



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

innovazione e ricerca

Caratterizzazione combustibili mediante GC-VUV

Simone Lixi, Innovhub-SSI

Team Mobilità Sostenibile, Laboratory Technician

Milano, 29/11/2023

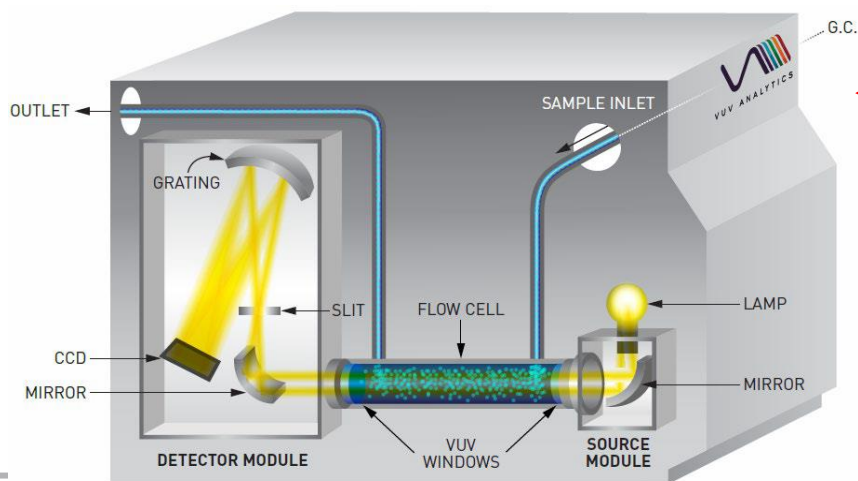


Gas cromatografo + Spettrofotometro VUV (Vacuum Ultra Violet, λ 120-240nm)

Sistema analitico, facile, versatile, efficace

- no ionizzazione campione
- no pompe da vuoto
- deconvoluzione delle specie che co-eluiscono
- accorciamento corse cromatografiche
- rapida acquisizione
- risposta lineare

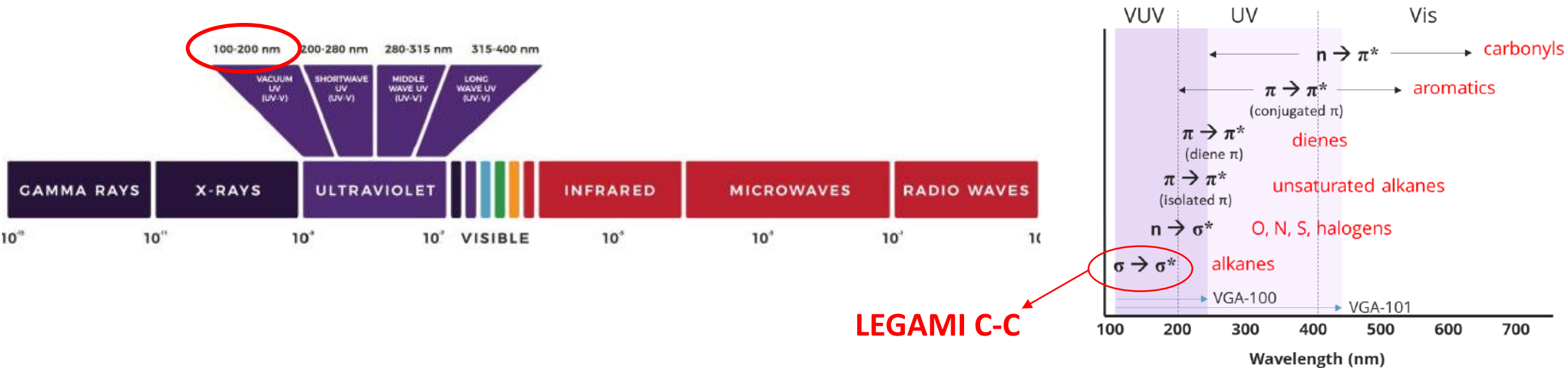
Analisi qualitativa e quantitativa



Purge con N_2 e finestre in CaF_2 permettono di sfruttare interazione tra campione e λ 100-200 nm



innovazione e ricerca



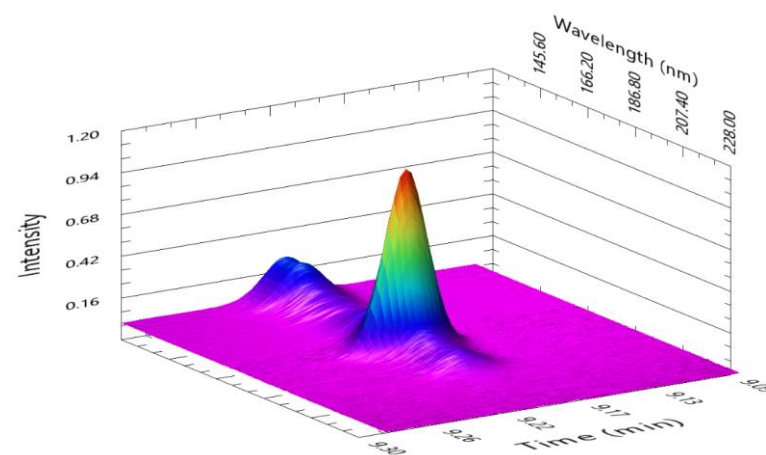
Quasi tutte le molecole in fase gassosa assorbono λ 120-240 nm



Possibilità di ottenere spettri caratteristici per ogni singola molecola

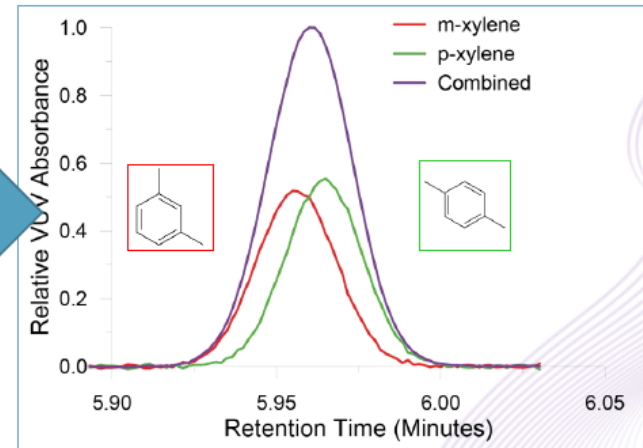
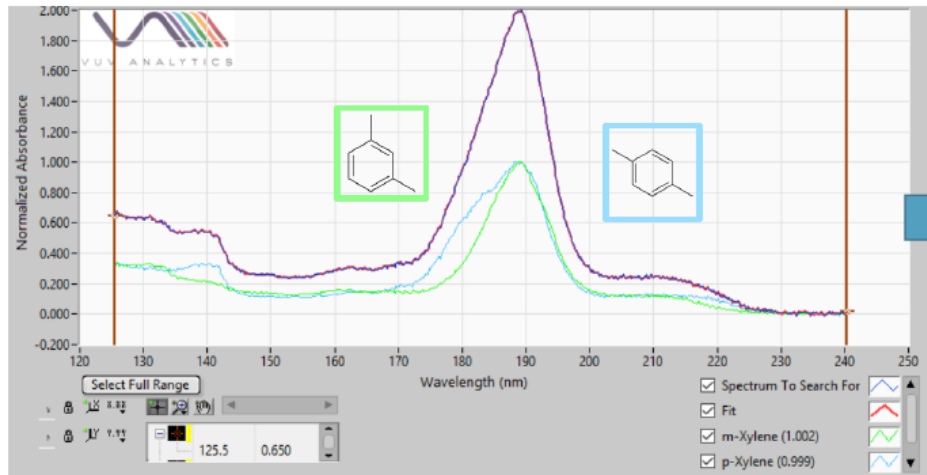


