

**Grzegorz BOCZKAJ\*, Marian KAMIŃSKI\*\***

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny  
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk  
e-mail: \* grzegorz.boczka@gmail.com, \*\* mknkj@chem.pg.gda.pl

**Ocena przydatności i optymalizacja warunków rozdzielania w chromatografii gazowej bez oddziaływań sorpcyjnych (EC-GC)**

**Streszczenie:** *Dotychczasowe badania wykazały, że możliwe jest rozdzielanie wysokowrzących mieszanin techniką chromatografii gazowej z zastosowaniem pustej rurki kapilarnej z topionej krzemionki, zamiast kolumn zawierających fazę stacjonarną. Operacja rozdzielania chromatograficznego ma miejsce jedynie na zasadzie różnicy temperatur wrzenia rozdzielanych substancji. Wysoki stopień podobieństwa warunków rozdzielania, osiągniętych w ten sposób, z klasyczną destylacją okazuje się być korzystny, w przypadku zastosowania chromatografii gazowej do destylacji symulowanej. W pracy przedstawiono wyniki badań nad charakterystyką rozdzielczą pustej rurki z topionej krzemionki. Zbadano sprawność układu chromatograficznego w warunkach braku oddziaływań sorpcyjnych, a także przydatność takich warunków rozdzielania do destylacji symulowanej tj. do wyznaczania temperatury wrzenia wybranych substancji chemicznych na podstawie ich retencji względem substancji wzorcowych. W pracy porównano rezultaty uzyskane z zastosowaniem badanej metodyki z rezultatami otrzymanymi dla klasycznych kolumn do destylacji symulowanej. Badania wykazały większą zgodność wyznaczanych wartości temperatury wrzenia z wartościami rzeczywistymi w porównaniu z metodyką normowaną destylacji symulowanej.*

**Słowa kluczowe:** rozdzielanie chromatograficzne, chromatografia gazowa, GC, destylacja symulowana, SIMDIS, EC-GC.

**Evaluation of the usefulness and optimization of the separation conditions in Empty Column Gas Chromatography (EC-GC)**

**Abstract:** *Previous studies revealed that it is possible to separate a high-boiling mixtures by gas chromatography using an empty fused silica capillary tubing instead of column containing stationary phase. Chromatographic separation takes place only on the basis of differences in boiling point values of separated substances. The high degree of similarity in terms of separation achieved in this way, with a classic distillation, appears to be advantageous when gas chromatography is used for simulated distillation. The paper presents results of research on the separation properties of the empty fused silica tubing. The efficiency of such chromatographic system has been examined as well as usefulness of such conditions for simulated distillation i.e. to determine the boiling point of the selected chemicals based on their retention in respect to the reference substances. The results obtained using the empty column gas chromatography (EC-GC) conditions and with the use of classical simulated distillation columns are compared in the paper. Studies have shown more accurate determination of the boiling point values comparing with simulated distillation standard method.*

**Keywords:** Chromatographic separation, gas chromatography, GC, simulated distillation, SIMDIS, EC-GC.

## 1. Wstęp (Introduction)

Postęp w technikach rozdzielania, szczególnie w chromatografii, doprowadził do znacznego skrócenia czasu potrzebnego na osiągnięcie zadowalającego rozdzielania składników mieszaniny. W przypadku chromatografii gazowej, efekt rozdzielczy jest uzyskiwany z zastosowaniem kolumn o coraz mniejszej średnicy wewnętrznej i coraz cieńszym filmie fazy stacjonarnej, co zapewnia ultra wysoką sprawność układu chromatograficznego [1-2]. W przypadku zastosowania wodoru, jako gazu nośnego, sprawność rozdzielania tylko nieznacznie spada wraz z dużym wzrostem liniowej prędkości przepływu gazu.

