



Determinazione degli aromatici nel Jet Fuel: metodo EN 12916 e IP 391 basato su HPLC

Introduzione

Il metodo analitico ASTM D1319 è indicato nelle specifiche dei carburanti per turbojet (ASTM D1655) quale riferimento per la determinazione del contenuto dei composti aromatici nel Jet Fuel con l'utilizzo di una tecnica ad adsorbimento con indicatore fluorescente.

La recente non disponibilità dello specifico indicatore fluorescente utilizzato nel metodo ASTM D1319 e nel metodo EN 15553 per la determinazione delle classi di idrocarburi (FIA), ha reso necessaria l'applicazione del metodo equivalente EN 12916 e IP 391.

La soluzione strumentale realizzata per soddisfare i requisiti del metodo equivalente, è completa, robusta e affidabile, si basa sulla consolidata linea HPLC modello I260 Infinity II di Agilent Technologies, si compone di una serie di colonne Zorbax e di un kit di standard per la corretta messa in servizio e validazione del metodo.



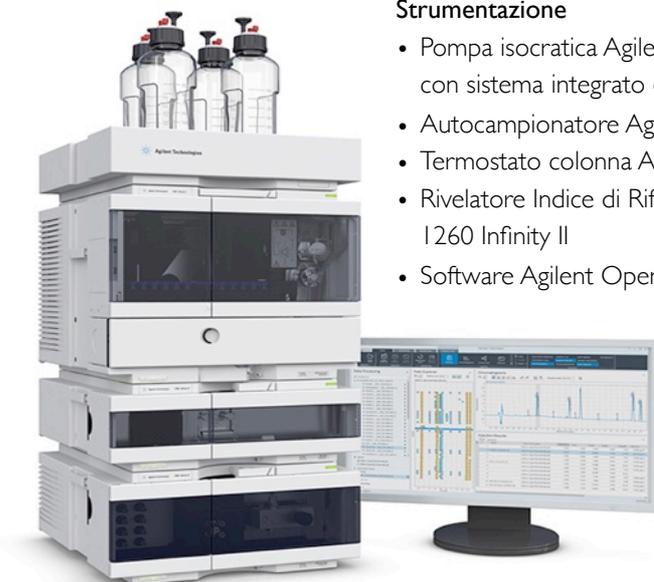
Metodo EN 12916 e IP 391

Il metodo analitico alternativo al ASTM D1319 è indicato nella norma EN 12916:2006 (IP391/07) e vede l'utilizzo della tecnica della cromatografia liquida (HPLC) con rivelatore ad indice di rifrazione (RID).

Il metodo EN 12916:2006 (IP391/07) è **adatto all'analisi dei composti aromatici e non-aromatici in diesel fuel e nelle frazioni idrocarburiche nel range da 150°C sino 400°C.**

Le due classi di idrocarburi, aromatici e non-aromatici, vengono separati utilizzando una fase liquida di n-eptano e una combinazione di colonne in serie che conferiscono lieve interazione verso i composti non-aromatici e pronunciata affinità per i composti aromatici.

La presenza di composti ossigenati derivanti dai biocarburanti, quali gli esteri metilici degli acidi grassi (FAME), è stata considerata nell'ultima versione del metodo e viene separata e identificata senza nessuna interferenza dal presente assetto analitico.



Strumentazione

- Pompa isocratica Agilent I260 Infinity II con sistema integrato di degassaggio
- Autocampionatore Agilent I260 Infinity II
- Termostato colonna Agilent I260 Infinity II
- Rivelatore Indice di Rifrazione Agilent I260 Infinity II
- Software Agilent Open Lab Chemstation

Colonne:

Colonne Zorbax NH2 e Zorbax SB-CN in serie
Fittings e guard column Zorbax per alta efficienza

Reagenti:

Fase mobile: Eptano HPLC grade

Standard:

Standard per la verifica delle performance delle colonne.
Standard per la calibrazione a 4 livelli.

