



تشخیص آلرژن های غذایی نظیر گلوتن با استفاده از روش واکنش زنجیره ای پلیمرز در زمان واقعی

تقویت شبکه آزمایشگاهی با تقویت روابط و همکاری آزمایشگاهها در استانها

بهره‌مندی مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی از اعتبار مالیاتی



مدیریت کارایی دارایی‌های آزمایشگاه



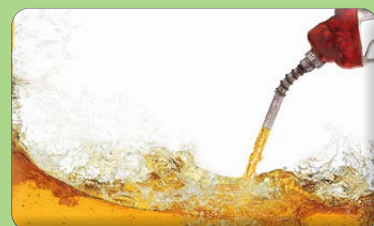
تخمین عمر باقیمانده لوله‌های فولادی به کار گرفته شده در صنایع پالایشگاهی



بررسی و شبیه‌سازی آنالیز تخریب زانویی ۹۰ درجه



معرفی دستگاه طیف‌سنج جرمی نسبت ایزوتوپی و کاربرد ایزوتوپ‌های پایدار در ردیابی و کنترل اصالت مواد غذایی



تعیین مقدار کمی ترکیبات هیدروکربن مایع: مقایسه بین کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی فرابنفش خلاء و کروماتوگرافی گازی دو بعدی

مترجم

فرشاد جعفری^۱

۱. کارشناس آزمایشگاه شرکت فنی مهندسی و
آزمایشگاهی پارس لیان اروند شعبه تهران

farshadjafary1269@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۲۰

تعیین مقدار کمی ترکیبات هیدروکربن مایع:

مقایسه بین کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی فرابنفش خلاء و کروماتوگرافی گازی دو بعدی

واژه‌های کلیدی

GC-VUV, PIONA, تجزیه و تحلیل دقیق هیدروکربن،
GCxGC, جریان هیدروکربن مایع

چکیده

تجزیه و تحلیل هیدروکربن‌ها در صنعت نفت و گاز مهم است، زیرا ترکیبات آنها تأثیر زیادی بر عملکرد صنایع دارد. ترکیبات هیدروکربنی در یک نمونه متفاوت است و به همین دلیل، انتخاب روش‌های آنالیزی را چالش برانگیز می‌کند. روش‌های سنتی برای ارزیابی جریان‌های هیدروکربن مایع شامل تجزیه و تحلیل جزئیات هیدروکربن‌ها^۱ است. با این حال، روش‌های غیر سنتی، مانند کروماتوگرافی گازی جامع^۲، نیز در صنایع شیمیایی، از جمله صنایع دارویی و نفت و گاز استفاده می‌شود. این تحقیق به جزئیات مقایسه بین DHA و GCxGC در مقایسه با دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی فرابنفش خلاء^۳ که اخیراً معرفی شده است، می‌پردازد. هیدروکربن‌های مایع متعددی با هم ترکیب شدند تا یک ماتریس مرکب و گسترده از نظر ترکیب ایجاد کنند. نتایج پارافین، ایزوپارافین، اولفین، نفتن و آروماتیک^۴ برای هر سه روش ارائه شده است. همه این روش‌ها انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۱/۳ درصد را برای پنج تزریق در روز و به مدت سه روز به دست آورده‌اند. منحنی‌های استاندارد برای تعیین کمیت ترکیبات خاص در یک هیدروکربن مایع استفاده شد و این نتایج با روش‌های کمی‌سازی (تعیین خاصیت) کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی فرابنفش خلاء پی‌یونا و DHA مقایسه شد.

در صنعت نفت و گاز، جریان‌های هیدروکربنی با پالایش و تاسیسات کراکینگ بخار برای تولید محصولات با ارزش افزوده بالاتر به کار می‌روند. ترکیب این جریان‌ها از ورودی به خروجی سامانه به‌طور قابل توجهی متفاوت است. به‌عنوان مثال، جریان‌های هیدروکربنی در کارخانه اولفین‌ها می‌توانند به‌طور عمده، از جریان‌های پارافینی تا جریان‌های آروماتیک غنی شده با دی‌ان‌های مزدوج شده متفاوت باشند. مدل‌سازی فیزیکی و خواص شیمیایی این جریان‌ها و شبیه‌سازی فرآیند نیازمند اطلاعات دقیق برای ترکیبات جریان است.

روش‌های گذشته (قدیمی، سنتی) برای تجزیه و تحلیل جریان‌های هیدروکربن مایع، بر جداسازی‌های کروماتوگرافی گازی^۵ تمرکز دارند و شامل آنالیز PIONA (پارافین، ایزوپارافین، اولفین، نفتن و آروماتیک)، تجزیه و تحلیل هیدروکربن تفصیلی می‌شود که از هر دو، به‌عنوان روش‌های انجمن آزمایش و مواد آمریکا^۶ یاد شده‌است و مشخصه‌های دقیق را با نوع ترکیب (PIONA) و عدد کربن ارائه می‌دهند. تحلیل گر PIONA از یک رویکرد چند بعدی شامل یک سری درجه در ترکیب با چندین شیر و ستون استفاده می‌کند که تقسیم‌بندی را مطابق با دسته شیمیایی و به دنبال آن، جداسازی براساس تعداد کربن در یک تزریق واحد ارائه می‌دهد. تجزیه و تحلیل PIONA محدود به نمونه‌هایی است که از نظر تعداد کربن تا C₁₁ می‌رسند، و آنالیز را فقط به جریان‌های هیدروکربنی سبک محدود می‌کند.

تجزیه و تحلیل DHA از یک رویکرد یک بُعدی با استفاده از یک ستون طولانی برای به‌دست آوردن فاصله بین یون‌ها با وضوح بالا و با استفاده از تشخیص یونیزاسیون شعله^۷ استفاده می‌کند. FID یک آشکارساز حساس به جرم است که کمیت قابل اعتمادی را برای انواع مختلف گروه‌های هیدروکربنی فراهم می‌کند که با شناسایی براساس استانداردها، تجزیه و تحلیل می‌کند؛ زیرا هیچ اطلاعات کیفی را نمی‌توان از FID به‌دست آورد. سایر محدودیت‌های DHA شامل زمان آنالیز بیش از ۲ ساعت در هر تزریق و کمبود ظرفیت پیک در ترکیب با آشکارساز FID است که در آن، همپوشانی حاصل در کروماتوگرافی، از تعیین کمیت دقیق بالای C_۹ برای جریان‌های هیدروکربنی سنگین‌تر و پیچیده‌تر جلوگیری می‌کند.