Analisi in 3d (tempo, intensità, λ)



Time Interval Deconvolution (TID)

- Suddivisione del cromatogramma in intervalli di tempo regolari, a ciascuno dei quali viene associato un RI
- Per ogni intervallo, lo spettro in assorbanza viene confrontato con gli spettri presenti nella libreria al fine di trovare il miglior fitting. Tramite deconvoluzione, il software ricerca rapporti di funzioni che fittino al meglio lo spettro. Questo procedimento è ripetuto per ogni intervallo temporale
- In caso di coeluizione di più specie, lo spettro registrato sarà la loro somma in relazione alla loro abbondanza relativa. Il software cercherà gli spettri che meglio matchano quella combinazione
- Dati i fattori di risposta e data l'area del picco cromatografico, vengono determinate le concentrazioni



**Identificazione e quantificazione isomeri
(limite in GC-MS)**

Analisi qualitativa e quantitativa



innovazione e ricerca

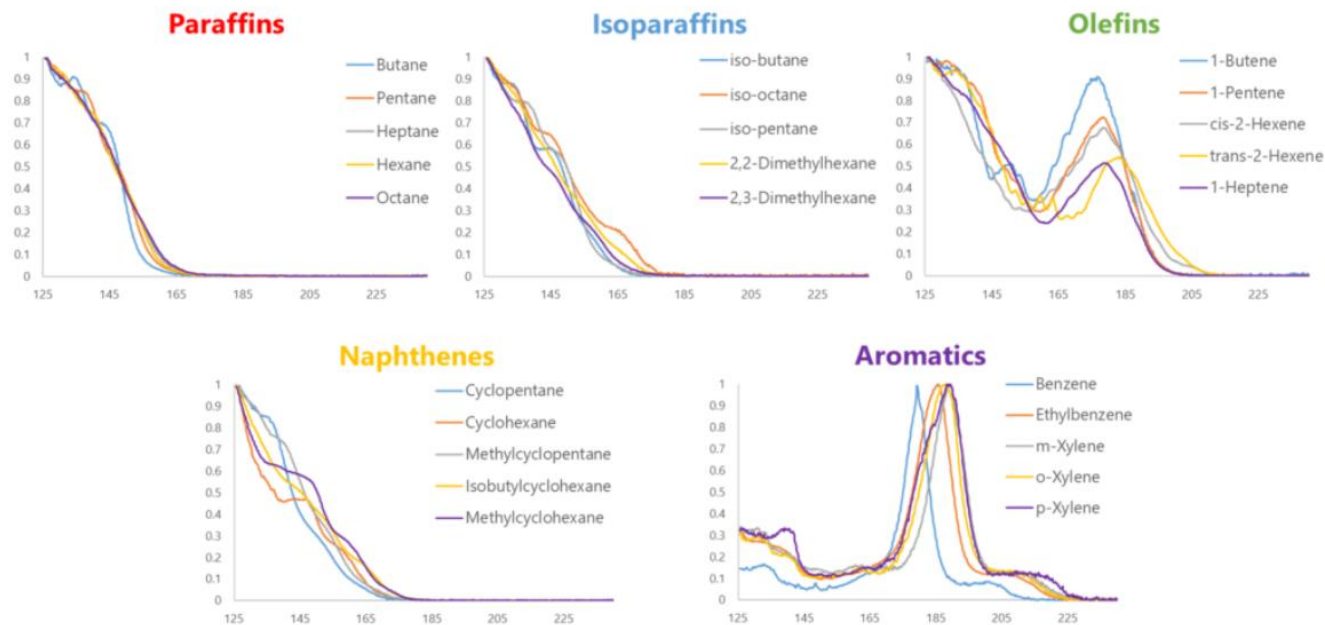
Metodo	ASTM D6730-21: DHA con GC-FID	ASTM D8369-21: VHA (DHA) con GC-VUV
Colonna	100 m + 5 m precolonna	60 m
Tuning precolonna	si	No
Tempo di analisi	174 min	48 min
Identificazione composti	Indice di ritenzione	Indice di ritenzione e spettri di assorbimento

Analisi per composti: DHA

C1	Mass %						Volume %		Mole %		Response		Amount		RI Plot	
	P	I	O	N	A	Oxy	Total					Category	Mass %	RT (min.)	RRF	Density
C1												Isobutane	0.0894	4.1866	0.7000	0.5572
C2							11.6702	11.6702				Butane	1.3354	4.4466	0.8000	0.5788
C3												trans-2-Butene	0.0271	4.5406	0.3870	0.6042
C4	1.3354	0.0894	0.0642									cis-2-Butene	0.0298	4.6966	0.3870	0.6213
C5	3.0684	6.5351	3.1798	0.3239			14.890					Ethanol	11.6702	5.0256	1.0130	0.7890
C6	2.2775	6.8407	2.6831	1.9381	0.8511		14.5905					3-Methyl-1-butene	0.0628	5.0866	0.3800	0.6272
C7	1.2879	5.5580	0.9570	1.9848	4.0231		13.8108					Isopentane	6.5263	5.3566	0.7400	0.6196
C8	0.2602	17.9417	0.6399	1.9301	5.8566		26.6286					1-Pentene	0.1818	5.5966	0.3800	0.6405
C9	0.2909	3.6293	0.1052	0.4951	6.2967		10.8181					2-Methyl-1-butene	0.4465	5.7166	0.3800	0.6504
C10	0.2493	1.0226	0.0803	0.2538	2.8931		4.4990					n-Pentane	3.0684	5.7966	0.7300	0.6262
C11	0.0974	0.9111	0.0086	0.2749	1.5964		2.8885					trans-2-Pentene	0.8403	5.9466	0.3800	0.6482
C12	0.0571	0.1328	0.0166	0.0054	0.2074		0.4202					cis-2-Pentene	0.3646	6.0866	0.3800	0.6556
C13	0.0173	0.0232			0.0343		0.0749					2-Methyl-2-butene	1.1408	6.1666	0.3800	0.6523
C14		0.0030					0.0030					2,2-Dimethylbutane	0.4204	6.4466	0.7400	0.6491
C15												Cyclopentane	0.1227	6.7766	0.4550	0.7720
Total	8.9416	42.6868	7.7347	7.2080	21.7587	11.6702	100.0000					4-Methyl-1-pentene	0.0280	6.8966	0.4000	0.6673
												3-Methyl-1-pentene	0.0861	6.9166	0.4000	0.6637
												Cyclopentane	0.3239	7.0066	0.6280	0.7454
												2,3-Dimethylbutane	1.4434	7.0766	0.7400	0.6616
												2,3-Dimethyl-1-butene	0.0475	7.1166	0.4000	0.6780