Na „drugim biegunie” oczekiwań użytkowników aparatury chromatograficznej znajdują się aplikacje, w których dużo większe znaczenie ma pojemność na próbkę i odporność temperaturowa fazy stacjonarnej, a oczekiwania co do rozdzielczości układu chromatograficznego są zredukowane do absolutnego minimum. Jedną z takich aplikacji jest destylacja symulowana [3, 4], gdzie efekt rozdzielczy ma zapewnić jedynie rozdzielanie wybranych n-alkanów, które są stosowane do kalibracji metody, tj. do wyznaczenia zależności wartości czasu retencji od temperatury wrzenia. W tym przypadku, blisko liniowa zależność, którą zapewniają nisko-polarne kolumny kapilarne z fazą stacjonarną w postaci polidimetylosiloksanu (PDMS), pozwala na kalibrację z zastosowaniem tylko kilku lub kilkunastu substancji wzorcowych obejmujących zakresem wrzenia zakres analizowanych próbek. Tak w przypadku metod badań dedykowanych wysokowrzącym produktom naftowym, wzorcowe n-alkany powyżej n-C<sub>40</sub>, występują w mieszaninach kalibracyjnych co dziesięć atomów węgla (tj. n-C<sub>50</sub>, C<sub>60</sub> etc.) [5, 6]. Uzyskanie rozdzielania mieszaniny wzorców, których temperatury wrzenia różnią się o kilkadziesiąt stopni Celsjusza, z zastosowaniem kapilarnej chromatografii gazowej nie sprawia żadnego problemu. Dużo większe znaczenie ma natomiast liniowość zależności retencja-temperatura wrzenia, dla innych grup substancji chemicznych obecnych w próbce w odniesieniu do n-alkanów. Najważniejszym zastosowaniem destylacji symulowanej, jest wyznaczanie charakterystyk destylacyjnych frakcji i produktów naftowych [7-10]. Mieszanina węglowodorów wchodzących w skład analizowanych próbek benzyn, olejów napędowych czy destylatów próżniowych, jest bardzo bogata, a ogólna charakterystyka podawana jako tzw. skład grupowy wskazuje, że oprócz węglowodorów nasyconych – parafin i naftenów występują także związki aromatyczne, w tym poli-aromatyczne, a w przypadku pozostałości podestylacyjnych czy asfaltów – również składniki żywiczne i asfalteny [11]. W celu poprawnego wyznaczenia krzywej destylacji metodą destylacji symulowanej, substancje inne niż n-alkany, muszą w warunkach rozdzielania wykazywać zbliżoną do n-alkanów, a korzystnie, identyczną zależność temperatury wrzenia od wartości czasu retencji. W przypadku występowania znacznych odchyłek od oczekiwanej retencji składników próbki, ma miejsce zafałszowanie krzywej destylacji, wyznaczonej na podstawie pola powierzchni poszczególnych części pików chromatograficznego [12, 13]. Bardziej szczegółową analizę problemów występujących w destylacji symulowanej przedstawiono w [14].

Dotychczasowe badania prowadzone nad optymalizacją warunków analizy wykazały, że możliwym do zastosowania, rozwiązaniem jest zastąpienie kolumn kapilarnych z filmem fazy stacjonarnej, pustą kolumną kapilarną z topionej krzemionki o dezaktywowanej powierzchni wewnętrznej [15]. Takie warunki rozdzielania określono skrótem EC-GC (ang. *Empty Column Gas Chromatography*). Ze względu na wyeliminowanie oddziaływań sorpcyjnych takie rozwianie wydaje się w lepszy sposób "symulować" proces destylacji, a stąd zapewniać bardziej zbieżne wyniki. Dla kilku związków z grupy WWA, dla których odnotowano duże odchylenia obliczonej względem rzeczywistej (TBP) temperatury wrzenia, badania w warunkach EC-GC wykazały, że uzyskuje się bardziej dokładne wartości TBP.

W pracy przedstawiono wyniki dalszych badań nad warunkami EC-GC. Przedstawiono wyznaczone krzywe Van Deemtera opisujące zależność sprawności od liniowej prędkości przepływu gazu nośnego, a także porównano wyznaczone w warunkach SIMDIS oraz EC-GC wartości TBP dla wybranych związków chemicznych.

