

“Controle la presencia de “Dienos” en sus combustibles con VUV”

Parte 3- No siempre puedes obtener lo que quieres

Published by Alex Hodgson, VUV Analytics on February 11, 2019.

Como se mencionó al final de la Parte 1, uno de los métodos más prometedores para reemplazar el UOP-326 para la determinación de diolefinas conjugadas (CDO) en combustibles, proviene de un trabajo reciente realizado por la gente de ExxonMobil, que utiliza una reacción similar de Diels-Alder aunque con dienófilos más selectivos: 4-metil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (MTAD) y 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona (PTAD) (Figura 1). La reacción de derivatización generalmente se da en segundos a temperatura ambiente y no tiene los mismos problemas con los alcoholes y los tioles que con el anhídrido maleico (aunque descubrimos que la reacción puede estar incompleta para las diolefinas estéricamente obstaculizadas como la 2,5-dimetil-2,4-hexadieno). La adición de estas moléculas TAD más voluminosas (113-175 Da) a las CDO más ligeras (68-108 Da para C5-C8) permite una buena separación cromatográfica de la matriz rango gasolina a mientras sea apta para GC. El método se empareja bien con la espectrometría de masas (MS), los fragmentos de masa del aducto son distintos para cada dieno parental y con la detección de quimioluminiscencia de nitrógeno (NCD), ya que el resto de triazolona da una fuerte señal de nitrógeno. Veamos si este método de derivatización funcionaría con GC-VUV.

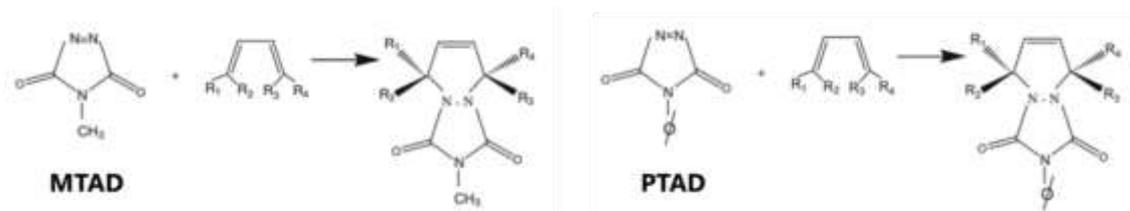


Figura 1. Esquema de la reacción Diels-Alder de MTAD y PTAD con un dieno. Observe cómo el dieno se convierte en un monoeno en el aducto, lo que cambiará el perfil espectral VUV.

Para convertir esta aplicación a GC-VUV, fue necesario hacer un par de consideraciones. Primero, decidimos usar PTAD sobre MTAD porque sabemos que generalmente los aromáticos tienen una absorbancia de VUV mucho mejor que los alifáticos, lo que nos permitiría detectar niveles más bajos de aductos de PTAD; También nos interesó el aspecto espectral de los aductos de PTAD, ya que el PTAD contiene algunos heteroátomos sobre el grupo fenilo.

En segundo lugar, se requería una configuración de hardware diferente a la que usamos normalmente para ASTM D8071, nuestro método PIONA de gasolina. En el GC, utilizamos una columna Restek Rxi-5ms de 15m en lugar de la Rxi-1ms de 30m, un flujo más alto (4ml/min de helio) y un perfil de temperatura del horno GC que aumentara rápidamente (25 °C/min) a 300°C para mantener el tiempo de análisis relativamente corto (11,5 minutos) y empujar la matriz lo más rápido posible, mientras se obtiene la separación para los aductos de PTAD (Figura 2). Para el detector VGA, cambiamos a un VGA-101 porque 1) la línea de transferencia y la celda de flujo pueden calentarse a 350°C (el máximo del VGA-100 es de 275 °C, que está por debajo de nuestra temperatura final del horno GC), y 2) el rango de adquisición se extiende a 430nm, lo que capturará cualquier característica espectral potencial de alta longitud de onda de estos aductos CDO-PTAD. Resultó no ser el caso ya que los espectros de los aductos parecen estar dominados principalmente por el grupo fenilo del PTAD alrededor de 190nm (Figura 3).

