

“Volando a la velocidad de la Luz (Ultravioleta)”, Parte 2- Puesta a punto de la Librería Espectral VUV "

Published by Alex Hodgson, VUV Analytics on December 6th, 2018.

En espectroscopia el hardware es tan poderoso como el software que lo ejecuta y el software es tan preciso, como la librería que puede usar para comparar los analitos. En la Parte 1 os acordáis que planteamos la pregunta, “¿Se puede analizar el combustible de aviación utilizando GC-VUV?” Con la librería espectral VUV actual, esa respuesta es “no del todo bien” (Figura 1). Así que, en la Parte 2 de nuestra serie “Volando a la velocidad de la Luz (Ultravioleta)”, vamos a encaminarnos por los pasos a dar para dejar a punto la librería para los combustibles Jet fuel.

Algunas advertencias antes de proceder con su construcción. Ya hice referencia con anterioridad a la complejidad del Jet fuel, pero vamos a detallar un par de puntos específicos. Primero, típicamente las olefinas no están presentes en este tipo de combustible para aviones. Sin embargo, sus espectros de absorbancia tienen respuesta tanto en la región de los saturados (125-160 nm) como en la de los aromáticos (170-200 nm). Por lo tanto, cualquier valor de olefina reportado es probable que sea una coelución de saturados y aromáticos.

Podemos mitigar esto hasta cierto punto ampliando los espectros de librería de saturados y aromáticos; continuaré con ello en mi siguiente punto.

A medida que llegamos a números de carbono más altos, es casi imposible clasificar los saturados por varias razones. Primero, el número de isómeros aumenta dramáticamente al aumentar el número de carbono (Tabla 1).

Esto se complica aún más por el hecho de que, al aumentar el número de carbono, los compuestos pueden tener cualquier combinación de iso-parafina, olefina, nafteno y restos de aromáticos, lo que puede enturbiar realmente el espectro de absorbancia y hacer que un analito se vea como dos o tres.

Por último, a un mayor número de carbonos (más o menos por encima de C10) los espectros de absorbancia de isoparafinas y naftenos son demasiado similares para diferenciarse en una muestra compleja.

Carbon #	Possible P/I Isomers
9	35
12	355
15	4347
18	60523

Tabla 1. ¡El número posible de isómeros de parafina (P) e iso-parafina (I) aumenta en un orden de magnitud cada 3 carbonos!

Con todo lo que estamos diciendo, aún igualamos tanto a ASTM D1319 como D1840 en términos del tipo de datos reportados. Los saturados, mono-aromáticos y di-aromáticos son espectralmente distintos, y realmente no deberíamos estar viendo olefinas en combustibles terminados de Jet fuel.

El factor limitante es el espectro de librería disponible para coincidir adecuadamente. La librería actual VUV PIONA sólo está construida para gasolinas que terminan en C12. Por lo tanto, tendremos que trabajar para ampliarla a los espectros de saturados, aromáticos y di-aromáticos a un número de carbono apropiado.

Los saturados han sido los más fáciles de ampliar precisamente por su dificultad en diferenciarlos en números de carbono más altos: los espectros para una iso-parafina C11, un nafteno C13 y una iso-parafina C15 son esencialmente los mismos. Para cada rango de índice de retención (RI) que comienza en 1200 (usamos un rango predeterminado de RI 25 en nuestro software *VUV Analyze*), se fueron agregando los espectros representativos de saturados de mayor carbono cada 5 RI, hasta un RI de 1900.

Las diferencias en los factores de respuesta y las densidades se vuelven insignificantes más allá de C11 o C12, por lo que esto nos da una aproximación bastante precisa para cualquiera de los saturados de carbono más altos.

Para los aromáticos, se requirió un poco más de preparación de la muestra, ya que la λ_{max} es más difícil de predecir para los aromáticos con varias cadenas laterales alifáticas. Se fraccionó una muestra de Jet fuel en sus componentes saturados y aromáticos utilizando un cartucho *Restek Resprep EPH Fractionation SPE*.

La porción aromática se analizó en condiciones de análisis ASTM D8071 (con la temperatura máxima del horno elevada a 235°C), y se agregaron tantos espectros limpios cómo fue posible a la librería con los valores de RI correspondientes.

Finalmente, para los di-aromáticos empleamos la ayuda de la espectrometría de masas. Analizando la fracción de aromáticos del Jet fuel en condiciones D8071 y extrayendo cromatogramas de iones, pudimos identificar picos para todos los di-aromáticos y marcar sus RI. Volviendo a la fracción aromática analizada en VUV, encontramos los picos correspondientes y agregamos la mayor cantidad posible de espectros limpios para los naftalenos C2-C5. ¡Y voilà! ¡Ya tenemos una librería para el rango de Jet fuel!