## 2. Część eksperymentalna (Materials and Methods)

### 2.1. Materiały (Materials)

- Mieszanina wzorcowa SIMDIS 2887 Extended - n-parafiny w zakresie n-C<sub>5</sub> - n-C<sub>60</sub> (AC Analytical Controls);
- Substancje wzorcowe: α-metylo-naftalen, p-nitro-anilina, 2,4-dinitro-anilina, benzydyna, dibenzotiofen, sulfon dietylowy, piren, chryzen, antracen, fenantren, mentol, skwalan, 4,6-dinitro-o-krezol, α-naftylo-amina, 9-hydroxyfluoren, 1,10-fenantrolina (Sigma Aldrich, USA);
- mieszanina wzorcowa metanu w powietrzu (100 ppm, Linde Gas);
- dwusiarczek węgla (>99% (GC), Fluka Analytical), metanol (czystość do HPLC, Merck);
- azot, hel, powietrze czystości 5,0 N (Linde Gas).

## 2.2. Aparatura (Instruments)

Generator wodoru (Packard)

### SIMDIS

- Chromatograf gazowy Autosystem (Perkin Elmer),
- Oprogramowanie TotalChrom ver. 6.3 (Perkin Elmer),

### EC-GC

- Chromatograf gazowy Autosystem XL (Perkin Elmer),
- Oprogramowanie TotalChrom ver. 6.3 (Perkin Elmer),

## 2.3. Metody postępowania (Methods)

Przygotowanie roztworów

### *Preparation of the solutions*

Roztwór wzorcowych n-parafin sporządzono poprzez rozpuszczenie naważki w dwusiarczku węgla w stosunku masowym ok. 1:100. Roztwór skwalanu o stężeniu ok. 100 ppm przygotowano w dwusiarczku węgla. Roztwory innych substancji wzorcowych o stężeniu ok. 100 ppm przygotowano, o ile to było możliwe, w dwusiarczku węgla. Roztwory substancji wzorcowych nierozpuszczalnych w CS<sub>2</sub> przygotowano o stężeniu ok. 100 ppm w metanolu.

Warunki analizy

### *Chromatographic conditions*

Próbki dozowano ręcznie w objętości 1 µl za pomocą mikrostrzykawki. Dla każdej z próbek wykonano trzy analizy.

SIMDIS:

- Gaz nośny: Azot, 10 ml/min;
- Kolumna: Zebron ZB-1XT SIMDIS (Phenomenex) 10m x 0.53 mm x 0.15 µm;
- Program temperatury: 40°C przez 1 min., narost 5°C/min do 380°C, utrzymywana 20 min;
- Dozownik typu split/splitless w trybie splitless, temperatura: 380°C;
- Temperatura detektora FID: 385°C.

EC-GC:

- Kolumna: pusta rurka z topionej krzemionki o dezaktywowanej powierzchni wewnętrznej (methyl deactivated) 30 m x 0.53 mm (BGB Analytic); pozostałe warunki jak dla SIMDIS.

Wyznaczanie krzywych Van Deemtera

### *Determination of the Van Deemter plots*

Krzywe sprawności wyznaczono dla skwalanu. Analizy prowadzono w warunkach stałego ciśnienia gazu nośnego w dozowniku (constant pressure mode) dla trzech gazów nośnych - azotu, helu i wodoru. Dla każdego warunków rozdzielania wykonano trzy analizy.

