон, штат Делавар, 19808-1610, США*

Дополнительную информацию об изделиях и услугах фирмы
можно найти в сети Internet по адресу:
www.agilent.com/chem.

Получено 18.11.2003