

**Grzegorz BOCZKAJ\*, Malwina MOMOTKO**

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,  
\*Autor do korespondencji: e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com

## **Zastosowanie chromatografii gazowej w analityce technicznej do charakterystyki ksylenu technicznego na potrzeby rejestracji w systemie REACH**

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono metodykę badań ksylenu technicznego w celu jego charakterystyki zgodnie z wymaganiami rejestracyjnych systemu REACH. W badaniach zastosowano technikę chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) oraz w sprzężeniu ze spektrometrią mas (GC-MS). Chromatografia gazowa umożliwia wykonanie dwóch fundamentalnych oznaczeń tego typu mieszaniny – tzn. zbadania czystości mieszaniny oraz identyfikacji i oznaczenia głównych składników mieszaniny – poszczególnych izomerów ksylenu.

**Słowa kluczowe:** Chromatografia gazowa, GC-FID, GC-MS, ksyleny, węglowodory aromatyczne, REACH,

## **Usefulness of gas chromatography in technical analytics for characterization of technical grade mixed Xylene fraction for REACH registration**

**Abstract:** The paper presents a method for characterization of technical grade mixed xylene by means of gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) and coupled with mass spectrometry (GC-MS) in terms of REACH registration requirements. Gas chromatography allows to perform analysis of the two fundamental parameters of such type of mixture i.e. the purity analysis and identification as well as quantification of major components of the mixture – the isomers of xylene.

**Keywords:** Gas chromatography, GC-FID, GC-MS, Xylenes, aromatic hydrocarbons, REACH.

### **1. Wstęp (Introduction)**

REACH (ang. *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*) zostało wprowadzone na mocy rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady. Rozporządzenie dotyczy bezpiecznego stosowania chemikaliów, poprzez ich rejestrację i ocenę, oraz w niektórych przypadkach udzielanie zezwoleń, ograniczenia handlu oraz stosowania niektórych chemikaliów [1]. W praktyce system REACH wymaga dokonania rejestracji praktycznie każdej substancji chemicznej za wyjątkiem tych, których rejestracja jest regulowana innymi przepisami UE np. środki ochrony roślin, produkty biobójcze, produkty lecznicze, kosmetyki czy dodatki do żywności lub pasz. Z rejestracji wyłączone są substancje występujące naturalnie w przyrodzie, o ile nie są uznawane za niebezpieczne i nie zostały poddane modyfikacjom chemicznym. Obowiązki dotyczące rejestracji substancji zostały zdefiniowane dla producentów i importerów, a wymaganie przekazywania informacji dla dystrybutorów. Substancje można klasyfikować, jako dobrze zdefiniowane – gdy można zidentyfikować wszystkie składniki, obejmując skład w 100% lub jako substancje UVCB (ang.: *Unknown or Variable composition, Complex reaction products or Biological materials*) – których skład nie może być jednoznacznie określony. W przypadku substancji dobrze zdefiniowanych wyróżnia się substancje jedno-(główny składnik występuje w stężeniu co najmniej 80% m/m) i wieloskładnikowe (główny składnik występuje w stężeniu od 10 do 80% m/m).

W niniejszej pracy przedstawiono elementy charakterystyki ksylenu technicznego (określanego jako mieszanina ksylenów) w zakresie czystości oraz zawartości poszczególnych izomerów wymagane w ramach zgłoszenia takiej substancji do systemu REACH.

### **2. Część eksperymentalna (Experimental)**

#### **2.1. Materiały (Materials)**

W badaniach zastosowano ksylen techniczny (Mitsubitshi Co.). Substancje wzorcowe zakupiono w Sigma Aldrich. Wodór do analiz GC-MS oraz do detektora FID był dostarczany z wytwornicy wodoru. Powietrze i azot posiadało czystość 5,0 N i było doprowadzane z kompresora bezolejowego oraz ze zbiornika ciekłego azotu (LindeGas) po oczyszczeniu na sitach molekularnych i węgłu aktywnym.

## 2.2. Aparatura (Instruments)

Do identyfikacji i oznaczania izomerów zastosowano Chromatograf gazowy HP 5890 (Hewlett-Packard, USA) sprzężony ze spektrometrem mas (HP 5972A), z kolumną kapilarną do chromatografii gazowej 60,0 m x 0,25 mm x 0,25 µm DB 5 ms (Agilent, USA), oprogramowanie Chemstation (Agilent, USA). W badaniach czystości wg ASTM D 2360 zastosowano Chromatograf gazowy AUTOSYSTEM (PERKIN ELMER, USA) z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) z kolumną kapilarną do chromatografii gazowej 30,0 m x 0,25 mm x 0,25 µm IL-111 (Supelco, USA).

Jako źródło wodoru do GC, w badaniach zastosowano wytwornicę wodoru (Packard, USA).

## 2.3. Metody postępowania (Methods)

### Identyfikacja izomerów

Do identyfikacji izomerów oraz głównych zanieczyszczeń zastosowano technikę GC-MS. Identyfikacji dokonywano na podstawie widm dla poszczególnych substancji rozdzielonych techniką GC-MS po porównaniu z biblioteką widm NIST. Identyfikację potwierdzono na podstawie wartości czasu retencji substancji wzorcowych. Próbkę dozowano w postaci pierwotnej (bez rozcieńczenia). Warunki analizy chromatograficznej podano poniżej:

Objętościowe natężenie przepływu gazu nośnego (Wodór, 5,5 N): 1,1 ml/min wodór; Tryb Split 300:1; dozowana objętość: 0,4 µl; temp. dozownika 250°C; Program temperatury: 45°C (15 min.) – narost 10°C/min - 190°C (3 min.); temperatura linii transferowej GC-MS: 275°C; Typ jonizacji: EI (70eV); Tryb MS: SCAN w zakresie 35-300 m/z.