GC همراه با طیف‌سنجی جرمی^۸ نیز گزینه‌ای برای تجزیه و تحلیل جریان‌های هیدروکربن مایع است. MS یک آشکارساز حساس به جرم است که برای همه ترکیبات، مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما می‌تواند با نظارت بر یون انتخابی^۹ نیز کاربرد داشته باشد. اطلاعات کیفی با شناسایی براساس طیف‌های جرمی به‌دست آمده، حاصل می‌شوند در حالی که کمی‌سازی با استفاده از حالت سیم‌کارت (فقط یون مورد نظر را مشاهده می‌کند) یا از طریق نرم‌افزار دکانولوشن^{۱۰} امکان‌پذیر است.

محدودیت‌هایی برای کروماتوگرافی گازی همراه با طیف‌سنجی جرمی وجود دارد که شامل تجزیه و تحلیل ترکیبات ناپایدار و با وزن مولکولی کم و نیز مشکلاتی در تمایز بین بسیاری از ایزومرهای موجود در هیدروکربن‌های مایع است. افزایش ظرفیت پیک و قابلیت تفکیک GCxGC در مقایسه با جداسازی GC یک بُعدی، این روش را به روشی جذاب برای صنعت پتروشیمی تبدیل کرده است. GCxGC برای ارائه جداسازی نوع گروه در ترکیبات با تشخیص FID و MS برای کاربردهای مختلف در صنعت پتروشیمی، از جمله نفت‌های سنگین، دیزل، گازوئیل، نفت دریایی و بنزین استفاده شده‌است. با افزایش جداسازی ارائه شده توسط GCxGC، همچنان همان محدودیت‌های آشکارساز ذکر شده در بالا برای جداسازی‌های یک بُعدی با جداسازی‌های دو بُعدی وجود دارد (به‌عنوان مثال، FID اطلاعات کیفی ارائه نمی‌کند و MS در تمایز بین ایزومرها با مشکل مواجه است). علاوه بر این، هزینه بالا و ماهیت پیچیده ابزار دقیق GCxGC و تفسیر داده‌ها، اجرای چنین روشی را در یک محیط معمولی، دشوار تا غیرممکن می‌کند.

اخیراً یک آشکارساز جدید خلاء فرابنفش^{۱۱} برای GC معرفی شده‌است که این محدودیت‌ها را برطرف می‌کند. اسپکتروفتومتر رومیزی VUV یک آشکارساز حساس به غلظت است که جذب فاز گاز را بین ۱۲۵ تا ۲۴۰ نانومتر از گونه‌های عودت داده شده از ستون GC را اندازه‌گیری می‌کند.

در این محدوده طول موج، به‌طور تقریبی، تمام ترکیبات شیمیایی طیف‌های منحصر به فردی را جذب می‌کنند و به دلیل انتقال الکترونیکی انرژی بالا سیگما \rightarrow سیگما*، $n \rightarrow$ سیگما*، $\pi \rightarrow$ سیگما* و $n \rightarrow \pi^*$ امکان‌پذیر است.

بررسی اخیر توسط سانتوس و شوگ یک نمای کلی عالی از تمام آشکارسازهای مختلف قابل جفت شدن با GC ارائه می‌دهد که شامل آشکارسازهای VUV، FID و MS است که در اینجا مورد بحث قرار گرفته است. GC یک و دو بُعدی همراه با تشخیص (VUV) GC-VUV برای طیف گسترده‌ای از کاربردها، از جمله گازهای دائمی، تجزیه و تحلیل نفس انسان، آفت‌کش‌ها، اسیدهای چرب و متیل استرهای اسید چرب در روغن‌های غذایی و بیودیزل، ترپن‌ها^{۱۲}، بی‌فنیل‌های پلی‌کلره^{۱۳} و هیدروکربن‌ها در نمونه‌های سوخت قابل استفاده است.

یکی دیگر از جنبه‌های امیدوار کننده GC-VUV برای تجزیه و تحلیل جریان‌های هیدروکربن مایع، که VUV اطلاعات کمی و کیفی را ارائه می‌دهد شامل شناسایی از طریق طیف جذب منحصر به فرد در ترکیب با کتابخانه طیفی و کمی‌سازی (تعیین خاصیت) شبه مطلق و همچنین دکانولوشن بازه زمانی، که داده‌های PIONA و DHA مانند را ارائه می‌دهد.

این گزارش مقایسه بین GC-VUV با DHA و GCxGC-FID را برای تجزیه و تحلیل جریان‌های هیدروکربن مایع توصیف می‌کند. دقت و صحت سه روش تحلیلی، مورد ارزیابی قرار گرفت و بررسی نتایج و مشکلات احتمالی شرح داده خواهد شد.

● مواد و روش‌ها

● مواد

چندین هیدروکربن مایع از یک کارخانه کراکینگ بخار برای این کار مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت، یک نمونه تقطیر سبک (جریان (۱))، یک جریان هیدروکربنی مایع سنگین تر (جریان (۲)) و مخلوطی از چند نمونه (جریان (۳)). یک مطالعه توسط اسپایکینگ^{۱۴} با استفاده از استانداردهای تحلیلی خریداری شده از هلند انجام شد؛ استانداردها شامل بنزن و تولوئن بود.

● مواد و روش‌ها

● کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی فرابنفش خلاء

یک دستگاه کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی فرابنفش خلاء مجهز به نمونه‌بردار خودکار، به آشکارساز VUV متصل شد. کنترل ابزار و پردازش داده‌ها با استفاده از OpenLab VUV Vision (V 2.9.4) و بسته نرم‌افزاری PIONA+ (V 1.1.1) انجام شد. ستون مورد استفاده HP-5 (50m x 0/200 mm x 0/50µm) بود. حجم تزریق ۰/۵ میکرولیتر با انژکتور Split/Splitless در دمای ۲۷۵ درجه سانتیگراد و نسبت تقسیم ۱:۱۰۰ بود. از هلیوم به‌عنوان گاز حامل در جریان ثابت ۱/۵ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده شد. دمای خط انتقال و سلول انتقال جریان روی ۲۷۵ درجه سانتیگراد تنظیم شد و گاز سازنده نیتروژن با فشار ثابت ۲۵ psi بود. برنامه آون، ۳۰ درجه سانتیگراد (۴ دقیقه)، افزایش دما با نرخ ۶ درجه سانتیگراد در دقیقه و ماندن در ۱۸۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۶ دقیقه بود که در مجموع در مدت زمان ۳۵ دقیقه انجام می‌شود.

