

## Un Enfoque Capilar al Método ASTM D3606: Determinación de Benceno y Tolueno en Gasolinas Terminadas de Motor y de Aviación

- **Rápido:** Ciclos en <10 Minutos
- **Excelente Repetibilidad & Linealidad**
- **Solución Robusta Utilizando Tecnología de Conmutación AC Deans**
- **No hay Interferencia con la Matriz**
- **Gas portador Flexible (He, N2, H2)**

### Palabras clave:

**Aromáticos, ASTM D3606, Conmutación Deans, Benceno, Tolueno.**

### INTRODUCCIÓN

Numerosas regulaciones gubernamentales requieren en la actualidad etanol como componente de mezcla en las gasolinas de motor. El método original D3606 fue desarrollado para gasolinas de motor terminadas y gasolinas de aviación que no incluyesen etanol. En este método, la presencia de etanol en las muestras supondría un reto para las columnas (micro) empaquetadas a la hora de resolver el benceno y el etanol, interfiriendo con la cuantificación del benceno.

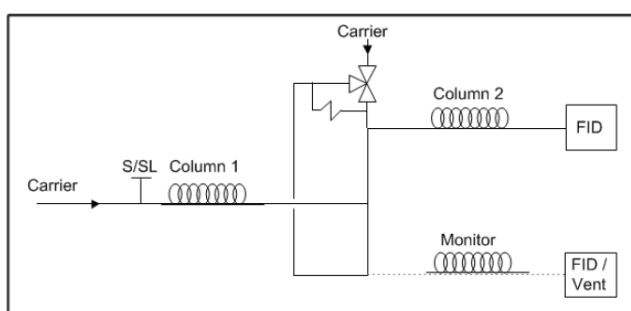


Figura 1. Diagrama Analizador AC Benceno/Tolueno conforme a ASTM D3606

Las columnas capilares WCOT son más eficientes que las tecnologías de columna de relleno o microempaquetadas y resuelven el etanol del benceno, proporcionando así valores más precisos cuando el etanol está presente.

Además, el método propuesto proporciona una separación completa para butanol, un componente de mezcla que está ganando interés en el mercado.

### INSTRUMENTACIÓN

El método de ensayo cubre la determinación de benceno y tolueno en gasolina terminada de motor y aviación mediante cromatografía de gases con columna capilar.

El benceno puede determinarse entre los niveles de 0.06 y 5.0% volumen y el tolueno puede determinarse entre 0.5 y 20.0% volumen. La precisión de este método de ensayo se determinó usando tanto gasolina convencional, como gasolinas que contienen oxigenados (etanol y/o éteres tales como metil tert-butil éter, etil tert-butil éter, ter-amil metil éter y butanoles). El método se puede utilizar para gasolinas terminadas de motor y aviación que contienen etanol hasta 85% volumen y butanol hasta 20% volumen.

El patrón interno, Metilisobutilcetona (MIBK), es añadido a la muestra que se introduce en el portal de inyección split/splitless (S/SL) a través del muestreador automático de líquidos. Se lleva a cabo una pre separación en la pre columna no polar. Benceno, tolueno y patrón interno son separados de la matriz mediante la aplicación de un cambio de presión, dirigiendo el efluente desde la pre columna ya sea a la columna de monitorización o a la columna de análisis. Después de que el tolueno haya eluido, el flujo a través de la columna no polar es revertido, sacando fuera a los componentes más pesados que el tolueno. Benceno, tolueno y patrón interno son separados desde la matriz restante en la columna de análisis en un horno de temperatura programada y detectados por el detector de ionización de llama (FID). La respuesta del detector es registrada, las áreas de los picos son medidas y la concentración de cada componente es calculada con relación al patrón interno.

El método desarrollado es flexible en cuanto al gas portador. Esta nota informativa está basada en datos obtenidos con Hidrógeno, pero los datos de Helio y Nitrógeno son comparables.

## OPTIMIZANDO D3606

El método ASTM D3606 estándar se optimiza aún más utilizando un dispositivo de conmutación AC DEANS y con ajustes isotérmicos del horno. La conmutación AC DEANS ofrece la posibilidad de separar solamente los picos de interés de la columna analítica, eliminando así prácticamente por completo las interferencias con la matriz. El dispositivo de conmutación DEANS es utilizado como sistema backflush para mantener limpia la columna de la matriz pesada y reducir el tiempo de ciclo. Los ajustes del método del horno han cambiado a isoterms lo que se traduce en tiempos de ciclo más rápidos y eficaces ya que no es necesario que el horno se enfríe. También proporciona mejores tiempos de retención y repetibilidad de áreas.

