

Zygmunt Burnus

*Instytut Nafty i Gazu, Kraków*

## Porównanie zastosowania metod chromatografii gazowej: ze sprzęgłem Deansa oraz O-FID, w oznaczaniu tlenowych związków organicznych w benzynach silnikowych pochodzących z fałszerstw

W pracy przedstawiono porównanie metod oznaczania tlenowych związków organicznych w benzynach silnikowych według aktualnych norm polskich PN-EN 13132 oraz PN-EN 1601. Artykuł zawiera przegląd problemów związanych z zastosowaniem sprzęgła Deansa według normy PN-EN 13132. Opisano zalety techniki O-FID w analizie związków tlenowych według PN-EN 1601, szczególnie w analizie próbek do celów ekspertyz z zakresu nielegalnego dodatku związków tlenowych do benzyn silnikowych.

**The comparison of two different methods using gas chromatography: with Deans switching valve and O-FID, oxygen selective detection in the analysis of oxygenates in falsified gasoline**

The paper presents the comparison of methods of determination of oxygenates in gasoline according to actual European standards: EN 1601 and EN 13132. It contains the review of problems bonded with the usage of Deans switch, and advantages of the O-FID technique in the determination of oxygenates. The problems with the Dean's switching technique are discussed in detail. The applicability of O-FID technique in expertise work in the area of illegal addition of oxygenates to gasoline is presented.

### Wstęp

W badaniu benzyn silnikowych pod kątem zawartości związków organicznych zawierających tlen, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki w sprawie metod badania jakości paliw ciekłych [5], stosuje się jedną z dwóch znormalizowanych metod chromatografii gazowej:

- według normy PN-EN 13132 *Oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej z przelączaniem kolumny* [3] – z zastosowaniem chromatografii gazowej z tzw. sprzęgłem Deansa,

- według normy PN-EN 1601 *Oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej (O-FID)* [4] – wykorzystującą układ detekcji selektywny względem tlenu.

Każda z wymienionych metod posiada swoje wady i zalety. W dalszej części artykułu przedstawiono szczegółowy przegląd wymienionych metod, wraz z oceną ich zastosowania do analizy benzyn silnikowych, zarówno typowych jak i pochodzących z fałszerstw.

### Metodyka badań

Porównanie metod oznaczania tlenowych związków organicznych z zastosowaniem chromatografii gazowej wykonano przy użyciu dwóch chromatografów gazowych:

- Clarus 500 z firmy Perkin Elmer z układem dwóch kolumn kapilarnych wraz ze sprzęgłem Deansa, według normy PN-EN 13132,

- Trace GC Ultra z firmy Thermo Electron Corporation z układem O-FID, według normy PN-EN 1601.

Próbki do badań sporządzono przy zastosowaniu substancji wzorcowych tlenowych związków organicznych oraz benzyny silnikowej niezawierającej związków tlenowych.

### Chromatograf gazowy ze sprzęgłem Deansa według PN-EN 13132

Omawiany analizator wykorzystuje technikę chromatografii gazowej z zastosowaniem specjalnego sprzęgła

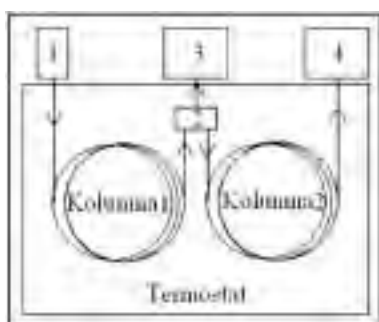
ciśnieniowego, opracowanego przez D.R. Deansa w roku 1968 [1]. Omawiany układ umożliwia wykorzystanie

zdolności rozdzielczych faz stacjonarnych dwóch kolejno połączonych kolumn kapilarnych. Mechanizm precyzyjnej kontroli ciśnienia gazu nośnego umożliwia przełączenie strumienia gazu w wybranym obszarze retencji pików z pierwszej kolumny na drugą, w celu poprawy rozdzielczości. Powierzchnia wewnętrzna sprężła Deansa jest dezaktywowana, co w znacznym stopniu rozwiązało problemy z sorpcją analitów i umożliwiło jego zastosowanie do pracy z kolumnami kapilarnymi.