Badania charakterystyk retencyjnych

### *Retention behavior research*

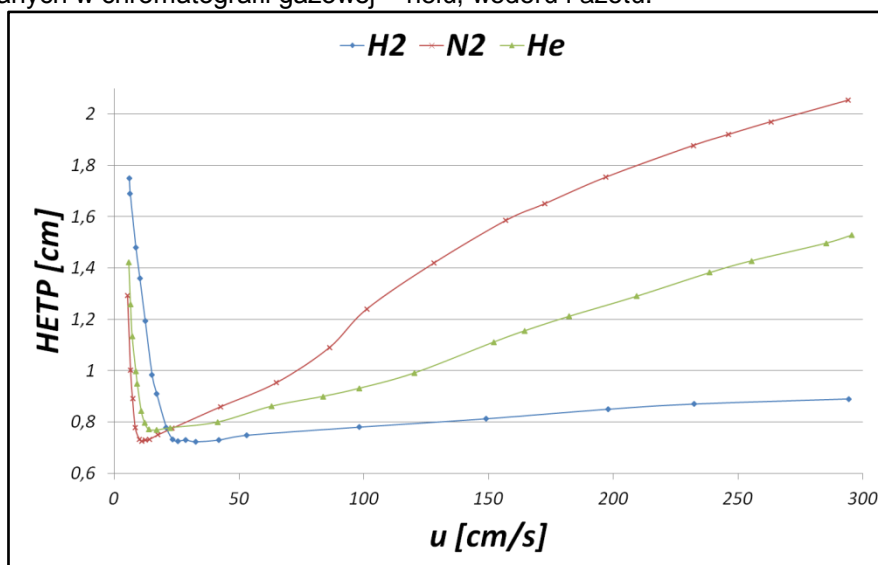
Wartość temperatury wrzenia wyznaczoną w warunkach SIMDIS i EC-GC obliczano na podstawie wartości czasu retencji substancji w oparciu o kalibrację wykonaną z zastosowaniem n-alkanów. Wartość temperatury wrzenia obliczano na podstawie interpolacji względem dwóch sąsiadujących n-alkanów. Wartości rzeczywistej temperatury wrzenia przyjęto na podstawie danych literaturowych.

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

Zastosowanie warunków EC-GC, tj. brak fazy stacjonarnej w kolumnie, pozwala na maksymalne wyeliminowanie oddziaływań sorpcyjnych. Pozwala to na uzyskanie większego podobieństwa warunków rozdzielania chromatograficznego do klasycznej destylacji. Ten efekt zbadano w niniejszej pracy poprzez porównanie temperatury wrzenia wybranych substancji chemicznych wyznaczonej w warunkach SIMDIS oraz EC-GC z rzeczywistą temperaturą wrzenia.

### 3.1. Sprawność rozdzielania w warunkach EC-GC (Efficiency of the chromatographic system in EC-GC conditions)

Brak fazy stacjonarnej w kolumnie skutkuje jednak, znacznym obniżeniem rozdzielczości układu chromatograficznego. Głównie, ma to miejsce z powodu znacznie niższej sprawności kolumny bez fazy stacjonarnej. Na rysunku 1 przedstawiono krzywe Van Deemtera wyznaczone dla trzech typowych gazów nośnych stosowanych w chromatografii gazowej – helu, wodoru i azotu.



Rys. 1. Nałożenie krzywych Van Deemtera dla trzech gazów nośnych dla kolumny o średnicy wewnętrznej 0,53 mm  
Fig. 1. A comparison of Van Deemter plots for three carrier gases for a 0,53 mm ID capillary column

Efekt rozdzielczy oraz przydatność warunków EC-GC do destylacji symulowanej wysokowrzących mieszanin opisano w poprzedniej pracy [15]. Krzywe Van Deemtera zostały wyznaczone dla 2,6,10,15,19,23-heksametylotetrakozanu ( $C_{30}H_{62}$ , temperatura wrzenia  $470^{\circ}C$ , skwalan), który dotychczas jest używany jako niepolarna, ciekła faza stacjonarna do gazowej chromatografii. Wybrany związek chemiczny odpowiada właściwościami fizykochemicznymi analizowanym metodom SIMDIS frakcjom i produktom naftowym, stąd dobrze charakteryzuje sprawność układu rozdzielczego. Wyniki badań wykazały, że charakterystyka zmian sprawności rozdzielczej wyrażanej jako wysokość równoważna półce teoretycznej (ang. *Height Equivalent to Theoretical Plate*, HETP) w funkcji średniej liniowej prędkości przepływu fazy ruchomej ( $u$ ) jest zbliżona do zmian odnotowywanych dla kolumn zawierających fazę stacjonarną. Wartości liniowej prędkości przepływu zapewniające najwyższą sprawność rozdzielczą wyniosły odpowiednio: 11,1 cm/s dla azotu, 13,7 cm/s helu, 25 cm/s dla wodoru. W tych warunkach kolumna o długości 30,0 m ma sprawność wynoszącą: od 3890 (hel) do 4130 (wodór i azot) półek teoretycznych. Jest to wystarczająca sprawność do wykonywania destylacji symulowanej. Klasyczna kolumna do destylacji symulowanej stosowana w pracy charakteryzowała się sprawnością na poziomie ok. 20000 półek teoretycznych (ok. 2000 półek na jeden metr).

