НЕФТЬ И ГАЗ

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

хроматэк

Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок (ГОСТ Р EN 13132)

Введение

Применение кислородсодержащих присадок в качестве октанповышающих компонентов нашло широкое распространение в мире. Содержание присадок напрямую отражается на эксплуатационных свойствах бензинов. Но не все присадки оказывают только положительное влияние. Содержание присадок нормируется таким образом, чтобы получить наибольшее положительное влияние на эксплуатационные свойства бензина с минимальным воздействием на отдельные узлы автомобиля и окружающую среду.

Настоящий стандарт устанавливает количественное определение индивидуальных органических кислородсодержащих соединений в диапазоне от 0,17%масс. до 15%масс. и общего органически связанного кислорода до 2,7%масс. в неэтилированном бензине с температурой выкипания не выше 220°C.

Особенностью методики является использование системы переключения потоков Дина и двух колонок разной полярности. Элементы Дина позволяют перенести необходимые компоненты с одной колонки на другую, тем самым выделить только целевую часть пробы.

Методы анализа

1. EN 13132-2000. Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using column switching.
2. ГОСТ Р ЕН 13132-2008. Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок.
3. ГОСТ 52714-2007. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии.

Оборудование и материалы

- Газовый хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000"
- Хроматографические колонки ТСЕР 50m×0.25mm×0.4µm и CP-Sil 5 CB 25m×0.25×0.4µm
- Испаритель капиллярный
- Детектор ПИД
- Переключатель колонок автоматический
- Дозатор ДАЖ-2М
- Программное обеспечение
- "Хроматэк Аналитик"

Режим анализа

Хроматограф	
Время анализа	30-40 мин
Колонка	
Давление колонки 1	195 кПа
Давление колонки 2	120
Расход сбросной	160 мл/мин
Температура колонки	
Изотерма 1 40 °C	9 мин 5°C/мин
Изотерма 2 120 °C	
Испаритель	
Температура испарителя	150°C
Детектор ПИД	
Расход водорода	20 мл/мин
Расход воздуха	200 мл/мин
Расход поддувного газа	20 мл/мин
Температура детектора	200°C

Описание метода измерения

Газовая схема анализа приведена на рисунке 1. Схема включает узел ввода, два детектора ПИД, две хроматографические колонки, соединенные последовательно-параллельно и двух-позиционный клапан. Проба вводится в испаритель, где испаряется и попадает в первую хроматографическую колонку. Здесь на полярной TCEP фазе, происходит разделение углеводородов по признаку полярности. Неполярные углеводороды элюируются раньше и выходят одним большим неразделенным пиком, полярные оксигенаты элюируются как отдельно стоящие пики. Углеводороды с выхода первой капиллярной колонки по капилляру направляются на детектор ПИД-1, где происходит их регистрация. При переключении двухпозиционного клапана происходит смена направления потока, при этом с выхода первой колонки поток направляется на вторую колонку. Таким образом, задавая время переключения клапана, мы можем "вырезать" необходимые участки хроматограммы. Вырезанные участки попадают на вторую колонку, где происходит окончательное разделение оксигенатов от углеводородной матрицы.

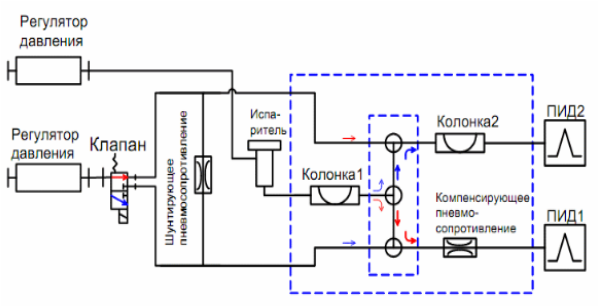


Рисунок 1. Газовая схема анализа

Результаты

Количественное определение содержания оксигенатов осуществляется методом добавки внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта используется бутилацетат. Вместо бутилацетата можно использовать любое другое органическое кислородсодержащее соединение, заведомо отсутствующее в пробе и имеющее подобную летучесть. Времена переключения клапана подбираются по растворам с высокой концентрацией оксигенатов. На рисунках 1 и 2 представлены хроматограммы градуировочной смеси.

Оксигенаты, плохо разделенные или совсем неподелившиеся на первой капиллярной колонке, вырезаются вместе. На второй колонке разделение должно быть полным.