### Oznaczanie poszczególnych izomerów

Badanie wykonano techniką kapilarną chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) w trybie SCAN. Identyfikacji izomerów dokonano na podstawie wartości czasu retencji substancji wzorcowych. Zawartość izomerów oznaczono metodą wzorca wewnętrznego (n-butylobenzen) z uprzednim wyznaczeniem współczynników odpowiedzi każdego z izomerów względem wzorca wewnętrznego. Analizie chromatograficznej poddano próbkę badanego materiału po dodaniu do niej znanej masy wzorca wewnętrznego. Mieszaninę próbki z wzorcem wewnętrznym rozcieńczono w n-pentanie w stosunku 1:100. Warunki analizy chromatograficznej podano poniżej:

Objętościowe natężenie przepływu gazu nośnego (Wodór, 5,5 N): 1,1 ml/min wodór; Tryb Split 150:1; dozowana objętość: 0,4 µl; temp. dozownika 250°C; Program temperatury: 45°C (15 min.) – narost 10°C/min - 190°C (3 min.); temperatura linii transferowej GC-MS: 275°C; Typ jonizacji: EI (70eV); Tryb MS: SCAN w zakresie 35-300 m/z.

### Oznaczanie czystości

Badanie wykonano na podstawie metody opisanej w normie ASTM D 2360 – Zastosowanie techniki kapilarną chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Czystość oznaczono na podstawie zawartości zanieczyszczeń oznaczonych metodą wzorca wewnętrznego (n-butylobenzen - NBB). Analizie chromatograficznej poddano próbkę badanego materiału po dodaniu do niej znanej masy wzorca wewnętrznego (NBB). Warunki analizy chromatograficznej podano poniżej:

Objętościowe natężenie przepływu gazu nośnego (Azot, 5,0 N): 1,0 ml/min; Tryb Split 100:1, dozowana objętość: 0,4 µl; temp. dozownika 250°C; Program temperatury: 50°C (10 min.) – narost 10°C/min - 150°C (5 min.); temperatura detektora FID: 250°C

## 3. Wyniki i dyskusja (Results and discussion)

### 3.1. Identyfikacja izomerów

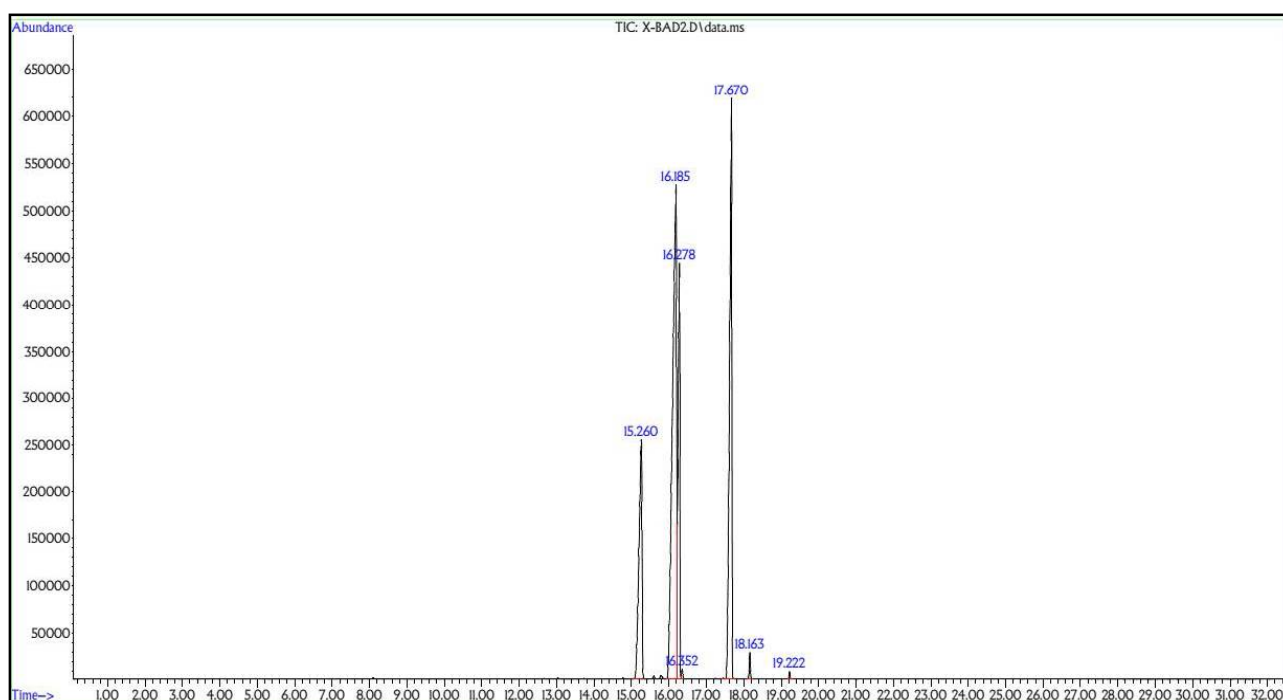
Na rysunkach 1-7 przedstawiono chromatogram GC-MS oraz widma poszczególnych składników próbki. Na podstawie widm dla poszczególnych substancji rozdzielonych techniką GC-MS po porównaniu z biblioteką widm NIST zidentyfikowano kolejno: etylobenzen, *meta*-ksylen, *para*-ksylen, *orto*-ksylen oraz nonan.

Na rys. 1. zamieszczono chromatogram GC-MS badanej próbki materiału, na rysunku 2 jego powiększenie, a na rysunkach 3-7 widma MS wybranych głównych składników próbki porównane z biblioteką widm z przypisaną identyfikacją. W tabeli 1 przedstawiono identyfikację poszczególnych pików chromatograficznych z procentowym prawdopodobieństwem ich identyfikacji.