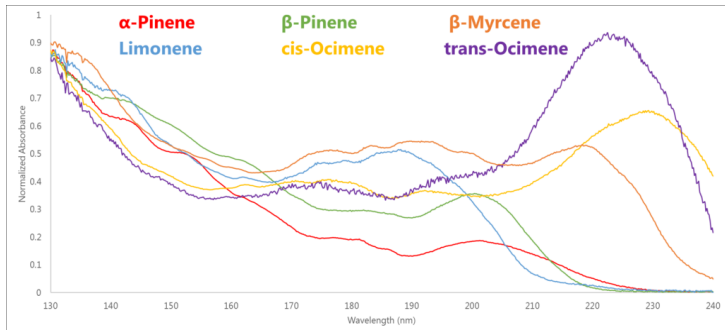
Analisi per classi: PIONA (ASTM 8071)

C1	Mass %						Volume %		Mole %		Response		Amount		RI Plot	
	P	I	O	N	A	Oxy	Total					Category	Mass %	RT (min.)	RRF	Density
C1							11.04	11.04				Paraffin	8.49			
C2												Isoparaffin	42.20			
C3			0.00									Olefin	9.56			
C4	1.15	0.07	0.04				1.26					Naphthene	7.34			
C5	2.94	6.05	3.62	0.06			12.66					Aromatic	21.37			
C6	1.95	7.24	2.30	1.72	0.80		14.02					Methanol				
C7	1.24	5.45	0.90	1.77	3.82		13.18					Ethanol	11.04	2.77	1.03	0.79
C8	0.59	17.70	0.64	1.78	5.75		26.46					iso-octane	7.31	6.09	0.67	0.69
C9	0.37	3.29	0.19	0.78	6.28		10.90					Naphthalene	0.21	23.55	0.21	1.02
C10	0.20	1.02	1.04	0.79	2.75		5.80					Methylnaphthalenes	0.25		0.25	
C11	0.05	0.88	0.42	0.43	1.32		3.11					Benzene	0.80	4.93	0.26	0.88
C12		0.24	0.30	0.01	0.44		0.99					Toluene	3.82	9.03	0.27	0.87
C13		0.19	0.11		0.20		0.50					Ethylbenzene	1.02	14.27	0.28	0.87
C14		0.07					0.07					Xylenes	4.73		0.28	0.87
C15			0.01				0.01									
Total	8.49	42.20	9.56	7.34	21.37	11.04	100.00									

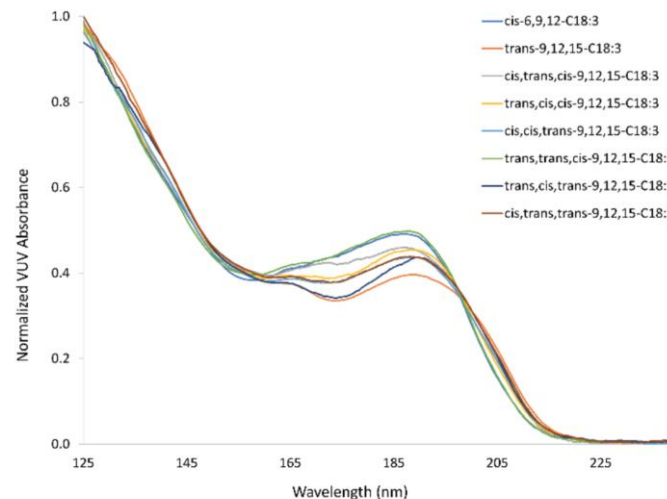




innovazione e ricerca



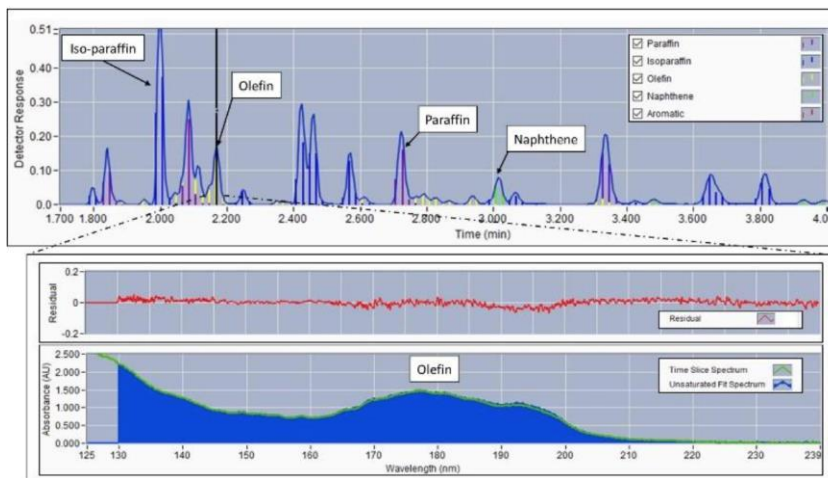
Sapori e profumi:
caratterizzazione mix di terpeni



Sicurezza alimentare:
caratterizzazione isomeri
acidi grassi e grado di
insaturazione



Mondo combustibili:
ASTM D8071, D8369, D8267,
D8368, prEN18015



Renewable feedstocks:
ASTM D8519-23, determinazione di tipi
di idrocarburi nell'olio di scarto della
lavorazione della plastica



campione	Target Analisi	Metodo ASTM	Metodo EN (in sviluppo)	Metodo EN (in uso)
Gasoline	PIONA	ASTM D8071	-	EN ISO 22854 / prEN 18015
	DHA	ASTM D8369	-	-
Jet	Total Aromatic, Monoaromatic, Diaromatic	ASTM D8267	-	-
Diesel	Saturate, Aromatic, Polyaromatic, FAME	ASTM D8368	ASTM D02 TC19 Cooperation Pilot	EN 12916 + EN 14078

GC-VUV e Innovhub

- analisi routine benzine
- partecipazione a ILS per metodo prEN18015
- implementazione metodo DHA per la determinazione delle ammine aromatiche nelle benzine
- Confronto FAME e PAHs tra ASTM D8368 e EN 14078 e EN 12916
- caratterizzazione di bio-combustibili (HVO) e di e-fuels (jet)



Progetto in collaborazione con ENEA: sintesi di e-fuels e caratterizzazione presso Innovhub sia con metodi normati che con metodi non normati

Hydrocarbon type content ^c	% (V/V)			EN 15553:2021
- olefins		--	18,0	EN
- aromatics		--	35,0	ISO 22854:2021 prEN 18015:2024
Benzene content ^c	% (V/V)	--	1,00	EN 12177:2022 EN
				ISO 22854:2021 prEN 18015:2024
Oxygen content ^{c,i}	% (m/m)	--	3,7	EN 1601:2017 EN 13132:2011 EN
				ISO 22854:2021 prEN 18015:2024
Oxygenates content ^c	% (V/V)			EN 1601:2017 EN 13132:2011
- methanol ^f		--	3,0	EN
- ethanol ^g		--	10,0	EN
- iso-propyl alcohol		--	12,0	ISO 22854:2021
- iso-butyl alcohol		--	15,0	prEN 18015:2024
- tert-butyl alcohol		--	15,0	
- ethers (5 or more C atoms)		--	22,0	
- other oxygenates ^h		--	15,0	



prEN 18015 Petrol INTERLABORATORY STUDY (ILS) – Organizzato da CEN in collaborazione con VUV Analytix