W chromatografii działającym zgodnie z PN-EN 13132 zainstalowano dwie kolumny:

- kolumna 1: 50 m × 0,25 mm, o grubości fazy stacjonarnej 0,4 mm 1,2,3-tris(2-cyanoetoksy)propan,
- kolumna 2: 30 m × 0,32 μm, o grubości fazy stacjonarnej 0,25 μm dimetylopolisiloksan.

Metoda polega na wykorzystaniu faz stacjonarnych o różnym powinowactwie względem oznaczanych substancji. Celem analizy jest rozdział składników próbki, które nie ulegają rozdziałowi przy użyciu pojedynczej kolumny GC. Po zadozowaniu próbki do chromatografu, składniki ulegają rozdziałowi na pierwszej kolumnie z fazą 1,2,3-tris(2-cyanoetoksy)propan, po czym wybrane, oznaczane związki tlenowe, opuszczające kolumnę, są kierowane na drugą kolumnę z fazą dimetylopolisiloksan za pomocą układu ciśnieniowego – sprężła Deansa, a na pierwszy detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) kierowane są zawarte w próbce węglowodory. Chromatogram z drugiej kolumny jest rejestrowany na drugim detektorze FID. Schemat układu przedstawiono na rysunku 1.



**Rys. 1.** Schemat blokowy analizatora związków tlenowych ze sprężłem Deansa

1 – dozownik, 2 – sprężło Deansa, 3 – pierwszy detektor FID, 4 – drugi detektor FID. Strzałkami zaznaczono kierunki przepływu gazu nośnego.

Program czasowy przełączeń sprężła Deansa jest ustalany doświadczalnie przez operatora, w celu precyzyjnego przeniesienia składników – będących przedmiotem analizy – na drugą kolumnę chromatograficzną. Wzorcowanie wykonuje się poprzez analizę wagowych mieszanin związków tlenowych w benzynie i wyzna-

czenie współczynników wzorcowania dla wszystkich oznaczanych związków tlenowych. Stosuje się metodę wzorca wewnętrznego.

Przedmiotem obliczeń jest zintegrowany chromatogram z drugiego detektora FID, na którym obecne są:

- piki oznaczanych związków tlenowych,
- piki węglowodorów, które nie zostały rozdzielone od związków tlenowych na pierwszej kolumnie,
- pik wzorca wewnętrznego.

W trakcie pracy analizatora ze sprężłem Deansa stwierdzono, że wyznaczone współczynniki wzorcowania utrzymują się na stałym poziomie przez okres roku. Warunkiem utrzymywania się tych współczynników jest jednak okresowa kontrola czasów przełączania sprężła Deansa, ze względu na okresowe skracanie się czasów retencji dla eluowanych substancji – powodem czego jest zużywanie się faz stacjonarnych w pracujących kolumnach GC.

Do słabych stron analizatora według PN-EN 13132 należy brak możliwości ustawienia przełączeń sprężła Deansa dla wszystkich związków tlenowych, które mogą być obecne w próbce. Aparat wzorcowany jest tylko na zawartość znanych związków tlenowych. W przypadku wystąpienia nietypowych związków organicznych zawierających tlen, mogą one nie być przeniesione na drugą kolumnę, czego efektem będzie brak ich detekcji na drugim detektorze.

Kolejnym problemem związanym z omawianym analizatorem jest fakt, że niektóre z węglowodorów oddzielonych od związków tlenowych, takich jak eter metylo-tert-butylowy EMTB i eter etylo-tert-butylowy EETB na drugiej kolumnie chromatograficznej, są eluowane wspólnie ze związkami tlenowymi, takimi jak: eter metylo-tert-amylowy TAME, alkohol metyloowy oraz dimetyloketon. Powoduje to – w zależności od składu węglowodorowego próbki – wykrywanie niewielkich ilości wymienionych związków tlenowych w próbkach, w których nie są one obecne.

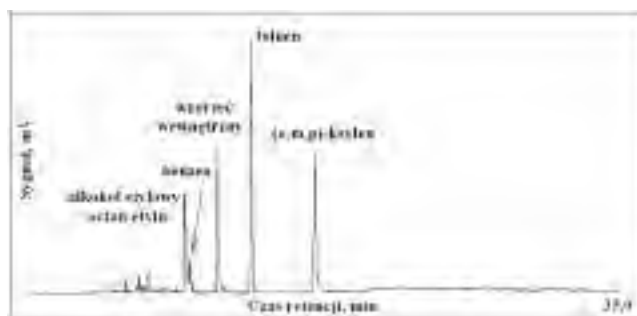
W związku z powyższym, w przypadku omawianej metody według PN-EN 13132, wartości granic wykrywalności dla eteru metylo-tert-amylowego, alkoholu metyloowego oraz dla dimetyloketonu są wyższe od podanych w normie.