● DHA

ابزار مورد استفاده برای آزمایش‌های DHA براساس ASTM D6729 تنظیم شد. یک دستگاه GC مجهز به نمونه‌بردار خودکار برای اهداف تشخیصی به یک FID متصل شد. کنترل ابزار و پردازش داده‌ها با استفاده از Atlas 8.3 (V.9.00.0.10711) انجام شد. تنظیمات ابزار به شرح زیر بود: از ستون ۱-J&W DB (۱-۲۵۰ mm x ۰/۵ µm) استفاده شد. تزریق ۰/۵ میکرولیتر نمونه با استفاده از ورودی Split/Splitless و با تقسیم ۱:۲۰۰ در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به دستگاه انجام شد. هلیوم به‌عنوان گاز حامل در حالت فشار ثابت در ۴۲۰ psi استفاده شد. برنامه آون، از ۱۵ دقیقه ماندن در دمای صفر درجه سانتیگراد شروع می‌شود؛ سپس با نرخ ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه به ۵۰ درجه سانتیگراد می‌رسد؛ سپس با نرخ ۲ درجه سانتیگراد بر

دقیقه به ۱۳۰ درجه سانتیگراد و بعد از آن، با نرخ ۴ درجه سانتیگراد بر دقیقه به دمای ۲۷۰ درجه سانتیگراد می‌رسد که در مجموع در مدت زمان ۱۴۰ دقیقه اجرا می‌شود.

● GCxGC (GC دو بعدی)

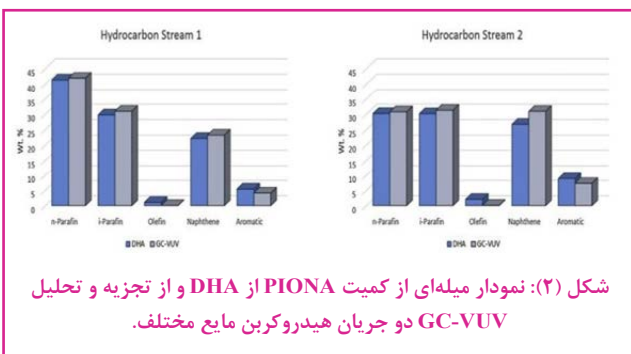
یک دستگاه GC مجهز به نمونه‌بردار خودکار و FID به یک^{۱۵} TOF-MS متصل شد. مدولاسیون پروتوی با استفاده از یک مدولاتور LN2 انجام شد. ستون بعد اول شامل اتصال سریال (۴ m x ۰/۱۸۰ mm x ۰/۱۰ µm) CPSil 13 با (۲۰ m x ۰/۱۸۰ mm x ۰/۳۰ µm) DB-17 یک اتصال از جنس فولاد زنگ‌نزن است. سرعت جریان بعد اول ۰/۷ میلی‌لیتر بر دقیقه، هلیوم در شرایط جریان ثابت و زمان مدولاسیون ۶ ثانیه با یک پالس‌جت داغ ۱ ثانیه‌ای بود. ستون بعد دوم یک (۵۵ DB-17) (۲۰ m x ۰/۱۸۰ mm x ۰/۴۰ µm) بود و در شرایط جریان مشابه ستون بعد اول کار می‌کرد. برنامه آون، ماندن ۱ دقیقه در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد، افزایش دما با نرخ ۳ درجه سانتیگراد در دقیقه تا ۲۶۰ درجه سانتیگراد بود که در مجموع مدت زمان کل، ۸۴ دقیقه می‌شود. ستون بعد دوم در معرض همان برنامه گرم‌کن اما با افسست ۱۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. ستون بعد دوم به یک تقسیم‌کننده ۳ طرفه و شکاف ۳ طرفه به HRTOF-MS و FID متصل شدند که امکان جمع‌آوری هم‌زمان داده‌ها از HRTOF-MS و FID را فراهم می‌کنند. کنترل ابزار و جمع‌آوری داده‌های HRTOF-MS با استفاده از بسته نرم‌افزاری کروماتوگرافی تی‌آف^{۱۶}، (V 1.90.62.0.49093) جمع‌آوری داده‌های FID با استفاده از نرم‌افزار کم‌استیشن^{۱۷} (B.04.03-SP1) و پردازش داده‌های FID با استفاده از نرم‌افزار جی‌سی ایمیج^{۱۸} نسخه ۲/۷ انجام شد. توجه داشته باشید که فقط داده‌های FID در اینجا مورد بحث قرار می‌گیرند، زیرا روش DHA نیز فقط داده‌های FID را ارائه می‌دهد.

● بحث و نتایج آزمایش‌ها

● مقایسه DHA و GC-VUV

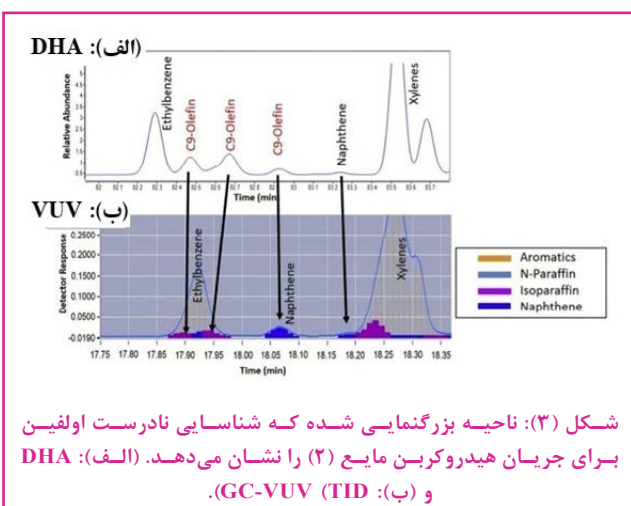
نمونه هیدروکربن مایع (۳)، با هر دو روش DHA و GC-VUV آنالیز شد و همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، پروفایل‌های جداسازی مشابهی بین دو روش به‌دست آمد. با این حال، برخی از تفاوت‌های ظریف در پاسخ‌های پیک نسبی بین کروماتوگرام‌های DHA و GC-VUV مشاهده شد. گونه‌های آروماتیک در کروماتوگرام GC-VUV به‌طور کلی پاسخ نسبی بالاتری نسبت به سایر کلاس‌های ترکیبی در مقایسه با نتایج DHA نشان دادند. این مبحث با استفاده از الکترون‌های π توضیح داده می‌شود که الکترون‌ها با احتمال بیشتری به لایه‌های بالایی

می‌شود، هنگامی که نتایج DHA و GC-VUV برای جریان (۱) (سبک‌تر) مقایسه می‌شوند، نتایج بسیار مشابهی به دست آمد. برعکس، برای جریان (۲) (سنگین‌تر)، تفاوت‌های واضحی بین نتایج DHA و GC-VUV به دست آمد. در نتایج PIONA برای جریان (۲)، DHA، ۲/۰ درصد وزنی اولفین را شناسایی کرد؛ در حالی که، براساس نتایج تیتراسیون برم (داده‌ها نشان داده نشده‌است)، مشخص شد که هیچ اولفینی در این نمونه وجود ندارد. علاوه بر این، DHA ۲/۳ درصد وزنی ماده مجهول را گزارش کرد که در مجموع درصد مجهولات برای جریان (۲) ۴/۳ درصد وزنی بوده که اشتباه شناسایی شده‌است. به منظور درک بهتر این نتایج و توضیح اینکه چرا چنین انحرافات بین دو روش مشاهده شده‌است، مطالعات اسپیکینگ به صورت محدود و با استفاده از نمونه هیدروکربن مایع (۲) انجام شد.