## CROMATOGRAMAS PRECOLUMNA

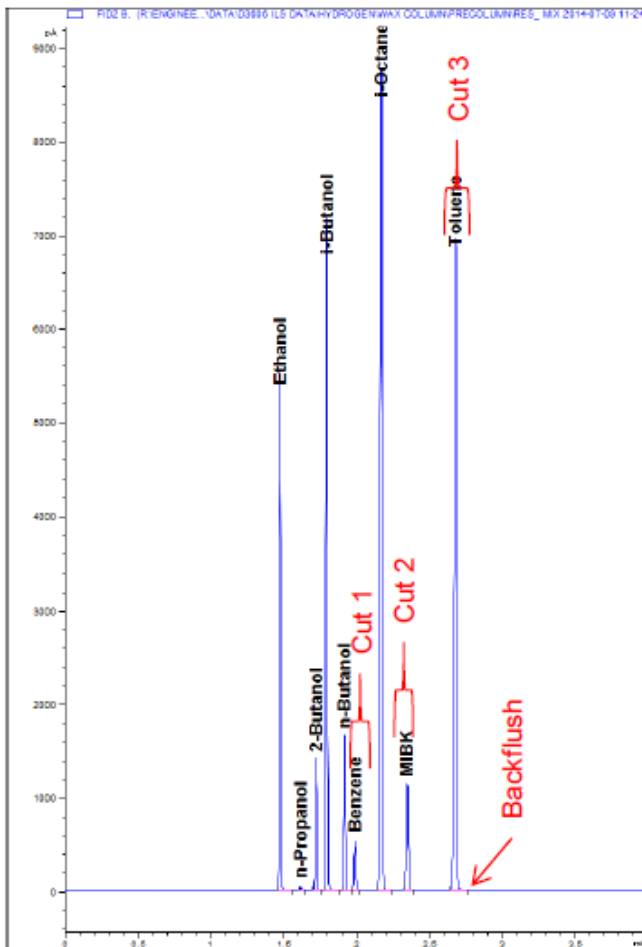


Figura 2. Cromatograma precolumna

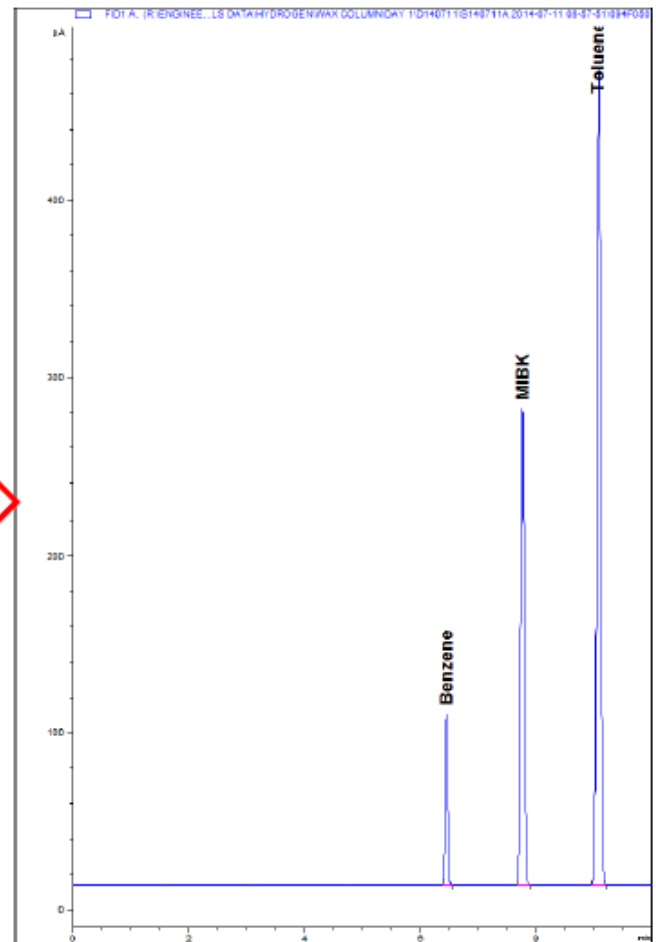


Figura 3. Cromatograma columna de análisis

## VALIDACIÓN

El sistema y la metodología del analizador AC Benceno/Tolueno conforme a ASTM D3606 son probados a fondo en cuanto a eficacia de separación, repetibilidad, linealidad de respuesta, límite de detección y recuperación.