- 40 campioni in doppio, 14 parametri, 23 laboratori (8 Europa, 10 USA, 1 Canada, 1 Africa, 3 MEA)
- Metodo basato su ASTM D8071 con modifiche sul profilo della temperatura del forno del GC (Tabella 1)
- Analisi PIONA, in accordo con lo standard europeo EN 228, tramite GC-VUV
- Tabella 2: range di concentrazione (%V/V o %m/m) per i 14 parametri, i quali è stata determinata la precisione
- Applicabile ad altri ossigenati (precisione non determinata): isopropanolo, iso-butanolo, tert-butanolo, n-propanolo, acetone, tert-propanolo e di-isopropilene (DIPE)

Tabella 1

Column dimensions	Capillary, 30 m × 0,25 mm ID × 0,25 µm film thickness
Column phase ^a	Nonpolar (for example, 100 % dimethyl polysiloxane)
Injector temperature	250 °C
Injection volume ^b	1,0 µL
Split ratio ^b	300:1
Column flow ^c	1,0 mL/min
Oven initial temperature	5 °C
Initial hold time	5 min
Oven ramp	7,5 °C/min
Final oven temperature	200 °C
Final hold time	0 min
Detector makeup gas pressure (gauge) ^d	2,1 kPa
Data scan rate	4,5 Hz
Detector flow cell temperature	275 °C
Transfer line temperature	275 °C

GC Injector: Split/Splitless
GC Carrier Gas: Helium
Purge and Makeup Gas: Nitrogen
Solvent Test Sample and GC rinse solvent: Methylene chloride or Carbon disulfide

Valvola Criogenica montata sul GC e alimentata da CO₂ liquida

Tabella 2

Property	Units	Applicable range
Saturates	% (V/V)	21,48 to 80,87
Olefins	% (V/V)	0,22 to 41,90
Aromatics	% (V/V)	2,35 to 64,55
Benzene	% (V/V)	0,20 to 2,54
Toluene	% (V/V)	0,87 to 30,97
Ethylbenzene	% (V/V)	0,20 to 3,45
Xylenes	% (V/V)	0,49 to 18,59
Methanol	% (V/V)	0,07 to 15,30
Ethanol	% (V/V)	0,08 to 24,96
MTBE	% (V/V)	0,22 to 22,21
ETBE	% (V/V)	0,13 to 23,44
TAME	% (V/V)	0,24 to 21,96
TAEE	% (V/V)	0,24 to 8,60
Oxygen	% (m/m)	0,52 to 12,19



Ripetibilità e riproducibilità prEN18015

Component or group	Repeatability r	Reproducibility R	Covered range
Saturates % (V/V)	0,531	1,275	21,48 to 80,87
Aromatics % (V/V)	$0,0682 \cdot (x^{0,6987})$	$0,1728 \cdot (x^{0,6987})$	2,35 to 64,55
Olefines % (V/V)	$0,1245 \cdot (x^{0,3849})$	$0,3712 \cdot (x^{0,3849})$	0,22 to 41,90
Benzene % (V/V)	$0,0133 \cdot (x^{0,9837})$	$0,0476 \cdot (x^{0,9837})$	0,20 to 2,54
Toluene % (V/V)	$0,0292 \cdot (x^{0,7284})$	$0,0951 \cdot (x^{0,7284})$	0,87 to 30,97
Total oxygen content % (m/m)	$0,0364 \cdot (x^{0,6400})$	$0,0828 \cdot (x^{0,6400})$	0,52 to 12,19
Methanol % (V/V)	$0,0847 \cdot (x^{0,5641})$	$0,2163 \cdot (x^{0,5641})$	0,07 to 15,30
Ethanol % (V/V)	$0,0506 \cdot (x^{0,6519})$	$0,1166 \cdot (x^{0,6519})$	0,08 to 24,96
MTBE % (V/V)	$0,0638 \cdot (x^{0,5235})$	$0,1381 \cdot (x^{0,5235})$	0,22 to 22,21
ETBE % (V/V)	$0,0804 \cdot (x^{0,6481})$	$0,1610 \cdot (x^{0,6481})$	0,13 to 23,44
TAME % (V/V)	$0,0427 \cdot (x^{0,6229})$	$0,0864 \cdot (x^{0,6229})$	0,24 to 21,96
TAEF % (V/V)	$0,0405 \cdot (x^{0,7526})$	$0,1002 \cdot (x^{0,7526})$	0,24 to 8,60

Ripetibilità e riproducibilità EN ISO 22854

Component or group	Repeatability ^a r	Reproducibility ^a R	Covered range
Saturates % (V/V)	0,5	1,6	26,85 - 79,31
Aromatics % (V/V)	$(0,0095X + 0,1952)$	$(0,0450X + 0,1384)$	19,32 - 46,29
Olefins % (V/V)	$(0,0185X + 0,1415)$	$(0,1176X + 0,5118)$	0,40 - 26,85
Benzene % (V/V)	$6,740 \cdot 10^{-3} \cdot (X+1)$	$1,912 \cdot 10^{-2} \cdot (X+1)$	0,38 - 1,98
Toluene % (V/V)	$5,261 \cdot 10^{-3} \cdot (X+4)$	$1,893 \cdot 10^{-2} \cdot (X+4)$	5,85 - 31,65
Oxygenated compounds (as individual component or group) % (V/V)	$(0,0193X + 0,0024)$	$(0,0251X + 0,3515)$	0,61 - 9,85
Total oxygen content % (m/m)	$9,028 \cdot 10^{-3} \cdot (X+7,5)$	$1,851 \cdot 10^{-2} \cdot (X+7,5)$	2,01 - 12,32
Methanol % (V/V)	$3,019 \cdot 10^{-2} \cdot X$	$8,863 \cdot 10^{-2} \cdot X$	1,05 - 16,96
Ethanol % (V/V)	0,06	0,37	1,5 - 4,0
MTBE % (V/V)	$8,275 \cdot 10^{-3} \cdot (X+11)$	$2,175 \cdot 10^{-2} \cdot (X+11)$	4,01 - 17,86
ETBE % (V/V)	$1,735 \cdot 10^{-2} \cdot X^{0,8}$	$6,203 \cdot 10^{-2} \cdot X^{0,8}$	0,99 - 15,70
ETBE % (V/V)	$3,138 \cdot 10^{-3} \cdot (X+6)$	$1,293 \cdot 10^{-2} \cdot (X+6)$	0,99 - 15,49
TAME % (V/V)	$6,063 \cdot 10^{-3} \cdot (X+0,8)$	$2,659 \cdot 10^{-2} \cdot (X+0,8)$	0,99 - 5,92
TAEF % (V/V)	$6,401 \cdot 10^{-3} \cdot (X+0,8)$	$5,438 \cdot 10^{-2} \cdot (X+0,8)$	0,98 - 15,59