Należy również zaznaczyć, że zastosowanie kolumny niepolarniej, jako drugiej w układzie według PN-EN 13132, powoduje niesymetryczny kształt pików związków tlenowych widocznych na chromatogramie.

W toku prac zaobserwowano zjawisko częściowego lub całkowitego nakładania się pików niektórych związków

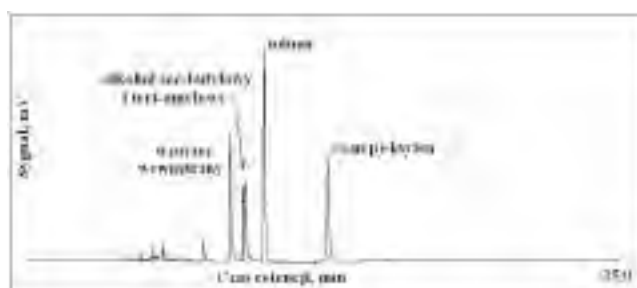
ków zawierających tlen. Efekt stwierdzono dla par substancji: alkoholu etylowego i octanu etylu oraz alkoholu sec-butyłowego i alkoholu tert-amylowego.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono chromatogramy z analizy roztworów: alkoholu etylowego i octanu etylu oraz alkoholu sec-butyłowego i tert-amylowego, w benzynie bazowej niezawierającej związków tlenowych.



**Rys. 2.** Chromatogram z analizy mieszaniny alkoholu etylowego i octanu etylu w benzynie bazowej, wykonany według metody PN-EN 13132

Jak pokazano na powyższym chromatogramie, alkohol etylowy i octan etylu są eluowane jako jeden pik, czego efektem jest detekcja i integracja sumy zawartości tych substancji w próbce, jako alkoholu etylowego. Dodatkowo, zbliżona wartość czasów retencji dla alkoholu etylowego i benzenu, widoczna na chromatogramie, nakłada na operatora obowiązek kontrolowania stopnia zużycia fazy stacjonarnej kolumny kapilarnej, i okresowej weryfikacji programu czasowego sprzęgła Deansa.

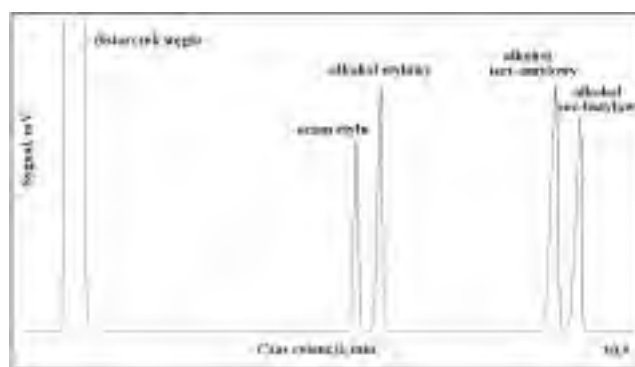


**Rys. 3.** Chromatogram z analizy mieszaniny alkoholu sec-butyłowego i alkoholu tert-amylowego w benzynie bazowej, wykonany według metody PN-EN 13132

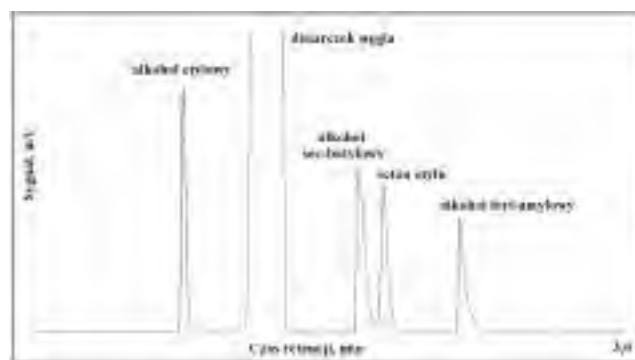
Alkohol sec-butyłowy i alkohol tert-amylowy są eluowane w postaci dwóch pików nakładających się na siebie, co skutkuje brakiem możliwości poprawnego oznaczenia obydwu tych substancji jednocześnie. Z uwagi na bardzo małą różnicę czasów retencji tych alkoholi, w przypadku analizy nieznannej próbki nie można z wystarczającą pewnością stwierdzić, który ze składników jest obecny w badanej próbce.