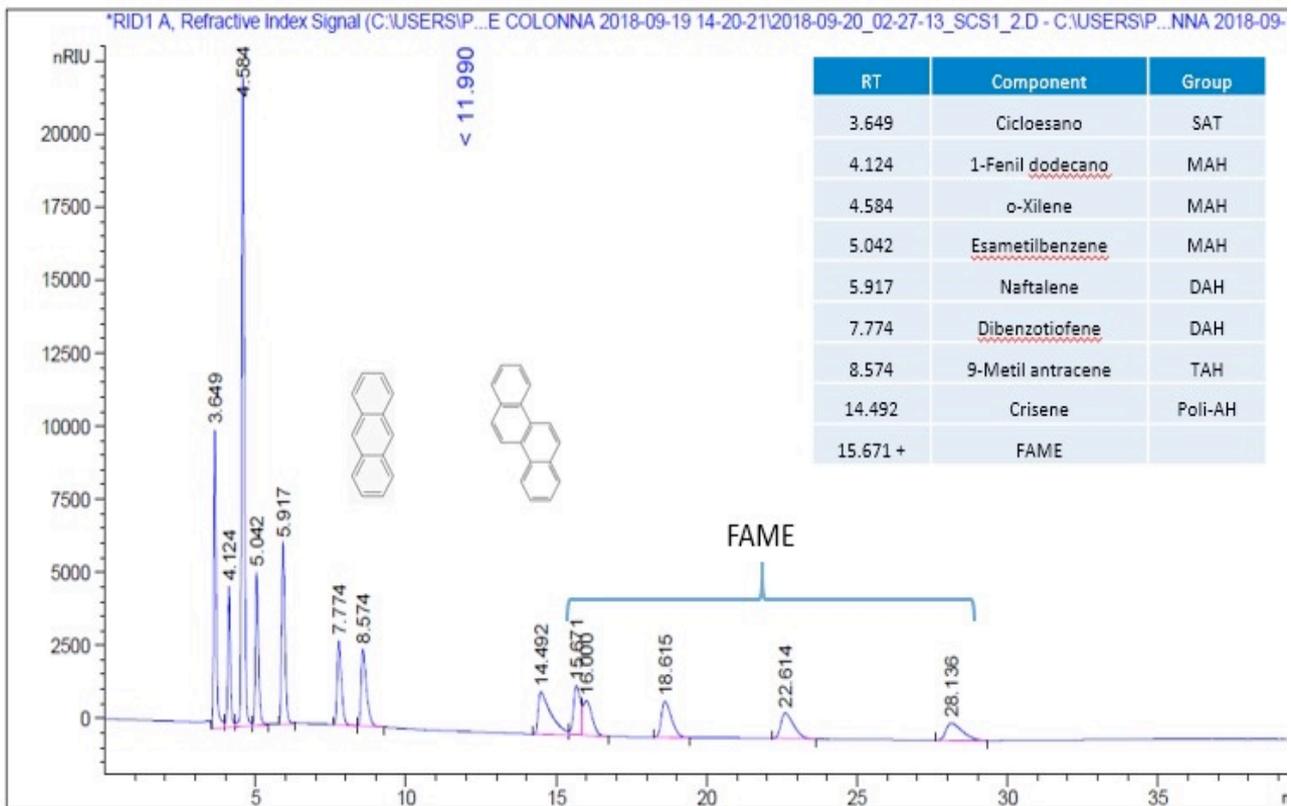
Attivazione e controllo selettività delle colonne Zorbax

Sono state scelte colonne Zorbax® per eseguire la separazione delle classi di idrocarburi nel modo più robusto ed efficiente possibile. Le particelle sferiche ZORBAX® sono prodotte da microsferi uniformi di silice colloidale e agglutinate in un processo di polimerizzazione brevettato da Du Pont. Il polimero organico viene poi rimosso per produrre particelle di silice meccanicamente stabili.