### 3.2. Porównanie poprawności wyznaczania temperatury destylacji w warunkach EC-GC i SIMDIS (Comparison of the accuracy of determined boiling point values in EC-GC and SIMDIS conditions)

Największą zaletą zastosowania pustej kolumny kapilarnej bez fazy stacjonarnej wydaje się być zapewnienie większego podobieństwa zjawisk zachodzących podczas rozdzielania chromatograficznego do tych mających miejsce podczas klasycznej destylacji. Badania prowadzone dla związków chemicznych o różnej polarności, mogących występować we frakcjach naftowych, wykazały że występują znaczne odchylenia od wyznaczanych metodą SIMDIS wartości temperatury wrzenia [5, 13].

W tabeli 1 porównano rezultaty badań metodą SIMDIS oraz w warunkach EC-GC wyznaczania temperatury wrzenia wybranych substancji o różnej polarności.

**Tabela 1.** Porównanie różnic obliczonych na podstawie wartości czasu retencji temperatur wrzenia w warunkach SIMDIS i EC-GC z wartościami rzeczywistymi.**Table 1.** Comparison of the results of determination of the boiling point obtained with SIMDIS and EC-GC conditions

Związek chemiczny (chemical compounds)	Rzeczywista temperatura wrzenia (True Boiling Point) (P=760 mm Hg) (TBP)	Simdis		EC-GC	
		Obliczona temperatura wrzenia (calculated boiling point)	Różnica (difference)	Obliczona temperatura wrzenia (calculated boiling point)	Różnica (difference)
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
mentol	212	218	-6	211	1
α-metylo-naftalen	234	223	11	224	10
sulfon dietylowy	246	335	-89	302	-56
α-naftylo-amina	301	259	42	281	20
dibenzotiofen	332	297	35	317	15
fenantren	332	304	28	309	23
p-nitro-anilina	332	314	18	326	6
4,6-dinitro-o-krezol	332	357	-24	317	15
antracen	342	305	37	320	22
1,10-fenantrolina	360	338	22	378	-18
9-hydroksy-fluoren	368	344	24	350	18
piren	395	345	50	359	36
2,4-dinitro-anilina	401	404	-3	399	2
benzydyna	401	360	41	411	-10
chryzen	447	376	71	407	40

Uzyskane rezultaty pokazują, że dla każdej zbadanych substancji chemicznych, temperatura wrzenia wyznaczona w warunkach EC-GC jest bliższa rzeczywistej, niż ma to miejsce w przypadku zastosowania klasycznych kolumn do destylacji symulowanej. Najwyższą zgodność rezultatów uzyskano dla w przypadku EC-GC dla mentolu oraz 2,4-dinitro-aniliny. Odchylenia od wartości rzeczywistej wyniosły odpowiednio jeden i dwa stopnie Celsjusza. W warunkach SIMDIS najwyższą zgodność uzyskano również dla tych samych dwóch związków chemicznych. Odchylenia w przypadku mentolu wyniosły 6 stopni, a dla 2,4-dinitroaniliny 3 stopnie.

Metodyka polegająca na zastosowaniu pustej rurki z topionej krzemionki o dezaktywowanej powierzchni wewnętrznej, powinna znaleźć zastosowanie przede wszystkim do wyznaczania rozkładu temperatury destylacji średnio i niskolotnych mieszanin, w których mogą występować polarne substancje chemiczne, a także produktów uzyskiwanych podczas nowo opracowanych procesów technologicznych, w których skład i polarność składników mieszaniny nie została jeszcze zbadana. Z powodu lepszego odwzorowania charakterystyki destylacyjnej każdej z badanych grup składników, w tym węglowodorów aromatycznych oraz polarnych substancji chemicznych, wydaje się to być dobra metoda do badań rozkładu temperatury destylacji produktów procesów rozkładu termicznego i katalitycznego tj. piroliza. Obecne uwarunkowania i trendy badawcze w kierunku termicznego odzysku ciekłych frakcji energetycznych i paliwowych z odpadów stałych powodują, że na znaczeniu zyskuje metodyka pozwalająca na poprawne wyznaczania charakterystyki destylacyjnej mieszanin zawierających znaczący udział składników polarnych.