## REPETIBILIDAD

El área y el tiempo de retención son las dos medidas principales en cromatografía de gases. La precisión en la que son medidos determina finalmente la validez de los datos cuantitativos generados. El tiempo de retención y el área de precisión requieren que todos los parámetros (temperatura, presión, flujo, inyección) estén controlados para tolerancias rigurosas.

El área y la repetibilidad del tiempo de retención para el analizador AC Benceno/Tolueno conforme a ASTM D3606 se miden para 6 análisis consecutivos de una mezcla patrón (CAL 4) que contiene aproximadamente 0.7% Benceno y 5.0% Tolueno (figura 4). La repetibilidad del tiempo de retención de algunos componentes clave están calculados en la tabla 2.

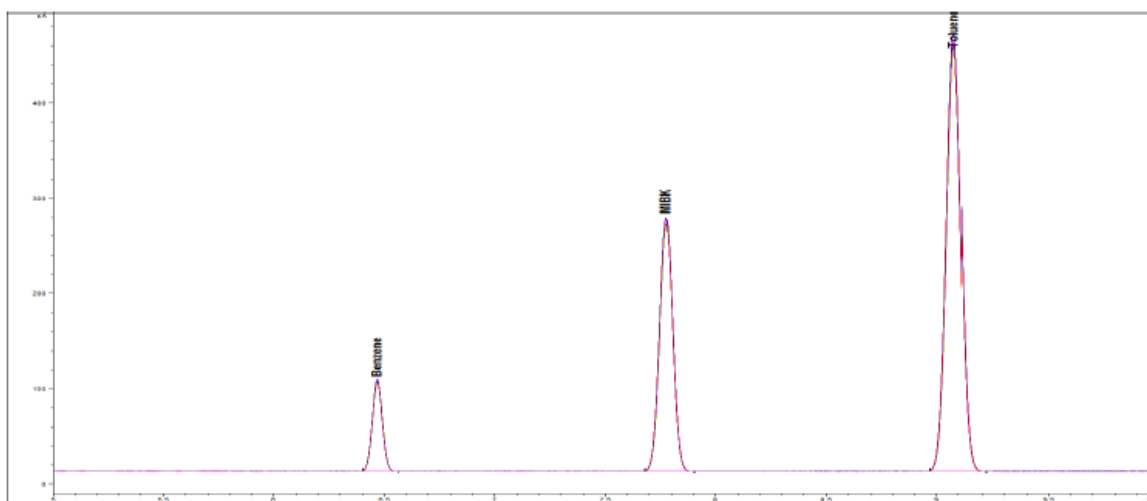


Figura 4: Superposición de repetibilidad de 6 análisis de Calibración nivel 4.

Injection	Benzene Conc %	Toluene Conc %	Benzene Ret time	Toluene Ret time	IS Ret time
1	0.73	5.06	6.466	9.074	7.774
2	0.72	5.05	6.465	9.073	7.774
3	0.73	5.06	6.467	9.076	7.775
4	0.72	5.05	6.466	9.075	7.775
5	0.72	5.05	6.467	9.076	7.776
6	0.72	5.03	6.466	9.075	7.775
Average	0.72	5.05	6.466	9.075	7.775
stdev	0.0043	0.0115	0.0008	0.0012	0.0008
RSD %	0.60%	0.23%	0.01%	0.01%	0.01%

Tabla 2. Área y repetibilidad del tiempo de retención de una muestra patrón (calibración nivel 4).

## LINEALIDAD

La linealidad de respuesta para el analizador se verifica mediante el análisis de 7 mezclas de calibración diferentes en un rango de concentración que abarca el alcance de la norma ASTM D3606. Son preparados siete patrones que cubren el rango de 0.06 a 5.0% volumen para Benceno y 0.5 a 20.0% volumen para Tolueno. Para ambos componentes se crean los gráficos de linealidad (ver figuras abajo). Ambas líneas de calibración tienen una correlación lineal > 0.9999.