W celu ustalenia, czy powyższe zjawisko nie jest związane ze zużyciem faz stacjonarnych w kolumnach kapilarnych, oddzielnie na każdej z kolumn wykonano analizę roztworu zawierającego cztery ww. związki tlenowe.

Na poniższych rysunkach przedstawiono chromatogramy z analizy mieszaniny zawierającej alkohol etylowy, sec-butyłowy i tert-amylowy oraz octan etylu w dwusiarczku węgla, wykonane przy użyciu kolumny z fazą stacjonarną 1,2,3-tris(2-cyanoetoksy)propan o wymiarach 50 m x 0,25  $\mu$ m, o grubości fazy 0,4  $\mu$ m (rysunek 4) oraz kolumny z fazą stacjonarną dimetylopolisiloksan o wymiarach 30 m x 0,32 mm, o grubości fazy 0,25  $\mu$ m (rysunek 5).



**Rys. 4.** Chromatogram dla mieszaniny alkoholu etylowego, sec-butyłowego i tert-amylowego oraz octanu etylu w disiarczku węgla, przy użyciu kolumny z fazą stacjonarną 1,2,3-tris(2-cyanoetoksy)propan



**Rys. 5.** Chromatogram dla mieszaniny alkoholu etylowego, sec-butyłowego i tert-amylowego oraz octanu etylu w disiarczku węgla, przy użyciu kolumny z fazą stacjonarną dimetylopolisiloksan

Wszystkie cztery związki tlenowe uległy dobremu rozdzielaniu na każdej z kolumn. Zatem wcześniej omawiane zjawisko nie jest związane ze zużyciem kolumn kapilarnych, zastosowanych w analizatorze związków tlenowych ze sprzęgłem Deansa.

Wyjaśnieniem zjawiska może być widoczna na powyższych chromatogramach odwrócona kolejność

eluowania par związków tlenowych: alkoholu etylowego i octanu etylu oraz alkoholi: sec-butyłowego i tert-amyłowego, na stosowanych kolumnach.

Powyższe pary związków tlenowych ulegają rozdzielaniu na pierwszej kolumnie z fazą 1,2,3-tris(2-cyanoetoksy)propan, a po przetrzuceniu na kolumnę drugą, z fazą dimetylopolisiloksan, następuje zmiana szybkości ich migracji i cofanie rozdziału – czego efektem jest nałożenie się pików. Zjawisko to spowodowane jest przeciwnym oddziaływaniem faz stacjonarnych kolumn kapilarnych na pary niektórych związków tlenowych.

Powyższe zjawisko nakładania się pików może zachodzić jedynie w przypadku par związków tlenowych, dla których powinowactwo względem faz stacjonarnych jest naprzemienne (jedna z substancji w badanej mieszaninie ma wyższe powinowactwo niż inna substancja względem fazy stacjonarnej w pierwszej kolumnie, i jednocześnie niższe powinowactwo niż ta sama substancja względem fazy stacjonarnej w drugiej kolumnie) – oczywiście przy odpowiedniej długości kolumny chromatograficznej. Gdy w parze związków chemicznych jeden składnik ma wyższe od drugiego powinowactwo względem faz stacjonarnych w obydwu kolumnach kapilarnych, wówczas zjawisko to nie zachodzi.

Powodem wystąpienia omawianego efektu jest brak tzw. modulatora w układzie chromatograficznym. Układ ten umożliwia ciągle zbieranie składników próbki na

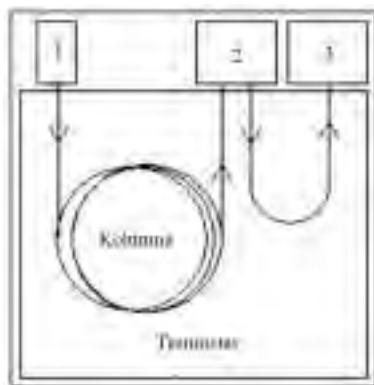
wylocie z pierwszej kolumny i dozowanie ich w postaci skumulowanej na kolumnę drugą, co eliminuje nakładanie się na siebie pików. Układ taki jest stosowany w chromatografii dwuwymiarowej [2].