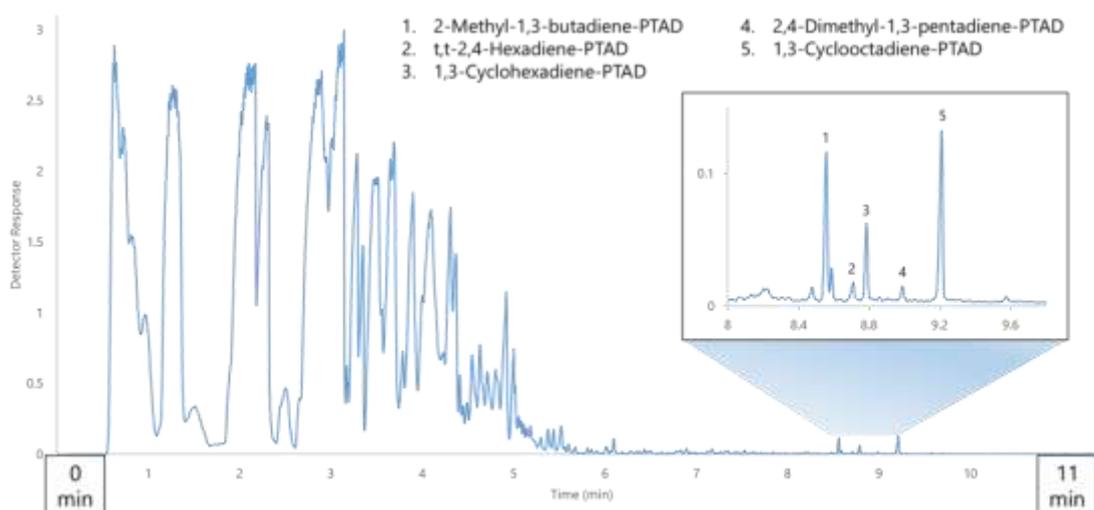


Figura 2. Con este método de GC-VUV, empujamos los hidrocarburos lo más rápido posible, casi tratándolos como "solvente", mientras después eluyen los aductos CDO-PTAD. Esta muestra era una gasolina dopada con 500ng / μ L de diolefinas conjugadas totales, derivatizadas con 50 μ g de PTAD.

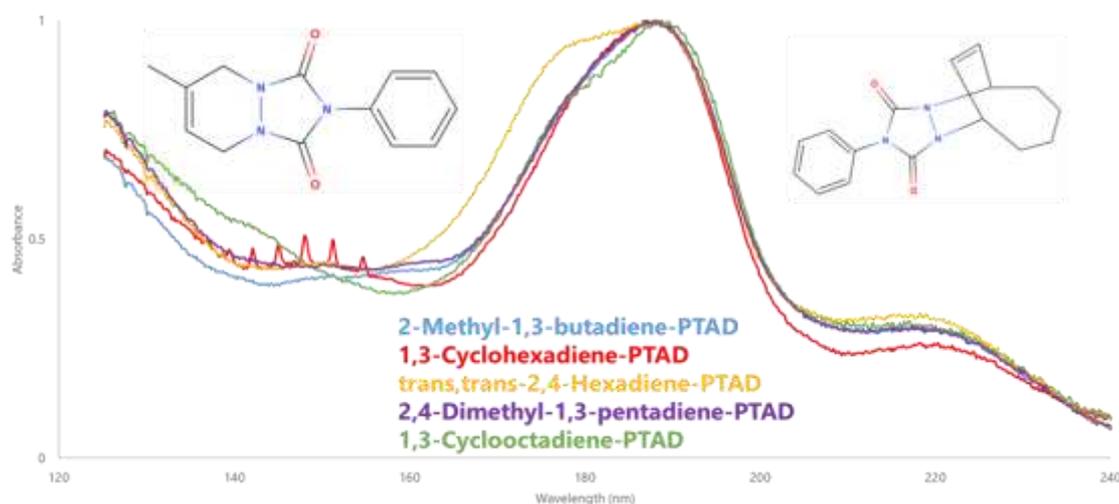


Figura 3. Observando la estructura molecular de los aductos (arriba a la izquierda: 2-metil-1,3-butadieno-PTAD; arriba a la derecha: 1,3-ciclooctadieno-PTAD), los espectros de absorbancia del aducto no son tan ricos como se anticipó más allá de 240nm (no se muestra), aparentemente dominado por el grupo fenilo de PTAD. Todavía produjeron una fuerte absorbancia gracias al anillo de benceno.

En general los aductos mostraron una fuerte absorbancia y, combinados con ellos, eluyen en un área limpia del cromatograma, permitiendo otro orden de magnitud para la detección, hasta 10ppm en comparación con 100-500 ppm de la Parte 2 (Figura 4). Probablemente os estéis preguntando cuáles son algunos de esos picos sin etiqueta en la Figura 4; Bueno, nosotros también. Uno de los problemas con que nos encontramos fue saber qué especies de CDO estarían presentes: si no hubiésemos trabajado de antemano para analizar patrones de aductos individuales y almacenar sus espectros, no podríamos identificar ninguno de los picos. Para algunos esto puede no ser un problema, pero no sería lo mejor para combustibles no caracterizados.