Prima della analisi le colonne vengono sottoposte a procedura di pre-condizionamento che consiste nell'iniezione di una sequenza di campioni e bianchi con eptano.

La verifica della raggiunta selettività viene svolta con l'analisi di un campione standard contenente dei marcatori saturi ed aromatici, e vengono definiti i range dei tempi di ritenzione per ciascuna classe di idrocarburi (saturi, mono-aromatici, di-aromatici, tri-aromatici e poli-aromatici).

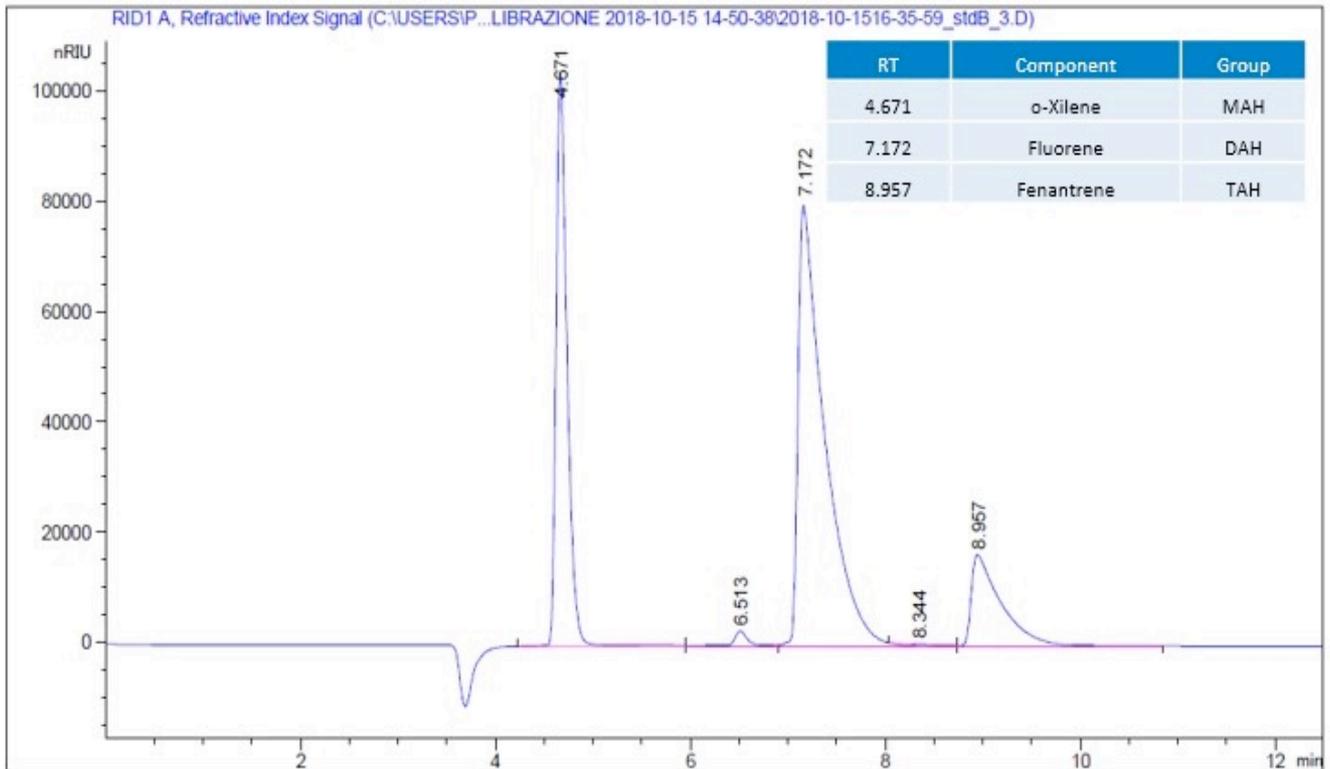
Altro parametro importante da valutare è la capacità delle colonne di separare chiaramente la zona dei tri+aromatici con quella dei FAME presenti nei biodiesel, il criterio di accettabilità è soddisfatto quando questi ultimi eluiscono dopo il picco del crisene.