Wykazane powyżej zjawisko cofania się rozdziału może powodować błędną identyfikację składników próbki. Metoda według PN-EN 13132 nie umożliwia wykrycia wszystkich przypadków nielegalnego dodawania związków tlenowych do benzyn silnikowych. Umożliwia ona wykrycie przekroczenia dopuszczalnych zawartości eterów i alkoholi, może się jednak nie sprawdzić w przypadku analizy próbek zawierających niedopuszczalne związki tlenowe.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych [6], jedynymi dopuszczalnymi komponentami tlenowymi benzyn silnikowych są etery z pięcioma lub więcej atomami węgla oraz alkohole C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>. W Instytucie Nafty i Gazu, podczas badania benzyn silnikowych dla potrzeb klientów zewnętrznych, na zawartość związków tlenowych inną metodą (według PN-EN 1601), stwierdzano wielokrotnie obecność octanu etylu, wykrywając przypadki nielegalnego dodawania tego bardzo rozpowszechnionego związku – składnika wielu rozpuszczalników różnego zastosowania. Metoda według PN-EN 13132 daje takiej możliwości, z uwagi na wykrywanie octanu etylu jako alkohol etylowy.

### Chromatograf gazowy z systemem detekcji O-FID według PN-EN 1601

Kolejną metodą stosowaną do badania benzyn silnikowych pod kątem zawartości tlenowych związków organicznych jest metoda według normy PN-EN 1601.



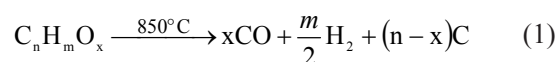
Rys. 6. Schemat blokowy analizatora związków tlenowych O-FID

1 – dozownik Split/Splitless, 2 – reaktor krakingowy, 3 – detektor FID wraz z metanizerem. Strzałkami zaznaczono kierunek przepływu gazu nośnego

Stosuje się w niej analizator z układem selektywnym względem tlenu – O-FID.

W skład analizatora wchodzi chromatograf gazowy wyposażony w kolumnę kapilarną o wymiarach 30 m × 0,25 mm, z fazą stacjonarną Carbowax 20M o grubości filmu 0,5 μm, reaktor krakingowy z elementem platynowo-rodowym oraz reaktor katalitycznego uwodornienia z katalizatorem niklowym (metanizer) i detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID).

Zasada działania analizatora z układem O-FID polega na rozdzieleniu próbki na kolumnie z polarną fazą stacjonarną, a następnie krakingu katalitycznym związków tlenowych do tlenku węgla, zgodnie z reakcją podaną poniżej:



Powstały tlenek węgla ulega katalitycznemu uwodornieniu do metanu w metanizerze, zgodnie z równaniem:





Utworzony metan jest z kolei spalany i wykrywany przez detektor płomieniowo-jonizacyjny [4].

Wszystkie węglowodory obecne w próbce ulegają krakingowi katalitycznemu do węgla i wodoru; w tym procesie z fazy gazowej są zatem całkowicie wyeliminowane, w efekcie czego na chromatogramie rejestrowanym na detektorze FID widoczne są jedynie piki związków tlenowych.

Zastosowana kolumna chromatograficzna posiada bardzo dobrą rozdzielczość względem związków tlenowych, co dodatkowo zapewnia selektywność analizy benzyn silnikowych pod kątem zawartości tych związków. Roztwory tlenowych związków organicznych, dla których stwierdzono nakładanie się pików w metodzie według PN-EN 13132, poddano analizie metodą O-FID według PN-EN 1601. Chromatogramy przedstawiono poniżej.

Jak pokazano na powyższych chromatogramach, w przypadku analizatora O-FID oznaczanie tlenowych związków organicznych w nietypowych próbkach benzyn silnikowych nie stwarza żadnych problemów. Piki oznaczanych substancji są dobrze rozdzielone i symetryczne, a na chromatogramie nie są obecne piki węglowodorów. Stabilna linia bazowa umożliwia osiągnięcie niskich poziomów granicy wykrywalności (0,01% (m/m)) dla oznaczanych substancji. Możliwe jest także uzyskanie jeszcze niższej granicy wykrywalności, przy niewielkiej modyfikacji metody.