Ahora que la librería espectral ya puede comparar el rango completo del Jet fuel (Figura 2), podemos analizar algunas muestras reales. Y eso es exactamente lo que hicimos, os lo enseñaremos mañana en la tercera parte 3 de ¡Volando a la velocidad de la Luz (Ultravioleta)!

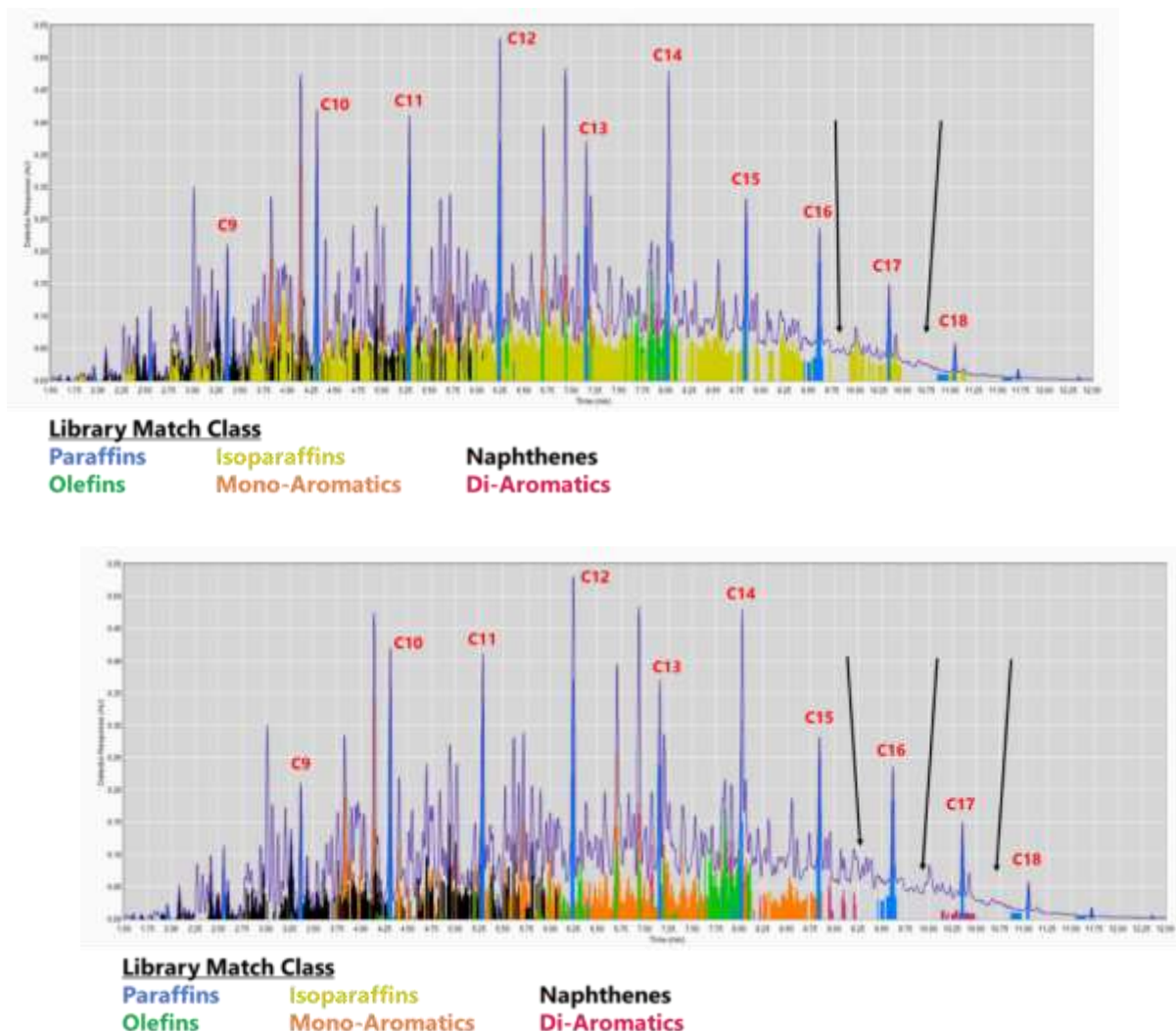
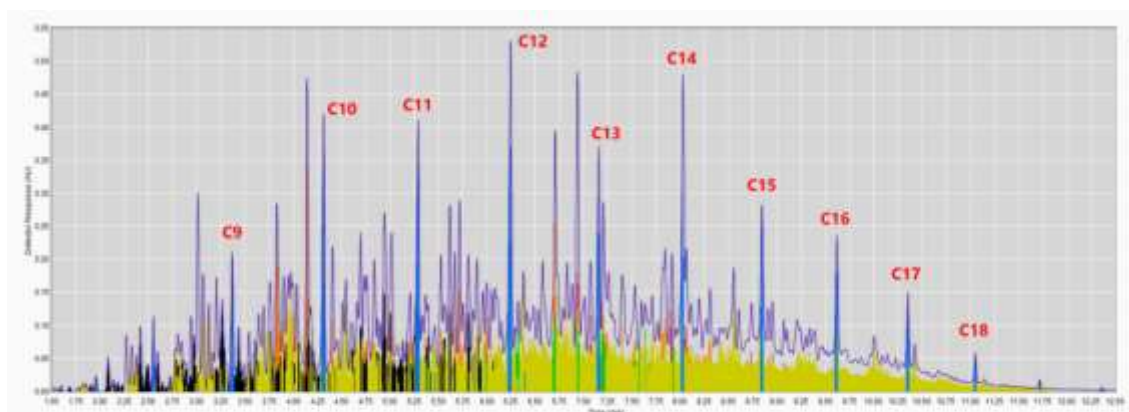