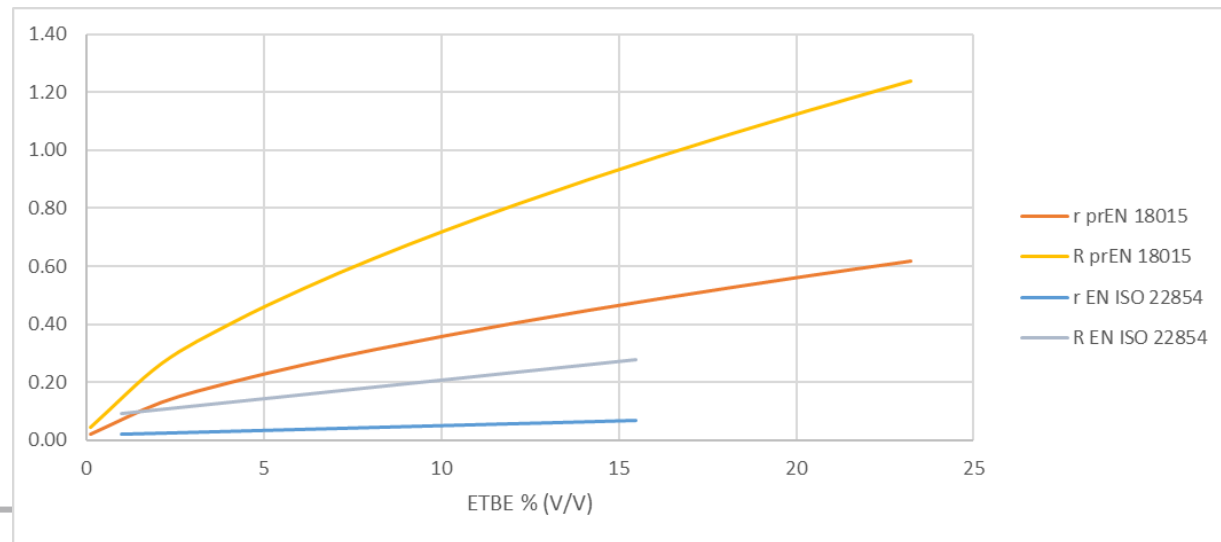
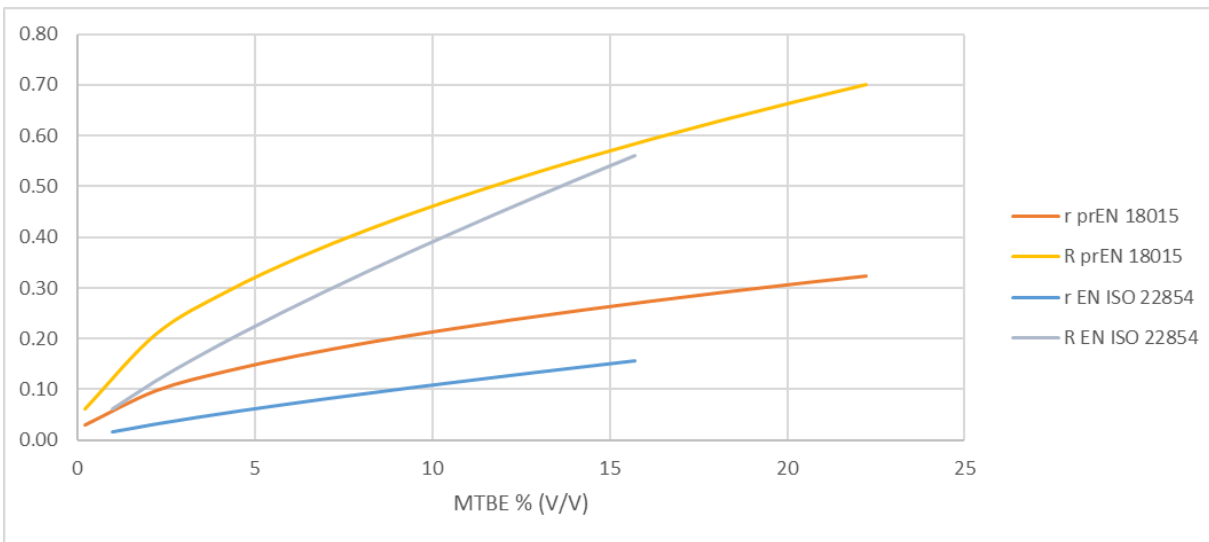
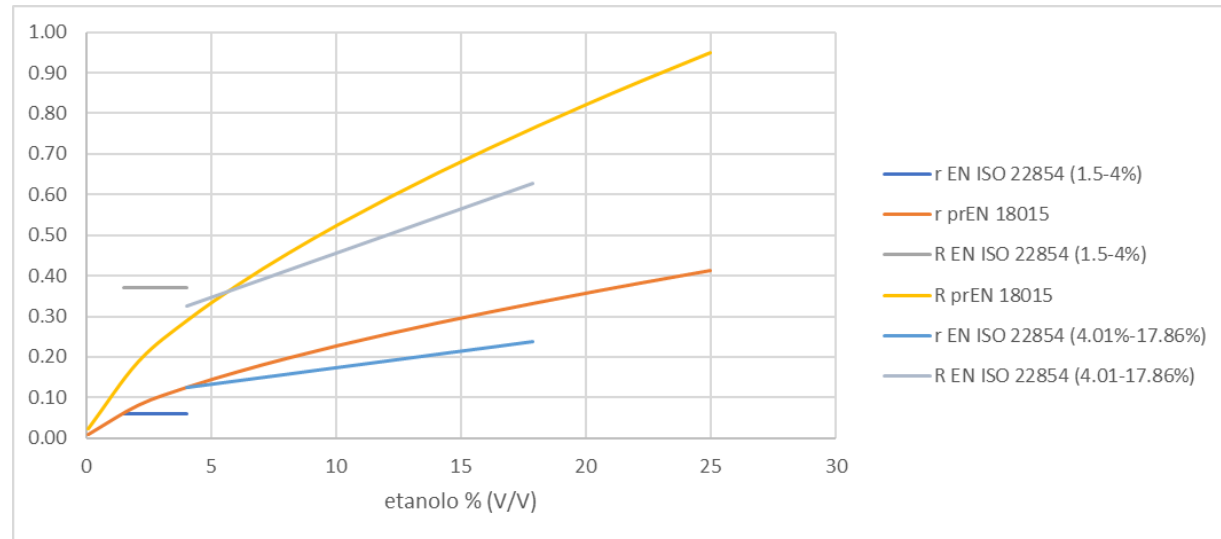
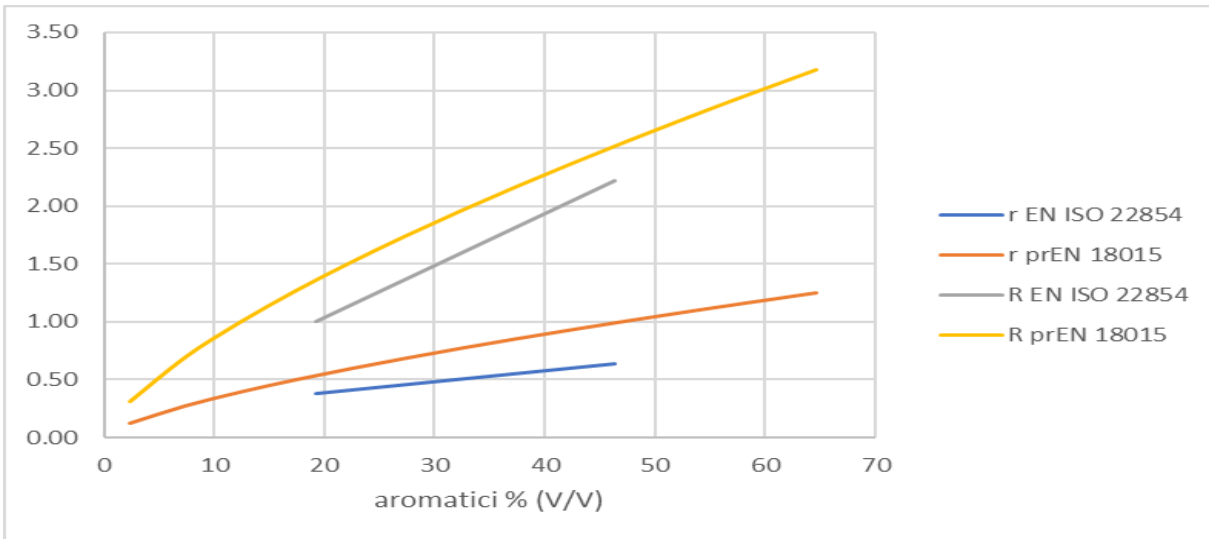
^a X is the mean of the two results being compared unless otherwise stated.