#### 4. Podsumowanie (Summary)

W pracy zbadano sprawność układu rozdzielczego w warunkach EC-GC. Dla 30-to metrowej kolumny o średnicy 0,53 mm uzyskano sprawność na poziomie 130-140 pólek teoretycznych na metr. Wcześniejsze

badania [15] wykazały, że uzyskiwana sprawność rozdzielania w warunkach EC-GC spełnia wymagania dla kolumn do destylacji symulowanej (SIMDIS). W badaniach niniejszej pracy wykazano również, że warunki EC-GC zapewniają lepsze odwzorowanie charakterystyki destylacyjnej dla każdej z badanych grup substancji chemicznych. Największą zaletą warunków EC-GC jest zapewnienie znacznie lepszego odwzorowania charakterystyk destylacyjnych dla polarnych substancji. Jest to szczególnie istotne w przypadku złożonych mieszanin dla których wykonuje się rozkład temperatury destylacji. Obecnie coraz częściej SIMDIS jest stosowany w badaniach nad procesami pirolizy/upłynnienia materiałów stałych i półstałych o charakterze odpadowym. Produkty z tych procesów zawierają duże ilości węglowodorów aromatycznych, stąd poprawne wyznaczenie zakresu temperatury destylacji tej grupy substancji jest kluczowe dla uzyskiwania poprawnych rezultatów techniką destylacji symulowanej. Zastosowanie do tego celu warunków EC-GC wydaje się optymalnym rozwiązaniem.

## Podziękowania (Acknowledgements)

Autorzy pragną podziękować za wsparcie niniejszych badań Narodowemu Centrum Nauki (projekt grantowy nr UMO-2011/01/N/ST8/07757).

## Literatura (Literature)

1. K. Mastovská, S.J. Lehotay, *Practical approaches to fast gas chromatography-mass spectrometry*, J. Chromatogr. A., **1000**(2003)153.
2. P.Q. Tranchida, L. Mondello, *Current-day employment of the micro-bore open-tubular capillary column in the gas chromatography field*, J. Chromatogr. A, **1261**(2012)23.
3. L.E. Green, L.J. Schumauch, J.C. Worman, *Simulated distillation by gas chromatography*, Anal. Chem., **36**(1964)1512.
4. L.E. Green, J.C. Worman, *Simulated distillation of high boiling petroleum fractions*, Anal. Chem., **37**(1965)1620.
5. ASTM D2887: *Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography*.
6. ASTM D3710: *Test method for boiling range distribution of gasoline and gasoline fractions by gas chromatography*.
7. ASTM D5307: *Standard test method for determination of boiling range distribution of crude petroleum by gas chromatography*.
8. ASTM D6352: *Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174 to 700°C by gas chromatography*.
9. ASTM D7169: *Standard test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography*.
10. ASTM D7213: *Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in the boiling range from 100 to 615°C by gas chromatography*.
11. W.A. Darka, *Crude oil hydrocarbon group separation quantitation*. J. Liq. Chromatogr., **5**(1982)1645.
12. S.G. Roussis, W.P. Fitzgerald, *Gas chromatographic simulated distillation-mass spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils*, Anal. Chem., **72**(2000)1400.
13. J.P. Durand, A. Bré, J.J. Béboulène, A. Ducrozet, S. Carbonneaux, *Improvement of simulated distillation methods by gas chromatography in routine analysis*, Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP, **54**(1999)431.
14. G. Boczkaj, M. Kamiński, *Wykorzystanie chromatografii gazowej do destylacji symulowanej (SIMDIS). Aktualny stan wiedzy i nowe perspektywy*, Cam. Sep., **2**(2010)89.
15. 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.