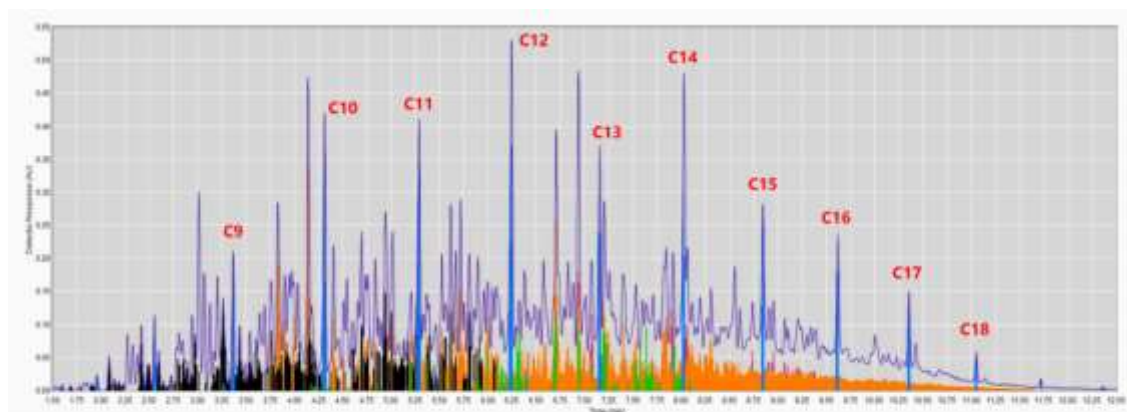
Figura 1. Cromatograma GC-VUV de jet fuel. Los espacios sin colores (flechas negras) indican una falta de espectros de absorbanza en la librería (arriba), lo que lleva a un informe insuficiente, especialmente para saturados y mono-aromáticos. Esto es aún más evidente cuando se elimina el filtro de isoparafinas (abajo). El porcentaje de área rechazada para este análisis es de un 7,75%.

INFORMACIÓN PUBLICADA EN WWW.VUVANALYTICS.COM
 TRADUCIDA POR GALLPE-AC / DISTRIBUIDOR VUV ANALYTICS EN ESPAÑA



Library Match Class

Paraffins Isoparaffins Naphthenes
 Olefins Mono-Aromatics Di-Aromatics



Library Match Class

Paraffins Isoparaffins Naphthenes
 Olefins Mono-Aromatics Di-Aromatics

Figura 2. Cromatograma GC-VUV de jet fuel. Las isoparafinas en la librería se ampliaron a un RI de 1900 (arriba). Los mono-, di- y tri-aromáticos también se ampliaron (abajo; iso-parafinas no representadas gráficamente). ¡El porcentaje de área rechazada disminuyó a 0,39%!

INFORMACIÓN PUBLICADA EN WWW.VUVANALYTICS.COM
TRADUCIDA POR GALLPE-AC / DISTRIBUIDOR VUV ANALYTICS EN ESPAÑA

PARA MÁS INFORMACIÓN, POR FAVOR CONTACTE CON NOSTROS

Teléfono: +34 91 849 90 18
e mail: info@gallpe.com
Soporte: <https://soportegallpe.zendesk.com>
web: www.gallpe.com

Redes Sociales