Elaborazione effettuata da Andrea Gallonzelli,
esperto del gruppo di statistica del CEN/TC 19



Precisione: prEN18015 VS EN 22854

innovazione e ricerca





ASTM D02 TC19 Cooperation Pilot

- Intenzione di rendere metodo ASTM D8368 valido per la misura di PAHs e FAME per i gasoli da autotrazione e gasoli paraffinici (da sintesi o per idrotrattamento, HVO) conformi alle specifiche EN 590 e EN 15940
- ILS condotto con campioni di combustibili e laboratori Europei

Speciated Results

Report Name	Mass %	Volume %	Mole %
Total Saturates	72.5786	75.0892	72.2507
Total Aromatics	21.4722	19.5522	23.7571
Total Mono-Aromatics	17.7304	16.5650	19.8303
Total Di-Aromatics	3.4756	2.7850	3.6648
Total Tri(+)-Aromatics	0.2661	0.2022	0.2620
Total PAHs	3.7417	2.9872	3.9268
Total FAMES	5.9493	5.3586	3.9923

Report GC-VUV in ASTM D8368

**Due parametri (FAME e PAHs) – uno strumento
GC-VUV vs FTIR+HPLC**

Mass %

C#	Saturates	Aromatics	Mono-A	DI-A	Tri(+)-A	PAHs	FAMES	Total
C1-C5								
C6	0.0215	0.0015	0.0015					0.0230
C7	0.1025	0.0376	0.0376					0.1401
C8	0.3498	0.2548	0.2548					0.6047
C9	1.5959	1.0689	1.0689					2.6648
C10	5.6470	1.6702	1.6318	0.0384		0.0384		7.3172
C11	7.1375	1.8948	1.6728	0.2220		0.2220		9.0323
C12	5.2052	2.6660	2.2112	0.4548		0.4548		7.8712
C13	8.0871	3.0239	2.2171	0.8068		0.8068		11.1110
C14	6.8057	3.0663	2.2750	0.7622	0.0291	0.7913		9.8720
C15	8.5326	1.7732	1.6679		0.1053	0.1053		10.3058
C16	8.6760	1.4329	1.2838	0.0579	0.0912	0.1491		10.1088
C17	5.1778	1.3623	0.9978	0.3604	0.0042	0.3646	0.4960	7.0361
C18	4.0667	0.9434	0.6751	0.2333	0.0350	0.2683		5.0101
C19	4.1490	0.7190	0.5311	0.1867	0.0012	0.1879	5.3631	10.2311
C20	2.0053	0.5734	0.4114	0.1620		0.1620		2.5787
C21	1.9534	0.3980	0.2742	0.1238		0.1238	0.0110	2.3624
C22	1.3187	0.2478	0.1895	0.0582		0.0582		1.5664
C23	1.0475	0.2027	0.1938	0.0088		0.0088	0.0792	1.3294
C24	0.6156	0.1352	0.1352					0.7508
C25	0.0218	0.0003		0.0003		0.0003		0.0221
C26	0.0512							0.0512
C27	0.0108							0.0108
Total	72.5785	21.4722	17.7304	3.4756	0.2661	3.7417	5.9493	100.0000



Ripetibilità e riproducibilità ASTM D8368

Property	Labs	Samples	Reproducibility (R)	Repeatability (r)	Method Working Range ^B
Total Aromatics % Volume	21	28	0.1607(X) ^{0.6}	0.1058(X) ^{0.6}	0.088 ^A to 77.000
Total Aromatics % Mass	21	28	0.1667(X) ^{0.6}	0.1070(X) ^{0.6}	0.104 ^A to 79.451
MonoAromatics % Mass	21	28	0.1645(X) ^{0.55}	0.1166(X) ^{0.55}	0.076 ^A to 67.848
Diaromatics % Mass	21	26	0.1188(X) ^{0.8}	0.0784(X) ^{0.8}	0.027 to 34.812
Tri-plus Aromatics % Mass	21	21	0.411	0.214	0.45 ^B to 6.77
PAH % Mass	21	26	0.2027(X) ^{0.76}	0.1172(X) ^{0.76}	0.028 to 41.586
FAME % Volume	21	15	0.3744(X) ^{0.47}	0.1744(X) ^{0.47}	1.08 to 21.67