**Tabela 1.** Identyfikacja pików na podstawie widma MS dla chromatogramu GC-MS próbki ksyleny technicznego.

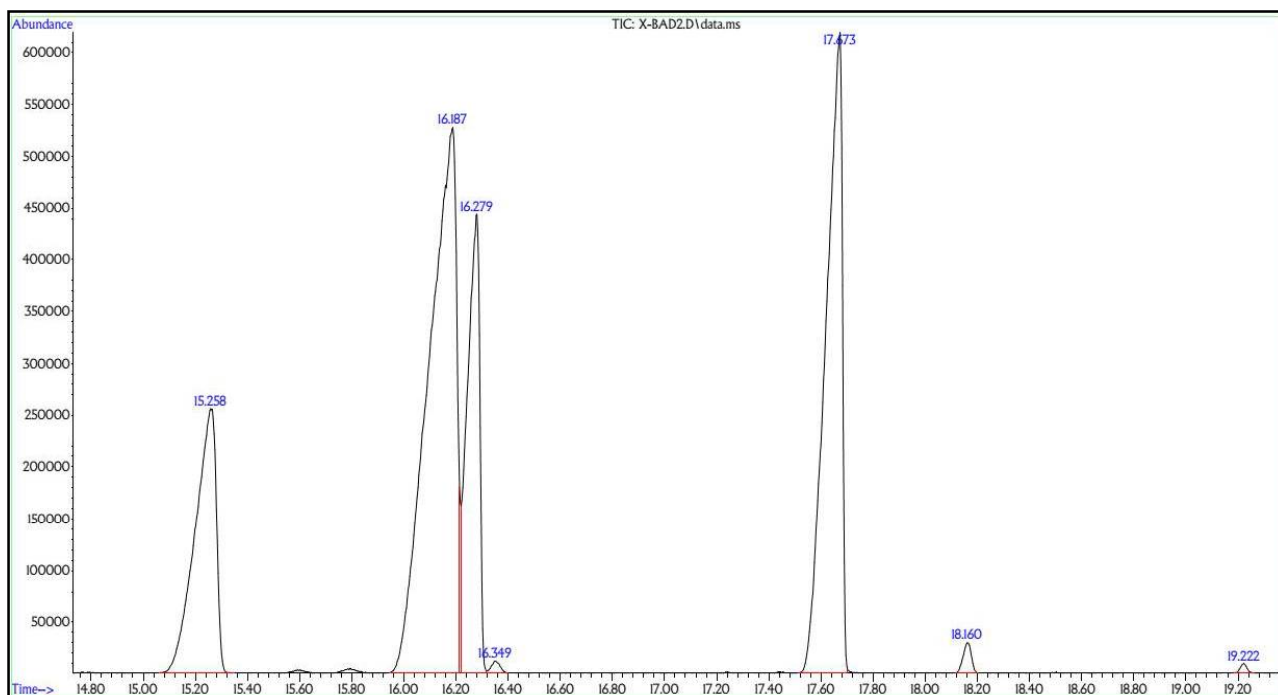
**Table 1.** Identification of peaks on the basis of MS spectrum for GC-MS mixed xylene chromatogram.

Rt [min]	Nazwa Name	Komentarz Comment	P [%]
15,260 ±0,005	Etylobenzen	-	96
16,185 ±0,005	<i>m</i> -Ksylen	-	96
16,278 ±0,005	<i>p</i> -Ksylen	-	95
16,352 ±0,005	Brak jednoznacznej identyfikacji	Związek chemiczny o char. nasyconym	-
17,670 ±0,005	<i>o</i> -Ksylen	-	95
18,163 ±0,005	<i>n</i> -Nonan	-	91
19,222 ±0,005	Brak jednoznacznej identyfikacji	Związek chemiczny o char. nasyconym	-



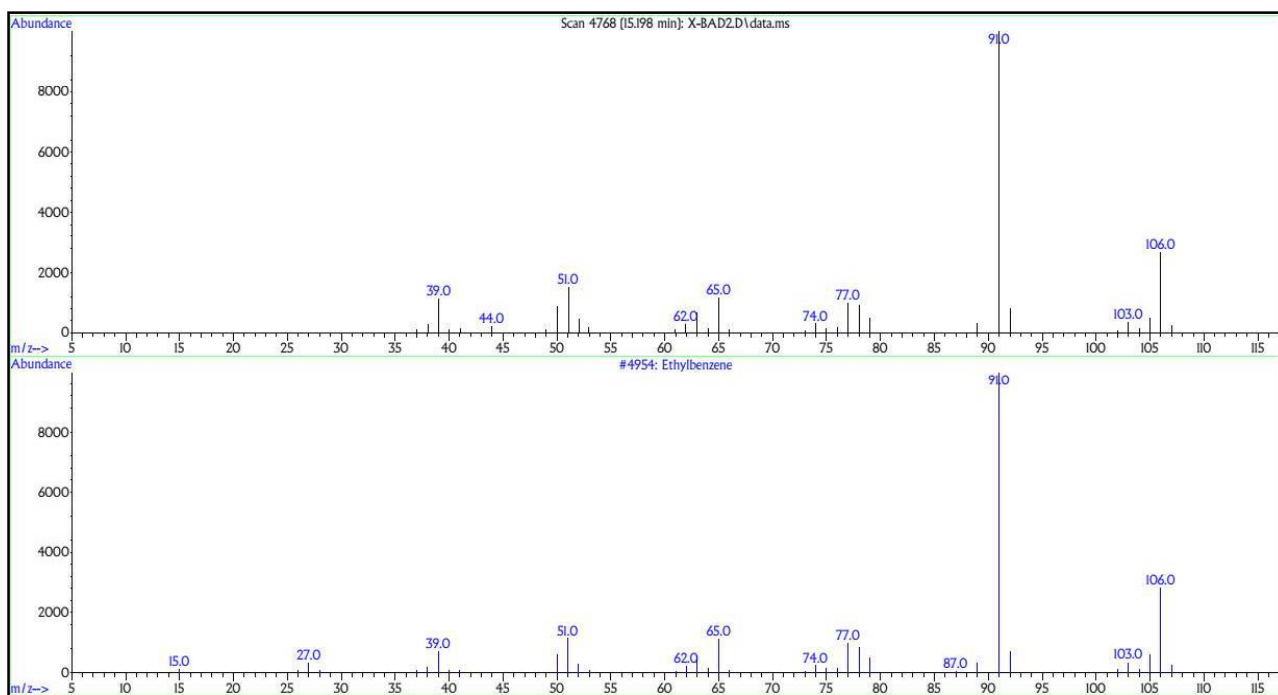
Rys. 1. Chromatogram GC-MS próbki. Identyfikacja jak podano w tab. 1

Fig. 1. GC-MS chromatogram of the studied sample. Identification as described in table 1.