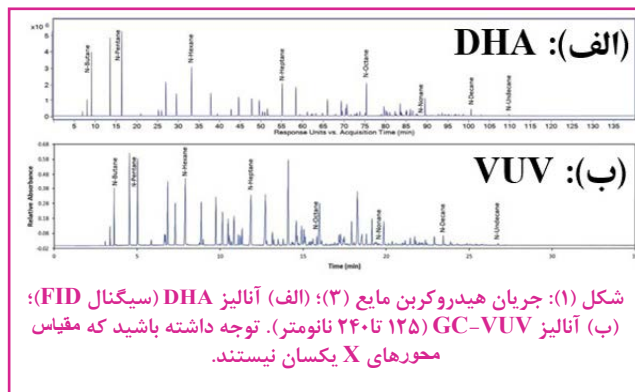
شکل (۲): نمودار میله‌ای از کمیت PIONA از DHA و از تجزیه و تحلیل GC-VUV دو جریان هیدروکربن مایع مختلف.

نمونه‌ای از شناسایی اشتباه اولفین را می‌توان در ناحیه بزرگنمایی شده جداسازی هیدروکربن مایع جریان (۲) در شکل (۳) مشاهده کرد که شامل فضای جداسازی در داده‌های DHA و داده‌های GC-VUV است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای ترکیبات شسته شده بین اتیل بنزن و زایلن‌ها، سه C9-اولفین توسط DHA شناسایی شدند. با این حال، براساس طیف جذب UV، این ترکیبات در واقع ترکیبی از ایزوپارافین‌ها و نفتین‌ها بودند.



شکل (۳): ناحیه بزرگنمایی شده که شناسایی نادرست اولفین برای جریان هیدروکربن مایع (۲) را نشان می‌دهد. (الف): DHA و (ب): GC-VUV (TID).

منتقل شوند و گونه‌های آروماتیک را به حساس‌ترین نوع آشکارساز VUV تبدیل کنند. در حالی که وضوح بهتری با پیک‌های جدا شده از DHA به دست می‌آید اما باید توجه داشت که زمان اجرا بسیار متفاوت است. زمان تجزیه و تحلیل DHA، ۱۴۰ دقیقه است، در حالی که در GC-VUV تنها ۳۵ دقیقه است. کروماتوگرام‌ها می‌توانند بینش مفیدی در مورد کیفیت جداسازی‌های به دست آمده با DHA و GC-VUV ارائه دهند، رسم نتایج PIONA امکان مقایسه کنار هم را فراهم می‌کند.

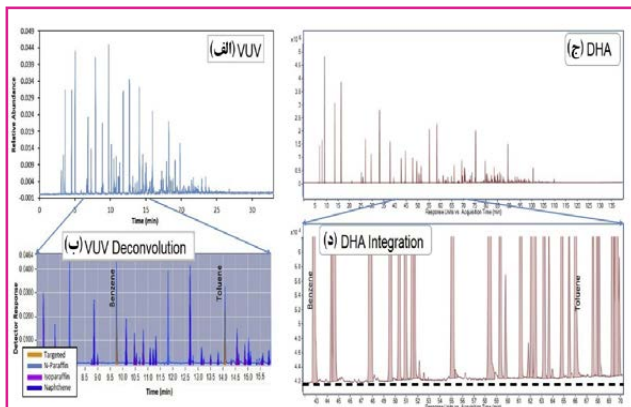


شکل (۴): جریان هیدروکربن مایع (۳): (الف) آنالیز DHA (سیگنال FID)؛ (ب) آنالیز GC-VUV (۱۲۵ تا ۲۴۰ نانومتر). توجه داشته باشید که مقیاس محورهای X یکسان نیستند.

شکل (۲)، نمودارهای میله‌ای از کمی‌سازی PIONA است که از DHA و GC-VUV برای جریان (۱) و جریان (۲) براساس یک تجزیه و تحلیل مجزا به دست آمده است. برای داده‌های PIONA، DHA، کمیت درصد وزنی (% wt) مطابق با ASTM D6729 تعیین شد که سطح اطمینان ۹۵ درصد را گزارش می‌کند. به‌طور خلاصه، با ادغام کروماتوگرام FID، شناسایی در نرم‌افزار اطلس^{۱۹} به صورت خودکار انجام می‌شود (ارزیابی دوره‌ای استانداردهای تجاری موجود PIONA برای کالیبراسیون زمان بازداری) و کمی‌سازی براساس درصد مساحت به دست آمده برای هر پیک در ترکیب با پاسخ FID مربوطه (همچنین در اطلس خودکار) به دست آمد. DHA نه تنها درصد وزنی PIONA را بلکه درصد وزنی بقیه مولفه‌ها در داخل ترکیبات را به صورت مجزا ارائه می‌کند. برای داده‌های GC-VUV، درصد وزنی کمی‌سازی PIONA استفاده از روش TID^{۲۰} بازه زمانی که قبلاً توسط والش، گاربالنا و شوگ توضیح داده شده بود، تعیین شد. به‌طور خلاصه، نرم‌افزار PIONA، روش TID به صورت خودکار را بر طیف کامل کروماتوگرام (۱۲۵-۲۴۰ نانومتر) انجام داد و سپس با استفاده از کتابخانه طیف VUV که شامل فاکتورهای پاسخ VUV مربوطه نیز می‌شود، پیک‌های TID شده (ساده‌سازی شده، صاف شده) را شناسایی و تعیین کرد.