Ripetibilità e riproducibilità EN 14078

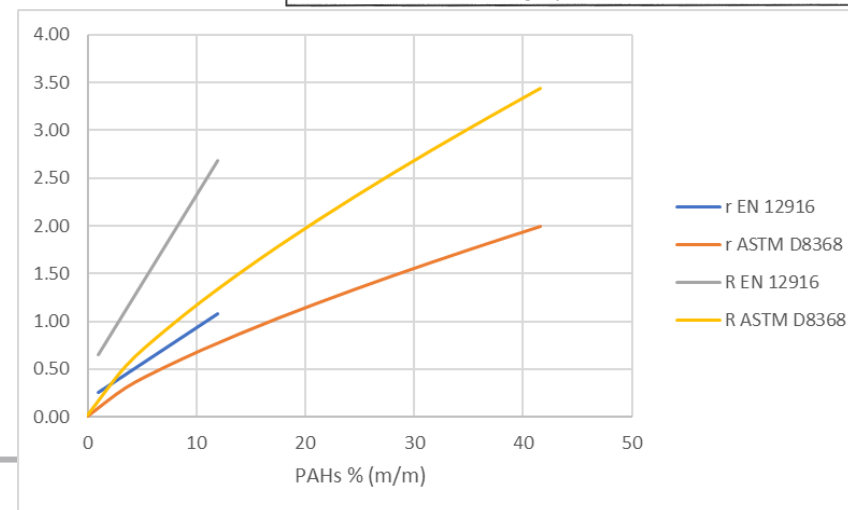
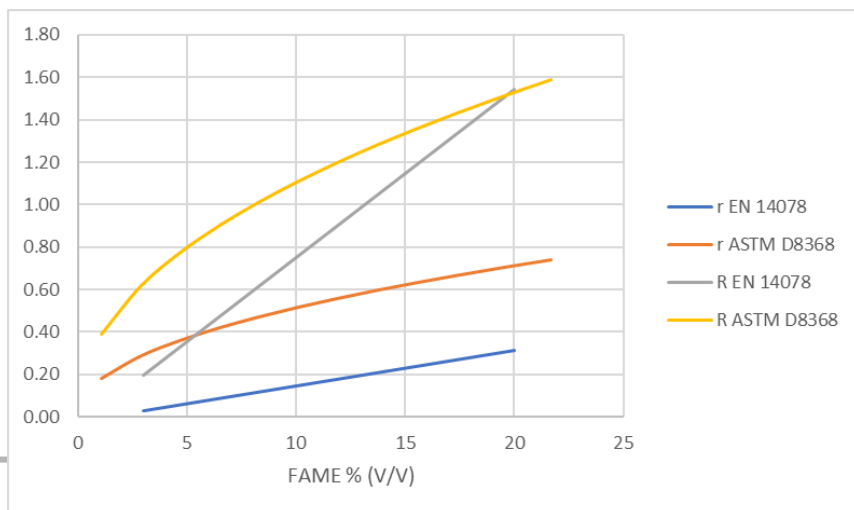
Measurement range and type of product	Repeatability r % (V/V)	Reproducibility R % (V/V)
0.05% - 3% Middle distillate range A	$r = 0,0126 X + 0,0079$	$R = 0,0499 X + 0,0231$
3% - 20% Middle distillate range B	$r = 0,0166 X - 0,0195$	$R = 0,0793 X - 0,0413$
20% - 50% Middle distillate range C	$r = 0,0032 X + 0,4187$	$R = 0,0632 X - 0,0036$
Domestic heating oil with FAME content of approx. 0,06 % (V/V)	0,004	0,015

Where X is the average of the two results being compared.

Ripetibilità e riproducibilità EN 12916

Aromatic type	Measurement range % (m/m)	Repeatability % (m/m)	Reproducibility % (m/m)
Mono-aromatic hydrocarbons (MAH)	6 to 30	0,032 X - 0,161	0,144 X - 0,344
Di-aromatic hydrocarbons (DAH)	1 to 10	0,151 X - 0,036	0,363 X - 0,087
Tri+-aromatic hydrocarbons (T+AH)	0 to 2	0,092 X + 0,098	0,442 X + 0,471
Polycyclic aromatic hydrocarbons (POLY-AH)	1 to 12	0,074 X + 0,186	0,185 X + 0,465
Total aromatic hydrocarbons	7 to 42	0,040 X - 0,070	0,172 X - 1,094

NOTE X is the mean of two results being compared.



Ammine aromatiche: additivo come octane booster nelle benzine, no limiti in specifica CEN/TR 17491:2020 ---> effetti dannosi motoristici, attenzionare quantità ammine aromatiche

Attività svolta

Implementazione metodo ASTM D8369: determinazione ammine aromatiche mediante analisi DHA con GC-VUV

- Inserimento in libreria degli spettri di alcune ammine aromatiche e calcolo fattori di risposta
- Verifica risposta lineare
- Valutazione ripetibilità e campioni reali

Inserimento in libreria:

-) Preparazione standard in DCM con aggiunta nota di toluene (per calcolo RRF)

$$\frac{RRF_2}{RRF_1} = \frac{M_2}{M_1} \frac{A_1}{A_2}$$

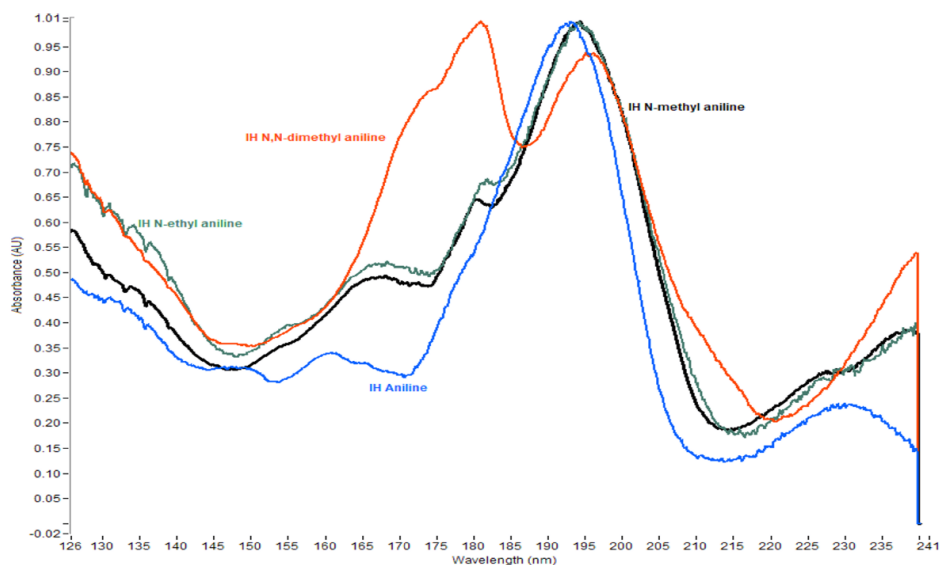
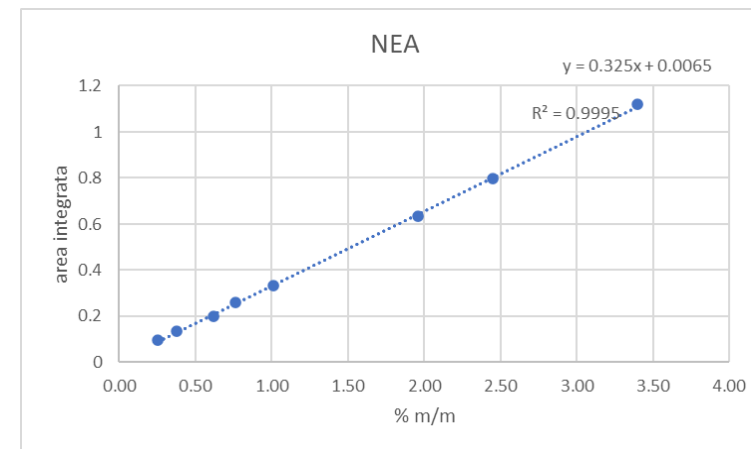
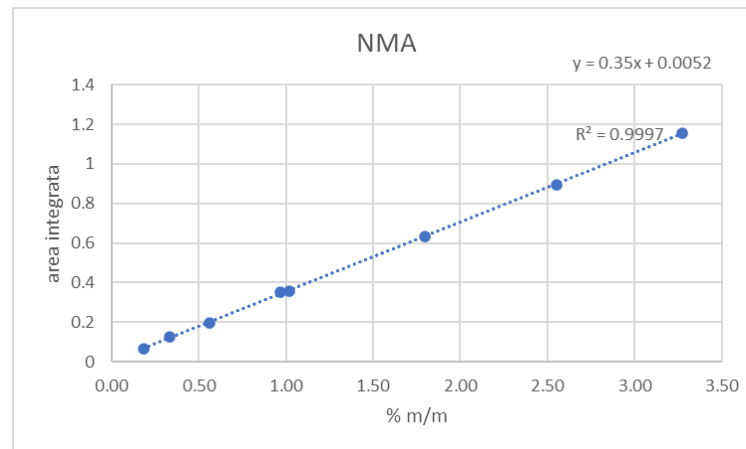
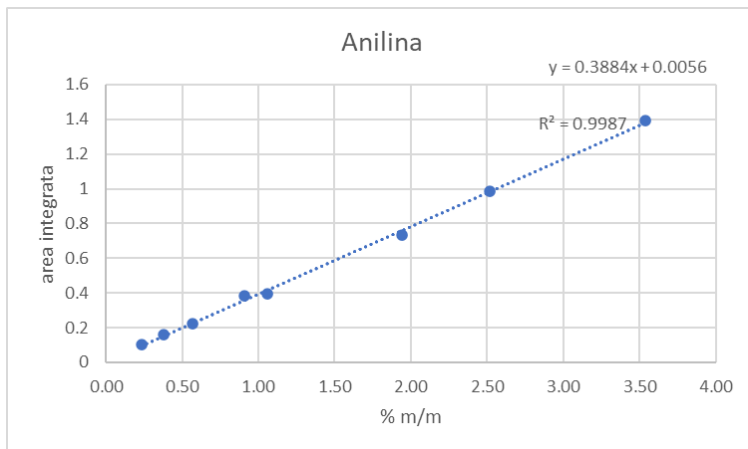
-) Calcolo indice di ritenzione di Kovats