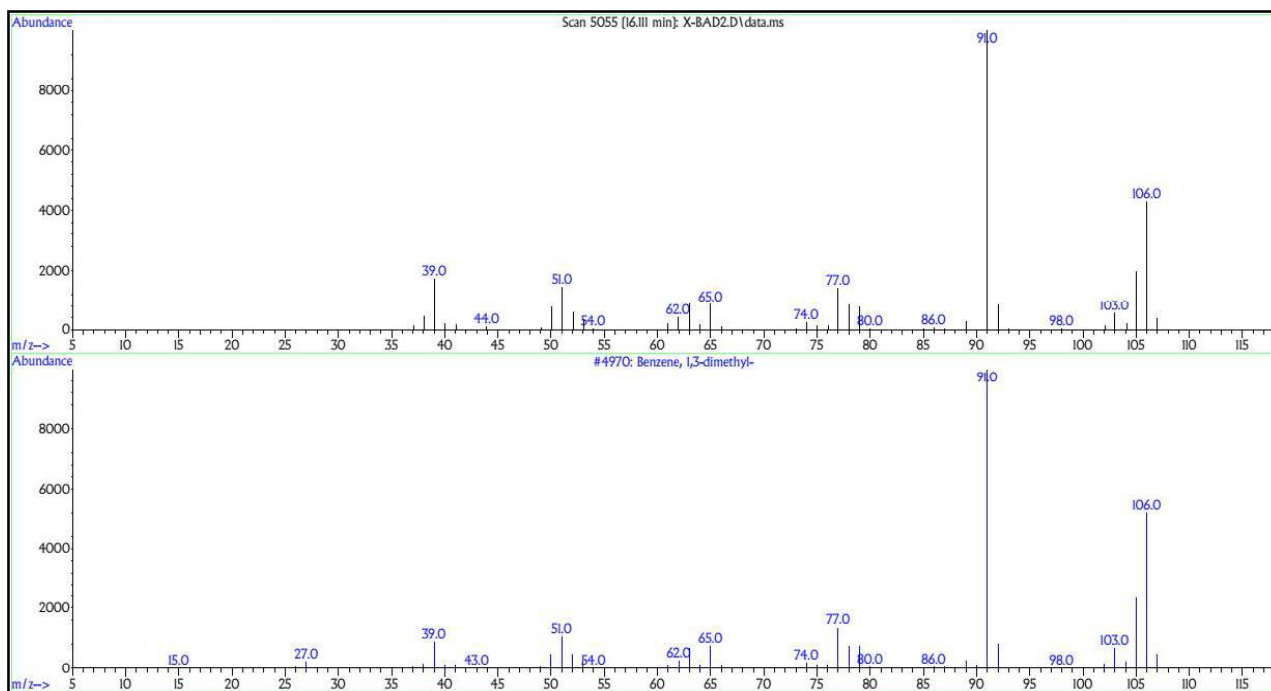
Rys. 2. Chromatogram GC-MS, w powiększeniu w zakresie wartości czasu retencji 14,80 – 19,40 min.

Fig. 2. GC-MS chromatogram of the studied sample. Enlargement of the 14,80 – 19,40 min range.



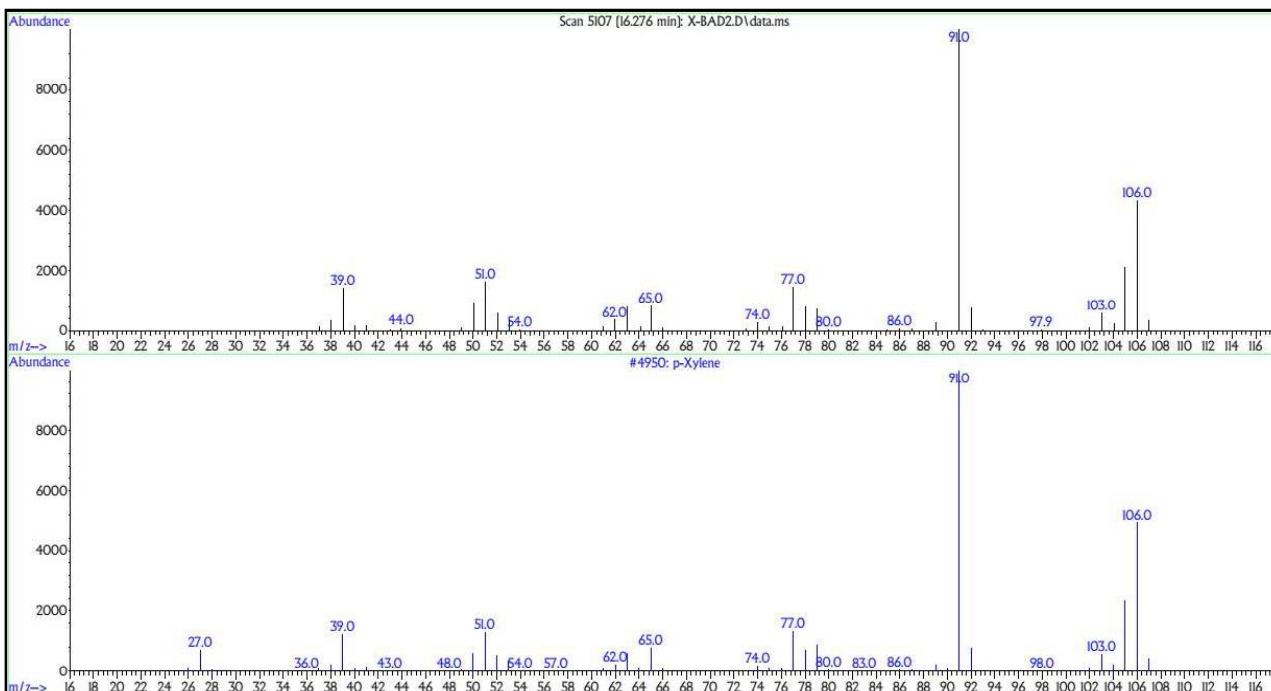
Rys. 3. Widmo MS pików zidentyfikowanego jako **etylobenzen(góra)** i widmo z bazy MS (dół).

Fig. 3. MS spectrum of peak identified as ethylbenzene (up) and MS spectrum from the library (below).