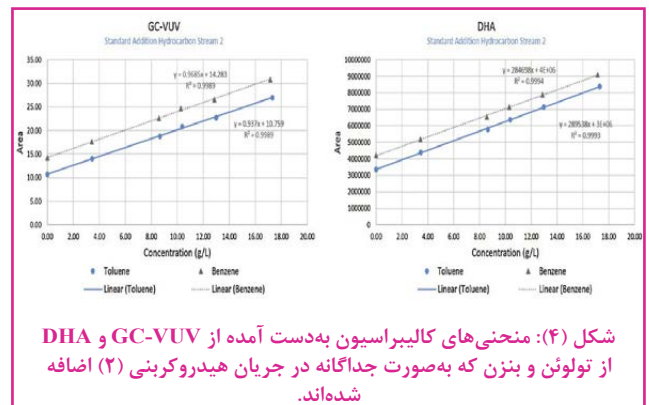
نرم‌افزار PIONA نه تنها درصد وزنی کمی‌شده PIONA بلکه مقدار درصد وزنی اجزاء را با سطح اطمینان < ۹۵ درصد گزارش می‌کند. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده

برای توضیح انحراف بزرگی که با نتایج DHA در مقایسه با نتایج GC-VUV مشاهده شد، یک مقایسه جانبی در شکل (۵) ارائه شده است. کروماتوگرام GC-VUV برای جریان هیدروکربن مایع (۲) در شکل (۵-الف) نشان داده شده است. با بزرگنمایی ناحیه TID به دست آمده در شکل (۵-ب)، هر دو قله‌های بنزن و تولوئن با رنگ نارنجی مشخص شده‌اند. همان اطلاعات برای نتایج DHA برای جریان هیدروکربن مایع (۲) در شکل (۵-ج) با ناحیه بزرگنمایی شده از نتایج یکپارچه که در آن بنزن و تولوئن هر دو در شکل (۵-د) برجسته‌گذاری شده‌اند، ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ناحیه بزرگنمایی شده ۳۰+ دقیقه در شکل (۵-د)، افزایش خط پایه از آشکارساز FID در داده‌های DHA مشاهده می‌شود؛ در حالی که در کروماتوگرام، مقیاس کامل در شکل (۵-ج) قابل تشخیص نیست؛ افزایش خط پایه در کل زمان اجرا وجود دارد و اعتقاد بر این است که این به دلیل تعداد اجزای جزئی با افزایش تعداد کربن است و ادغام، حداقل به کمترین میزان داده‌های DHA-FID باعث می‌شود که مقادیر کمی از ناحیه زیر خط پایه نادیده گرفته شوند که باعث گزارش‌دهی ناکافی مشاهده شده می‌شود؛ بنابراین، انحرافات زیادی برای بنزن و تولوئن به دست می‌آید که بر اساس سطح کل در درصد انجام شده است. لازم به ذکر است که فاکتورهای پاسخ FID برای تمام ترکیبات شناسایی شده در نتایج DHA در روش کمی‌سازی گنجانده شده است. از آنجایی که نتایج GC-VUV دستخوش TID می‌شوند، هرگونه سیگنال یا تداخل پس زمینه در ادغام یا کمی‌سازی پیک‌ها لحاظ نمی‌شود که با انحرافات کوچک گزارش شده در بالا تأیید می‌شود.



شکل (۵): جریان هیدروکربن مایع (۲). (الف): کروماتوگرام GC-VUV در مقیاس کامل (۲۴۰-۱۲۵ نانومتر)، (ب): ناحیه متمرکز شده از GC-VUV در اثر TID با استفاده از نرم‌افزار PIONA، (ج): کروماتوگرام DHA FID در مقیاس کامل و (د): ناحیه متمرکز شده از کروماتوگرام DHA یکپارچه.

شکل (۴) منحنی‌های کالیبراسیون را زمانی که تولوئن و بنزن به جریان هیدروکربنی (۲) اضافه می‌شوند، نشان می‌دهد. منحنی‌های کالیبراسیون خطی برای تولوئن برابر با مقادیر ۰/۹۹۸۹ و ۰/۹۹۹۳ برای R^2 به ترتیب از داده‌های GC-VUV و DHA به دست می‌آید. علاوه بر تولوئن، منحنی‌های استاندارد برای بنزن اضافه شده به جریان هیدروکربنی (۲) نیز به دست می‌آید و همان‌طور که با تولوئن مشاهده شد، منحنی‌های کالیبراسیون خطی با مقادیر ۰/۹۹۹۴ و ۰/۹۹۸۹ برای R^2 به ترتیب از DHA و GC-VUV به دست آمد (شکل (۴)). از منحنی‌های استاندارد افزوده شده، مقدار تولوئن و بنزن افزوده شده به جریان هیدروکربنی (۲) به‌طور دقیق اندازه‌گیری شد و این اطلاعات برای مقایسه با مقادیر به دست آمده از نرم‌افزار (TID) PIONA و گزارش DHA (درصد سطحی) استفاده شد.



شکل (۴): منحنی‌های کالیبراسیون به دست آمده از GC-VUV و DHA از تولوئن و بنزن که به‌صورت جداگانه در جریان هیدروکربنی (۲) اضافه شده‌اند.

در جدول (۱)، مقدار تولوئن و بنزن محاسبه شده با استفاده از داده‌های استاندارد اضافه شده و با مقادیر محاسبه شده از GC-VUV و DHA مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار GC-VUV حاصل از TID با استفاده از نرم‌افزار PIONA مقدار هر جزء را به ترتیب با انحراف ۰/۶ درصد و ۰/۵ درصد برای تولوئن و بنزن محاسبه می‌کند. نتایج به دست آمده از ادغام و محاسبه درصد مساحت زیر نمودار از داده‌های DHA، انحراف بیش از ۵/۰ درصد را برای تولوئن و بنزن نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که فاکتورهای پاسخ FID در محاسبات درصد مساحت از داده‌های DHA و به‌طور مشابه، فاکتورهای پاسخ VUV در محاسبات PIONA گنجانده شدند.

جدول (۱): مقایسه نتایج بین کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی فرابنفش با DHA.

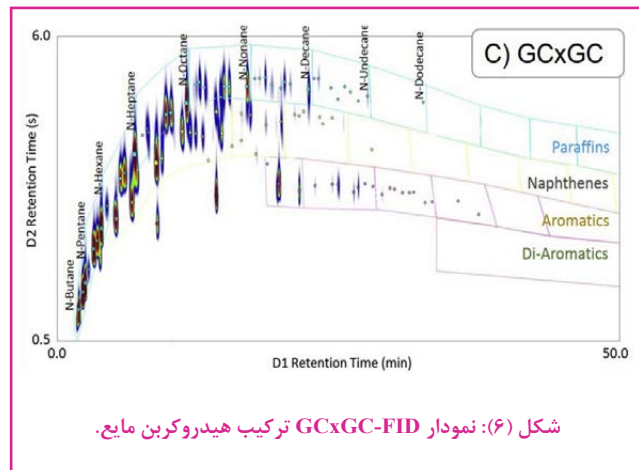
Component	Actual Conc. (g/L) ^a	GC-VUV		DHA	
		Conc. (g/L)	% Deviation	Conc. (g/L)	% Deviation
Benzene	2.05	2.04	0.5 %	1.94	5.4 %
Toluene	1.61	1.60	0.6 %	1.53	5.0 %

^a Determined from spiking studies.