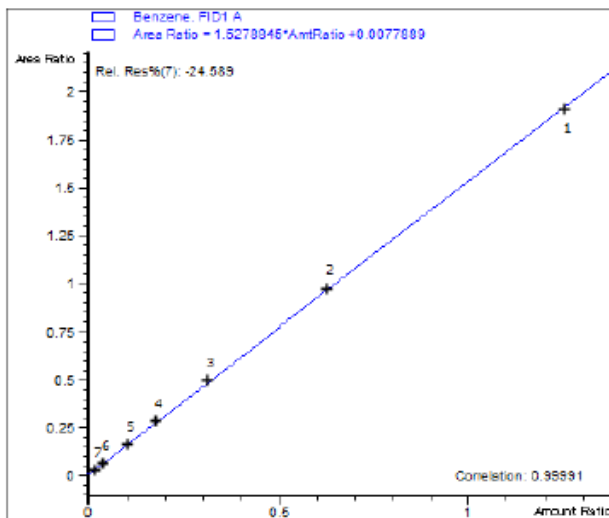


Figura 5. Linealidad Benceno

## VERIFICACIÓN DE DETECTABILIDAD

Para verificar la detectabilidad del sistema, el patrón mezcla de calibración 7 se inyecta para asegurar que se alcanza una relación señal ruido de 50 a 1 o mayor para el benceno (figura 7).

La señal de Benceno es de aproximadamente 8pA, mientras que el nivel de ruido es de aproximadamente 0.04 pA (6xSD). La relación de señal resultante a nivel de ruido es de aproximadamente 200 a 1.

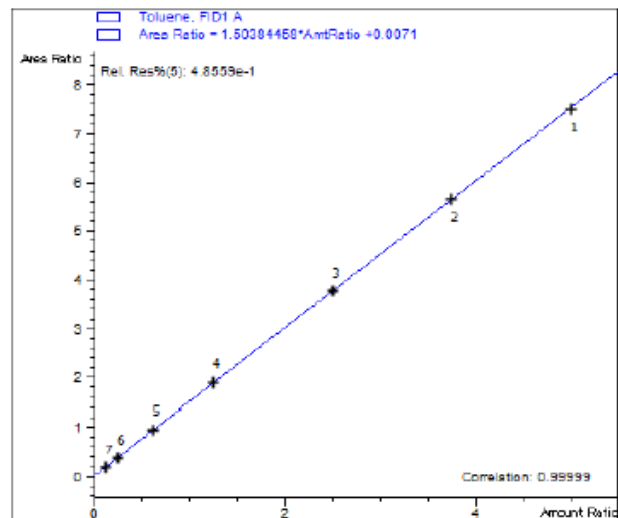


Figura 6. Linealidad Tolueno

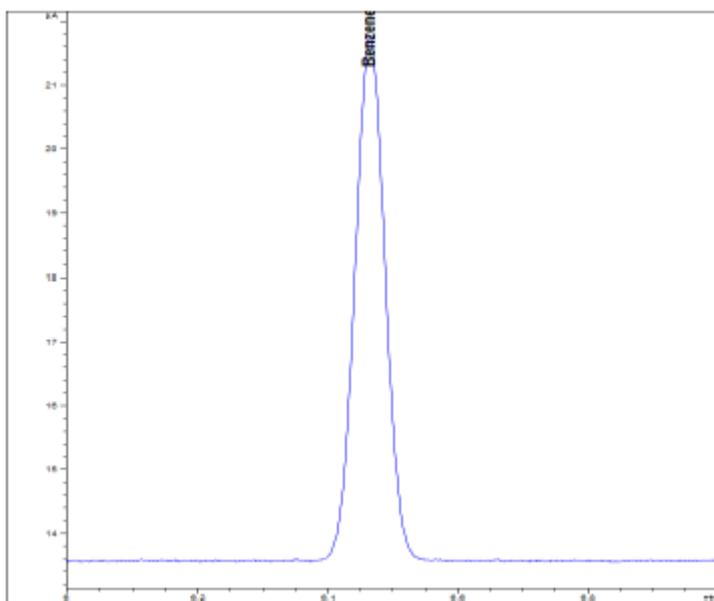


Figura 7. Nivel Calibración 7 para verificación limite detección benceno

## MUESTRAS

El rendimiento del sistema se valida mediante el análisis de una amplia gama de muestras, sin oxigenados añadidos o que contienen metanol, etanol, MTBE, ETBE, TAME, Butanol o una combinación de estos. Un ejemplo de muestra con un bajo nivel de benceno (0.20% volumen) y tolueno (0.38% volumen) se representa a continuación.