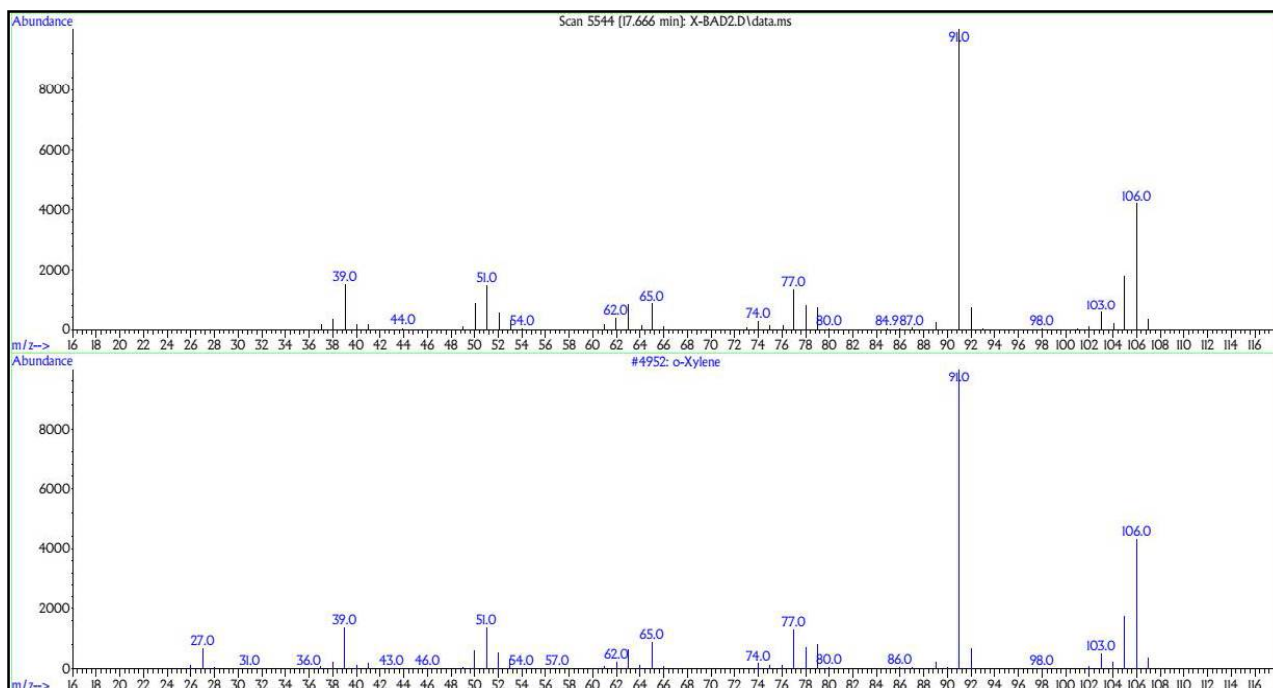
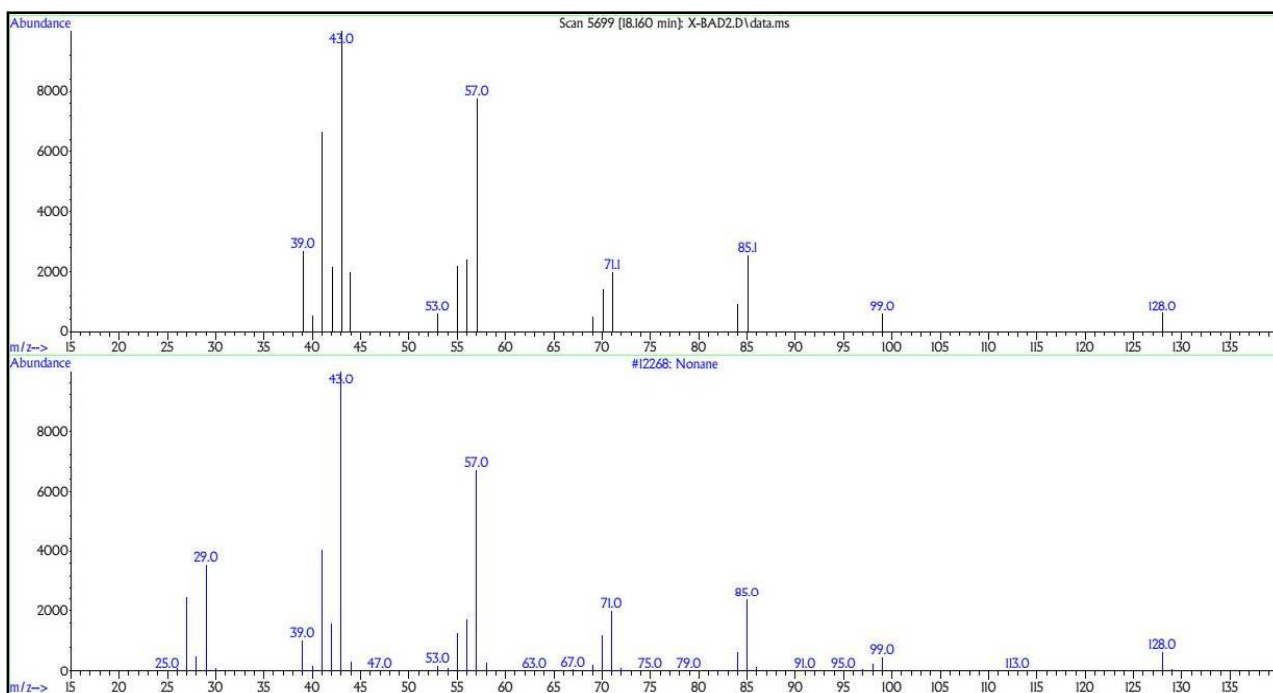
Rys. 4. Widmo MS piku zidentyfikowanego jako *m*-ksylen.

Fig. 4. MS spectrum of peak identified as *m*-xylene.