داده‌های GC-VUV مطابقت داشتند که مزیت جداسازی نوع گروهی را نشان می‌دهد؛ تمام نتایج پارافین برای هر سه روش چه از طریق فضای جداسازی افزایش یافته با GCxGC یا از طریق طیف که تفاوت‌های به‌دست آمده از GC-VUV هنگام مقایسه نتایج GCxGC-FID و GC-VUV با داده‌های DHA، با یکدیگر مطابقت دارند. با این حال، انحرافات کوچک ناشی از داده‌های DHA برای انواع گروه اولفینیک (O)، نفتنیک (N) و آروماتیک (A) برای (C7 (N)، C7 (O, N, A) مشاهده می‌شود. نتایج DHA نسبت به سایر روش‌ها از C7 شروع به انحراف می‌کند، جایی که تعداد ایزومرهای احتمالی در هر گروه از یک نوع بزرگ می‌شود، با ۹ ایزومر ممکن برای C_7H_{16} ، به‌علاوه ایزومرهای نفتن‌ها و آروماتیک‌ها، که بسیار نزدیک به یکدیگر قرار می‌گیرند. فقدان جداسازی و تشخیص نوع گروه در ترکیبات و عدم وجود استانداردهای تحلیلی برای کمک به تنظیم دقیق شناسایی پیک‌های DHA و به دلیل وجود پیک‌های متعدد موجود در جداسازی 1D DHA در این نقطه از کروماتوگرام، به شناسایی نادرست نوع گروه کمک کرد (تقریباً از دقیقه ۷۰ به بعد در کروماتوگرام DHA در شکل (۱)).

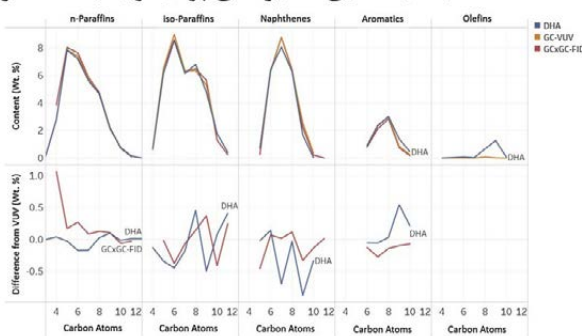
• مقایسه GCxGC، DHA و GC-VUV

تجزیه و تحلیل GCxGC جریان‌های هیدروکربن مایع، دارای مزیت قابل توجهی نسبت به DHA است؛ زیرا GCxGC در شرایط گفته شده، امکان جداسازی گروهی را براساس تعداد کربن فراهم می‌کند (شکل (۶)). با این حال، عیب این روش، نیاز به سخت‌افزار و نرم‌افزار اضافی برای انجام جداسازی GCxGC است.

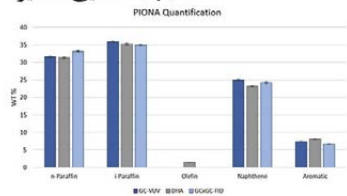


برای مقاصد مقایسه، جریان هیدروکربن مایع پنج بار در روز و به مدت سه روز متوالی با استفاده از GC-VUV و DHA و GCxGC-FID تجزیه و تحلیل شد. لازم به ذکر است که فاکتورهای پاسخ FID در نرم‌افزار جی‌سی‌ایمیج وارد و در کمیت درصد مساحت گنجانده شده‌است که امکان مقایسه واقعی داده‌های به‌دست آمده با استفاده از سه روش را فراهم می‌کند؛ سپس داده‌های PIONA گردآوری و به‌صورت نمودارهای خطی براساس نوع گروه به ازای هر عدد کربن برای هر روش ترسیم می‌شود (شکل (۷-الف)). همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر سه روش، نتایج کمی مشابهی ارائه می‌دهند. با این حال، برای نشان دادن بهتر واریانس‌ها، تفاوت نتایج به‌دست آمده از GC-VUV برای هر دو دسته نتایج به‌دست آمده از DHA و GCxGC-FID رسم شد. یک انحراف برای پارافین‌های ۴C در نتایج GCxGC-FID مشاهده شد؛ این به دلیل عدم جداسازی C_4 -n و ایزو-پارافین‌ها در تجزیه و تحلیل GCxGC است که منجر به تخمین بیش از حد n-پارافین و کم محاسبه کردن گرفتن ایزو-پارافین‌ها می‌شود. شکل (۷) همچنین شامل نمودارهای میله‌ای از کمیت PIONA است، از جمله میزان خطا، که پنج تزریق در روز را به مدت سه روز نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، انحرافات استاندارد برای هر روش، مشابه یکدیگر بود. مقادیر انحراف استاندارد نسبی 21 برای هر روش کمتر از ۱/۳ درصد بود. به‌طور کلی، این سه روش نتایج مشابهی را ارائه کردند، به ویژه، داده‌های GCxGC-FID به خوبی با

(الف) شناسایی مقادیر کمی پونا با توجه به تعداد کربن



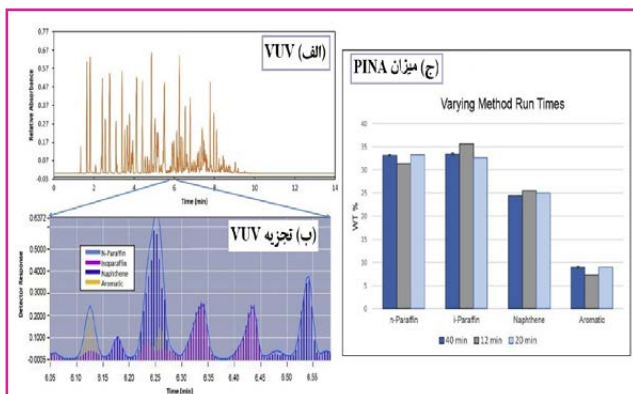
(ب) شناسایی مقادیر کمی با گروه‌ها



شکل (۷): کمی‌سازی PIONA جریان هیدروکربن مایع (۳) که ۵ بار در روز به مدت سه روز تزریق می‌شود. (الف): نمودارهای خطی نشان‌دهنده درصد وزنی براساس عدد کربن برای n-پارافین، ایزوپارافین، نفتنیک، آروماتیک و اولفینیک به وسیله GC-VUV (زرد)، DHA (آبی) و GCxGC-FID (قرمز) برای مخلوط هیدروکربن مایع، و همچنین تفاوت درصد وزنی براساس نتایج GC-VUV در نرم‌افزار Tableau (نسخه ۹) رسم شده‌است. (ب): نمودارهای ستونی درصد وزنی با استفاده از نتایج PIONA همراه با میزان خطا برای نتایج GC-VUV (آبی تیره)، DHA (خاکستری) و GCxGC-FID (آبی روشن).