$$RI_i = 100 * \left[n + \frac{t_i - t_n}{t_{n+1} - t_n} \right]$$

Ammine	CAS	RRF	RI (Kovats non polare)
Anilina	62-53-3	0.2612	948
N-metilnilina	100-61-8	0.2415	1035
N-etilnilina	103-69-5	0.2349	1099
2,4-dimetilanilina	95-68-1	0.2364	1137
N,N-dimetilanilina	121-69-7	0.2110	1065
N,N-dietilanilina	91-66-7	0.1803	1201



Verifica risposta lineare



	% m/m da pesata	% m/m da DHA
anilina	0.94	1.011
NMA	0.97	1.065
NEA	1.01	1.099
2,4DMA	1.27	1.390
NNDMA	0.90	1.006
NNDEA	0.91	1.012

Spettri VUV di alcune ammine aromatiche

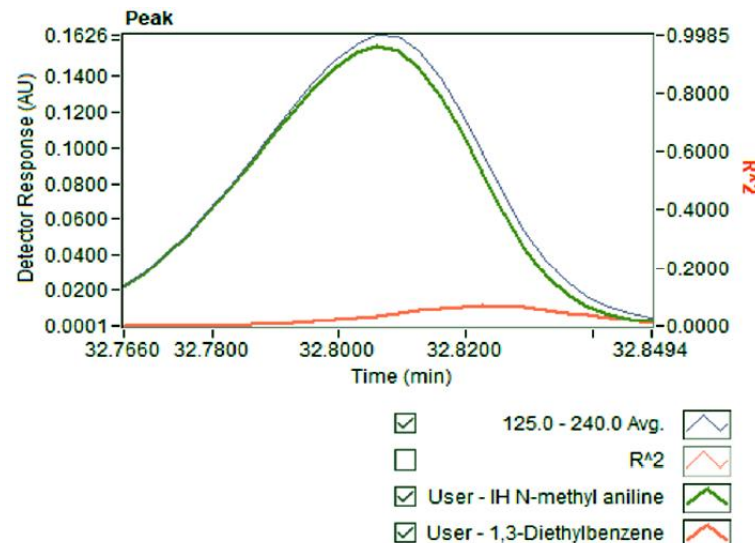
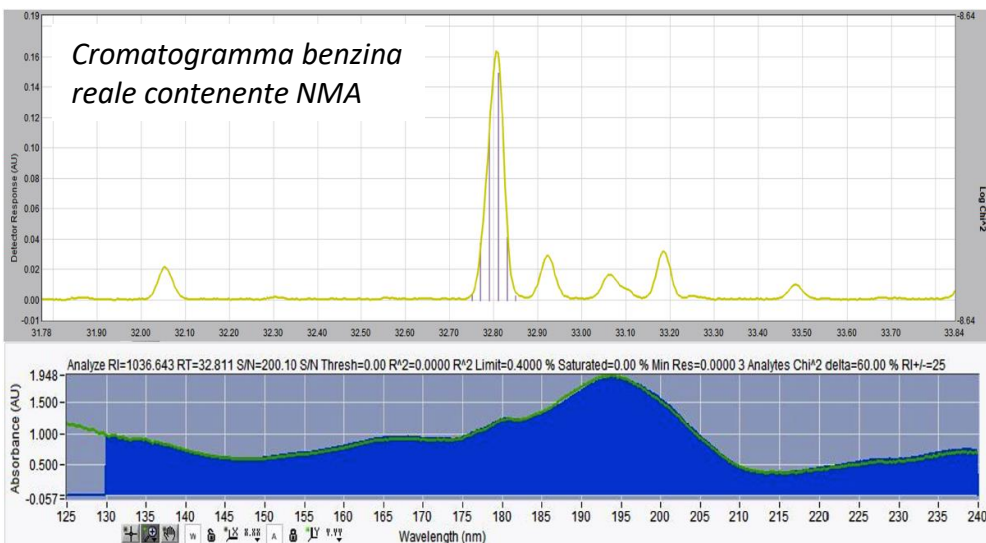


Valutazione ripetibilità e campioni reali

n°lettura	Mass %								
	anilina	NMA	NEA	2,4DMA	NNDMA	NNDEA	Aromatic Amines TOT	N (VUV)	N (UVF)
1		2.0798					2.0798	0.2719	0.3102
2		2.1184					2.1184	0.2769	0.3092
3		2.1080					2.1080	0.2756	0.3080
4		2.0981					2.0981	0.2743	0.3092
5		2.1393					2.1393	0.2797	0.3088
6		2.0860					2.0860	0.2727	0.3081
7		2.0943					2.0943	0.2738	0.3085
8		2.0805					2.0805	0.2720	0.3084
9		2.0936					2.0936	0.2737	0.3063
10		2.0557					2.0557	0.2687	0.3074

N (VUV)			N (UVF)		
media	dev.st	CV, %	media	dev.st	CV, %
0.2739	0.0030	1.10	0.3084	0.0011	0.35

NMA		
media	dev.st	CV, %
2.0954	0.0230	1.10



Coeluizione di NMA e 1,3-Diethylbenzene e assegnazione dei contributi tramite deconvoluzione

	N-metilaniilina	1,3-Diethylbenzene
Area assegnata	94.3%	5,7%



Grazie per l'attenzione

Simone Lixi

Innovation is our tradition

 simone.lixi@mi.camcom.com

 +39 02 8515.5180

www.innovhub-ssi.it