Analizator O-FID pozwala na wykrycie nie tylko znanych związków tlenowych obecnych w badanej próbce. Umożliwia on stwierdzenie obecności wszystkich



**Rys. 7.** Chromatogram z analizy mieszaniny alkoholu etylowego i octanu etylu w benzynie bazowej, wykonany na analizatorze O-FID według metody PN-EN 1601



**Rys. 8.** Chromatogram z analizy mieszaniny alkoholu sec-butyłowego i alkoholu tert-amyłowego w benzynie bazowej, wykonany na analizatorze O-FID według metody PN-EN 1601

związków organicznych zawierających tlen, eluowanych z kolumny w warunkach podanych w normie. Informacja o obecności innych, niezidentyfikowanych związków tlenowych w próbce umożliwia podjęcie prac identyfikacyjnych tą techniką, w oparciu o substancje wzorcowe.

## Podsumowanie

W przypadku analizy benzyn silnikowych na zawartość tlenowych związków organicznych, zarówno zgodnych jak i niezgodnych z rozporządzeniem Ministra Gospodarki w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych [6], biorąc jednocześnie pod uwagę coroczne

wyniki GIIH kontroli jakości benzyn na stacjach benzynowych, należy stwierdzić, że jedynie analiza techniką O-FID według PN-EN 1601 w pełni nadaje się do wykrywania przypadków nielegalnego dodatku do benzyn niedopuszczalnych, tlenowych związków organicznych.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

## Literatura

- [1] Blomberg J., Schoenmakers P.J., Brinkman U.A.Th.: *Gas Chromatographic methods for oil analysis*. Journal of Chromatography A, 972, 137-173, 2002.
- [2] Górecki T., Harynuk J., Panić O.: *Kompletna dwuwymiarowa chromatografia gazowa (GC X GC). Nowe horyzonty i wyzwania w Analityce i Monitoringu Środowiskowym*. Centrum
- [3] PN-EN 13132 *Oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej z przełączaniem kolumny*.
- [4] PN-EN 1601 *Oznaczanie tlenowych związków organicznych*

Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, 12, 258, 2003.

*i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej (O-FID).*

- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 3 listopada 2006 r. w sprawie metod badania jakości paliw ciekłych (Dziennik Ustaw Nr 220/2006, poz. 1606).
- [6] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 9 grudnia 2008 r. (Dziennik Ustaw Nr 221/2008, poz. 1441) w sprawie wymagań jakościowych dla paliw ciekłych.



Mgr inż. Zygmunt BURNUS – absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej. Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Pionu Technologii Nafty INiG w Krakowie. Specjalność: analityka produktów naftowych z wykorzystaniem chromatografii gazowej.

## ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

- kompleksowa analiza rop naftowych;
- badanie składu chemicznego i ocena jakości produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw, paliw alternatywnych;
- ocena potencjalnej kancerogenności produktów naftowych, w tym test DAB-10;
- oznaczanie metali ciężkich w produktach naftowych (świeżych i zużytych) oraz w odpadach;
- identyfikacja substancji pochodzących z degradacji produktów naftowych;
- usługi pobierania próbek produktów naftowych, LPG, biokomponentów i biopaliw; monitorowania jakości paliw ciekłych i biopaliw; monitorowania jakości LPG; monitorowania stopnia zużycia olejów silnikowych w pojazdach;
- opracowywanie nowych metod analitycznych dla produktów naftowych i pokrewnych: świeżych, w eksploatacji i zużytych;
- identyfikacja i oznaczanie toksycznych związków emitowanych z silników wysokoprężnych (WWA w cząstkach stałych PM);
- usługi eksperckie i rzeczoznawcze w zakresie orzecznictwa o jakości paliw silnikowych, analityki produktów naftowych, metod pobierania próbek produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw i LPG, nielegalnego procederu przerobu znakowanego oleju opałowego, problemów związanych z eksploatacją produktów naftowych i produktów pokrewnych;
- badania i doradztwo w zakresie klasyfikacji surowców i produktów naftowych w odniesieniu do Nomenklatury Scalonej (CN);
- opracowanie Kart Charakterystyki substancji dla branży naftowej i branż pokrewnych.



Kierownik: dr inż. Beata Altkorn  
 Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków  
 Telefon: 12 617-76-00  
 Faks: 12 617-76-80, 12 617-75-22  
 E-mail: beata.altkom@inig.pl