Analisi di valutazione delle performance separative delle colonne:
separazione del Crisene RT=14.492 min e dei FAME (RT da 15 min a 35 min)

Calibrazione

La calibrazione viene eseguita con l'analisi di quattro soluzioni standard contenenti Xylene, Fluorene e Fenantrene a concentrazioni differenti. I valori delle Aree dei picchi e le relative concentrazioni in mg/100 mL vengono messe in grafico e calcolata la linearità che deve essere superiore a 0.999.



Esempio di cromatogramma di una soluzione standard dei tre componenti rappresentanti le classi di aromatici

| RT | Lvl | Amount g/100 mL | Area | RT | Group |
|--------|-----|-----------------|----------|----------|-------|
| 4.475 | 1 | 0,0502 | 6.55E+04 | 7.66E-07 | MAH |
| | 2 | 0,251 | 2.28E+05 | 1.09E-06 | |
| | 3 | 1,0 | 8.32E+05 | 1.20E-06 | |
| | 4 | 4,0 | 3.23E+06 | 1.24E-06 | |
| RT | Lvl | Amount g/100 mL | Area | RT | Group |
| 6.574 | 1 | 0,02 | 3.03E+04 | 6.58E-07 | DHA |
| | 2 | 0,25 | 3.85E+05 | 6.50E-07 | |
| | 3 | 1,0 | 1.53E+05 | 6.50E-07 | |
| | 4 | 2,0 | 3.06E+06 | 6.53E-07 | |
| RT | Lvl | Amount g/100 mL | Area | RT | Group |
| 10.269 | 1 | 0,01 | 2.12E+04 | 4.70E-07 | T+HA |
| | 2 | 0,0501 | 9.37E+04 | 5.34E-07 | |
| | 3 | 0,2 | 3.54E+05 | 5.64E-07 | |
| | 4 | 0,401 | 7.06E+06 | 5.67E-07 | |

Tabella con i risultati delle risposte strumentali riferiti ai quattro livelli di concentrazione degli standard