Почти всегда с искомым компонентом вырезается часть углеводородной матрицы. При этом оксигенат, как правило, полностью делится с углеводородной матрицей на второй колонке. Углеводородная матрица с более ранних вырезок может наложиться на оксигенаты из других вырезок. Например, пик толуола, вырезанный совместно с втор-бутанолом, может наложиться на пик н-пропанола. Контроль осуществляется анализом бензина не содержащим оксигенатные присадки. Если наложение происходит, то необходимо корректировать режим.

Хроматограммы

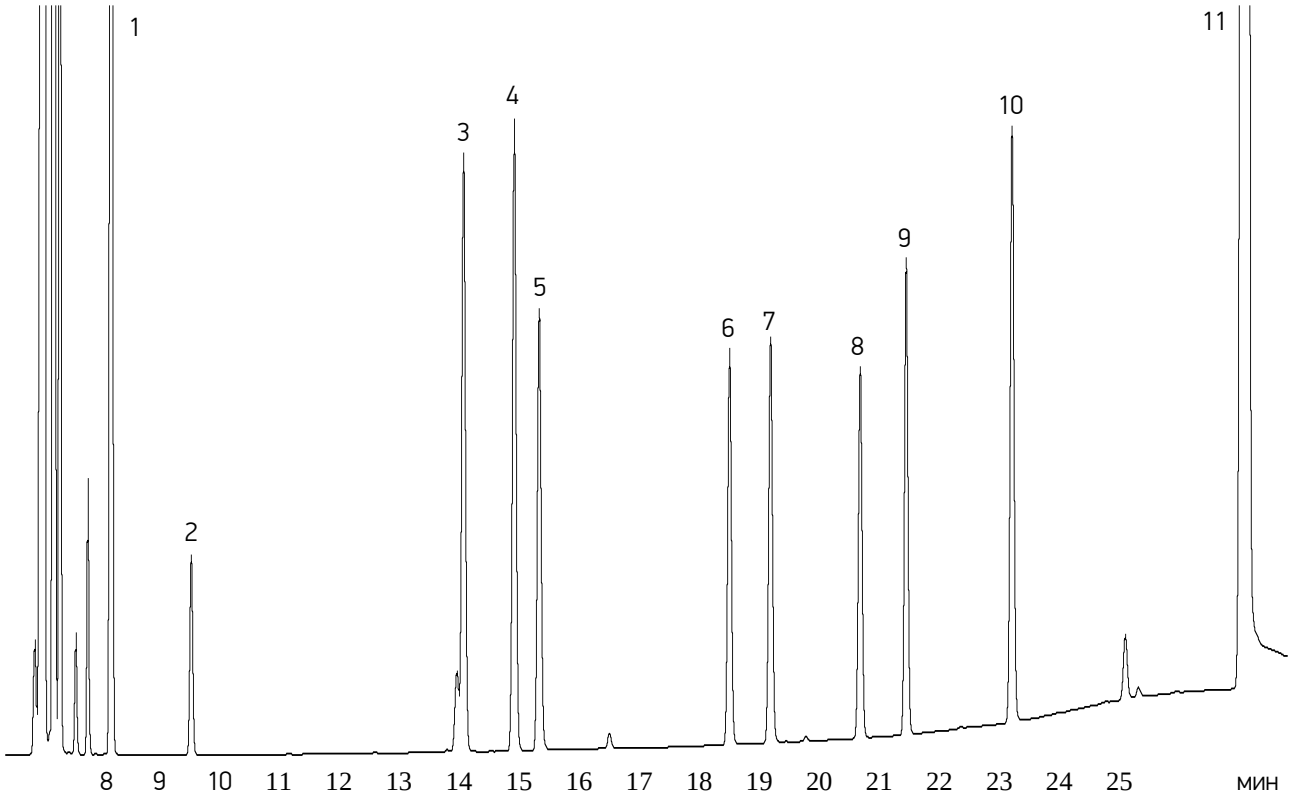


Рисунок 1 – Хроматограмма выхода оксигенатов с первой колонки

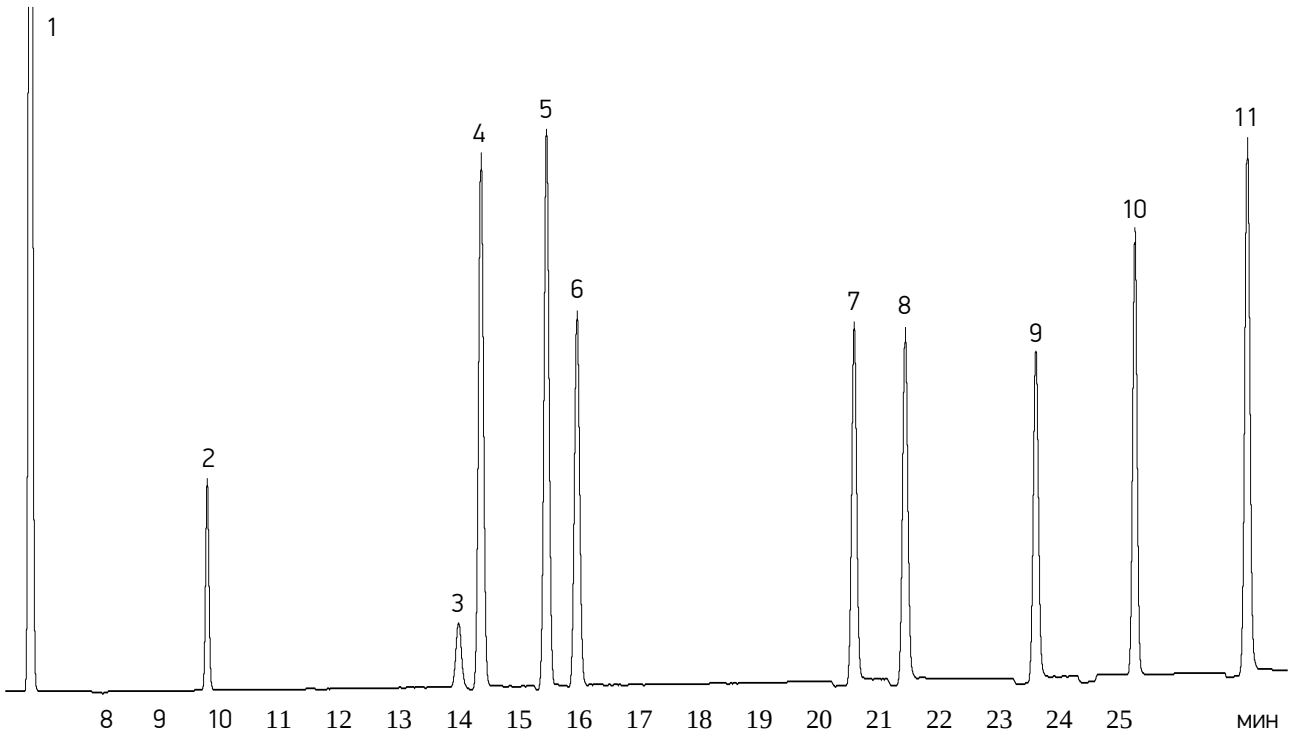


Рисунок 2 – Хроматограмма выхода оксигенатов из второй колонки

Таблица 1 – Список компонентов

1	МТБЭ	7	Втор-бутанол
2	ТАМЭ	8	Пропанол
3	Метанол	9	Изобутанол
4	Трет-бутанол	10	Бутилацетат
5	Изопропанол	11	Бутанол
6	Этанол		

Пример расчета

Компонент	**Время (мин)**	**Доля кислорода**	**Плотность (кг/м³)**	**Концентрация (% масс.)**	**Концентрация (% об.)**