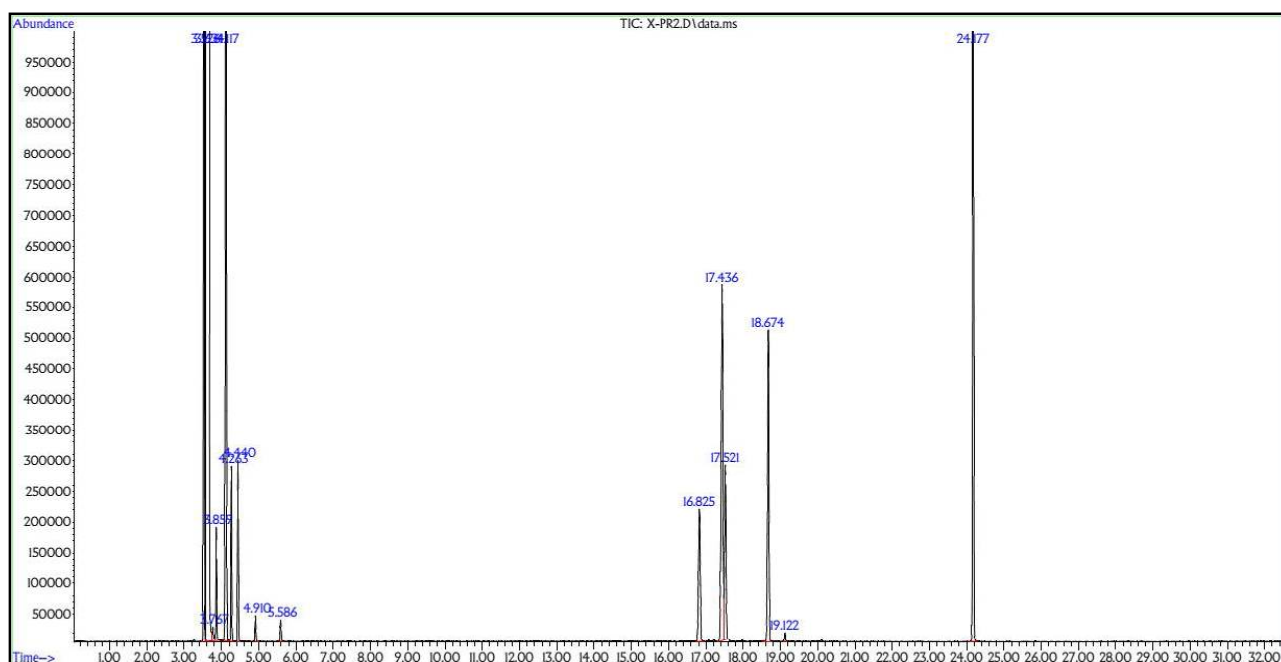
Rys. 5. Widmo MS piku zidentyfikowanego jako *p*-ksylen.

Fig. 5. MS spectrum of peak identified as *p*-xylene.

Rys. 6. Widmo MS pików zidentyfikowanego jako *o*-ksylen.Fig. 6. MS spectrum of peak identified as *o*-xyleneRys. 7. Widmo MS pików zidentyfikowanego jako *n*-nonan.Fig. 7. MS spectrum of peak identified as *n*-nonane.

### 3.2. Oznaczanie poszczególnych izomerów

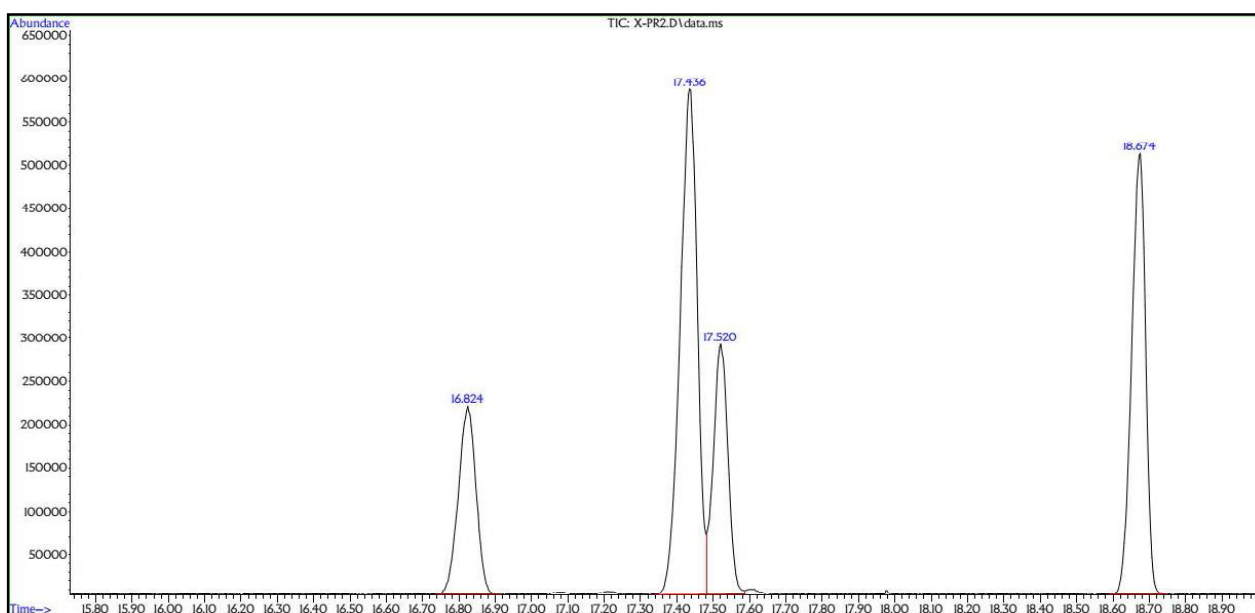
Na rysunku 8 przedstawiono chromatogram GC-MS próbki ksylenu technicznego rozcieńczonego w stosunku 1:100 w n-pentanie. Rozdzielanie izomerów ksylenu techniką GC nastęrcza pewnych problemów związanych z elucją *meta*- i *para*-ksylenu. Uzyskanie kompletnego rozdzielania jest niezwykle trudne i wymaga rozcieńczenia mieszaniny do stężenia na poziomie pojedynczych ppm. W warunkach rozdzielania na kolumnach z fazą stacjonarną w postaci metylo i fenylo siloksanów izomery są eluowane w kolejności *m-p*- i *o*-. Odwrócenie kolejności elucji dwóch pierwszych izomerów ma miejsce w przypadku zastosowania kolumny z polarną fazą stacjonarną w postaci glikolu polietylenowego. W niniejszej pracy do oznaczeń zastosowano detektor MS zamiast standardowego FID, wykazując w toku badań bardzo podobne wartości współczynnika odpowiedzi poszczególnych izomerów. Wartości względnego współczynnika odpowiedzi obliczono względem n-butylo-benzenu jako wzorca wewnętrznego i wyniosły one: 1,12, 1,13 i 1,14 odpowiednio dla izomerów *meta*-, *para*- i *orto*- a także etylobenzen: 1,10. Wykonanie oznaczeń w układzie GC-MS umożliwia wykonanie dwóch spośród wymaganych badań w jednym układzie tzn. – identyfikacja i oznaczenie izomerów. Na rysunku 9 przedstawiono powiększenie „newralgicznego” przedziału czasu elucji ukazującego uzyskane rozdzielanie izomerów *meta*- i *para*-.