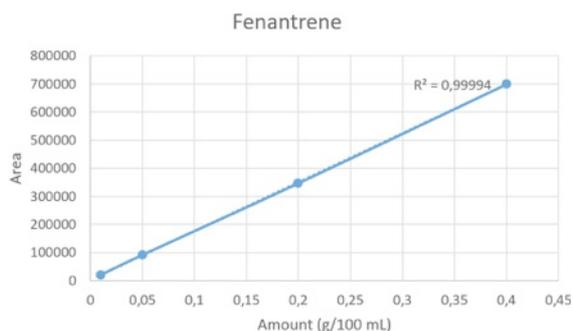
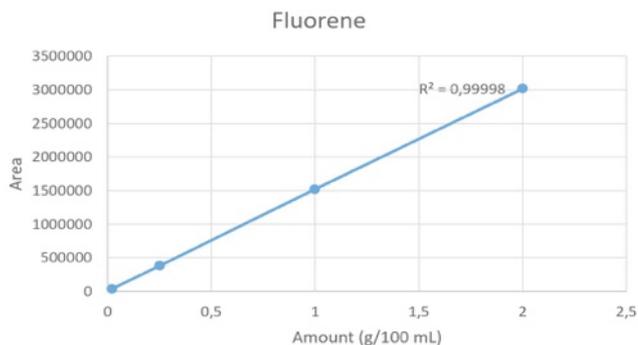
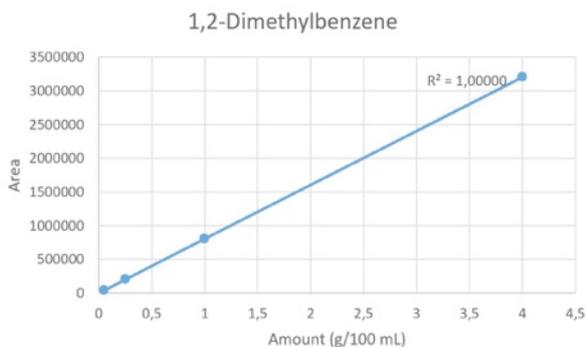
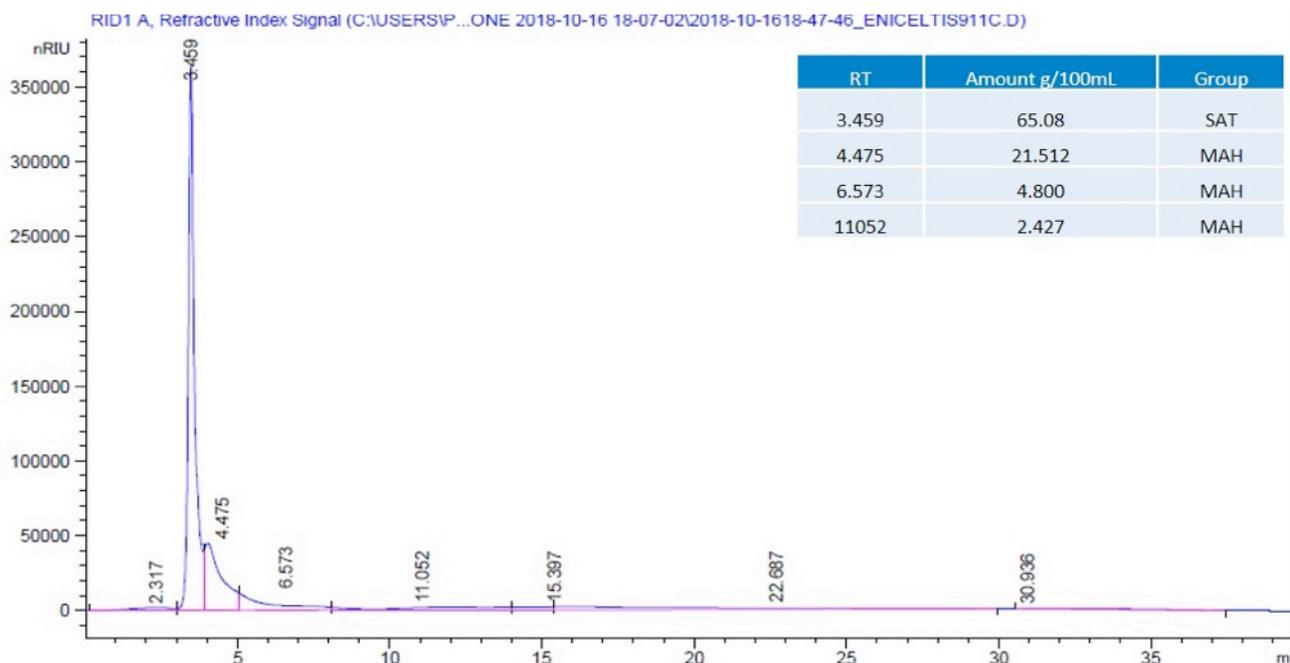


Tabella con i risultati delle risposte strumentali riferiti ai quattro livelli di concentrazione degli standard



Conclusioni

La procedura analitica applicata risulta conforme ai metodi EN 12916:2006 e IP391/07.

La scelta delle colonne Zorbax e il loro pre-condizionamento è fondamentale per una selettività che assicura la corretta valutazione di tutte le classi di aromatici ed evita l'interferenza dei composti FAME presenti nei biodiesel. Questa procedura semplifica la strumentazione evitando la valvola di backflush necessaria in altri assetti analitici.