• GC-VUV حاصل از TID

آوردن جداسازی در ۲۰ دقیقه استفاده شد که نتایج مشابه PINA با روش ۴۰ دقیقه‌ای اصلی به‌دست آمد (شکل ۸-ج). در مطالعه مشابهی که توسط کوایو^{۲۲} و همکارانش انجام گرفت، مشخص شد که درجه خاصی از جداسازی کروماتوگرافی برای به‌دست آوردن تفکیک دقیق و در نتیجه کمی‌سازی دقیق نمونه مورد تجزیه و تحلیل، لازم است که این موضوع با یافته‌های ما نیز مطابقت دارد.



شکل (۸): نمونه‌های هیدروکربن، (الف): آنالیز سریع GC-VUV (۱۲۵ تا ۲۳۰ نانومتر)؛ (ب): بزرگنمایی ناحیه‌ای از GC-VUV شفاف‌سازی شده به‌وسیله نرم‌افزار PIONA؛ (ج): کمی‌سازی PIONA حاصل از روش ۴۰ دقیقه‌ای GC-VUV (ستون HP-PONA)، روش ۱۲ دقیقه‌ای در ستون DB-1 (مرتبط با شکل (۸-الف))، و روش ۲۰ دقیقه‌ای GC-VUV در ستون HP-PONA (کروماتوگرام نشان داده نشده‌است). نمایش خط فقط برای روش ۴۰ دقیقه‌ای (تزریق ۵ بار در روز به مدت سه روز) موجود است.

در بخش بالا نشان داده شد که نرم‌افزار TID برای VUV PIONA قادر به ارائه اطلاعات دقیق PIONA است. به‌منظور ارزیابی محدودیت‌های نرم‌افزار TID، روش ۴۰ دقیقه‌ای GC-VUV که در بالا توضیح داده شد، با تغییر به یک ستون ۲۰ متری ۱-DB و اعمال شیب دمایی سریع و افزایش سرعت جریان، به ۱۲ دقیقه کاهش داده می‌شود. شکل (۸) کروماتوگرام GC-VUV را برای نمونه هیدروکربن مایع و همچنین یک ناحیه بزرگنمایی شده بین ۶/۶ - ۶/۰ دقیقه از خروجی TID نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۸)، چندین دسته ترکیب با هم مشاهده می‌شود که از طریق ساده‌سازی طیف‌ها از یکدیگر قابل تشخیص هستند. برای این نتایج، تنها نتایج PIONA مورد بحث قرار می‌گیرند، زیرا اولفین‌ها در داده‌های GC-VUV نه شناسایی شده و نه مقدار آنها اندازه‌گیری شده‌است. در هنگام مقایسه کمیت PIONA، در روش ۱۲ دقیقه در ستون ۱-DB نسبت به روش ۴۰ دقیقه در ستون HP-PONA، انحرافات مشاهده شد (شکل (۸-ج)). این انحرافات به دلیل بارگذاری بیش از حد سیگنال‌ها در اجرای ۱۲ دقیقه GC-VUV است که بر تفکیک و ساده‌سازی PIONA تأثیر می‌گذارد. لازم به ذکر است که با تنظیم میزان تزریق، نسبت تقسیم و حتی متغیرهای ساده‌سازی، باید بر موضوع پیک‌های بار اضافه، غلبه کرد. به جای این روش، از ستون HP-PONA با یک شیب دمایی سریعتر و افزایش سرعت جریان برای به‌دست

نتیجه‌گیری

این مقاله، GC-VUV را با روش‌های تحلیلی مرسوم، مانند تجزیه و تحلیل تفصیلی هیدروکربن (DHA) و GCxGC، مقایسه می‌کند تا جریان‌های هیدروکربن مایع را ارزیابی کند. شباهت‌های خوبی بین این سه روش و همه روش‌های کمی‌سازی PIONA که تجزیه و تحلیل هیدروکربن‌ها را انجام می‌دهند وجود دارد و مقادیر RSD کمتر از ۱/۳ درصد (برای ۵ تزریق در روز به مدت ۳ روز) به‌دست آمد. در هنگام مقایسه بین مطالعات اسپایک و روش کمی‌سازی درصد مساحت سطح زیر نمودار، زمان استفاده از روش DHA، بیشترین انحرافات مشاهده شد؛ به‌ویژه برای نمونه حاوی الفین‌ها که مقدار را بیشتر یا کمتر از مقدار مجاز برای نمونه گزارش می‌کرد. با این حال، این موارد به‌وسیله پیچیدگی نمونه در کنار محدودیت‌های روش کروماتوگرافی گازی یک بُعدی با وضوح بالا دارای شناساگر FID و استانداردهای تحلیلی محدود، توضیح داده می‌شوند.

نرم‌افزار VUV PIONA شفاف‌سازی قدرتمندی از طیف‌های VUV جمع‌آوری شده را ارائه و مقدار صحیح را گزارش می‌کند. از طریق افزودن منحنی‌های استاندارد، غلظت بنزن و تولوئن به‌طور دقیق در یک جریان هیدروکربن مایع تعیین و با شفاف‌سازی و کمی‌سازی انجام شده با استفاده از نرم‌افزار PIONA مقایسه شد. بر این اساس مشخص شد که نتایج GC-VUV در حدود ۰/۶ درصد از سطح واقعی در نمونه کمتر است. همچنین تسریع در جداسازی نیز بین روش ۴۰ و ۲۰ دقیقه‌ای و مقایسه موارد مشابه امکان‌پذیر بود.