Rys. 8. Chromatogram GC-MS próbki ksylenu technicznego z wzorcem wewnętrznym (n-butylo-benzen, NBB) po rozcieńczeniu w n-pentanie w stosunku 1:100. Piki chromatograficzne do 6 minuty pochodzą od rozpuszczalnika. Piki w zakresie 16,825-19,122 min. to: 16,825 min. - etylobenzen, 17,436 min. - *m*-ksylen, 17,521 min. - *p*-ksylen, 18,674 min. - *o*-ksylen, 19,222 min - *brak jednoznacznej identyfikacji*. Czas retencji wzorca wewnętrznego (NBB): 24,177 min.

Fig. 8. GC-MS chromatogram of the xylene sample with addition of internal standard (n-butyl-benzene, NBB) after dilution in n-pentane at 1:100 ration v/v. Chromatographic peaks up to 6 min. are from the solvent. Peaks in the range of 16.825-19.122 min.: 16.825 min. - ethylbenzene, 17.436 min. - *m*-xylene, 17.521 min. - *p*-xylene, 18.674 min. - *o*-xylene, 19.222 min - *unidentified*. Retention time of internal standard (NBB): 24.177 min.





Rys. 9. Chromatogram GC-MS z Rys. 8 w powiększeniu.

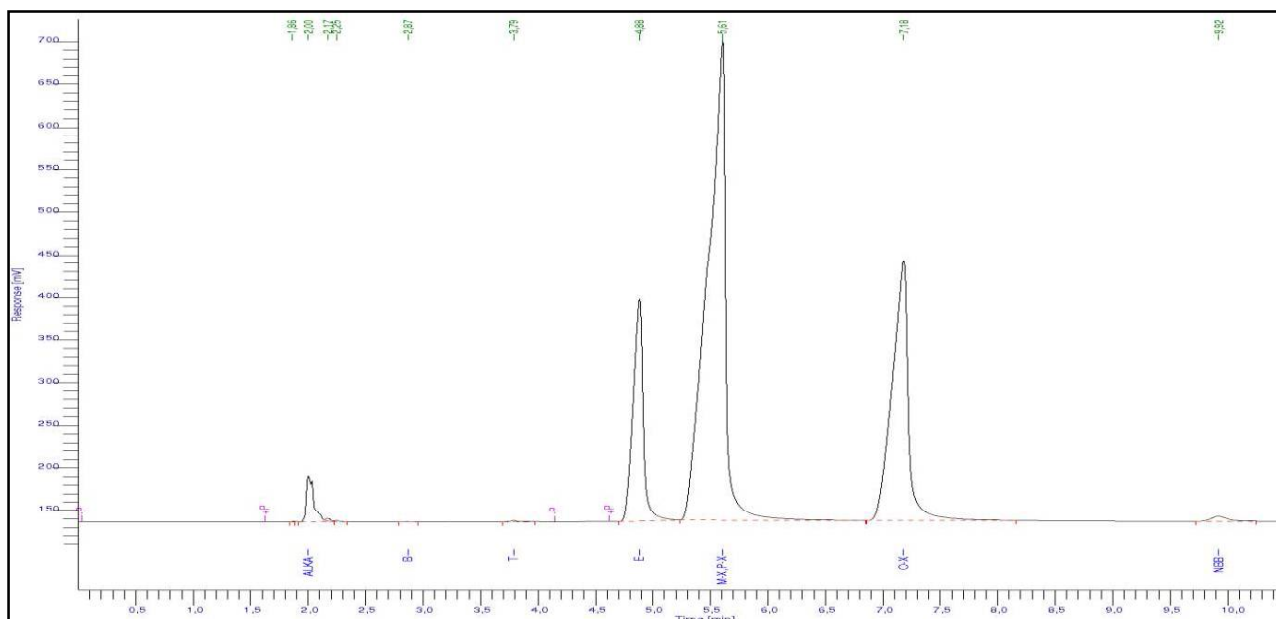
Fig. 9. An enlargement of GC-MS chromatogram from fig. 8

W wyniku przeprowadzonych badań oznaczono zawartość poszczególnych izomerów ksylenu na poziomie: *m*-ksylen = 39,10% (m/m), *p*-ksylen = 16,39% (m/m), *o*-ksylen = 27,83% (m/m). Dodatkowo oznaczono etylobenzen = 14,67% (m/m).