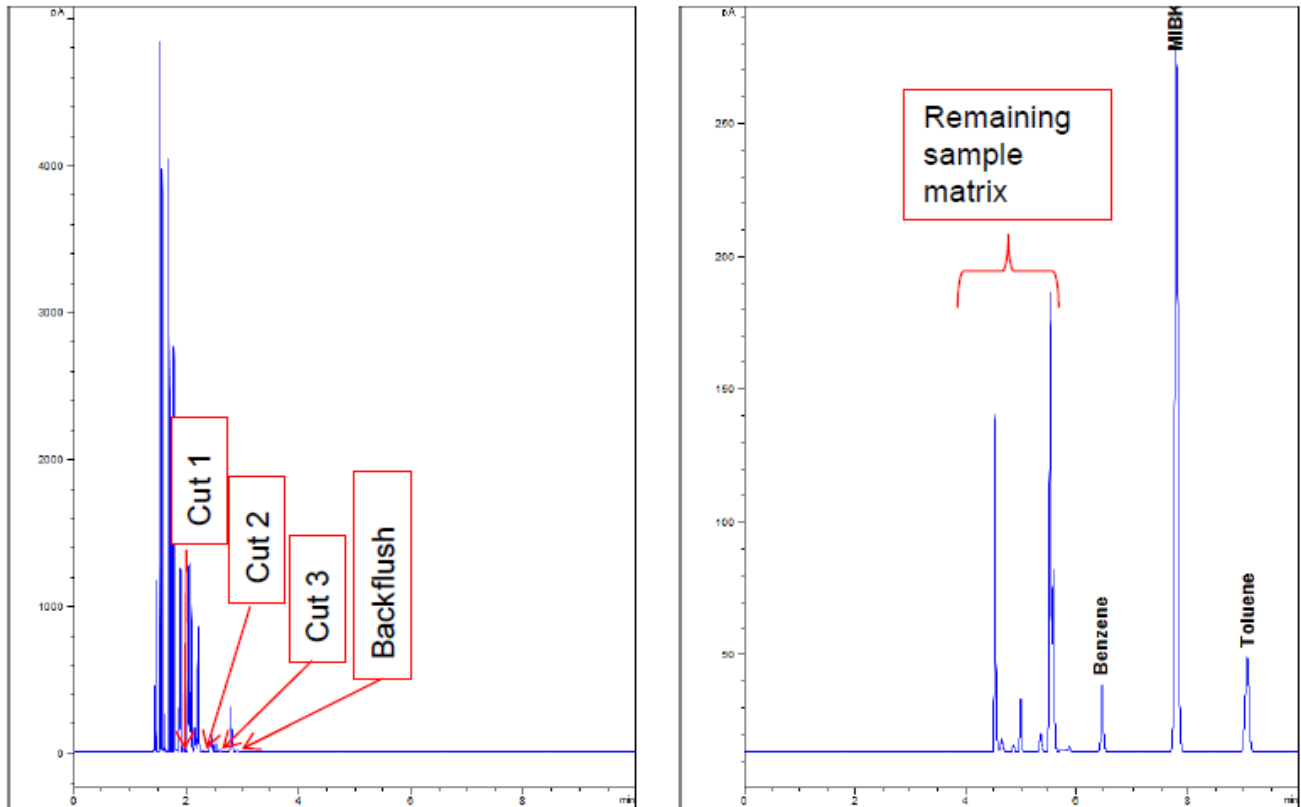


Figura 8: Típica muestra de Gasolina de Referencia, analizada con el método optimizado ASTM D3606.

## CONCLUSIÓN

El analizador AC Benceno/Tolueno conforme a ASTM D3606 es una solución especializada para la determinación de Benceno y Tolueno en Gasolinas de motor terminadas por Cromatografía de Gases con Columna Capilar. El método ASTM D3606 se optimiza aún más utilizando el dispositivo AC DEANS y con ajustes isotérmicos del horno.

El dispositivo de conmutación AC DEANS ofrece la posibilidad de separar sólo los picos de interés a la columna analítica, proporcionando una identificación inequívoca. El dispositivo de conmutación DEANS también se utiliza para backflush de la matriz más pesada manteniendo el sistema limpio y acortando los tiempos de ejecución.

## PARA MÁS INFORMACIÓN:



**GALLPE-AC**  
Soluciones y Servicios Profesionales. S.L.

Apartado 287  
28400 Collado Villalba (Madrid)  
Tel.: 91 849 90 18 • Fax: 91 849 90 24  
www.gallpe.com • info@gallpe.com