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

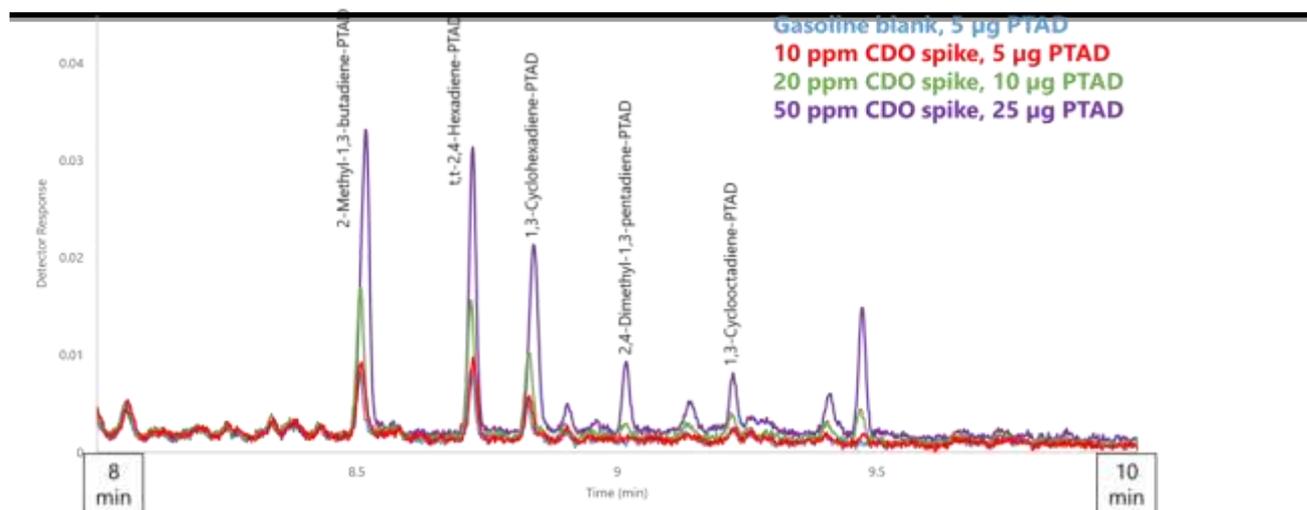


Figura 4. Al agregar un grupo fenilo fuertemente absorbente a cada CDO y eluir las CDO derivatizadas en un área limpia del cromatograma, el límite de detección inferior se redujo del rango de 100-500 ppm (ASTM D8071) a 10-20 ppm. El límite de detección para el método PTAD podría reducirse aún más con un mayor volumen de muestra inyectada.

El segundo problema es que no todos los picos son aductos de CDO-PTAD. Se sabe que el PTAD (así como el MTAD) se polimeriza en concentraciones suficientemente altas, por lo que necesita suficiente PTAD para reaccionar completamente con todas las CDO presentes en la muestra, pero no tanto como para que reaccione consigo mismo. La autopolimerización del PTAD causó grandes interferencias en la cromatografía (Figura 5). Esto nos lleva al siguiente punto: no solo es necesario saber qué especies de CDO están presentes, sino que se debe saber la concentración total aproximada de CDO antes de derivatizar (a menos que desee dopar múltiples veces en diferentes concentraciones, lo que me parece bastante ineficiente). De nuevo, esto puede no ser un problema si está comprobando una muestra bien caracterizada, pero para un trabajo exploratorio sería extremadamente difícil.

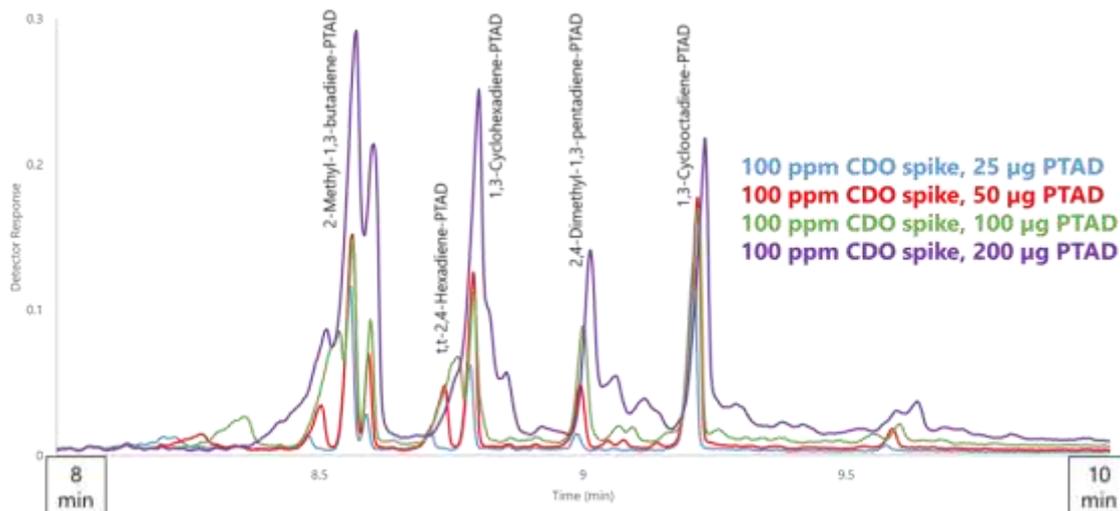


Figura 5. Una gran limitación del método de derivatización es la necesidad de conocer la concentración aproximada de diolefinas conjugadas antes de la derivatización, ya que agregar muy poca PTAD dará lugar a una derivatización incompleta, mientras que agregar demasiada causará la polimerización de la PTAD, que interfiere en la cromatografía. Ambos extremos llevan a una baja precisión del método.

Si bien es un experimento interesante para realizarlo con GC-VUV, quizás este método de derivatización deba seguir siendo una aplicación MS o NCD. Mientras tanto, nos apegaremos a nuestra fuerza de identificación y cuantificación de las CDO utilizando el método D8071 probado y veraz.

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