### 3.3. Oznaczanie czystości

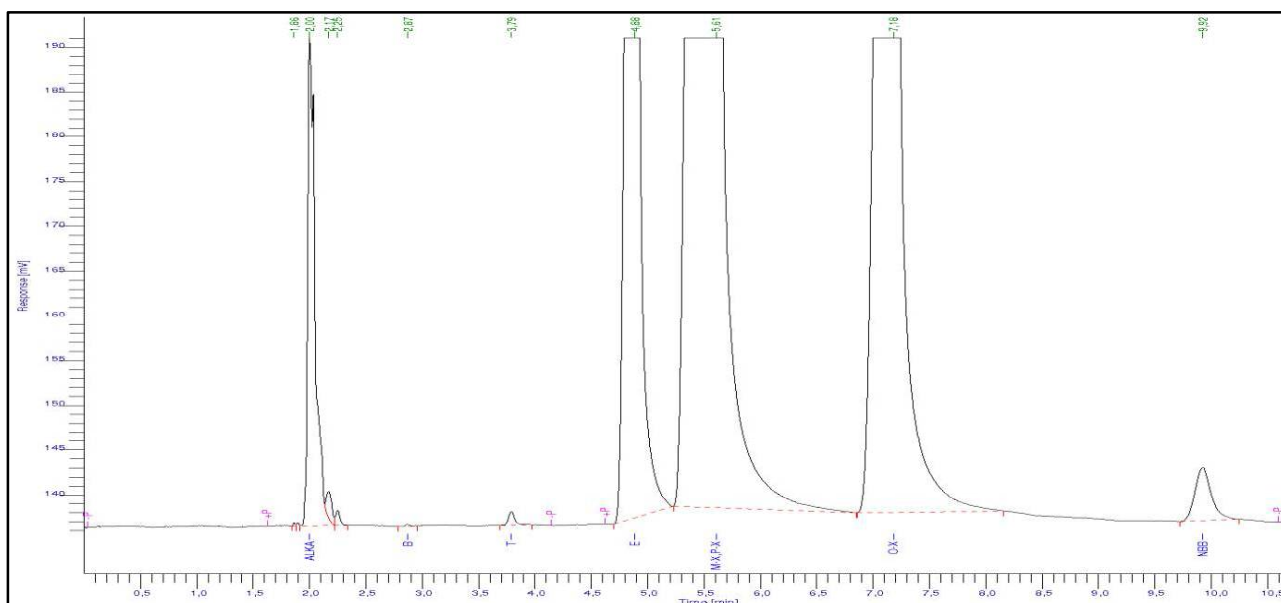
Odwrotnie, jak ma to miejsce w przypadku oznaczania izomerów, warunki rozdzielania przy oznaczaniu czystości materiału są dobrane w sposób zapewniający wysoką rozdzielczość zanieczyszczeń od głównego składnika. W tym przypadku głównymi zanieczyszczeniami próbki mogą być *n*-alkany i cykloalkany, a także węglowodory aromatyczne frakcji „C9” (*n*-propylobenzen, *izo*-propylo-benzen i izomery trimetylobenzenu). Zastosowanie kolumn z fazą stacjonarną w postaci polisiloksanów nie zapewnia selektywności pozwalającej na „grupowe” rozdzielanie węglowodorów nasyconych od aromatycznych. Norma ASTM D 2360 [2] zaleca zastosowanie faz stacjonarnych w postaci glikolu polietylenowego (PEG) lub triscyjanoetoksypropanu (TCEP). W pierwszym przypadku eluowane są *n*-alkany do *n*-nonanu przed pikem *n*-benzenu. Faza TCEP umożliwia „wycięcie” *n*-alkanów do *n*-C13 przed elucją benzenu. Ze względu na technologie produkcji frakcji ksylenowej, oddzielnej *n*-alkanów do *n*-C9 w zasadzie eliminuje ryzyko ko-elucji węglowodorów aromatycznych próbki z *n*-alkanami, ponieważ dłuższe węglowodory nasycone w tej frakcji praktycznie nie występują. W niniejszej pracy w badaniach zastosowano nowy rodzaj fazy stacjonarnej – ciecz jonową o handlowej nazwie IL-111, którą charakteryzuje się praktycznie identyczną selektywnością jak faza TCEP [3]. W warunkach badania *n*-alkany są eluowane w postaci niecałkowicie rozdzielonych pików chromatograficznych. Na chromatografie zidentyfikowano również benzen i toluen (Rys. 10-11). Norma wymaga również oznaczenia zawartości etylobenzenu, lecz jego zawartość jest dodawana do zawartości głównych składników.





Rys. 10. Chromatogram GC-FID mieszaniny ksylenów. Przypisy pod pikami: ALKA – zanieczyszczenia próbki o charakterze nasyconym, B- benzen, T- toluen, E- etylobenzen, M-X i P-X – *m*-ksylen i *p*-ksylen, O-X – *o*-ksylen, NBB – *n*-butylo-benzen – wzorzec wewnętrzny.

Fig. 10. GC-FID chromatogram of xylene mixture. Peak description: ALKA – saturated impurities of the sample, B- benzene, T- toluene, E- ethylbenzene, M-X i P-X – *m*-xylene i *p*-xylene, O-X – *o*-xylene, NBB – *n*-butylbenzene – internal standard.



Rys. 11. Chromatogram GC-FID z rys. 10 w powiększeniu.

Fig. 11. An enlargement of GC-FID chromatogram from fig. 10.

Czystość badanego materiału jako mieszanina ksylenów (z uwzględnieniem etylobenzenu w głównych składnikach) wyniosła 97,99%.

#### 4. Wnioski końcowe (Conclusions)

Chromatografia gazowa od swoich początków stanowi istotne narzędzie w analityce technicznej produktów naftowych [4]. W chwili obecnej opracowane aplikacje pokrywają praktycznie cały zakres temperatury wrzenia frakcji naftowych [5-10]. W niniejszej pracy opisano metodyki oparte na chromatografii gazowej do charakterystyki frakcji ksylenowej na potrzeby rejestracji systemu REACH. W przypadku tego typu mieszaniny, uzupełniający charakter mają badania spektralne techniką UV-VIS oraz FT-IR w zakresie średniej podczerwieni oraz magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR). Skład grupowy badanego materiału można wykonać alternatywnie techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej w normalnym układzie faz (NP-HPLC) [11] albo techniką wielowymiarowej chromatografii gazowej (PIONA). Identyfikacja poszczególnych izomerów oraz głównych zanieczyszczeń techniką GC-MS oraz oznaczenie czystości techniką GC-FID charakteryzuje badaną mieszaninę w sposób jednoznaczny.

#### 5. Literatura (Literature)

1. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.
2. ASTM D 2360: Standard test method for trace impurities in monocyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography.
3. G. Boczkaj, P. Makoś, *Separation of Volatile Oxygen-containing Organic Compounds by Gas Chromatography – selectivity comparison of different polarity stationary phases*, *Cam. Sep.* **5** (2013) 143.
4. G. Boczkaj, M. Kamiński, *Wykorzystanie chromatografii gazowej do destylacji symulowanej (SIMDIS). Aktualny stan wiedzy i nowe perspektywy*, *Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania* **2** (2010) 89.
5. G. Boczkaj, M. Jaszczółt, M. Kamiński, *Nowe metodyki oznaczania dodatków do paliw z zastosowaniem rozdzielania wielowymiarowego*, *Cam. Sep.* **3** (2011) 115.
6. G. Boczkaj, M. Jaszczółt, M. Kamiński, *Badania emisji lotnych związków organicznych z asfaltów drogowych z wykorzystaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS - GC - MS)*, *Cam. Sep.* **3** (2011) 35.
7. G. Boczkaj, M. Kamiński, A. Przyjazny, *Process control and investigation of oxidation kinetics of postoxidative effluents using gas chromatography with pulsed flame photometric detector (GC-PFPD)*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010) 12654.
8. G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *New procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions*, *Anal. Bioanal. Chem.* **399** (2011) 3253.
9. G. Boczkaj, M. Jaszczółt, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Application of normal phase high performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives*, *Anal. Bioanal. Chem.* **405** (2013) 6095.
10. G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Characteristics of volatile organic compounds emission profiles from hot road bitumens*, *Chemosphere* **104** (2014) 23.
11. PN EN 12916: Przetwory naftowe - Oznaczanie grup węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach - Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem współczynnika załamania światła.