МТБЭ	9,916	0,182	745,300	14,976	14,468
ТАМЭ	12,013	0,157	775,200	14,974	13,907
метанол	15,423	0,500	795,800	1,000	0,905
т-бутанол	15,681	0,216	791,000	6,993	6,365
изопропанол	16,526	0,267	789,500	9,993	9,113
этанол	16,913	0,348	794,800	5,025	4,552
вторбутанол	20,352	0,216	805,800	9,985	8,922
пропанол	21,005	0,267	813,300	9,993	8,847
изобутанол	22,627	0,216	810,600	9,995	8,877
бутилацетат	23,803	0,276	881,300	9,984	8,157
бутанол	25,288	0,216	813,300	9,994	8,848
вн.стандарт	29,526	-	-	2,000	–
Сумма (без внутреннего стандарта)				**102,912**	**92,961**
Массовая доля кислорода, %:					**23,402**

Заключение

Хроматографический комплекс позволяет получать отличные результаты в соответствии со всеми требованиями методики ГОСТ EN 13132. Весь цикл анализа от подготовки до следующего закола не превышает 50 минут, это позволяет провести большое количество анализов за относительно короткий промежуток времени.

Предоставленная информация может быть изменена без предварительного уведомления
© ЗАО СКБ "Хроматэк". Все права защищены
Йошкар-Ола, Российская Федерация