پی نوشت

1. Detailed Hydrocarbon Analysis (DHA)
2. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)
3. Gas chromatography–vacuum ultraviolet spectroscopy (GC-VUV)
4. paraffin, isoparaffin, olefin, naphthene, and aromatic (PIONA)
5. Gas Chromatography (GC)
6. American Society for Testing and Materials (ASTM)
7. Flame ionization detection (FID)
8. Gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS)
9. Selected ion monitoring (SIM)
10. Deconvolution
11. vacuum ultraviolet (VUV)
12. Terpène
13. Polychlorinated biphenyls (PCBs)
14. Spiking
15. time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS)
16. ChromaTOF
17. ChemStation
18. GC Image
19. Atlas
20. Time Interval Deconvolution (TID) method
21. The relative standard deviation (RSD)
22. Qiu

مرجع

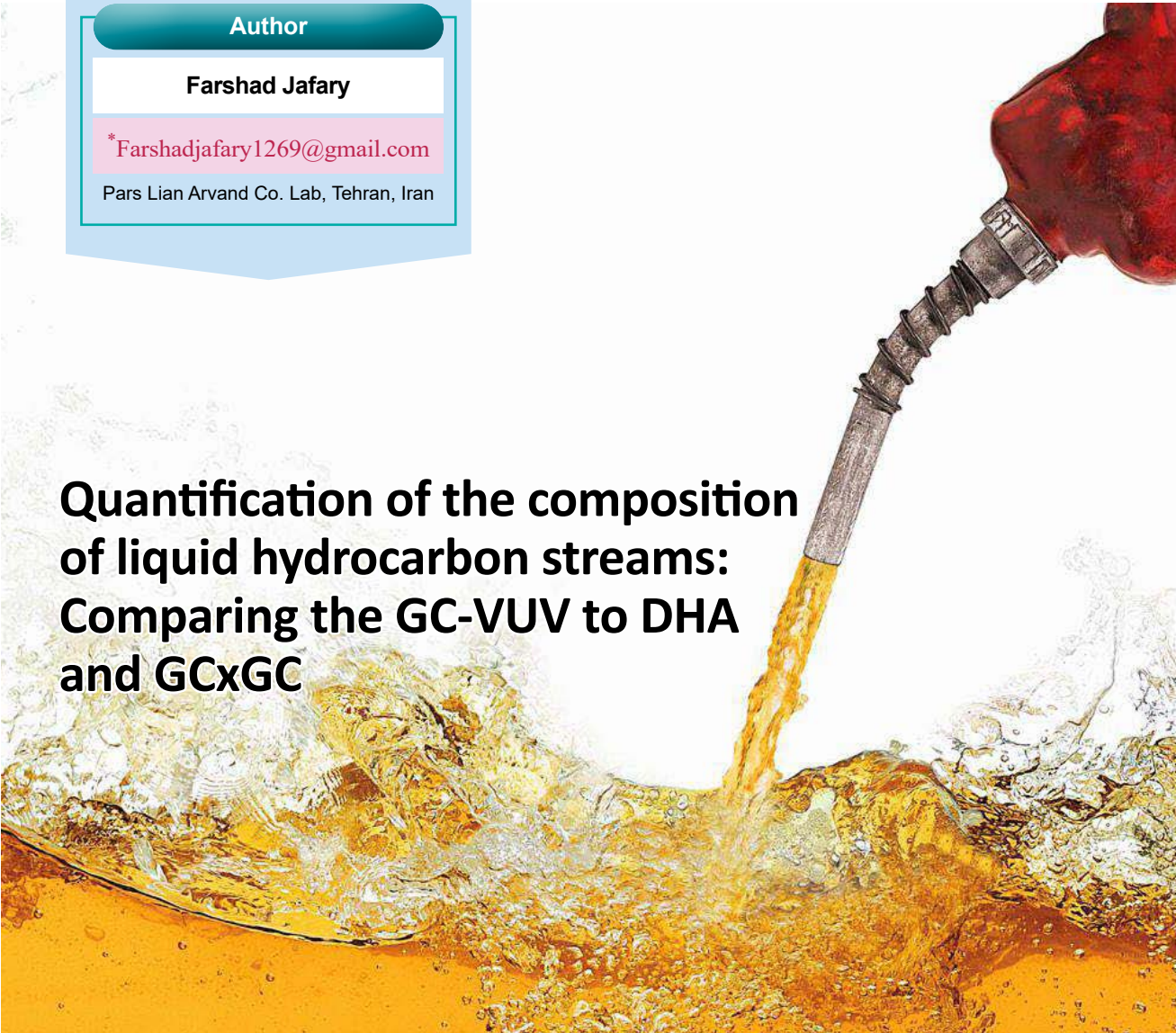
[1] M.N. Dunkle, et al., Quantification of the composition of liquid hydrocarbon streams: Comparing the GC-VUV to DHA and GCxGC, J. Chromatogr. A (2018), <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.12.026>

Author

Farshad Jafary

*Farshadjafary1269@gmail.com

Pars Lian Arvand Co. Lab, Tehran, Iran



Quantification of the composition of liquid hydrocarbon streams: Comparing the GC-VUV to DHA and GCxGC

Abstract

Hydrocarbons analysis is important in the oil and gas industry, as stream composition has a strong impact on plant operations. The composition of hydrocarbon streams vary across a plant, which makes the selection of analytical methods challenging. Traditional methods for the evaluation of liquid hydrocarbon streams include the Detailed Hydrocarbon Analysis (DHA); however, non-traditional methods, such as comprehensive gas chromatography (GCxGC), are also utilized in the chemical industry. This work details a comparison of analytical techniques available for such analyses, specifically, DHA and GCxGC compared to the recently introduced GC-Vacuum Ultra Violet (GC-VUV) system. Numerous liquid hydrocarbon streams were blended together to generate a composite and extensive matrix in terms of composition. Paraffin, iso-paraffin, olefin, naphthene, and aromatic (PIONA) results are presented for the three techniques. All of those methods obtained relative standard deviations lower than 1.3% for five injections a day for three days. Standard addition curves were utilized to accurately quantify specific compounds in a liquid hydrocarbon stream, and these results were compared to the GC-VUV PIONA+ and DHA quantification procedures.

Keywords

GC-VUV, PIONA, Detailed hydrocarbon analysis, GCxGC, Liquid hydrocarbon streams



Real-time PCR Analysis of Food Allergens and Gluten



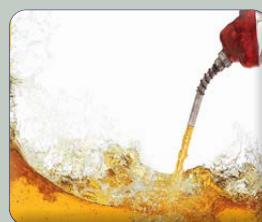
Defining 'Performance' in Asset
Performance Management



Estimation of Remaining
Life of ASTM A106 Grade B
Steel Pipes Used in Refinery
Industries



Examination and Simulation of
Failure Analysis in 90-Degree
Elbow Joints



Quantification of the composi-
tion of liquid hydrocarbon
streams: Comparing the GC-VUV
to DHA and GCxGC



Introducing the isotope ratio
mass spectrometer and the
application of stable isotopes
in tracing and controlling the
authenticity of food